

以智者的眼光观照教育现象 / 以仁者的胸襟关怀教育民生

江苏教育

JIANGSU JIAOYU

2023 | 增刊 2

江苏省教育厅主管 / 江苏教育报刊总社主办

首届全国中文核心期刊 / 华东地区优秀期刊 / 江苏省优秀期刊

人大《复印报刊资料》重要转载来源期刊 / 第二届江苏期刊方阵优秀提名期刊

国家新闻出版广电总局认定的学术期刊 / 中文期刊网络传播国内分类阅读教育教学类入榜期刊

■ 发挥高考的育人功能与积极引导作用

■ 精选新高考试题

■ 促进考教衔接

江苏高考典型试题分析 (2023 年版)

◎ 物理 ◎ 化学 ◎ 生物

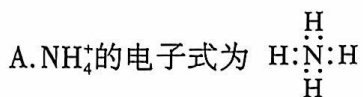
江苏高考典型试题分析(2023年版)

化 学

专题一	物质结构与性质·····	49
专题二	物质转化与应用·····	56
专题三	反应原理及规律·····	72
专题四	实验探究与实践·····	86

专题一 物质结构与性质

1. (2023年第2题)反应 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 = \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 应用于石油开采。下列说法正确的是



B. NO_2^- 中 N 元素的化合价为 +5

C. N_2 分子中存在 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键

D. H_2O 为非极性分子

【试题立意】

本题是以“反应 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 = \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 应用于石油开采”为情境的判断性选择题。考查学生对物质微观结构的认识,以及规范运用化学用语表示物质微观结构的能力。本题主要考查学生在“宏观辨识与微观探析”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量2级水平。

本题将学生对物质微观结构和化学用语掌握程度的考查置于真实应用情境中,意在引导中学化学重视物质结构基本概念和化学用语的教学,培养学生规范运用化学用语准确表征物质的组成、结构及化学变化的能力。在实际问题解决中提高学生化学用语的识别、应用和转换能力。

【解题分析】

本题的解题关键是在了解化学用语是否科学规范的基础上,能正确对微粒(原子、分子、离子)结构进行文字表述和符号表达。化学用语的学习除了要准确掌握化学用语的含义和应用规则外,还要对容易混淆的化学用语进行对比和辨析,如原子结构与离子结构的区别,离子化合物与共价化合物电子式的区别,物质的名称、化学式、电子式、结构式、电子排布式等。

选项 A 要求判断“ NH_4^+ 的电子式为 $\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}:\text{H}$ ”是否正确。简单阳离子的电子式直接用离子符号表示,如 Na^+ ;简单阴离子的电子式需画出其最外层电子,加上中括号并标上离子所带的电荷,如 $[\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}]^-$;原子团的电子式还需表示出原子间的成键电子及孤电子对,如 OH^- 的电子式为 $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:H}]^-$, O_2^{2-} 的电子式为 $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}]$, NH_4^+ 的电子式为 $[\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}:\text{H}]^+$, 故选项 A 不正确。

选项 B 要求判断“ NO_2^- 中 N 元素的化合价为 +5”是否正确。 NO_2^- 中氧元素的化合价为 -2, N 元素的化合价为 +3。故选项 B 不正确。

选项 C 要求判断“ N_2 分子中存在 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键”是否正确。N 最外层有 5 个电子,其中有 3 个未成对电子,形成 N_2 分子时共用 3 对电子对满足稳定结构,所以 N_2 分子中形成的是共价三键。故选项 C 正确。

选项 D 要求判断“ H_2O 为非极性分子”是否正确。 H_2O 的中心原子 O 的价电子数为 6,氧原子分别与两个氢原子形成两个极性共价键,氧原子上还存在 2 个孤电子对。根据价层电子对互斥模型, H_2O 的空间构型为 V 型,分子中正负电荷的中心不重合,为极性分子。故选项 D 不正确。

【答题分析】

本题的得分率较高。部分学生错选选项D,其原因可能是未能理解水分子空间构型为V型, H_2O 中正负电荷的中心不重合。

2.(2023年第4题)元素C、Si、Ge位于周期表中IVA族。下列说法正确的是

- A. 原子半径: $r(\text{C}) > r(\text{Si}) > r(\text{Ge})$
- B. 第一电离能: $I_1(\text{C}) < I_1(\text{Si}) < I_1(\text{Ge})$
- C. 碳单质、晶体硅、SiC均为共价晶体
- D. 可在周期表中元素Si附近寻找新半导体材料

【试题立意】

本题是围绕元素周期律和元素周期表设计的推理、判断类选择题。以元素周期表中第IVA族的前三种元素为载体,着重考查学生运用元素周期律和元素周期表分析、预测和比较元素及其化合物性质的能力,考查学生对原子半径、第一电离能、晶体类型、元素性质周期性变化规律、元素周期表结构等知识的理解和掌握程度。本题主要考查学生在“证据推理与模型认知”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3级水平。

本题意在引导中学化学在“元素周期律和周期表”教学中重视引导学生建构结构与性质的关系,理解元素性质周期性变化的本质原因是原子结构的周期性变化,利用元素周期律和元素周期表对物质结构和性质形成规律性认识,并解决相关问题,培养学生基于模型解决问题的能力。

【解题分析】

解答元素周期律的问题,需熟练了解和掌握物质结构的基础知识,并能综合运用相关知识分析、解决具体问题。

选项A要求判断“原子半径: $r(\text{C}) > r(\text{Si}) > r(\text{Ge})$ ”是否正确,同一主族元素的原子,从上到下,最外层电子数相同而原子核外电子层数依次增加,所以原子半径依次增大,原子半径的顺序应为: $r(\text{C}) < r(\text{Si}) < r(\text{Ge})$,故选项A错误。

选项B要求判断“第一电离能: $I_1(\text{C}) < I_1(\text{Si}) < I_1(\text{Ge})$ ”是否正确,位于同一主族的这三种元素的原子,从上到下原子半径依次增大,原子核对外层电子的作用逐渐减小,失电子能力逐渐增强,第一电离能逐渐减小,所以顺序为: $I_1(\text{C}) > I_1(\text{Si}) > I_1(\text{Ge})$,故选项B错误。

选项C要求判断“碳单质、晶体硅、SiC均为共价晶体”是否正确。依据构成晶体的微粒间的作用力不同,常见晶体可分为离子晶体、共价晶体、分子晶体、金属晶体等。IVA族元素形成的单质及化合物中,金刚石、晶体硅、SiC等晶体中所有原子通过共价键结合,形成空间网状结构,属于共价晶体。碳元素可形成多种单质,存在多种同素异形体,除金刚石外,还有石墨、富勒烯(C_{60} 等)等也是碳元素的单质。石墨为层状结构,层内每个碳原子以共价键与周围三个碳原子结合成二维层状结构,层间则以分子间作用力结合,属于混合晶体;富勒烯中每个 C_{60} 分子则以分子间作用力与周围的 C_{60} 分子相结合,属于分子晶体。碳单质不全是共价晶体,故选项C错误。

选项D要求判断“可在周期表中元素Si附近寻找新半导体材料”是否正确,在元素周期表中,位

置相近的元素往往具有相似的性质。元素硅位于元素周期表中金属与非金属的分界线附近,与之类似的锗、硒、碲等半导体材料的组成元素也位于金属与非金属的分界线附近,这些元素的单质能与其他金属或非金属化合等方法,制成多种具有不同特点的新型半导体材料。故选项D正确。

【答题分析】

部分学生错选选项C,原因可能是未能理解碳单质存在多种同素异形体,其中石墨属于混合晶体,富勒烯属于分子晶体。

3.(2022年第5-7题)阅读下列材料,完成5~7题:

周期表中IVA族元素及其化合物应用广泛。甲烷具有较大的燃烧热($890.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),是常见燃料;Si、Ge是重要的半导体材料,硅晶体表面 SiO_2 能与氢氟酸(HF ,弱酸)反应生成 H_2SiF_6 (H_2SiF_6 在水中完全电离为 H^+ 和 SiF_6^{2-});1885年德国化学家将硫化锗(GeS_2)与 H_2 共热制得了门捷列夫预言的类硅—锗;我国古代就掌握了青铜(铜-锡合金)的冶炼、加工技术,制造出许多精美的青铜器; Pb 、 PbO_2 是铅蓄电池的电极材料,不同含铅化合物一般具有不同颜色,历史上曾广泛用作颜料。

3-5.下列说法正确的是

- A. 金刚石与石墨烯中的C-C-C夹角都为 120°
- B. SiH_4 、 SiCl_4 都是由极性键构成的非极性分子
- C. 锗原子($_{32}\text{Ge}$)基态核外电子排布式为 $4s^24p^2$
- D. IVA族元素单质的晶体类型相同

3-6.下列化学反应表示正确的是

- A. SiO_2 与 HF 溶液反应: $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = 2\text{H}^+ + \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
- B. 高温下 H_2 还原 GeS_2 : $\text{GeS}_2 + \text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{S}$
- C. 铅蓄电池放电时的正极反应: $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$
- D. 甲烷的燃烧: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = 890.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3-7.下列物质性质与用途具有对应关系的是

- A. 石墨能导电,可用作润滑剂
- B. 单晶硅熔点高,可用作半导体材料
- C. 青铜比纯铜熔点低、硬度大,古代用青铜铸剑
- D. 含铅化合物颜色丰富,可用作电极材料

【试题立意】

本题以元素周期表中IVA族元素的发现和应用为情境,主要考查学生提取、整理和加工阅读材料中的信息,综合运用“物质结构与性质、物质转化与应用、化学变化及规律”等知识解决实际问题的能力,考查学生在“宏观辨识与微观探析”“变化观念”等维度上的学科素养。第3-5题主要考查学生对物质微观结构的理解水平,第3-6题主要考查学生使用化学方程式、离子方程式、电极反应式、热化学方程式对物质转化进行表征的能力,第3-7题主要考查学生的对于物质性质与用途之间关系的理解能力。本题属于高中化学学业质量2或3级水平。

本题采用题组的形式呈现问题,以元素周期表中IVA族元素及其化合物的发现及生产应用为核心,考查学生化学知识结构化水平和综合运用化学知识解决问题的能力,意在引导中学化学重视单元整体教学设计、重视内容的结构化,同时也引导化学教学重视将物质结构、性质、转化与应用的知识学习与真实情境中的问题解决相结合,体现化学学科的应用价值。

【解题分析】

解答此类题组形式呈现的选择题时,首先需要认真阅读所给素材,正确理解并有效提取素材中的信息,并将素材中的信息与已有知识进行整合,形成对相关学科问题的整体认识,再对题组中的选择题逐一进行分析解答。

第3-5题是围绕“物质微观结构”设计的判断性选择题,解题需掌握物质结构的基础知识,并能运用相关知识分析具体问题。选项A要求判断“金刚石与石墨烯中的C-C-C夹角都为 120° ”是否正确。在金刚石晶体中,碳原子采取 sp^3 杂化轨道形成共价键,每个碳原子以4个共价单键对称地与相邻的4个碳原子联结,C-C-C夹角为 $109^\circ28'$;石墨的结构不同于金刚石,石墨晶体中的碳原子采取 sp^2 杂化轨道形成共价键,每个碳原子以3根共价单键与相邻的3个碳原子形成平面六元环结构,C-C-C夹角为 120° 。故选项A错误。选项B要求判断“ SiH_4 、 $SiCl_4$ 都是由极性键构成的非极性分子”是否正确。 SiH_4 中存在Si-H极性共价键, $SiCl_4$ 中存在Si-Cl极性共价键, SiH_4 、 $SiCl_4$ 分子的空间构型与 CH_4 相似,都呈正四面体结构,分子中正电荷中心和负电荷中心重合,是非极性分子,因此选项B正确。选项C要求判断“锗原子($_{32}Ge$)基态核外电子排布式为 $4s^24p^2$ ”是否正确。锗原子($_{32}Ge$)基态核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$, $4s^24p^2$ 表示的是其最外层电子的排布,故选项C错误。选项D要求判断“IVA族元素单质的晶体类型相同”是否正确。IVA族元素单质有C、Si、Ge、Sn、Pb,其中碳有多种同素异形体,金刚石属于共价晶体,石墨属于混合晶体, C_{60} 属于分子晶体,晶体Si属于共价晶体,Ge、Sn、Pb都是金属单质,属于金属晶体,故选项D错误。

第3-6题是关于“周期表中IVA族元素及其化合物转化的符号表征”正确与否的判断性选择题,解题时需利用已有IVA族元素及其化合物的相关知识并结合题给信息解决问题。选项A要求判断 SiO_2 与HF溶液反应的离子方程式是否正确。根据题给信息“硅晶体表面 SiO_2 能与氢氟酸(HF,弱酸)反应生成 H_2SiF_6 (H_2SiF_6 在水中完全电离为 H^+ 和 SiF_6^{2-})”,可知 SiO_2 与HF溶液反应的离子方程式为 $SiO_2 + 6HF \xrightarrow{\text{加热}} 2H^+ + SiF_6^{2-} + 2H_2O$,选项A正确。选项B要求判断加热条件下 H_2 还原 GeS_2 的化学方程式是否正确。根据题给信息“将硫化锗(GeS_2)与 H_2 共热制得锗”,可知该反应的化学方程式为 $GeS_2 + 2H_2 \xrightarrow{\text{加热}} Ge + 2H_2S$,故选项B错误。选项C要求判断铅蓄电池放电时的正极的电极反应式是否正确。结合原电池原理可知,正极发生的是得电子的还原反应,故选项C错误。选项D要求判断甲烷燃烧的热化学方程式是否正确。根据题给信息“甲烷具有较大的燃烧热($890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)”可知,101 kPa时,1 mol甲烷完全燃烧生成 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 时,放出890.3 kJ的热量。因此其热化学方程式为: $CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,故选项D错误。

第3-7题是关于“周期表中IVA族元素及其化合物的主要性质与重要应用对应关系”正确与否的判断性选择题。本题给出的物质性质与用途均是学生熟悉且正确的,学生只需判断物质性质与用途之间是否存在对应关系即可。选项A要求判断“石墨能导电与可用作润滑剂”是否具有对应关系。“可用作润滑剂”的原因是石墨层间的作用力为范德华力,易被破坏而发生层与层之间的滑动,与“石墨能导电”不具有对应关系,故选项A不符题意。选项B要求判断“单晶硅熔点高与可用作半导体材料”是否具有对应关系。“可用作半导体材料”是因为晶体硅的导电性介于导体和绝缘体之间,与“单晶硅熔点高”不具有对应关系,故选项B不符题意。选项C要求判断“青铜比纯铜熔点低、硬度大与古代用青铜铸剑”是否具有对应关系。合金在许多方面的性质不同于各成分金属,一般来说合金的硬度往往大于其成分金属,熔点往往低于其成分金属。根据题给信息“我国古代就掌握了青铜(铜-锡合金)的冶炼”可知,青铜属于合金。古代用青铜铸剑正是利用了其熔点低、硬度大的性质,故选项C正确。选项D要求判断“含铅化合物颜色丰富与可用作电极材料”是否具有对应关系。可用作电极材料的物质须具有导电性,与颜色丰富不具有对应关系,故选项D不符题意。

【答题分析】

第3-5题中,部分学生错选选项C或选项D。错选选项C的学生可能未能正确理解原子的基态核外电子排布式,错选选项D的学生未能正确分析IVA族元素几种单质的晶体类型。

第3-6题中,部分学生错选选项B或选项D。选项B中有两个错误,一是缺失了反应的条件,二是方程式未配平。错选选项B的学生可能未能较好地形成“化学反应需在一定条件下进行”的观念,也未能建立“化学反应遵循质量守恒定律”的观念。选项D中亦有两个错误,一是在表达燃料的燃烧热时,应为其完全燃烧后生成液态水而非气态水时的能量变化。二是燃烧为放热反应,其 ΔH 不应为正值。这部分学生可能未能正确理解燃烧热的概念。

第3-7题中,有少数学生错选了选项B,其原因可能是对半导体材料不够了解,未认识到半导体材料是从导电性的角度对材料进行的分类。

4.(2023年第5-7题)阅读下列材料,完成5~7题:

氢元素及其化合物在自然界广泛存在且具有重要应用。 ^1H 、 ^2H 、 ^3H 是氢元素的3种核素,基态H原子 $1s^1$ 的核外电子排布,使得H既可以形成 H^+ 又可以形成 H^- ,还能形成 H_2O 、 H_2O_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、 CaH_2 等重要化合物;水煤气法、电解水、光催化分解水都能获得 H_2 ,如水煤气法制氢反应中, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 与足量 $\text{C}(\text{s})$ 反应生成1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 吸收131.3 kJ的热量。 H_2 在金属冶炼、新能源开发、碳中和等方面具有重要应用,如 HCO_3^- 在催化剂作用下与 H_2 反应可得到 HCOO^- 。我国科学家在氢气的制备和应用等方面都取得了重大成果。

4-5.下列说法正确的是

A. ^1H 、 ^2H 、 ^3H 都属于氢元素

B. NH_4^+ 和 H_2O 的中心原子轨道杂化类型均为 sp^2

C. H_2O_2 分子中的化学键均为极性共价键

D. CaH_2 晶体中存在Ca与 H_2 之间的强烈相互作用

4-6. 下列化学反应表示正确的是

A. 水煤气法制氢: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = -131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. HCO_3^- 催化加氢生成 HCOO^- 的反应: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

C. 电解水制氢的阳极反应: $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

D. CaH_2 与水反应: $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$

4-7. 下列物质结构与性质或物质性质与用途具有对应关系的是

A. H_2 具有还原性,可作为氢氧燃料电池的燃料

B. 氨极易溶于水,液氨可用作制冷剂

C. H_2O 分子之间形成氢键, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热稳定性比 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的高

D. N_2H_4 中的N原子与 H^+ 形成配位键, N_2H_4 具有还原性

【试题立意】

本题以氢及其化合物的存在及应用为载体,主要考查学生提取、整理和加工有效信息,综合运用“物质结构与性质、物质转化与应用、化学变化及规律”等知识解决实际问题的能力,考查学生在“宏观辨识与微观探析”和“变化观念”维度上的学科素养。第4-5题主要考查学生对物质微观结构的理解水平,属于高中化学学业质量3级水平;第4-6题从化学方程式、热化学方程式、电极方程式等多维度考查学生对物质转化符号表征的掌握,属于高中化学学业质量2级水平;第4-7题是关于四种含氢物质“ H_2 、 NH_3 、 H_2O 、 N_2H_4 ”的“性质与应用”“结构与性质”的逻辑对应关系,基于“结构关联性质”“性质决定用途”的基本观念,考查学生应用化学学科观念解决问题的能力,属于高中化学学业质量2级水平。

本题采用题组的形式呈现问题,以氢元素及其化合物的结构、转化以及重要应用为逻辑线索,考查学生从元素视角建构结构化知识和综合运用化学知识解决问题的能力。意在引导中学化学重视大概念统领下的单元整体教学和知识结构化,重视在问题解决中深化学科理解,体现学科应用价值。

【解题分析】

本题是以题组形式呈现的选择题,学生在解题时首先要认真阅读所给素材,准确理解、加工和提取有关信息,并将素材信息与已有知识整合,形成对相关化学问题的整体认识,再对题组中的选项逐一进行分析解答。

第4-5题是关于“物质微观结构”的选择题,解题的关键是掌握物质结构和原子结构的基础知识,并能运用相关知识分析具体问题。选项A要求判断“ ^1H 、 ^2H 、 ^3H 都属于氢元素”是否正确, ^1H 、 ^2H 、 ^3H 的质子数均为1,中子数分别为0、1、2,质子数相等、中子数和质量数不等。根据元素的定义:质子数相等的同类原子统称为元素, ^1H 、 ^2H 、 ^3H 是H元素的不同核素,故选项A正确。选项B要求判断“ NH_4^+ 和 H_2O 的中心原子轨道杂化类型均为 sp^2 ”是否正确,根据价层电子对互斥模型, NH_4^+ 的中

心原子的价电子对数 $= \frac{5+4-1}{2} = 4$, 其中心原子轨道杂化类型为 sp^3 , H_2O 的中心原子的价电子对数 $= \frac{6+2}{2} = 4$, 其中心原子轨道杂化类型为 sp^3 , 因此选项 B 错误。选项 C 要求判断“ H_2O_2 分子中的化学键均为极性共价键”是否正确, H_2O_2 分子中存在“H-O 键和 O-O 键”, 这两种键分别为极性键和非极性键, 故选项 C 错误。选项 D 要求判断“ CaH_2 晶体中存在 Ca 与 H_2 之间的强烈相互作用”是否正确, CaH_2 晶体属于离子晶体, 存在阴阳离子间的强烈相互作用, 即“ Ca^{2+} 和 H^- ”之间为离子键, 不存在 Ca 原子和 H_2 分子间的作用力, 故选项 D 错误。

第 4-6 题是关于“氢气及其化合物转化的符号表征”的选择题, 解题关键是利用氢气及其化合物的相关知识并结合题给信息解决问题。选项 A 要求判断水煤气法制氢的热化学方程式是否正确, 根据题给信息“ $H_2O(g)$ 与足量 $C(s)$ 反应生成 1 mol $H_2(g)$ 和 1 mol $CO(g)$ 吸收 131.3 kJ 的热量”, 因此, 水煤气法制氢的热化学方程式为 $C(s) + H_2O(g) = H_2(g) + CO(g) \quad \Delta H = -131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 选项中 ΔH 为 $-131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示放热反应, 故选项 A 错误。选项 B 要求判断 HCO_3^- 催化加氢生成 $HCOO^-$ 反应的离子方程式是否正确, 根据题给信息“ HCO_3^- 在催化剂作用下与 H_2 反应可得到 $HCOO^-$ ”, 判断该反应中 HCO_3^- 作为氧化剂, H_2 作为还原剂, 离子方程式电荷与元素均守恒, 故选项 B 正确。选项 C 要求判断电解水制氢阳极的电极反应式是否正确, 阳极发生的是失去电子的氧化反应, 其产物为 O_2 , 故选项 C 错误。选项 D 要求判断 CaH_2 与水反应的化学方程式是否正确, CaH_2 与水反应的本质是 CaH_2 中的 H^- 作为还原剂、 H_2O 作为氧化剂, 反应的产物为 $Ca(OH)_2$ 和 H_2 , 化学方程式为 $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2 \uparrow$ 。选项 D 中的化学方程式未配平, 故错误。

第 4-7 题是关于“物质结构与性质或物质性质与用途的对应关系”的选择题。本题中呈现的“物质的性质、用途、结构”均正确, 需要判断其是否具有对应关系。选项 A 要求判断“ H_2 具有还原性与作为氢氧燃料电池的燃料”是否具有对应关系, “作为氢氧燃料电池的燃料”原因是 H_2 能与 O_2 反应, 该反应中, H_2 失去电子与“ H_2 具有还原性”具有对应关系, 故选项 A 符合题意。选项 B 要求判断“氨极易溶于水与液氨可用作制冷剂”是否具有对应关系, “液氨可用作制冷剂”是由于氨气易液化, 液氨汽化时要吸收大量的热, 与题给信息中“氨极易溶于水”不具有对应关系, 故选项 B 不符合题意。选项 C 要求判断“ H_2O 分子之间形成氢键与 $H_2O(g)$ 的热稳定性比 $H_2S(g)$ 的高”是否具有对应关系, $H_2O(g)$ 的热稳定性比 $H_2S(g)$ 的高, 主要原因是 H-O 共价键键能比 H-S 共价键键能大。 H_2O 分子之间形成氢键属于分子间作用力范畴, 是使水分子聚集的主要原因, 与气态分子的热稳定性不具有对应关系, 故选项 C 不符合题意。选项 D 要求判断“ N_2H_4 中的 N 原子与 H^+ 形成配位键与 N_2H_4 具有还原性”是否具有对应关系, N_2H_4 具有还原性是由于其中氮元素为 -2 价, 在反应中可失去电子使氮元素化合价升高。 N_2H_4 中的 N 原子与 H^+ 形成配位键的原理是 N 原子提供孤电子对, H^+ 提供空轨道, 与题给信息没有对应关系, 故选项 D 不符合题意。

【答题分析】

第 4-5 题、第 4-6 题的得分率较高; 第 4-7 题的得分率较低, 部分学生错选选项 C。其原因可能是未能理解影响物质热稳定性的因素, 错误地认为物质热稳定性与分子间作用力有关。

专题二 物质转化与应用

第1单元 无机物转化及应用

5. (2022年第8题)氮及其化合物的转化具有重要应用。下列说法不正确的是

- A. 自然固氮、人工固氮都是将 N_2 转化为 NH_3
- B. 侯氏制碱法以 H_2O 、 NH_3 、 CO_2 、 $NaCl$ 为原料制备 $NaHCO_3$ 和 NH_4Cl
- C. 工业上通过 NH_3 催化氧化等反应过程生产 HNO_3
- D. 多种形态的氮及其化合物间的转化形成了自然界的“氮循环”

【试题立意】

本题以氮及其化合物的转化及应用为情境,是一道关于元素化合物转化关系的判断性选择题。试题以“氮的固定”“侯氏制碱法”“硝酸工业”和“自然界的氮循环”为载体,对氮及其化合物的转化关系、转化目的和转化意义等知识进行综合考查,评估学生氮及其化合物知识的结构化水平。主要考查学生“变化观念与平衡思想”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量2级水平。

本题意在引导中学化学重视课程标准所要求的核心元素及其化合物性质与应用的教学,认识物质性质及其转化的价值,重视内容的结构化,促进学生从掌握化学学科知识向培养化学学科核心素养的转化。

【解题分析】

元素化合物的转化关系类试题解题需正确理解物质的化学变化、条件、目的、意义与应用价值,结合题给要求逐一进行分析。

选项A要求判断自然固氮、人工固氮所涉及的反应产物。自然固氮和人工固氮都属于“氮的固定”,其目的都是将游离态的氮转化为化合态的氮。自然固氮包括高能固氮和生物固氮,前者是在闪电作用下将 N_2 转化为 NO , NO 与 O_2 反应生成 NO_2 , NO_2 与 H_2O 反应生成 HNO_3 随雨水进入土壤,再转化为可被植物吸收利用的硝酸盐;后者是在根瘤菌等微生物的作用下将 N_2 转化为化合态的氮。人工固氮目前主要是通过合成氨工业进行,是在高温、高压、催化剂条件下将 N_2 与 H_2 反应生成 NH_3 。因此,固氮未必都是将 N_2 转化为 NH_3 ,选项A的表述不正确,符合题意。

选项B要求判断对侯氏制碱法反应的表述是否正确。侯氏制碱法是将 NH_3 、 CO_2 通入饱和 $NaCl$ 溶液,发生反应 $H_2O + NH_3 + CO_2 + NaCl = NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl$ 。 $NaHCO_3$ 的溶解度较小,在反应过程中以晶体的形式析出。过滤分离出 $NaHCO_3$ 后,加热使 $NaHCO_3$ 分解即可制得纯碱(Na_2CO_3),反应为 $2NaHCO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$ 。该方法在获得 Na_2CO_3 的同时也得到了氮肥 NH_4Cl 。综上,在侯氏制碱法中,以 H_2O 、 NH_3 、 CO_2 、 $NaCl$ 为原料制备 $NaHCO_3$ 和 NH_4Cl ,故选项B的表述正确。不符合题意。

选项C要求判断对工业生产 HNO_3 过程的表述是否正确。工业生产 HNO_3 是以 NH_3 为原料,在催化剂、加热的条件下使其与 O_2 反应转化为 NO ,再将 NO 氧化为 NO_2 ,然后用 H_2O 吸收生成的 NO_2 ,最终获得

HNO_3 。主要涉及的反应为 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$; $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$; $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 。

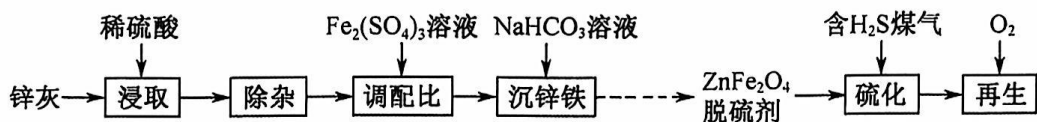
工业上通过 NH_3 催化氧化等反应过程生产 HNO_3 的说法正确,故选项 C 不符合题意。

选项 D 要求判断对自然界氮循环的表述是否正确。自然固氮使空气中的 N_2 转化为含氮化合物,被植物吸收后再转化为生命体所必需的氨基酸和蛋白质等,待动、植物死亡后,其遗体中的含氮物质经硝化和反硝化等作用再转化为 N_2 。多种形态的氮及其化合物间的转化在大气圈、水圈、生物圈及土壤中进行,形成并维持着自然界的“氮循环”。故选项 D 正确,不符合题意。

【答题分析】

部分学生错选了选项 B 或选项 C,可能原因是未能准确把握侯氏制碱法以及工业上以氨为原料生产硝酸所涉及物质转化。

6. (2021 年第 15 题) 以锌灰(含 ZnO 及少量 PbO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2) 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料制备的 ZnFe_2O_4 脱硫剂,可用于脱除煤气中的 H_2S 。脱硫剂的制备、硫化、再生过程可表示为



(1)“除杂”包括加足量锌粉、过滤、加 H_2O_2 氧化等步骤。除 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 外,与锌粉反应的离子还有 (填化学式)。

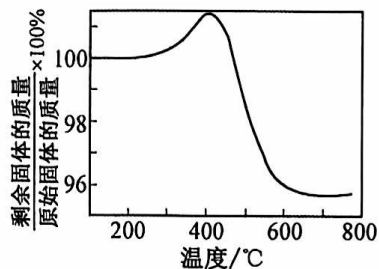
(2)“调配比”前,需测定 ZnSO_4 溶液的浓度。准确量取 2.50 mL 除去 Fe^{3+} 的 ZnSO_4 溶液于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度;准确量取 20.00 mL 稀释后的溶液于锥形瓶中,滴加氨水调节溶液 $\text{pH} = 10$,用 $0.0150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 溶液滴定至终点(滴定反应为 $\text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{ZnY}^{2-}$),平行滴定 3 次,平均消耗 EDTA 溶液 25.00 mL。计算 ZnSO_4 溶液的物质的量浓度 (写出计算过程)。

(3) 400°C 时,将一定比例 H_2 、 CO 、 CO_2 和 H_2S 的混合气体以一定流速通过装有 ZnFe_2O_4 脱硫剂的硫化反应器。

①硫化过程中, ZnFe_2O_4 与 H_2 、 H_2S 反应生成 ZnS 和 FeS ,其化学方程式为 。

②硫化一段时间后,出口处检测到 COS 。研究表明 ZnS 参与了 H_2S 与 CO_2 生成 COS 的反应,反应前后 ZnS 的质量不变,该反应过程可描述为 。

(4)将硫化后的固体在 $\text{N}_2:\text{O}_2 = 95:5$ (体积比)的混合气体中加热再生,固体质量随温度变化的曲线如题 15 图所示。在 $280 \sim 400^\circ\text{C}$ 范围内,固体质量增加的主要原因是 。



题 15 图

【试题立意】

本题以“ ZnFe_2O_4 脱硫剂脱除煤气中的 H_2S ”为情境,重点考查学生对“物质转化与应用”“化学原理及规律”等必备知识的理解 and 应用水平,考查学生运用“信息获取和加工”“化学学科思维”等方法

解决实际应用问题的能力。试题将“锌灰制备 ZnFe_2O_4 脱硫剂”“ ZnFe_2O_4 脱硫剂硫化”“ ZnFe_2O_4 脱硫剂再生”3个单元建构成整体,让学生体会“物质转化、实践应用、循环利用”的全流程;将“锌灰的综合利用、煤气中有害物质的去除、尾气成分的检测”融为一体,考查学生在“变化观念与平衡思想”“科学探究与创新意识”等维度上的学科素养,属于高中化学学业质量2~4级水平。

本题意在引导中学化学教学将“物质转化与应用”“反应原理及规律”等主题知识的学习融入实际问题解决中,让学生在情境中获取和理解化学知识,在情境中学习和训练学科思维方法,在情境中体会化学学科价值、在情境中形成社会责任担当。

【解题分析】

“物质的转化与应用”类试题一般具有问题情境真实、学科内容融合、呈现方式多样等特点,解答这类试题的常用方法是:①整体认识情境框架,理清情境环节、要素;②将题示信息与已有结构化的化学知识相融合,形成对情境化学原理的理解;③依据试题设定的问题,给出基于情境的问题解答。

本题呈现的情境(流程)可分解为“由锌灰制备 ZnFe_2O_4 ”“用 ZnFe_2O_4 脱除煤气中的 H_2S ”“脱硫剂的再生”3个单元,“由锌灰制备 ZnFe_2O_4 ”又分为“浸取”“除杂”“调配比”“制备 ZnFe_2O_4 ”等环节。

本题中第(1)(2)问围绕“由锌灰制备 ZnFe_2O_4 ”单元展开。

第(1)问要求回答“除杂”环节中加入锌粉时与锌粉反应的微粒。学生在解答这一问题时需准确分析出锌灰在酸浸后所得溶液的主要成分,依据题给信息中锌灰的成分和酸浸原理,可知酸浸后溶液中的主要离子有 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 H^+ 、 SO_4^{2-} ,根据金属活动性顺序, Zn 能与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 H^+ 发生反应, Fe^{3+} 的氧化性强于 Cu^{2+} ,也能与 Zn 反应。除 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 外,与锌粉反应的离子还有 Fe^{3+} 、 H^+ 。

第(2)问要求测定并计算“调配比”前 ZnSO_4 溶液中 Zn^{2+} 的物质的量浓度,因为制备 ZnFe_2O_4 需要调节 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=1:2$,需要根据 ZnSO_4 溶液的浓度确定所加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的量。解答时,需依据试题给出的条件,建立 $c_{\text{原始}}(\text{Zn}^{2+})$ 、 $c_{\text{滴定}}(\text{Zn}^{2+})$ 和 $c_{\text{标准}}(\text{Y}^{4-})$ 之间的关系。根据题给信息“准确量取2.50 mL除去 Fe^{3+} 的 ZnSO_4 溶液于100 mL容量瓶中”“滴定反应为 $\text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{ZnY}^{2-}$ ”,可建立如下关系: $c_{\text{原始}}(\text{Zn}^{2+}) = 40 \times c_{\text{滴定}}(\text{Zn}^{2+}) = 40 \times c_{\text{标准}}(\text{Y}^{4-})$,再根据“用 $0.0150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)溶液滴定20.00 mL稀释后的 ZnSO_4 溶液,消耗EDTA溶液25.00 mL”的信息,可计算出“调配比”前 ZnSO_4 溶液的 $c_{\text{原始}}(\text{Zn}^{2+})$ 。

$$\begin{aligned} c_{\text{原始}}(\text{Zn}^{2+}) &= 40 \times c_{\text{滴定}}(\text{Zn}^{2+}) \\ &= 40 \times \frac{c_{\text{标准}}(\text{Y}^{4-}) \times V(\text{Y}^{4-})}{V(\text{Zn}^{2+})} \\ &= 40 \times \frac{0.0150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL}} \\ &= 40 \times 1.875 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

第(3)问围绕“ ZnFe_2O_4 脱硫剂硫化”展开。

①根据题给信息,“ ZnFe_2O_4 脱硫剂硫化”是指“ ZnFe_2O_4 与 H_2 、 H_2S 反应生成 ZnS 和 FeS ”的过程,反应的化学方程式为 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

②硫化过程中需要检测出口处的气体组成,本题中给出了“研究表明硫化一段时间后出口处检测到 COS 。 ZnS 参与了 H_2S 与 CO_2 生成 COS 的反应,反应前后 ZnS 的质量不变”的信息,要求描述 H_2S 与 CO_2 生成 COS 的反应过程。解答该问题需理解并运用“ ZnS 参与了反应且反应前后 ZnS 的质量不变”的信息,再结合“ H_2S 与 CO_2 生成 COS ”的信息,该反应过程可描述为: $\text{ZnS} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{COS}$, $\text{H}_2\text{S} + \text{ZnO} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$ 。该过程也可用文字描述为: ZnS 与 CO_2 反应生成 ZnO 和 COS ,生成的 ZnO 与 H_2S 反应生成 ZnS 和 H_2O 。

第(4)问围绕“脱硫剂再生”展开。脱硫剂再生的目的是将硫化生成的 ZnS 和 FeS 转化为 ZnFe_2O_4 ,以便继续用于煤气中 H_2S 的脱除。本题中给出了两个信息:①硫化后的固体在 N_2 和 O_2 的混合气体中加热再生;②再生时随着温度逐渐升高,固体质量的变化为:低于 280°C 时固体质量几乎没有变化,在 $280\sim 400^\circ\text{C}$ 间固体质量略有增加,高于 400°C 时固体质量减小较多(题15图)。题目要求分析在 $280\sim 400^\circ\text{C}$ 范围内固体质量增加的主要原因。学生在解答首先要清楚反应体系:固体为 ZnS 和 FeS ,气体为 N_2 和 O_2 ,固体质量增加可能是气态物质与固体发生反应并将气体中的元素留在固体中,基于 N_2 和 O_2 的性质可推理出,在 $280\sim 400^\circ\text{C}$ 范围内,固体质量增加的主要原因是部分 ZnS 和 FeS 与 O_2 反应生成硫酸盐。

【答题分析】

在第(1)问中,部分学生漏写了 Fe^{3+} 或 H^+ ,其原因可能是未能准确分析溶液中主要存在的各种离子,或者未考虑 Fe^{3+} 与 Zn 的反应。

在第(2)问中,部分学生用3次滴定消耗EDTA溶液的体积之和($3 \times 25\text{ mL} = 75\text{ mL}$)计算: $n(\text{EDTA}) = n(\text{ZnSO}_4) = 75 \times 10^{-3} \times 0.015\text{ mol} = 1.125 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $V(\text{ZnSO}_4) = 20 \times 10^{-3}\text{ L}$, $c(\text{ZnSO}_4) = 1.125 \times 10^{-3}\text{ mol} / 20 \times 10^{-3}\text{ L} = 0.05625\text{ mol} / \text{L}$;其原因是不理解“平行滴定”的含义。部分学生计算能力较弱,解题过程不规范。

在第(3)问第一空中,部分学生未能根据题目信息和氧化还原反应规律正确预测反应物和生成物,方程式书写不规范。在第二空中,部分学生未能具体解释 ZnS 如何参与反应且反应前后质量保持不变。

在第(4)问中,部分学生未通过计算比较反应前后固体的质量,将质量的增加解释为 FeS 和 ZnS 转化为 Fe_2O_3 或 ZnFe_2O_4 ;部分学生未考虑到亚硫酸盐具有较强的还原性,在该条件下会进一步被氧化。产生错误的原因是部分学生未能从元素守恒思想推测固体中增加了氧元素的质量,继而依据元素化合价进行推理, FeS 和 ZnS 可以与 O_2 发生氧化还原反应生成硫酸盐。

7.(2022年第14题)硫铁化合物(FeS 、 FeS_2 等)应用广泛。

(1)纳米 FeS 可去除水中微量六价铬 $[\text{Cr}(\text{VI})]$ 。在 $\text{pH} = 4\sim 7$ 的水溶液中,纳米 FeS 颗粒表面带正电荷, $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要以 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 形式存在,纳米 FeS 去除水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要经过“吸附→

反应→沉淀”的过程。

已知: $K_{sp}(\text{FeS}) = 6.5 \times 10^{-18}$, $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 5.0 \times 10^{-17}$;

H_2S 电离常数分别为 $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$ 。

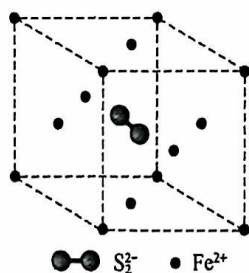
①在弱碱性溶液中, FeS 与 CrO_4^{2-} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和单质 S , 其离子方程式为 ▲。

②在弱酸性溶液中, 反应 $\text{FeS} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$ 的平衡常数 K 的数值为 ▲。

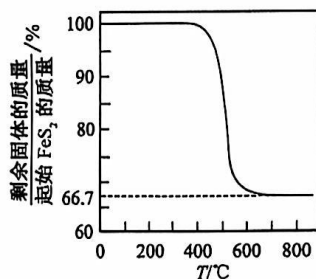
③在 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 溶液中, pH 越大, FeS 去除水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的速率越慢, 原因是 ▲。

(2) FeS_2 具有良好半导体性能。 FeS_2 的一种晶体与 NaCl 晶体的结构相似, 该 FeS_2 晶体的一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目为 ▲; 在 FeS_2 晶体中, 每个 S 原子与 3 个 Fe^{2+} 紧邻, 且 $\text{Fe}-\text{S}$ 间距相等, 题 14 图-1 给出了 FeS_2 晶胞中的 Fe^{2+} 和位于晶胞体心的 S_2^{2-} (S_2^{2-} 中的 $\text{S}-\text{S}$ 键位于晶胞体对角线上, 晶胞中其他 S_2^{2-} 已省略)。在答题卡的题 14 图-1 中用“—”将其中一个 S 原子与紧邻的 Fe^{2+} 连接起来。

(3) FeS_2 、 FeS 在空气中易被氧化。将 FeS_2 在空气中氧化, 测得氧化过程中剩余固体的质量与起始 FeS_2 的质量的比值随温度变化的曲线如题 14 图-2 所示。 800°C 时, FeS_2 氧化成含有两种元素的固体产物为 ▲ (填化学式, 写出计算过程)。



题 14 图-1



题 14 图-2

【试题立意】

本题以“硫铁化合物的性质及应用”情境为载体, 从“纳米 FeS 去除水中微量六价铬 $[\text{Cr}(\text{VI})]$ ”“半导体材料 FeS_2 的晶体结构特征”“ FeS_2 在空气中被氧化的性质”3 个方面出发, 将硫铁化合物的结构、性质、应用融为一体, 展示了物质组成与结构、物质性质与转化知识运用于生产实践与研究的一般方法。重点考查学生对“物质结构与性质”“物质转化与应用”“化学变化及规律”等必备知识的理解 and 应用水平, 亦考查学生对题给信息进行获取和加工, 并运用化学学科思维与方法解决实际问题的能力。主要考查学生在“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等维度上的学科素养, 属于高中化学学业质量 3~4 级水平。

本题意在引导中学化学教学将“物质转化与应用”“物质结构与性质”“化学变化及规律”等主题知识的学习融入实际问题解决中, 重视培养学生从多个不同角度对实验结果进行合理解释的能力, 以及对物质空间结构的想象和思维能力。

【解题分析】

“物质转化与应用”类试题一般具有问题情境真实、学科内容融合、呈现方式多样等特点, 解答这类试题的常用方法是: ①整体认识情境框架, 理清情境的各环节与要素; ②将题示信息与已有的

结构化学知识相融合,建立对情境所涉及基本原理的学科认知与理解;③依据试题设定的问题,基于情境进行具体分析与解答。

本题中第(1)问围绕“纳米FeS去除水中微量六价铬[Cr(VI)]”这一情境展开。

第(1)①问要求学生写出“弱碱性溶液中FeS与 CrO_4^{2-} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和单质S”的离子方程式。本题已经给出了两种反应物和三种生成物,根据题给信息“弱碱性溶液”及离子方程式应满足电荷守恒的原则,结合得失电子守恒和元素守恒,在生成物中补充 OH^- ,反应的离子方程式为: $\text{FeS} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + 2\text{OH}^-$ 。

第(1)②问要求计算反应 $\text{FeS} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$ 的平衡常数 K 。首先写出该平衡常数的表达式 $K = \frac{c(\text{HS}^-) \times c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{H}^+)}$,再将该平衡常数表达式与 $K_{\text{sp}}(\text{FeS})$ 和 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})$ 建立关系。

$$K = \frac{c(\text{HS}^-) \times c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{HS}^-) \times c(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}^+) \times c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})}$$

进一步计算可得到结果:

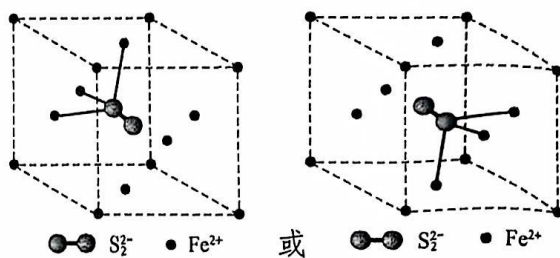
$$K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{6.5 \times 10^{-18}}{1.3 \times 10^{-13}} = 5 \times 10^{-5}$$

第(1)③问围绕“影响FeS去除水中Cr(VI)速率的因素”设问。本题给出了两个信息:第一个信息是,在 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 的水溶液中,纳米FeS颗粒表面带正电荷,Cr(VI)主要以 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 形式存在;第二个信息是,纳米FeS去除水中Cr(VI)主要经过“吸附→反应→沉淀”的过程。要求学生分析“pH越大FeS去除水中Cr(VI)的速率越慢”的原因。可按照“吸附→反应”的顺序,首先分析吸附过程:Cr(VI)在水溶液中主要以几种阴离子的形式存在,pH越大即 $c(\text{OH}^-)$ 越大, OH^- 与Cr(VI)在带正电荷的FeS颗粒表面产生竞争吸附,Cr(VI)在FeS颗粒表面吸附量得减少可能导致FeS去除水中Cr(VI)的速率减慢。其次分析反应,溶液中的 Fe^{2+} 及 HS^- 也具有还原性,也能够还原Cr(VI)。根据反应 $\text{FeS} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$ 可知,pH越大即 $c(\text{H}^+)$ 越小,FeS的溶出量越少,可能导致FeS去除水中Cr(VI)的速率减慢。最后,从影响反应速率的因素出发,物质本身的性质即内因是影响反应速率的重要因素。Cr(VI)在溶液中的几种存在形式中,随着pH的增大, HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 之间的变化关系是 HCrO_4^- 的含量减小, CrO_4^{2-} 的含量增大。 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 分别与FeS的反应速率可能存在差异,这也是导致FeS去除水中Cr(VI)速率减慢的可能原因。故在 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 溶液中,pH越大,FeS去除水中Cr(VI)的速率越慢,原因是 $c(\text{OH}^-)$ 越大,FeS表面吸附Cr(VI)的量越少、FeS溶出量越少、Cr(VI)中 CrO_4^{2-} 物质的量分数越大。

第(2)问第一空要求推算 FeS_2 晶胞中 S_2^{2-} 的数目。依据题给信息“该 FeS_2 晶体与NaCl晶体结构类似”和“题14图-1中晶胞中 Fe^{2+} 的分布”进行分析:晶胞中含有的 Fe^{2+} 离子数目为: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,可推知一个晶胞中含有的 S_2^{2-} 数目为4。

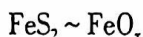
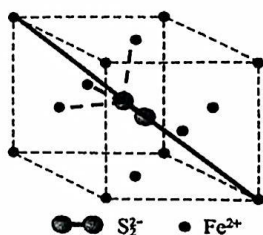
第(2)问第二空要求“在题14图-1中将S中的一个S原子与3个紧邻的 Fe^{2+} 连接起来”,根据题

给信息“ S_2^{2-} 中的S-S键位于晶胞体对角线上”，可先将 S_2^{2-} 视为整体，其位于晶胞的体心， S_2^{2-} 中每个S原子与3个 Fe^{2+} 紧邻，则 S_2^{2-} 与6个 Fe^{2+} 紧邻。晶胞中 S_2^{2-} 周围的 Fe^{2+} 有两种位置，8个 Fe^{2+} 位于顶点，6个 Fe^{2+} 位于面心。可知，与 S_2^{2-} 紧邻的 Fe^{2+} 位于6个面心。则每个S原子对应的三个 Fe^{2+} 是6个面心中与其距离最近的3个，观察晶胞图可以将其进行连线。



也可在14图-1上画出体对角线(见右图)，再在立方体中确定与 S_2^{2-} 中的一个S原子相距最近的3个 Fe^{2+} ，由立体几何知识可知，处于与体对角线顶点相交的3个面的面心的 Fe^{2+} 与S原子相距最近(如右图中虚线所示)。

第(3)问要求学生根据题14图-2推算 FeS_2 氧化后的产物。本题中给出了两个信息： FeS_2 在空气中氧化后所得固体含两种元素； FeS_2 氧化后剩余固体的质量为氧化前 FeS_2 质量的66.7%。结合所学的硫酸工业中硫铁矿的氧化反应可知， FeS_2 氧化后固体产物含有Fe和O两种元素。



$$M_r(FeS_2) = 120; M_r(FeO_x) = 120 \times 66.7\% = 80$$

$$56 + 16x = 80 \quad x = \frac{3}{2} \text{ 由此得产物为 } Fe_2O_3$$

【答题分析】

第(1)①问中，部分学生反应物少写 H_2O ，生成物少写S或者 OH^- ，其原因可能是未能正确判断该反应的反应物和产物；部分学生未能根据质量守恒定律正确配平方程式；部分学生所写的方程式中出现了 H^+ ，其原因可能是未能关注到“弱碱性溶液”；部分学生将FeS错写为 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的形式，其原因可能是未能根据所提供的“纳米FeS颗粒”及“ $K_{sp}(FeS) = 6.5 \times 10^{-18}$ ”这些信息判断出FeS属于难溶于水的物质。

第(1)②问中，部分学生计算错误，得出的答案为 5×10^5 、 5×10^{-6} 、 3.8×10^{-4} 等；部分学生表达不规范，如表达为 $5 \cdot 10^{-5}$ 。

第(1)③问中，学生在回答原因的时候很少能够从多个角度准确分析并表述，往往遗漏了其中的一个或多个原因，或者不能准确表述。主要错误作答例举如下：

“pH越大， $c(OH^-)$ 增大，FeS可能转化为 $Fe(OH)_2$ 沉淀，导致FeS含量减少，从而速率减慢。”根据题目给出信息： $K_{sp}(FeS) = 6.5 \times 10^{-18}$ 、 $K_{sp}[Fe(OH)_2] = 5.0 \times 10^{-17}$ 、 H_2S 的电离常数分别为 $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$ ，可以推算，在pH=4~7溶液中，FeS不会转化为 $Fe(OH)_2$ 。

“pH上升， $c(OH^-)$ 增大，促使 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $HCrO_4^-$ 转化为 CrO_4^{2-} ， CrO_4^{2-} 带两个单位负电荷且含有一个Cr原子， $HCrO_4^-$ 带一个单位负电荷且含有一个Cr原子， $Cr_2O_7^{2-}$ 带2个单位负电荷且含有两个Cr原子，在FeS表面正电荷相同的情况下，吸附 CrO_4^{2-} 中Cr量最少，从而使Cr(VI)去除率越慢。”

“pH越大,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 固体,覆盖在 FeS 表面,阻碍反应。”

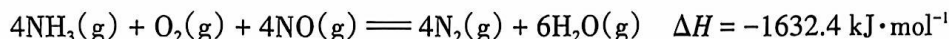
“pH越大,反应 $\text{CrO}_4^{2-} + \text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{S} + 2\text{OH}^-$ 的平衡逆向移动,反应速率变慢。”

“pH越大, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的氧化性越弱,反应速率减慢。”

在第(2)问中,回答该 FeS_2 晶体的一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目时,部分学生错答成1个或2个,其原因可能是审题时未注意到晶胞图中只画出了位于体心的一个 S_2^{2-} ;部分学生认为 FeS_2 晶体的一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目为6个或3个,其原因可能是错误地将 NaCl 晶体中一个 Na^+ 周围有6个 Cl^- 迁移应用。在用“—”将其中一个S原子与紧邻的 Fe^{2+} 连接起来时,部分学生将S原子与立方体顶角上的 Fe^{2+} 相连。

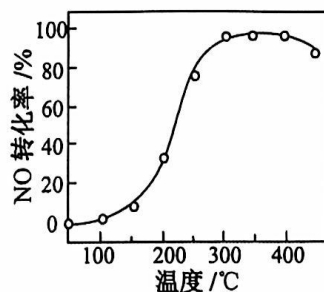
在第(3)问中,部分学生将固体产物写为 Fe_2S_3 、 FeS 、 Fe_4S_3 ,其原因可能是未能根据反应的特点判断出 FeS_2 在空气中氧化的产物含有Fe和O两种元素;部分学生错答为 Fe_3O_4 、 FeO 等,其原因可能是未根据所给图像信息进行计算;还有学生计算过程不完整,表达不规范。

8.(2023年第14题) $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ 催化剂能催化 NH_3 脱除烟气中的NO,反应为



(1)催化剂的制备。将预先制备的一定量的 $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ 粉末置于 80°C 的水中,在搅拌下加入一定量的 NH_4VO_3 溶液,经蒸发、焙烧等工序得到颗粒状 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ 催化剂。在水溶液中 VO_3^- 水解为 H_3VO_4 沉淀的离子方程式为 ▲。反应选用 NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液的原因是 ▲。

(2)催化剂的应用。将一定物质的量浓度的NO、 O_2 、 NH_3 (其余为 N_2)气体匀速通过装有 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ 催化剂的反应器,测得NO的转化率随温度的变化如题14图所示。反应温度在 $320 \sim 360^\circ\text{C}$ 范围内,NO转化率随温度变化不明显的原因是 ▲;反应温度高于 380°C ,NO的转化率下降,除因为进入反应器的NO被还原的量减少外,还有 ▲(用化学方程式表示)。



题14图

(3)废催化剂的回收。回收 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ 废催化剂并制备 NH_4VO_3 的过程可表示为



①酸浸时,加料完成后,以一定速率搅拌反应。提高钒元素浸出率的方法还有 ▲。

②通过萃取可分离钒和钨,在得到的钒酸中含有 $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 。已知 $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 具有八元环结构,其结构式可表示为 ▲。

③向 $\text{pH} = 8$ 的 NaVO_3 溶液中加入过量 NH_4Cl 溶液,生成 NH_4VO_3 沉淀。已知: $K_{\text{sp}}(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 1.7 \times 10^{-3}$,加过量 NH_4Cl 溶液的的目的是 ▲。

【试题立意】

本题以“ $V_2O_5 - WO_3 / TiO_2$ 催化剂催化 NH_3 脱除 NO ”为情境,以催化剂的制备、应用、回收为逻辑主线呈现问题,综合考查学生对物质转化与应用、化学反应规律等知识的灵活迁移能力,考查学生运用化学学科思维解决实际问题问题的能力。本题主要考查学生在“变化观念与平衡思想”“科学探究与创新意识”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量2~4级水平。

本题旨在引导中学化学教学重视基于真实情境的主题化学习。将“物质结构与性质”“物质转化与应用”“化学变化及规律”“实验条件控制与操作”等贯通,引导学生从真实情境中发现问题、提取信息、灵活迁移运用结构化知识解决实际问题的能力,发展学科思维、领悟学科价值。

【解题分析】

物质转化与应用类试题具有情境真实、内容融合、呈现多样等特点,涉及反应事实的分析、化学符号的表达、化学原理的理解、反应条件的控制、物质结构的推演、基于信息的分析和推理等方面。

第(1)问第一空要求写出“水溶液中 VO_3^- 水解为 H_3VO_4 沉淀”的离子方程式。需依据题给信息“ VO_3^- 水解为 H_3VO_4 沉淀”,把握“水解”概念。观察 VO_3^- 与 H_3VO_4 的组成差异,可建立一个思维模型帮助解决问题:将反应看做 VO_3^- 与 H_2O 电离出的 H^+ 结合,得到 HVO_3 和 OH^- , HVO_3 再结合一个 H_2O , 得到 H_3VO_4 。由题给信息反应在“80℃的水中”进行,可写出离子方程式: $VO_3^- + 2H_2O \xrightarrow{80^\circ C} H_3VO_4 \downarrow + OH^-$ 。另一方面,考虑 NH_4^+ 发生水解, $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$, 该反应可以促进 VO_3^- 水解生成 H_3VO_4 沉淀,综合可写出另一合理离子反应方程式: $VO_3^- + NH_4^+ + H_2O \xrightarrow{80^\circ C} H_3VO_4 \downarrow + NH_3$ 。

第(1)问第二空要求回答“反应选用 NH_4VO_3 溶液而不选用 $NaVO_3$ 溶液的原因”。催化剂中的杂质可能会对催化性能产生影响,因此,在制备过程中要控制原料不引入杂质。 $V_2O_5 - WO_3 / TiO_2$ 催化剂的制备需“焙烧”工序,选用 NH_4VO_3 的优点是铵盐受热易分解, NH_4^+ 在焙烧过程中会转变为 NH_3 离开体系,而选用 $NaVO_3$ 溶液的话, Na^+ 会留存在催化剂中。因此,可写出原因:制得的催化剂中不含 Na^+ 。

第(2)问第一空要求回答“反应温度在 320~360℃ 范围内, NO 转化率随温度变化不明显的原因”。由题给信息可知本反应在敞开体系下进行,因此 NO 的转化率为实时转化率,与反应速率相关。影响反应速率的主要因素有浓度、催化剂和温度等。题干中已明确“一定物质的量浓度气体”“匀速通过”等信息,即可认为“浓度”一定,因而只有催化剂和温度视角。

首先,从“催化剂”视角分析,在该温度范围内 NO 的转化率变化不明显,并且 NO 转化率超过 90%,说明催化剂活性保持较高水平,且在该温度区间变化不大。因此,“催化剂活性变化不大”是该温度范围内 NO 的转化率变化不明显的原因之一。

其次,从“温度”视角分析。发生的主要反应有:① $4NH_3 + O_2 + 4NO \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4N_2 + 6H_2O$;
② $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4NO + 6H_2O$ 。反应①和反应②速率皆随温度升高而增大,反应①消耗的 NO 和

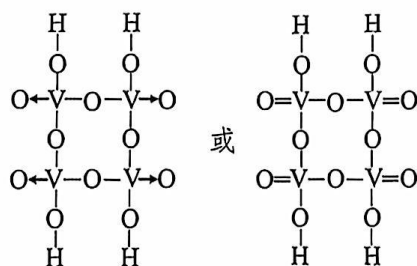
反应②生成的NO相抵销,使得该温度范围内NO的转化率变化不明显。

第(2)问第二空要求回答反应温度高于380℃,NO转化率下降的原因,并用化学方程式表示。

题给信息排除了“反应器的NO被还原的量减少”,实际排除了在 $4\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 4\text{NO} \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 中“温度”“催化剂”等不利于NO转化的角度,因此要从体系中其他生成NO的反应视角考虑,即副反应角度,因而从原料出发,能够生成NO的只有 NH_3 和 O_2 的反应,因此,反应方程式为:
 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[>380^\circ\text{C}]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

第(3)①问要求写出“提高钒元素浸出率的方法”。本题重点考查学生调用化学反应原理,结合关键信息,解决真实问题的能力,引导学生认识“酸浸”步骤的目的,即浸出元素从固态形式转化为可溶性离子。“酸浸”过程中,影响浸出率的主要要素有:a.酸种类,即根据不同浸出元素性质选择合适的酸;b.酸浓度选择,即浸出液的pH控制;c.酸的用量,即固液比;d.固液混合程度,即搅拌速度;e.酸浸温度;f.酸浸时间。在催化剂回收 NH_4VO_3 的流程图中,明确使用4% H_2SO_4 溶液且说明了“加料完成后”,即排除了因素a、b、c,“以一定速率搅拌反应”排除了因素d。因此,正确答案为因素e、f,即:延长浸出时间、提高浸出温度。

第(3)②问要求写出“ $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 的结构式”。本题重点考查的是学生对共价键的理解,认识分子存在一定的空间结构,引导学生从元素价态和价键饱和等视角理解物质结构,培养学生结构分析和迁移能力。由“ $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ ”可知钒元素化合价为+5,所以解题时应首先构建出4个钒原子和4个氧原子的八元环状结构,再将剩余的8个氧原子和4个氢原子组合为4个=O、4个-OH,分别与环上的钒连接,得到:



第(3)③问要求写出“加过量 NH_4Cl 溶液的目的”。本题重点考查“化学平衡的移动”以及“浓度变化对化学平衡的影响”相关内容,引导学生从“微粒浓度(或物质的量分数)变化和化学平衡建立”的角度去理解化学反应的移动方向。从 $K_{\text{sp}}(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 1.6 \times 10^{-3}$ 得知, NH_4VO_3 微溶于水,存在沉淀溶解平衡: $\text{NH}_4\text{VO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{VO}_3^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$,加入 NH_4Cl 溶液,提高 NH_4^+ 浓度,有利于沉淀生成,即“促进 NH_4VO_3 充分沉淀”。

【答题分析】

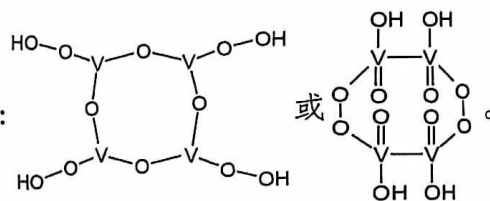
第(1)问,溶液中 VO_3^- 水解为 H_3VO_4 的离子方程式,部分学生错写成 $\text{VO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{VO}_4 \downarrow$;或漏写反应条件“80℃”;或将“ $\rightleftharpoons$ ”写成“ $\rightleftharpoons$ ”;或离子方程式的化学计量数未化简,如: $2\text{VO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{VO}_4 \downarrow + 2\text{OH}^-$ 。其原因可能是未理解盐类水解反应的本质。反应选用

NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液的原因,部分学生从 NH_4^+ 能与 OH^- 反应消耗 OH^- 、促进 VO 水解生成 H_2VO_4 的角度进行回答,而未从防止制得的催化剂中含有杂质 Na^+ 离子的角度进行回答。

在第(2)问中,反应温度在 $320\sim 360^\circ\text{C}$ 范围内,NO 转化率随温度变化不大的原因,部分学生误认为反应体系为平衡状态,从平衡移动角度回答。如“反应已达到平衡状态,温度升高促进反应速率加快的程度与温度升高平衡逆向移动的程度相当,所以变化不明显”。“该反应是放热反应,随着温度升高 NO 转化率下降,正反应速率小于逆反应速率,催化剂的活性降低”。其原因可能是未能深入理解化学平衡的概念。部分学生对体系中发生的反应分析不准确,如“NO 和 O_2 反应生成 NO_2 ,且生成 NO_3 的速率和 NO 被还原为 N_2 的速率基本相等,所以 NO 转化率随温度变化不明显,并且催化剂在这个温度范围内的活性基本不变”。反应温度高于 380°C ,发生其他副反应的化学方程式,部分学生错写成: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 。

在第(3)问中,①“酸浸时,加料完成后,以一定速率搅拌反应,提高钒元素浸出率的方法还有”,部分学生错答成“增大压强”,或“将催化剂磨成粉末”“适当增加硫酸的浓度”“及时取出生成物”等。其原因可能是审题不准确,未考虑试题限定的情况(加料完成,以一定速率搅拌反应)。

② $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 具有八元环结构的结构简式,部分学生错写成:

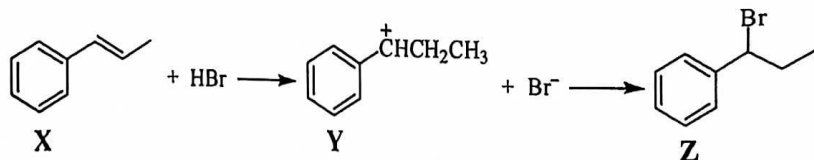


其原因可能是不会根据物质化学式、化合价等信息分析和理解原子间成键方式。

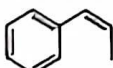
③向 $\text{pH} = 8$ 的 NaVO_3 溶液中加入过量 NH_4Cl 溶液的目的,部分学生未表达出“促进”“充分”“完全”等增大反应程度和生成“ NH_4VO_3 沉淀”的意思,写成“使 NaVO_3 充分反应”“与 NaVO_3 反应生成 NH_4VO_3 沉淀”“使反应充分发生,加快反应速率”“调节溶液 pH 并使 VO_3^- 沉淀”。

第2单元 有机物转化及应用

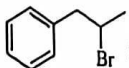
9. (2022年第9题)精细化学品Z是X与HBr反应的主产物,X $\rightarrow$ Z的反应机理如下:



下列说法不正确的是

A. X 与  互为顺反异构体

B. X 能使溴的 CCl_4 溶液褪色

C. X 与 HBr 反应有副产物  生成

D. Z 分子中含有 2 个手性碳原子

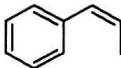
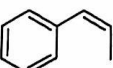
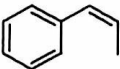
【试题立意】

本题是以“精细化学品Z的合成反应机理”为情境所设计的针对有机物结构、性质、转化及机理的判断性选择题。考查学生在“物质转化与应用(烃及其衍生物的性质与应用)”必备知识的掌握情况,亦考查学生是否拥有“化学知识获取(情境中提取加工有效信息)”“科学思维认知(基于物质结构与性质关系的预测推断能力)”等关键能力,重点考查学生在“宏观辨识与微观探析”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3级水平。

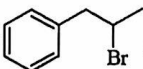
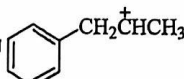
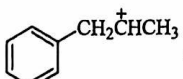
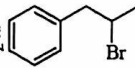
本题意在引导高中化学教学中注意从化学键的角度认识“官能团在有机反应中的相互转化”,认识“官能团与有机化合物特征性质的关系”,认识“同一分子中官能团之间存在的相互影响”,帮助学生从物质结构和反应机理的视角认识有机反应的特点和规律。

【解题分析】

解答本题的基本思路是通过观察有机化合物及其中间体的结构简式,分析有机化合物的结构特征并确定其含有的官能团,分析每一步反应中旧化学键的断裂和新化学键的形成,分析分子中不同基团之间的相互影响。依据有机化合物的结构特征建立有机化合物结构与其性质的联系,从化学反应机理认识反应的特点和规律。

选项A要求判断“X与互为顺反异构体”是否正确。由X的结构简式可知,分子中含1个碳碳双键,碳碳双键中2个碳原子上各自连接的氢原子位于碳碳双键的两侧,是反式结构。中碳碳双键2个碳原子连接的基团或原子与X相同,但碳碳双键中2个碳原子上各自连接的氢原子位于碳碳双键同侧,X与互为顺反异构体的描述正确,故选项A不合题意。

选项B要求判断“X能使溴的 CCl_4 溶液褪色”是否正确,X中的碳碳双键可与 Br_2 发生加成反应,使溴的 CCl_4 溶液的棕红色褪去,故选项B正确,不符合题意。

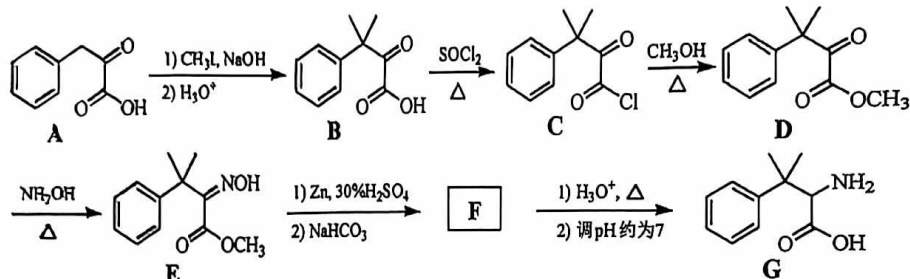
选项C要求判断“X与 HBr 反应有副产物生成”描述是否正确。X分子中存在的碳碳双键由 σ 键和 π 键组成,反应过程中 $\text{H}-\text{Br}$ 共价键断裂生成 H^+ 和 Br^- ,碳碳双键中 π 键断裂,其中一个碳原子带着1对电子与 H^+ 连接形成 $\text{C}-\text{H}$ 共价键,另一个碳原子带正电荷,形成两种碳正离子:Y和,与 Br^- 结合生成,为反应的副产物,故选项C正确,不符合题意。

选项D要求判断“Z分子中含有2个手性碳原子”描述是否正确。根据题干中Z的结构简式,分子中只有一个碳原子上连接有4个不同的原子或基团,只有1个手性碳原子,故选项D不正确,符合题意。

【答题分析】

该题的得分率较高。

10.(2022年第15题)化合物G可用于药用多肽的结构修饰,其人工合成路线如下:



(1)A分子中碳原子的杂化轨道类型为 ▲。

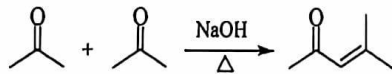
(2)B→C的反应类型为 ▲。

(3)D的一种同分异构体同时满足下列条件,写出该同分异构体的结构简式: ▲。

①分子中有4种不同化学环境的氢原子;②碱性条件水解,酸化后得2种产物,其中一种含苯环且有2种含氧官能团,2种产物均能被银氨溶液氧化。

(4)F的分子式为 $C_{12}H_{17}NO_2$,其结构简式为 ▲。

(5)已知:
$$R-C(=O)-R' \xrightarrow[2) H_3O^+]{1) R''MgBr} \begin{matrix} R'' \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ R' \end{matrix}$$
 (R和R'表示烷基或氢,R''表示烷基);



写出以 $\begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix}$ 和 CH_3MgBr 为原料制备 $\begin{matrix} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \end{matrix}$ 的合成路线流程图(无机试剂和有机溶剂任用,合成路线流程图示例见本题题干)。

【试题立意】

本题是以“合成一种用于药用多肽结构修饰的氨基酸”为情境,围绕有机化学知识与应用而设计的综合性试题。主要考查“物质结构与性质(有机化合物的组成与结构)、物质转化与应用(烃及其衍生物的性质与应用)”等必备知识,考查学生在情境中提取加工有效信息的能力、科学使用化学符号表征化学事实的能力、基于物质结构与性质关系的推断能力等,重点考查学生在“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3~4级水平。

本题在真实情境问题中,将有机物结构的识别和表征、有机物的转化反应类型和条件、有机合成方案的设计等核心内容融为一体,体现了有机化学基础知识的结构化特征,彰显了有机化学的实践应用价值。旨在引导教学中关注物质结构与性质之间的关系,重视有机化学基础知识及内容的结构化,加强对学生知识获取能力、科学思维认知能力、化学实验探究能力等关键能力的培养。

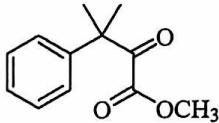
【解题分析】

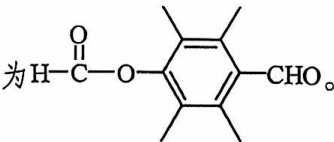
解决有机化学综合题的方法和思路是:仔细阅读题给合成路线,观察对比每一步转化前后有机

化合物分子结构上的变化,尤其是官能团的变化,认真分析每一步反应,然后针对问题,综合应用题给信息和已有知识进行逐一解答。

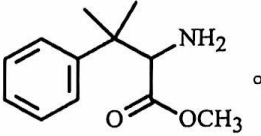
第(1)问由A的结构简式可知,分子中亚甲基($-\text{CH}_2-$)的碳原子杂化轨道类型为 sp^3 ,苯环、羰基($>\text{C}=\text{O}$)和羧基($-\text{COOH}$)中的碳原子杂化轨道类型均为 sp^2 ,故A分子中碳原子的杂化轨道类型是 sp^2 和 sp^3 。

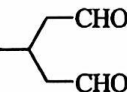
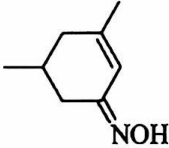
第(2)问 $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的转化中,B中羧基($-\text{COOH}$)转化为 $-\text{COCl}$,B中 $-\text{OH}$ 被 $-\text{Cl}$ 取代, $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的反应类型为取代反应。

第(3)问需要推断出D的一种同分异构体。由D的结构简式  可知,该同分异构体的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$;由题给信息“碱性条件水解,酸化后得2种产物”,可推知其分子中有酯基($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$);由“2种产物均能被银氨溶液氧化”,可推知其可能有2个醛基($-\text{CHO}$);由分子中含有3个O,可推知其分子中有1个甲酸酯基($\text{HCOO}-$)和1个醛基($-\text{CHO}$),由此确定了2种不同化学环境的氢原子;由“分子中有4种不同化学环境的氢原子”“一种产物含苯环且有2种含氧官能团”可推知分子具有一定的对称性,结构为 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{Y}$ 。综上推断,符合条件的D的同分异构体

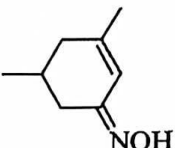
推知分子具有一定的对称性,结构为 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{Y}$ 。综上推断,符合条件的D的同分异构体为 。

第(4)问要求写出F的结构简式。分析 $\text{E} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{G}$ 过程中物质结构的变化,比较E、G的结构简式发现,E分子中的 $-\text{C}(\text{NOH})-$ 转化成了G中 $-\text{CH}_2-$,发生了还原反应;E分子中的 $-\text{COOCH}_3$ 转化成了G中的 $-\text{COOH}$,发生了水解反应。比较 $\text{E} \rightarrow \text{F}$ 和 $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 的反应条件,“ $\text{H}_3\text{O}^+ / \Delta$ ”是羧酸酯水解反应

条件,结合F的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$,可推知F结构简式为 。

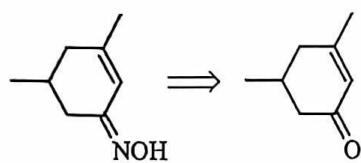
第(5)问要求以  和 CH_3MgBr 为原料制备  合成路线图。设计有机合

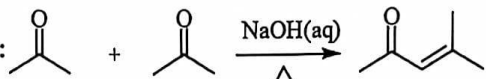
成路线的思路和方法是:对比分析原料和目标化合物的结构差异,确定合成路线中关键的步骤,再综合运用已有知识并结合题给信息确定一些特殊基团的引入方法。

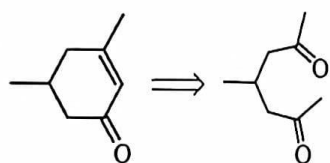
①首先观察比较原料和目标化合物的结构,发现目标化合物是  ,与原料相比,目

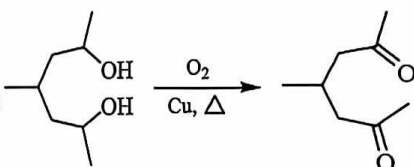
标化合物分子骨架发生了变化,构建成了六元环;官能团也发生了变化,分子中的  和碳碳双键在原料分子中均没有。设计合成路线时需要目标化合物分子合理“切断”,进行逆向分析,并结合官能团的转化反应设计目标化合物的合成。

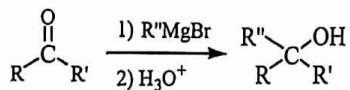
②由目标化合物的结构结合题给D→E合成路线流程图逆向分析,可考虑在碳氮双键处进行“切断”,推知合成目标化合物的前体存在下列可能:

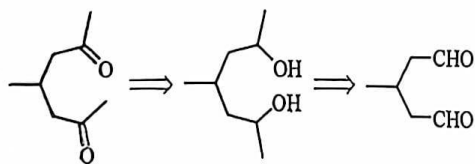


结合题给信息:  进一步逆向分析可得:

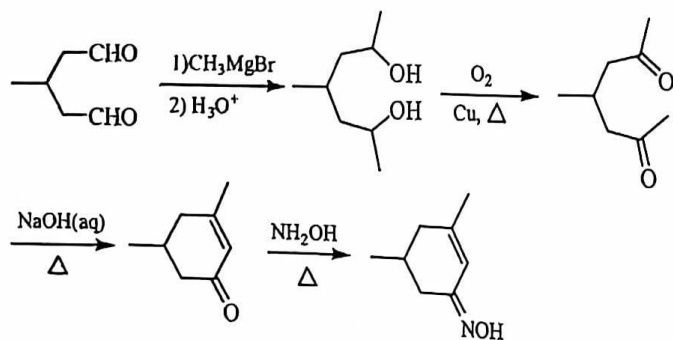


③根据已学知识,醇可在一定条件下转化为酮: 

结合题给信息:  ,进一步逆向分析可得:



④综合上述分析,合成线路为:

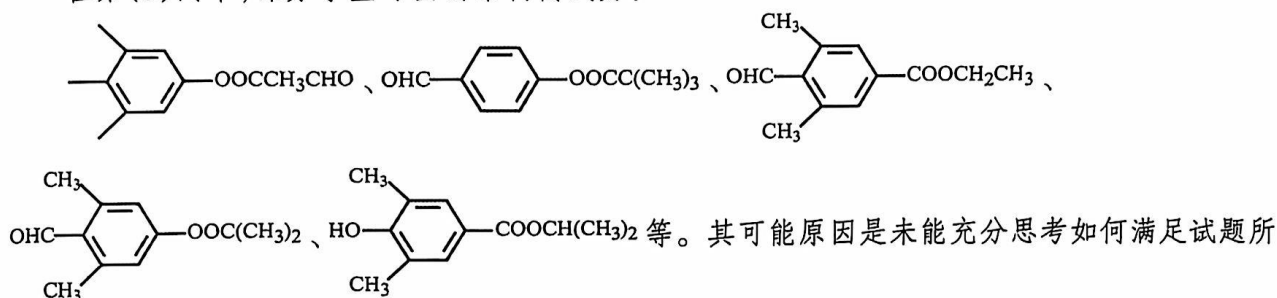


【答题分析】

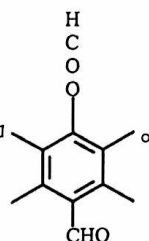
在第(1)问中,部分学生漏写了 sp^2 或 sp^3 ,其可能原因是考虑碳原子的杂化轨道时不够全面;部分学生书写不规范,将 sp^2 写为 sp_2 。

在第(2)问中,部分学生将 $B \rightarrow C$ 的反应类型错答成置换反应、还原反应、消去反应、加成反应等,其可能原因是未能根据有机化合物组成和结构的变化推测反应类型。

在第(3)问中,部分学生写出的结构简式为:

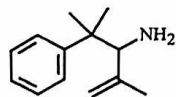


要求具有的结构与性质要求。部分学生结构简式的表达不规范,如



在第(4)问中,部分学生将 F 的结构简式错写为:

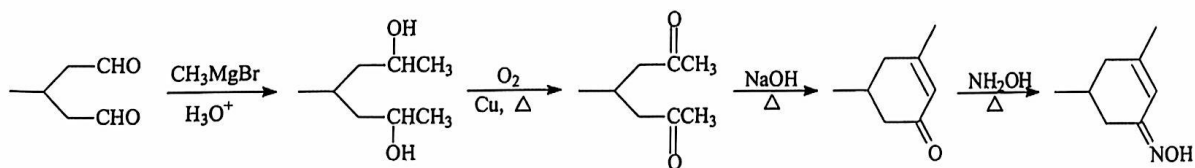
CC(C)(O)C(=O)N、CC(C)(O)C(=O)N、CC(C)(O)C(=O)N、



等,其可能原因是未能综合根据 E 和 G 两种物质在结构上的差异、F 的分子式以及

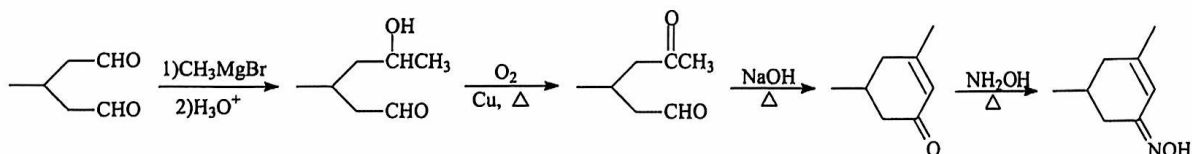
$E \rightarrow F$ 和 $F \rightarrow G$ 的反应条件进行分析。

在第(5)问中,部分学生错误为:



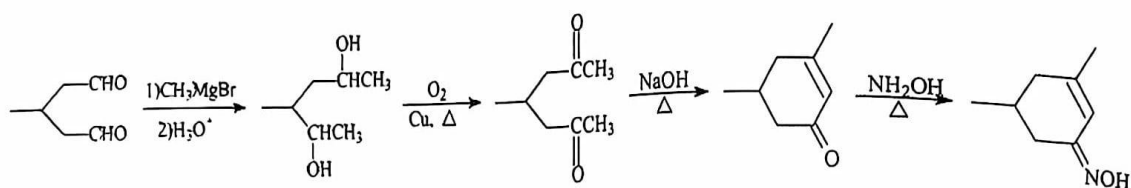
其可能原因是未理解第一步反应是需要分两步进行。

部分学生错误为:



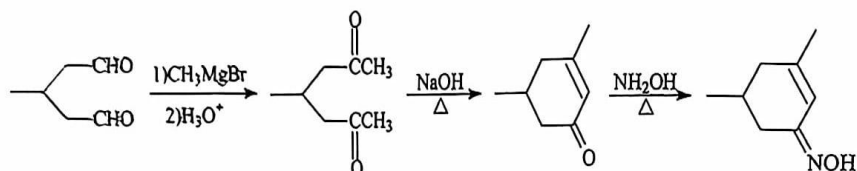
其可能原因是认为第一步反应中仅需将分子中的一个醛基转化为羟基即可完成合成。

部分学生在书写第一步反应产物时所写出的结构简式中碳原子的数目不对,错误为:



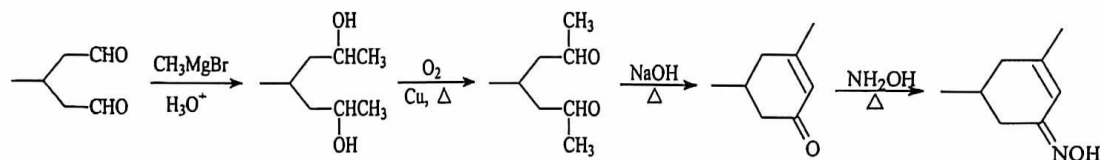
其可能原因是对其键线式所表示的物质结构理解不正确。

部分学生未能正确得出第一步反应的产物,错误为:



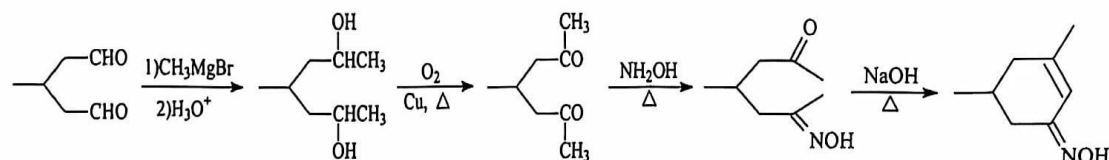
其可能原因是不能很好地阅读和提取试题所提供的信息。

部分学生错误为:



其可能原因是未能依据所学醇的结构与性质知识进行分析,未能判断出第一步反应所得的二元醇在该条件下被氧化后的产物为酮。

部分学生错误为:



其可能原因是未能充分理解和运用题目所给信息进行分析,所设计的合成路线最后两步顺序不正确。

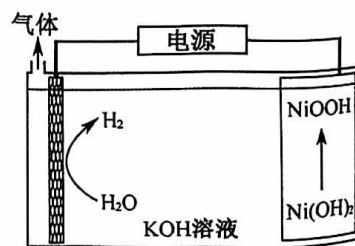
专题三 反应原理及规律

11. (2021年第12题)通过下列方法可分别获得 H_2 和 O_2 :①通过电解获得 $NiOOH$ 和 H_2 (装置示意图见题12图);②在 $90^\circ C$ 将 $NiOOH$ 与 H_2O 反应生成 $Ni(OH)_2$ 并获得 O_2 。下列说法正确的是

- 电解后 KOH 溶液的物质的量浓度减小
- 电解时阳极电极反应式: $Ni(OH)_2 + OH^- - e^- = NiOOH + H_2O$
- 电解的总反应方程式: $2H_2O \xrightarrow{\text{通电}} 2H_2 \uparrow + O_2 \uparrow$
- 电解过程中转移 4 mol 电子,理论上可获得 $22.4 \text{ L } O_2$

【试题立意】

本题是“应用电解原理解决实际问题”的判断性选择题,以一种获得 H_2 和 O_2 的方法为情境,考



题12图

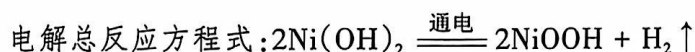
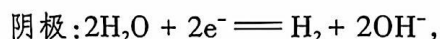
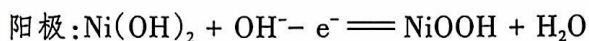
查学生基于“物质与能量”的观念,运用电化学原理知识解释化学能与电能转化的本质,运用化学符号表征化学变化的能力。主要考查学生在“变化观念与平衡思想”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3级水平。

本题意在引导中学化学在“化学反应与能量”主题教学中,重视在真实情境中学习化学能与电能相互转化的原理性知识,重视运用化学符号对化学反应原理进行表征,强化学科知识的综合性和应用性,体现化学学科的应用价值。

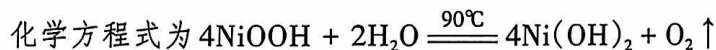
【解题分析】

本题基于“ $\text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{通电}} \text{H}_2 + \text{NiOOH}$ 和 $\text{H}_2\text{O} + \text{NiOOH} \xrightarrow{90^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$ ”的转化关系,要求学生对设置的选项进行判断。解答时首先要理解试题情境中生成 H_2 和生成 O_2 的过程是在两个不同条件和不同反应中分别实现的。

①通过电解获得 NiOOH 和 H_2 。根据题12图可知,电解过程中发生的反应为:



②在 90°C 将 NiOOH 与 H_2O 反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 并获得 O_2 。

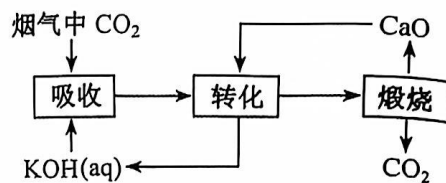


其次要清晰分析物质和能量转化情境中的反应原理,再按照选项设定要求逐一判断其是否正确。选项A要求判断“电解后 KOH 溶液的物质的量浓度减小”是否正确,由电极反应式可知,电解过程中消耗的 OH^- 与生成的 OH^- 相等,理论上电解质溶液中 KOH 的物质的量保持不变。故选项A错误。选项B要求判断“电解时阳极电极反应式: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - \text{e}^- = \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O}$ ”是否正确。电解时阳极发生氧化反应,依据题12图,氧化反应是在碱性条件下实现“ $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiOOH}$ ”的转化,故选项B正确。选项C要求判断“电解的总反应方程式: $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ ”是否正确,电解的总反应方程式应为 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{NiOOH} + \text{H}_2 \uparrow$,故选项C错误。选项D要求判断“电解过程中转移4 mol电子,理论上可获得22.4 L O_2 ”是否正确。根据电解过程的阳极反应式,若电解过程中转移4 mol电子,理论上可获得4 mol NiOOH 。根据反应②,4 mol NiOOH 受热分解时可获得1 mol O_2 ,其在标准状况($1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、273 K)下的体积约为22.4 L。选项D中并没有指出22.4 L O_2 是否为标准状况下,故选项D错误。

【答题分析】

少数学生错选选项C,其原因可能对试题真实情境下涉及的反应原理不理解,也可能是审题不仔细,误将反应②“在 90°C 将 NiOOH 与 H_2O 反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 并获得 O_2 ”看作电解过程中发生的反应。

12. (2022年第12题)一种捕集烟气中 CO_2 的过程如题12图所示。室温下以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液吸收 CO_2 , 若通入 CO_2 所引起的溶液体积变化和 H_2O 挥发可忽略, 溶液中含碳物种的浓度 $c_{\text{总}} = c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$ 。 H_2CO_3 电离常数分别为 $K_{\text{a}1} = 4.4 \times 10^{-7}$ 、 $K_{\text{a}2} = 4.7 \times 10^{-11}$ 。



题12图

下列说法正确的是

- A. KOH 吸收 CO_2 所得到的溶液中: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{HCO}_3^-)$
- B. KOH 完全转化为 K_2CO_3 时, 溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- C. KOH 溶液吸收 CO_2 , $c_{\text{总}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$
- D. 题12图所示的“吸收”“转化”过程中, 溶液的温度下降

【试题立意】

本题是以“一种捕集烟气中 CO_2 的过程”为情境的判断性选择题。主要考查学生综合运用化学反应原理分析实际生产实践过程中的物质与能量变化以及新情境中解决实际问题的能力。主要考查学生在“变化观念与平衡思想”维度的素养, 属于高中化学学业质量3级水平。

本题意在引导中学化学教学将化学反应原理的学习置于解决生产应用问题的情境中, 引导学生综合运用“水溶液中的离子反应与平衡”主题结构化知识解决实际问题。

【解题分析】

首先要分析反应过程中发生的物质及能量变化。“吸收”是以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液吸收烟气中的 CO_2 , 随着 CO_2 吸收量的增多, 溶质成分在不断变化, 由 KOH 逐渐转化为 K_2CO_3 , 再转化为 KHCO_3 。“转化”时加入 CaO 后, CaO 与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 依据题意, KHCO_3 溶液与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应可生成 CaCO_3 和 KOH , 得到的 KOH 溶液可进入“吸收”步骤循环利用。“煅烧”是将“转化”所得的 CaCO_3 分解为 CaO 和 CO_2 , 获得的 CaO 可进入“转化”步骤循环利用, 获得的 CO_2 气体是整个过程从烟气中捕集而得的产品, 可进行资源化利用。上述各步骤及整个过程均遵循物质守恒和能量守恒规律。

选项A要求判断“ KOH 吸收 CO_2 所得到的溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 与 $c(\text{HCO}_3^-)$ 的大小关系”, 首先要确定“ KOH 吸收 CO_2 所得到的溶液”的成分可能有哪些。根据题意, KOH 吸收 CO_2 至 KHCO_3 时即不再具有吸收的功能, 故从实际吸收过程分析, 最多可以得到下列4种溶液: ① KOH — K_2CO_3 混合溶液, ② $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CO_3 溶液, ③ K_2CO_3 — KHCO_3 混合溶液, ④ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KHCO_3 溶液。四种溶液的碱性逐渐减弱, 酸性逐渐增强, 其中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 最大的是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KHCO_3 溶液。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KHCO_3 溶液中, $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{K_{\text{a}1}}{c(\text{H}^+)}$, 根据 H_2CO_3 电离常数 $K_{\text{a}1} = 4.4 \times 10^{-7}$, KHCO_3 溶液显碱性, $c(\text{H}^+) < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可知 $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} > 4.4$ 。故在 KOH 吸收 CO_2 所得到的溶液中不可能有 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{HCO}_3^-)$ 的情况存在, 选项A错误。

选项B要求判断“ KOH 完全转化为 K_2CO_3 时, 溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ ”

是否正确。分析 K_2CO_3 溶液,由电荷守恒可得: $c(OH^-) + c(HCO_3^-) + 2c(CO_3^{2-}) = c(K^+) + c(H^+)$,由物料守恒可得: $c(K^+) = 2c(CO_3^{2-}) + 2c(HCO_3^-) + 2c(H_2CO_3)$ 。综合电荷守恒和物料守恒的关系可得: $c(OH^-) = c(H^+) + c(HCO_3^-) + c(H_2CO_3)$,故选项B错误。

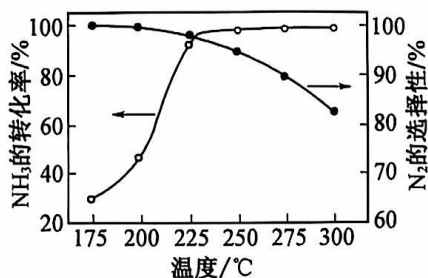
选项C要求判断“KOH溶液吸收 CO_2 , $c_{总} = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 溶液中: $c(H_2CO_3) > c(CO_3^{2-})$ ”是否正确。根据题目信息 $c_{总} = c(H_2CO_3) + c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-})$,故 $c_{总} = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的溶液是指KOH溶液吸收 CO_2 恰好转化为 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} KHCO_3$ 溶液。分析 $KHCO_3$ 溶液, HCO_3^- 可以电离,即 $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$, HCO_3^- 也可以发生水解反应,即 $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4.4 \times 10^{-7}}$ 。 H_2CO_3 是 HCO_3^- 水解反应的产物, CO_3^{2-} 是 HCO_3^- 电离的产物,比较 K_{a2} 与 K_h 可知, HCO_3^- 水解程度大于电离程度,故 $c(H_2CO_3) > c(CO_3^{2-})$,选项C正确。

选项D要求判断“题12图所示的‘吸收’‘转化’过程中,溶液的温度下降”是否正确。“吸收”过程反应为 $CO_2 + KOH = KHCO_3$ 。“转化”过程可看作 CaO 与水反应生成 $Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ 与 $KHCO_3$ 反应生成 $CaCO_3$ 和 KOH 溶液,该过程的反应可表示为 $CaO + KHCO_3 = CaCO_3 + KOH$ 。将“吸收”过程与“转化”过程合并考虑,将反应表示为: $CaO + CO_2 = CaCO_3$ 。该反应是煅烧石灰石的逆反应,过程中放出热量,溶液温度升高,故选项D错误。

【答题分析】

部分学生错选了选项A、选项B或者选项D,且选择这三个选项的学生比例大致相当。

13. (2021年第14题) NH_3 与 O_2 作用分别生成 N_2 、 NO 、 N_2O 的反应均为放热反应。工业尾气中的 NH_3 可通过催化氧化为 N_2 除去。将一定比例 NH_3 、 O_2 和 N_2 的混合气体以一定流速通过装有催化剂的反应管, NH_3 的转化率、 N_2 的选择性 $[\frac{2n_{生成}(N_2)}{n_{总转化}(NH_3)} \times 100\%]$ 与温度的关系如题14图所示。下列说法正确的是



题14图

- A. 其他条件不变,升高温度, NH_3 的平衡转化率增大
- B. 其他条件不变,在 $175 \sim 300^\circ C$ 范围,随着温度的升高,出口处氮气、氮氧化物的量均不断增大

- C. 催化氧化除去尾气中的 NH_3 应选择反应温度高于 $250^\circ C$
- D. 高效除去尾气中的 NH_3 ,需研发低温下 NH_3 转化率高和 N_2 选择性高的催化剂

【试题立意】

本题以“催化氧化除去工业尾气中的 NH_3 ”为情境,考查学生应用化学反应速率、化学平衡等原理性知识解决实际问题的能力,要求学生在情境中提取、整理和加工有效信息,分析数据并获得结论。主要考查学生在“变化观念与平衡思想”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3级水平。

本题将“化学反应速率、化学平衡、反应条件的调控”等必备知识置于真实的环境问题解决情境中,体现化学的应用价值。引导中学化学进行化学反应原理性知识教学时,创设真实的应用情境,

培养学生分析、解决实际问题的能力,形成并发展变量控制的思想,帮助学生形成从限度、快慢、能耗多角度综合调控化学反应的基本思路,发展“绿色化学”观念和科学态度与社会责任素养。

【解题分析】

化学反应物质转化率类图像问题的解决,首先要清晰反应体系是单一反应体系还是多元反应体系,其次要辨别反应物的转化率是一定时间内的转化率还是平衡转化率,如果图像中包含生成物质的选择性,还需理解选择性的含义。对于物质转化率随温度等变量变化的曲线,要从化学反应速率(非平衡体系)或化学平衡(平衡体系)的角度分析其呈现相关变化的原因。解答改变反应条件后结果预测的选项时,应结合化学反应速率或化学平衡移动原理进行分析,而解答涉及反应条件选择的选项时,还要考虑是否高效、节能等因素。

本题涉及的是多元反应体系,体系中包含以下三个反应: $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $2\text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,三个反应均为放热反应,且反应物都相同,可看作平行反应。反应体系是将一定比例 NH_3 、 O_2 和 N_2 的混合气体以一定流速通过装有催化剂的反应管,因此所得 NH_3 的转化率为一定时间内的转化率而不是平衡转化率。题14图表明 NH_3 的转化率随温度的升高而增大, N_2 的选择性 $[\frac{2n_{\text{生成}}(\text{N}_2)}{n_{\text{总转化}}(\text{NH}_3)} \times 100\%]$,即 NH_3 转化为 N_2 的物质的量占体系中 NH_3 转化的总物质的量的百分数随温度的升高而下降。

选项A要求判断“其他条件不变,升高温度, NH_3 的平衡转化率增大”是否正确。由平衡移动原理可知,升高温度,可逆反应向吸热方向进行,平衡向吸热方向移动,由于体系中 NH_3 转化为 N_2 、 NO 、 N_2O 的三个反应均为放热反应,因此升高温度,平衡向逆反应方向移动, NH_3 的平衡转化率减小。故选项A错误。

选项B要求判断“其他条件不变,在175~300℃范围,随着温度的升高,出口处 N_2 、氮氧化物的量均不断增大”是否正确。从两方面分析:(1)由题14图可知, N_2 的选择性随温度的升高而下降,根据元素守恒原理可以得到结论:氮氧化物的选择性 $[\frac{n_{\text{生成}}(\text{氮氧化物})}{n_{\text{总转化}}(\text{NH}_3)} \times 100\%]$ 随温度的升高而上升,由于 NH_3 的转化率随温度的升高而增大,因而175~300℃范围,随着温度的升高,出口处氮氧化物的量不断增大;(2)同样由题14图可知, NH_3 的转化率随温度的上升的变化可分为两个阶段,175~225℃温度升高 NH_3 的转化率迅速增大,225~300℃温度升高 NH_3 的转化率增大缓慢或几乎不变。由于225~300℃范围 NH_3 的转化率几乎不变,而 N_2 的选择性随温度的升高而下降,导致出口处 N_2 的量不断减小。故选项B错误。

选项C要求判断“催化氧化除去尾气中的 NH_3 应选择反应温度高于250℃”是否正确。温度高于250℃时, NH_3 的转化率接近100%,但 N_2 的选择性下降,意味着尾气中的 NO 、 N_2O 的含量增大。 NO 、 N_2O 均为大气污染物,因此选择催化氧化除去 NH_3 的条件时,不仅 NH_3 的转化率要高,同时 N_2 的选择性也要高。故选项C错误。

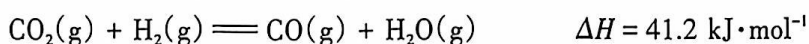
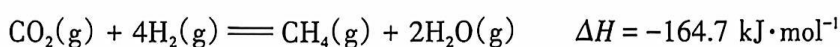
选项D要求判断“高效除去尾气中的 NH_3 ,需研发低温下 NH_3 转化率高和 N_2 选择性高的催化剂”

是否正确。本题所示情境中的催化剂的特点是:低温下 NH_3 转化率低而 N_2 选择性高,高温下 NH_3 转化率高而 N_2 选择性低。 NH_3 与 O_2 作用转化为 N_2 是一个放热反应,在较低温度下反应的平衡转化率较高。从工业尾气中 NH_3 催化氧化的实际要求出发,需要研制 NH_3 转化率高和 N_2 选择性高的催化剂,从节约能源的角度出发,需要研制在低温下具有较高活性的催化剂。故选项D正确。

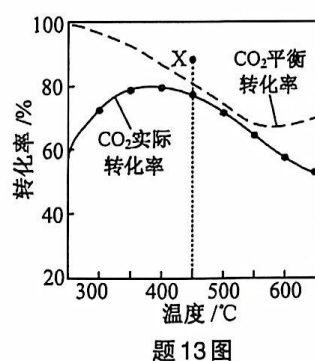
【答题分析】

本题得分率较高。部分学生错选选项A或选项C,错选选项A的学生可能是未能区分一定时间内的实际转化率与平衡转化率,错选选项C的学生可能是仅关注了 NH_3 的转化率,未考虑 N_2 的选择性。

14. (2023年第13题)二氧化碳加氢制甲烷过程中的主要反应为



在密闭容器中, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2) : n_{\text{起始}}(\text{H}_2) = 1:4$ 时, CO_2 平衡转化率、在催化剂作用下反应相同时间所测得的 CO_2 实际转化率随温度的变化如题13图所示。 CH_4 的选择性可表示为 $\frac{n_{\text{生成}}(\text{CH}_4)}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\%$, 下



题13图

列说法正确的是

A. 反应 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H = -205.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. CH_4 的平衡选择性随着温度的升高而增加

C. 用该催化剂催化二氧化碳反应的最佳温度范围约为480 ~ 530°C

D. 450°C时, 提高 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ 的值或增大压强, 均能使 CO_2 平衡转化率达到X点的值

【试题立意】

本题是以二氧化碳加氢制甲烷为情境而设计的与“化学反应中能量变化”“化学反应速率及其影响因素”“化学平衡原理应用”相关的判断性选择题。二氧化碳加氢制甲烷是综合利用 CO_2 资源、实现碳中和的重要研究方向之一。本题以 CO_2 加氢制甲烷反应体系中的综合平衡过程为载体,从反应中的能量变化和温度、压强、反应物的物质的量比、催化剂对实际转化率和平衡转化率的影响等方面,全面考查学生对“化学反应中的能量变化”“反应速率与化学平衡原理”的理解水平和迁移应用解决实际问题的能力,考查学生获取加工信息能力、分析推理能力和运用模型解决问题的能力。本题主要考查学生“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量4级水平。

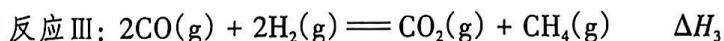
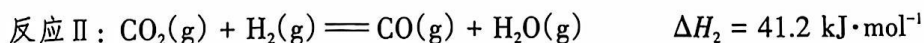
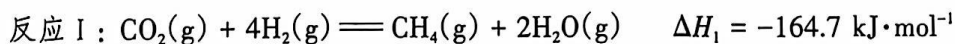
本题将对化学反应速率和化学平衡原理应用的考查置于真实且具有应用价值的情境问题解决之中,意在引导中学教学重视让学生在问题解决中探究化学反应速率和平衡原理,重视反应速率和化学平衡的模型建构和认知,重视培养学生运用模型方法解决与化学相关实际问题的能力。

【解题分析】

与化学反应速率和化学平衡相关的判断性选择题,通常会以某一个或几个可逆反应为载体,讨论一定条件下(温度、压强、浓度、催化剂等)反应的能量变化、可逆反应的速率与平衡、条件改变对速率和平衡的影响等问题。解决该类问题首先要明确是速率问题还是平衡问题,或是速率与平衡相融合的问题,涉及平衡浓度和平衡转化率(产率)的问题应从平衡视角分析问题,涉及转化率(实际转化率)的问题更多应从速率视角分析问题;其次分析条件对化学反应的影响,建立指定反应条件对反应速率和体系状态物理量(如转化率、浓度、平衡常数等)的影响关系;最后基于情境信息逐一分析试题中所设计的选项,判断其是否正确。

本题讨论反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 该反应在恒压、反应物起始浓度一定的密闭容器中进行, 本题给出了反应体系中化学反应的焓变、 CO_2 平衡转化率和实际转化率随温度变化的关系曲线, 首先必须明确 CO_2 平衡转化率和实际转化率的区别: CO_2 平衡转化率是该条件下达到平衡状态时的转化率(即该条件下 CO_2 的最大转化率), 而 CO_2 实际转化率是该条件下反应进行一定时间时所达到的转化率。其次要分析理解题 13 图的涵义: 图中虚线上任一点都表示特定温度下的 CO_2 平衡转化率, 图中实线上给出的点表示在给定温度下、反应相同时间测得的 CO_2 实际转化率。在相同温度下, CO_2 实际转化率总是小于该温度下 CO_2 平衡转化率, 说明反应没有达到平衡状态。

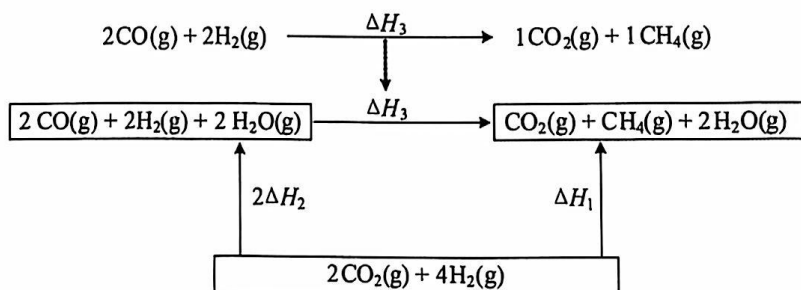
选项 A 要求判断反应 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ 的焓变 ΔH 是否等于 $-205.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据题给信息, 进行下列转换



根据盖斯定律, 通过观察可知:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 = -164.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -247.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{故选项 A 错误。}$$

该选项也可以运用盖斯定律通过下图解得答案:



由图可知: $\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2$ 。

选项 B 要求判断“ CH_4 的平衡选择性随着温度的升高而增加”是否正确, 根据题给选择性的定义, CH_4 平衡选择性 = $\frac{n_{\text{平衡时生成}}(\text{CH}_4)}{n_{\text{平衡时反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\% = \frac{n_{\text{平衡时生成}}(\text{CH}_4)}{n_{\text{平衡时生成}}(\text{CH}_4) + n_{\text{平衡时生成}}(\text{CO})} \times 100\%$, 由于生成 CH_4

的反应是放热反应($\Delta H_1 = -164.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),温度升高平衡常数 K 值减小, $n_{\text{平衡时生成}}(\text{CH}_4)$ 减小;而生成 CO 的反应是吸热反应($\Delta H_2 = 41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),温度升高平衡常数 K 值增大, $n_{\text{平衡时生成}}(\text{CO})$ 增大。因此, CH_4 的平衡选择性随着温度的升高而减小,故选项B错误。

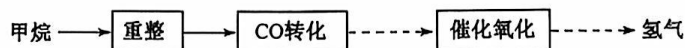
选项C要求判断“用该催化剂催化 CO_2 反应的最佳温度范围是否约为 $480\sim 530^\circ\text{C}$ ”。判断是否最佳条件应综合考虑转化率、选择性、经济性(节能)等问题。由题13图可以发现,相较 $480\sim 530^\circ\text{C}$ 温度范围,该催化剂催化 CO_2 反应在 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 温度范围内具有较高的实际转化率;从经济性角度分析,较低的温度也更利于节能。因此, $480\sim 530^\circ\text{C}$ 温度范围不是该催化剂催化 CO_2 反应的最佳温度范围,故选项C错误。

选项D要求判断“ 450°C 时提高 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ 的值或增大压强,是否能使 CO_2 平衡转化率达到X点的值”。由题给信息可知,题13图所示的 CO_2 平衡转化率随温度的变化,是在 $1.01\times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2):n_{\text{起始}}(\text{H}_2)=1:4$ 条件下得到的。提高 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ 的值等价于增加 H_2 的浓度,根据化学平衡移动的原理,增加 H_2 的浓度平衡正向移动, CO_2 平衡转化率增大;反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是气体分子数目减小的反应,增加压强平衡正向移动, CO_2 平衡转化率增大。故选项D正确。

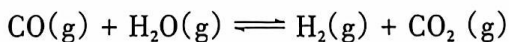
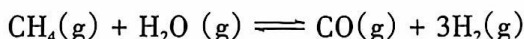
【答题分析】

本题得分率较低。部分学生错选选项C,其原因可能为未能理解判断是否最佳条件应综合考虑转化率、选择性、经济性(节能)等问题。

15.(2021年第18题)甲烷是重要的资源,通过下列过程可实现由甲烷到氢气的转化。

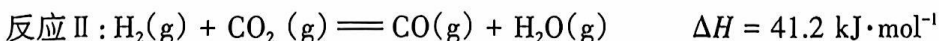
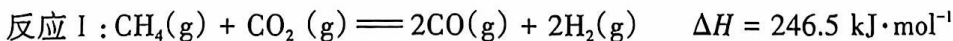


(1) 500°C 时, CH_4 与 H_2O 重整主要发生下列反应:



已知 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) \quad \Delta H = -178.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。向重整反应体系中加入适量多孔 CaO ,其优点是▲。

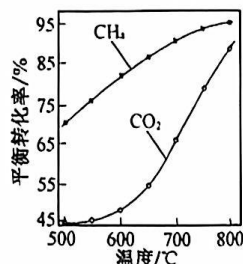
(2) CH_4 与 CO_2 重整的主要反应的热化学方程式为



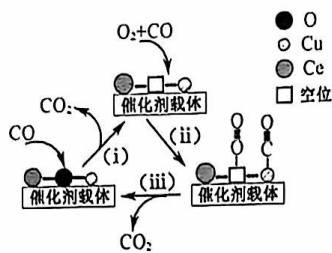
①在 CH_4 与 CO_2 重整体系中通入适量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,可减少 $\text{C}(\text{s})$ 的生成,反应 $3\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CO}(\text{g}) + 8\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = \text{▲}$ 。

② $1.01\times 10^5 \text{ Pa}$ 下,将 $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2):n_{\text{起始}}(\text{CH}_4)=1:1$ 的混合气体置于密闭容器中,不同温度下重整体系中 CH_4 和 CO_2 的平衡转化率如题18图-1所示。 800°C 下 CO_2 平衡转化率远大于 600°C 下 CO_2 平

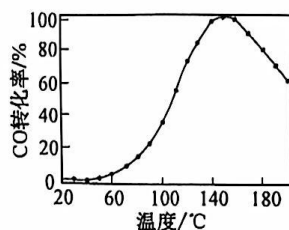
平衡转化率,其原因是 ▲。



题 18 图-1



题 18 图-2



题 18 图-3

(3)利用铜-铈氧化物($x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$, Ce是活泼金属)催化氧化可除去 H_2 中少量CO,催化氧化过程中Cu、Ce的化合价均发生变化,可能机理如题18图-2所示。将 $n(\text{CO}):n(\text{O}_2):n(\text{H}_2):n(\text{N}_2) = 1:1:49:49$ 的混合气体以一定流速通过装有 $x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$ 催化剂的反应器,CO的转化率随温度变化的曲线如题18图-3所示。

①Ce基态原子核外电子排布式为 $[\text{Xe}] 4f^6 5d^1 6s^2$,题18图-2所示机理的步骤(i)中,元素Cu、Ce化合价发生的变化为 ▲。

②当催化氧化温度超过150℃时,催化剂的催化活性下降,其可能原因是 ▲。

【试题立意】

本题是以“甲烷催化重整获取氢气”为情境的综合类探究题。考查学生应用物质性质与转化、盖斯定律、化学平衡原理等知识,评价条件控制的目的、定量分析反应的能量变化和解释实验结果的能力,考查学生基于“变化”“平衡”等学科观念,运用模型认知的方法分析、解释实际问题的能力,考查从情境中提取、整理、加工有效信息,对物质及其变化进行分析、比较的能力。本题主要考查学生在“变化观念与平衡思想”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3~4级水平。

本题旨在引导中学化学教学将物质转化及化学反应原理等知识的学习置于真实的问题情境中,重视引导学生形成结构化知识,注重发展学生基于模型的建构、推断和预测能力,体现化学学科在资源利用中的重要价值,形成可持续发展意识。

【解题分析】

综合类探究题涉及元素化合物性质的理解、化学反应原理的应用、基于研究结果(证据)的分析和推理等方面。全面研读题给信息形成对情境的整体认识,将题给信息与已有知识相融合,运用科学思维方法(分析比较、归纳综合、证据推理、模型建构等)解决问题,是解答这类试题的有效方法。

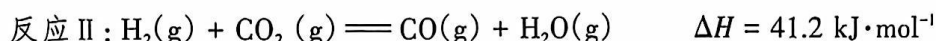
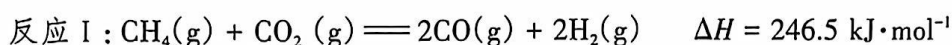
本题的主线是甲烷催化重整获取氢气并进行纯化,从结构上看,试题共分三部分,第一部分是 CH_4 与 H_2O 的重整,第二部分是 CH_4 与 CO_2 的重整,第三部分是催化氧化除去 H_2 中的CO。

第(1)问讨论 CH_4 与 H_2O 的重整问题,要求说明重整反应体系中加入适量多孔CaO的优点。由题给信息可知 CH_4 与 H_2O 重整主要发生下列反应:① $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$,② $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。加入的CaO不是重整的反应物。从物质变化的视角分析,根据元素化合物知识可知:CaO可以与重整体系中的 CO_2 反应生成 CaCO_3 ,也可以与 H_2O 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,在 CO_2 存在条件下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 反应生成 CaCO_3 和 H_2O 。因此加入CaO后,体系中

CO₂的浓度会降低,使反应②的平衡向正反应方向移动,从而使 $c(\text{CO})$ 减小; $c(\text{CO})$ 减小又使反应①的平衡向正反应方向移动,其结果均有利于H₂的产率增大。从能量转化的视角分析,CaO(s)与CO₂(g)的反应为放热反应,且热效应较大,该反应的发生能为重整反应提供能量。因此,向重整反应体系中加入适量多孔CaO的优点是提高H₂的产率、提供热量。

第(2)问讨论CH₄与CO₂的重整问题。

①要求计算反应 $3\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CO}(\text{g}) + 8\text{H}_2(\text{g})$ 的焓变。解答这一问时需要应用盖斯定律:不论化学反应是一步完成或分几步完成,其热效应是相同的。由题给信息可知CH₄与CO₂重整主要发生下列反应:



观察反应并分析可知:所要计算的目标反应和反应II可以看成是反应I的分步反应。应用盖斯定律可以得出: $3\Delta H_{\text{反应 I}} = \Delta H + 2\Delta H_{\text{反应 II}}$, $\Delta H = 657.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

②要求分析800℃下CO₂平衡转化率远大于600℃下CO₂平衡转化率的原因。本题涉及的是多反应体系,图像呈现的是CH₄和CO₂随温度变化的平衡转化率曲线。由平衡原理可知:对于吸热反应,温度越高,平衡常数越大;对于放热反应,温度越高,平衡常数越小。反应I、反应II的 $\Delta H > 0$,800℃时的平衡常数大于600℃时,800℃时正反应进行程度大,有利于CO₂的消耗;反应III的 $\Delta H < 0$,800℃时的平衡常数小于600℃时,800℃时正反应进行程度小,不利于CO₂的生成。故800℃下CO₂平衡转化率远大于600℃下CO₂平衡转化率的原因是,反应I、反应II的 $\Delta H > 0$,高温下正反应进行程度大,CO₂反应的量多;反应III的 $\Delta H < 0$,高温下正反应进行程度小,CO₂的生成量少。

第(3)问讨论催化氧化除去H₂中CO的问题。

①要求分析题18图-2所示机理的步骤(i)中,元素Cu、Ce化合价发生的变化。在步骤(i)中,CO与催化剂中铜-铈氧化物中的O原子作用,生成CO₂,Ce、Cu原子间失去1个O原子,失氧导致Ce、Cu的化合价降低,两种元素化合价共降低2。根据题目信息“催化氧化过程中Cu、Ce的化合价均发生变化”,结合化学式 $x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$ 及题目所给信息“Ce基态原子核外电子排布式为 $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ ”,可推测Cu的化合价由+2变为+1,Ce的化合价由+4变为+3。

②要求分析当催化氧化温度超过150℃时,催化剂的催化活性下降的原因。由题18图-2所示机理图可知,CO的催化氧化需要Ce⁴⁺、Ce³⁺和Cu²⁺、Cu⁺参与。该催化氧化过程中使用的是 $n(\text{CO}):n(\text{O}_2):n(\text{H}_2):n(\text{N}_2)=1:1:49:49$ 的混合气体,其中存在大量的H₂和少量的CO,具有较强的还原性,在加热条件下,能将Cu²⁺(或Cu⁺)还原为单质铜。根据题给信息“Ce是活泼金属”可知,该条件下,Ce⁴⁺、Ce³⁺不会被还原为Ce单质。故当催化氧化温度超过150℃时,催化剂的催化活性下降的可能原因是温度升高,Cu²⁺(或Cu⁺)被H₂(或CO)还原为Cu。

【答题分析】

在第(1)问中,部分学生未能从“实现甲烷到氢气的转化”这一目的进行分析,部分学生未能从物质转化和能量转化两个视角进行分析,回答不全面、不准确。主要错误如:“放出热量催化反应,反应掉 CO_2 使 CO 的反应正移,提高去除 CO 效率”“放热,提高反应速率”“提高反应效率和 CH_4 重整率”等。部分学生仅从“多孔”角度考虑所发生的直接变化,仅答出“与 CO_2 接触面积大,充分吸收 CO_2 ”,未能阐明为何需要吸收 CO_2 。

在第(2)①问中,部分学生未能正确分析目标反应与反应I、II的关系,部分学生的 ΔH 仅有数值、缺少单位,部分学生计算错误。

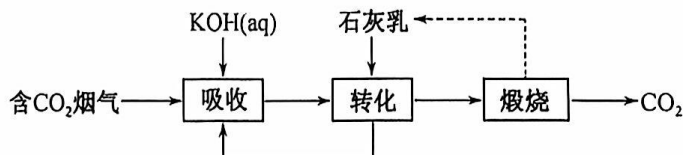
在第(2)②问中,部分学生未能从焓变判断反应放热还是吸热,进而判断不同温度下反应的平衡常数或反应进行程度的差别;部分学生不是从化学平衡的角度进行分析,而是从反应速率变化的角度进行解释;部分学生未能正确理解题意,不是解释 CO_2 转化率的变化,而是解释 CH_4 转化率的变化;部分学生不是从不同温度下反应的平衡常数或反应进行程度的比较进行解释,而是从温度变化引起化学平衡的移动角度进行解释,如:“升高温度,反应I、II平衡正向移动,反应III平衡逆向移动, $n(\text{CO}_2)$ 降低”;部分学生未能综合考虑体系中的三个反应,仅从温度对其中某个反应的影响出发进行解释,如:“ CO_2 与 CH_4 反应 $\Delta H > 0$ 、温度升高,使平衡正向移动,大大提高平衡转化率”“升高温度,反应III平衡逆移生成 CO ”。

在第(3)①问中,部分学生未能从铜-铈氧化物的化学式($x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$)判断其中 Cu 元素为+2价、 Ce 元素为+4价,未能从机理图示步骤(i)中催化剂载体失氧的变化及 Ce 的核外电子排布式正确分析 Cu 、 Ce 化合价的变化。主要错误如:“ Cu 由+1价变为0价, Ce 由+1价变为0价”“ Cu 由+2价变为0价, Ce 由+4价变为+2价(或0价)”。部分学生未能具体表述各元素化合价的变化,主要错误如:“ Cu 化合价降低, Ce 化合价降低1”。

在第(3)②问中,部分学生未能从本题中提取有效信息,未能从催化剂的组成与结构发生变化的视角进行分析,主要错误如:“温度过高,催化剂活性降低,生成物更加不稳定易分解”“温度超过 $150\text{ }^\circ\text{C}$,催化剂的吸附作用减弱”“温度过高, CO 、 O_2 难以结合至催化剂载体上”“温度过高,催化剂的活性降低,生成物覆盖在催化剂表面”“ H_2 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 将 CeO_2 还原为 Ce ,部分失活”。

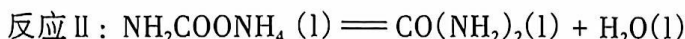
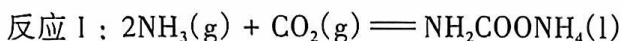
16. (2023年第17题)空气中 CO_2 含量的控制和 CO_2 资源利用具有重要意义。

(1)燃煤烟气中 CO_2 的捕集可通过如下所示的物质转化实现。



“吸收”后所得的 KHCO_3 溶液与石灰乳反应的化学方程式为 ▲;载人航天器内,常用 LiOH 固体而很少用 KOH 固体吸收空气中的 CO_2 ,其原因是 ▲。

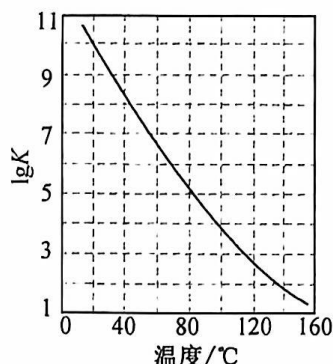
(2)合成尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 是利用 CO_2 的途径之一。尿素合成主要通过下列反应实现



①密闭体系中反应 I 的平衡常数(K)与温度的关系

如题 17 图-1 所示,反应 I 的 ΔH ▲ (填“= 0”或“> 0”或“< 0”)。

②反应体系中除发生反应 I、反应 II 外,还发生尿素水解、尿素缩合生成缩二脲 $[(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}]$ 和尿素转化为氰酸铵(NH_4OCN)等副反应。尿素生产中实际投入 NH_3 和 CO_2 的物质的量之比为 $n(\text{NH}_3):n(\text{CO}_2) = 4:1$,其实际投料比值远大于理论值的原因是 ▲。

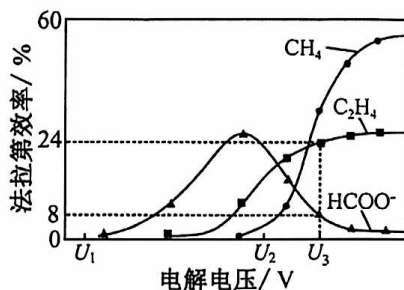


题 17 图-1

(3)催化电解吸收 CO_2 的 KOH 溶液可将 CO_2 转化为有机物。在相同条件下,恒定通过电解池的电量,电解得到的部分还原产物的法拉第效率($FE\%$)随电解电压的变化如题 17 图-2 所示。

$$FE\% = \frac{Q_x(\text{生成还原产物X所需要的电量})}{Q_{\text{总}}(\text{电解过程中通过的总电量})} \times 100\%$$

其中, $Q_x = nF$, n 表示电解生成还原产物 X 所转移电子的物质的量, F 表示法拉第常数。



题 17 图-2

①当电解电压为 U_1 时,电解过程中含碳还原产

物的 $FE\%$ 为 0,阴极主要还原产物为 ▲ (填化学式)。

②当电解电压为 U_2 时,阴极由 HCO_3^- 生成 CH_4 的电极反应式为 ▲。

③当电解电压为 U_3 时,电解生成的 C_2H_4 和 HCOO^- 的物质的量之比为 ▲ (写出计算过程)。

【试题立意】

本题是以“二氧化碳捕集与资源化利用”为情境的综合类探究题,以“ CO_2 的捕集与转化”为线索,体现化学学科对实现碳中和的价值。考查学生对“物质转化与应用”“反应原理及规律”等必备知识的理解,考查学生从情境中获取和加工信息、分析推理从而解决实际问题的能力。本题主要考查学生“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”等学科素养,属于高中化学学业质量 3~4 级水平。

本题意在引导中学化学教学将“物质转化与应用”“化学原理及规律”等主题知识的学习融入实际问题解决中,将化学学习与社会热点问题联系起来,认识环境保护和资源合理利用的重要性,深刻理解化学、技术、社会和环境之间的相互关系,强化社会责任意识。

【解题分析】

综合类探究题涉及化学反应原理、物质的转化与应用、基于研究结果(证据)的分析和推理等方面。全面研读题给信息形成对情境的整体认识,将题给信息与已有知识相融合,运用科学思维方法(分析比较、归纳综合、证据推理、模型建构等)解决问题,是解答这类题目的有效方法。

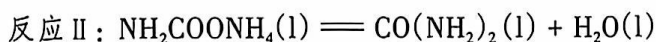
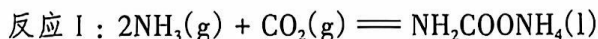
本题的主线是 CO_2 的捕集、工业生产应用和电解转化研究。从结构上看,试题共分三部分,第一部分是燃煤烟气中 CO_2 的捕集,第二部分是利用 CO_2 合成尿素,第三部分是催化电解 CO_2 转化为

有机物。

第(1)问讨论燃煤烟气中 CO_2 的捕集。第一空要求学生写出“吸收”后所得的 KHCO_3 溶液与石灰乳反应的化学方程式。根据题给信息可知,反应物是“ KHCO_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ”;由转化流程可知,反应的产物之一会回到“吸收”步骤循环使用,判断反应的产物有 KOH ,写出化学方程式: $\text{KHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ 。还可以从 CO_2 资源化利用的角度出发考虑,为实现 CO_2 的充分利用,需使用过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将吸收于 KHCO_3 中的碳元素全部转化入 CaCO_3 中,再煅烧 CaCO_3 将吸收的 CO_2 全部释放出来进行资源化利用。第二空要求学生说明“载人航天器内,常用 LiOH 固体而很少用 KOH 固体吸收空气中的 CO_2 的原因”。解题时需比较 LiOH 和 KOH 在吸收 CO_2 时的差异,如等质量的两种物质吸收 CO_2 的多少与快慢、吸收剂的价格以及吸收产物对环境的影响等。考虑到航天器载重应尽可能小,因此解题思路聚焦于单位质量吸收剂吸收 CO_2 的多少。先分析 LiOH 和 KOH 的摩尔质量分别是 $24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, LiOH 、 KOH 与 CO_2 反应的计量数之比相等,结合“单位质量吸收 CO_2 的量”与摩尔质量成反比,得出其原因是“相同质量的 LiOH 吸收 CO_2 的量比 KOH 的多”。

第(2)问讨论合成尿素的原理与实际生产问题。第(2)①问要求写出“密闭体系中反应I的平衡常数(K)与温度的关系”。根据题17图-1所示的反应I的“ $\lg K$ 与温度关系”可知,平衡常数 K 随温度升高而减小,进而得出正反应方向是放热反应,因此, $\Delta H < 0$ 。

第(2)②问要求说明“尿素生产中 NH_3 和 CO_2 的实际投料比值远大于理论值的原因”。由



可知,总反应为: $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$,其理论投料比为2:1,实际投入 NH_3 和 CO_2 的物质的量之比为4:1。分析提高 NH_3 和 CO_2 的实际投料比的原因有两个指向:一是反应物转化率视角,提高 NH_3 投入比例能提高 CO_2 的转化率;二是生成物尿素的产率视角。分析题给“三个副反应”信息,尿素水解时生成 NH_3 ,尿素缩合生成缩二脲 $[(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}]$ 时生成 NH_3 ,尿素转化为氰酸铵(NH_4OCN)时不生成 NH_3 。故加大 NH_3 投入量,可抑制前两个副反应,有利于提高尿素的产率。综上, NH_3 与 CO_2 实际投料比值远大于理论值的原因是:提高 CO_2 的转化率,抑制尿素水解,抑制尿素缩合生成缩二脲。

第(3)问研究 CO_2 的电催化还原以及电解效率问题。首先要整体分析题给的两个信息:一是理解法拉第效率,由题给公式“ $FE\% = \frac{Q_x(\text{生成还原产物X所需要的电量})}{Q_{\text{总}}(\text{电解过程中通过的总电量})} \times 100\%$ ”可知,法拉第效率是“生成还原产物X所需要的电量占总电量的比例”。二是对题17图-2进行分析,图中呈现的数值对应不同电解电压下“ HCOO^- 、 C_2H_4 、 CH_4 ”的法拉第效率,且图中呈现的是仅为“部分还原产物”,并未将全部产物的 $FE\%$ 标示出来。

第(3)①问要求判断“当电解电压为 U_1 时,电解过程中含碳还原产物的 $FE\%$ 为0,阴极主要还原产物”。“吸收 CO_2 的 KOH 溶液”的主要成分为 KHCO_3 ,电解 KHCO_3 溶液时,阴极发生还原反应。由

于 U_1 时,含碳还原产物的 $FE\%$ 为 0,说明没有“含碳还原产物生成”。 K^+ 在该条件下难以转化为单质 K 。因此,阴极主要还原产物为 H_2 。

第(3)②问要求书写“电解电压为 U_2 时,阴极由 HCO_3^- 生成 CH_4 的电极反应式”。根据化合价的变化可以确定电子转移数目,考虑电解质溶液中含大量 HCO_3^- , H^+ 、 OH^- 在该体系中无法大量存在,再根据电荷守恒、元素守恒,写出电极反应式: $10HCO_3^- + 8e^- \rightleftharpoons CH_4 \uparrow + 9CO_3^{2-} + 3H_2O$ 。

第(3)③问要求计算“当电解电压为 U_3 时,电解生成的 C_2H_4 和 $HCOO^-$ 的物质的量之比”。首先,要分析 HCO_3^- 分别生成 C_2H_4 和 $HCOO^-$ 所转移的电子,根据化合价升降关系,可得出: $2HCO_3^- \sim C_2H_4 \sim 12e^-$ 、 $HCO_3^- \sim HCOO^- \sim 2e^-$,即:每生成 1 mol C_2H_4 转移 12 mol 电子,每生成 1 mol $HCOO^-$ 转移 2 mol 电子。依据法拉第效率的关系式中 $Q_x = nF$,即:电量与 n 成正比,生成 C_2H_4 所需电量 / 生成 $HCOO^-$ 所需电量 = $\frac{12 \times n(C_2H_4)}{2 \times n(HCOO^-)}$ 。再由题 17 图-2 中 C_2H_4 、 $HCOO^-$ 所对应的 $FE\%$ 数值为 24%、8%,列出关系式并求得答案:

$$\frac{FE\%(C_2H_4)}{FE\%(HCOO^-)} = \frac{12 \times n(C_2H_4)}{2 \times n(HCOO^-)}$$

$$\frac{n(C_2H_4)}{n(HCOO^-)} = \frac{24 \times 2}{8 \times 12} = \frac{1}{2}$$

【答题分析】

在第(1)问第一空中,部分学生将石灰乳化学式错写成 $CaOH$ 或 CaO ,将生成的 $CaCO_3$ 错写成 $CaHCO_3$,或错写成 $KHCO_3$ 过量的化学方程式。其原因可能是未考虑到流程中循环使用的物质是 KOH 或需使被吸收的 CO_2 充分利用和转化。

在第二空中,部分学生缺乏正确的思路,未从载人航天器的实际环境需要单位质量吸收剂具有较大吸收量的角度考虑问题。

在第(2)问中,部分学生错误为“ >0 ”,其原因可能是未根据题目的 $\lg K$ 随温度变化的图像,得出 K 随温度升高而减小。

部分学生作答不完整、不准确,如“尿素易发生副反应,消耗部分 NH_3 ,与 CO_2 反应的 NH_3 的物质的量减少,所以多投入 NH_3 确保与 CO_2 反应能充分进行”等;或少答“抑制尿素缩合生成缩二脲”;或少答“提高 CO_2 转化率”。其可能原因是未能根据题给信息理解化学原理,分析缺乏系统思维。

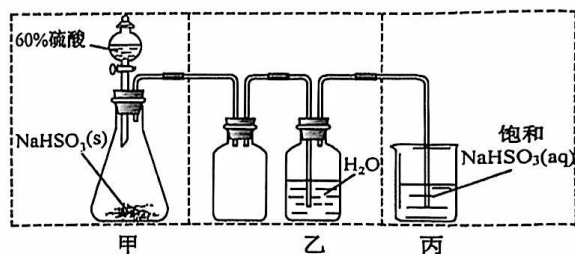
在第(3)问中,部分学生错写成: $9H^+ + HCO_3^- + 8e^- \rightleftharpoons CH_4 + 3H_2O$, $2HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons 2CH_4 + O_2$, $HCO_3^- + 4e^- + 4H_2O \rightleftharpoons CH_4 \uparrow + 5OH^- + O_2$ 。其可能原因是未能理解反应原理,未关注反应溶液中存在的主要离子,或写错产物,或未写出电子转移。

部分学生未正确分析生成物的物质的量之比与转移电子数、法拉第效率之间关系,导致计算思路错误。

专题四 实验探究与实践

17.(2022年第4题)实验室制取少量 SO_2 水溶液并探究其酸性,下列实验装置和操作不能达到实验目的的是

- A. 用装置甲制取 SO_2 气体
- B. 用装置乙制取 SO_2 水溶液
- C. 用装置丙吸收尾气中的 SO_2
- D. 用干燥pH试纸检验 SO_2 水溶液的酸性



【试题立意】

本题以“实验室制取少量 SO_2 水溶液并探究其酸性”的实验探究为情境,主要考查学生根据实验目的设计实验方案、选择实验药品与装置并进行正确实验操作的能力。主要考查学生实验装置的识别、实验原理的理解、气体的吸收转化和尾气处理等方法知识技能的掌握,以及将相关知识技能用于分析解决物质制备及性质探究实际问题的能力。主要考查学生在“科学探究与创新意识”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量2级水平。

本题意在引导中学化学应重视化学实验基本知识和基本技能的教学,引导学生在真实化学实验实践问题解决中理解化学实验目的和原理、识别实验装置、学会基本操作。

【解题分析】

本题以化学实验操作和原理为主要考查内容,解答时需明确每一步的实验目的,依据目的分析实验原理、实验装置、试剂和仪器、实验操作等实验条件是否符合相应要求。此外,还需要从绿色环保、操作安全等方面加以考虑。

选项A实验目的是“制取 SO_2 气体”,由装置甲图示信息可知,其原理是 NaHSO_3 固体与60%的 H_2SO_4 溶液反应,反应时通过滴液漏斗将60%的 H_2SO_4 溶液滴入盛有 NaHSO_3 固体的锥形瓶中, H_2SO_4 与 NaHSO_3 反应产生 SO_2 气体。该选项实验原理、装置与操作方法都正确,能达到实验目的,故选项A不符合题意。

选项B实验目的是“制取 SO_2 水溶液”,由装置乙图示信息可知,其方法是将 SO_2 气体通入水中,反应原理为 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$ 。由于 SO_2 易溶于水且溶解速率较快,将其通入水中易发生倒吸现象,故制备 SO_2 水溶液时使用了安全瓶,以防止水倒吸入甲装置中。该选项实验原理、装置与操作方法均正确,能达到实验目的,故选项B不符合题意。

选项C实验目的是“吸收尾气中的 SO_2 ”,由装置丙图示信息可知,其方法是将尾气中的 SO_2 通入 NaHSO_3 溶液。 NaHSO_3 溶液不与 SO_2 反应;且在饱和 NaHSO_3 溶液中 HSO_3^- 的浓度较大,抑制了 SO_2 的溶解,故 NaHSO_3 溶液不能很好地吸收 SO_2 气体。该选项所选择的试剂不能达到实验目的,故选项C符合题意。

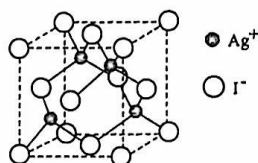
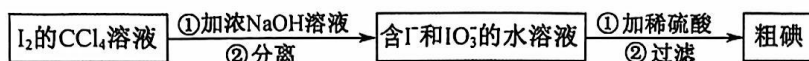
选项D实验目的是“检验 SO_2 水溶液的酸性”,所采取的方法是用干燥pH试纸检验。干燥pH

试纸可用来测量溶液的pH,从而帮助判断出溶液的酸碱性。 SO_2 虽具有一定的漂白性,但其水溶液能够使pH试纸变红而不会褪色,从而检验出其显酸性。该选项实验原理、试剂选择与操作方法都正确,能达到实验目的,故选项D不符合题意。

【答题分析】

部分学生错选了选项D,其原因可能是对 SO_2 性质的认识不够准确,误以为其水溶液会使pH试纸褪为无色。

18.(2021年第9题)通过下列实验可从 I_2 的 CCl_4 溶液中回收 I_2 。



题9图

下列说法正确的是

- A. NaOH 溶液与 I_2 反应的离子方程式: $\text{I}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- B. 通过过滤可将水溶液与 CCl_4 分离
- C. 向加酸后的上层清液中滴加 AgNO_3 溶液生成 AgI 沉淀,1个 AgI 晶胞(见题9图)中含14个 I^-
- D. 回收的粗碘可通过升华进行纯化

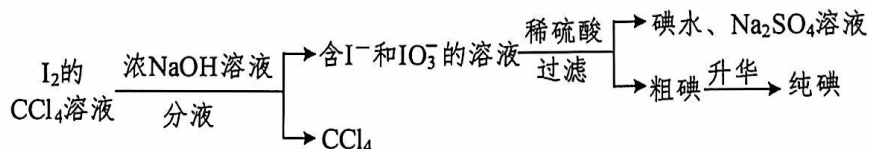
【试题立意】

本题以“ I_2 的 CCl_4 溶液中回收 I_2 ”的实验过程为情境,主要考查学生综合运用物质分离提纯方法、物质结构及符号表征等知识解决问题的能力。考查学生化学实验探究能力以及从情境中提取有效信息、科学使用化学符号表征化学实验事实的能力等。本题主要考查学生在“科学探究与创新意识”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3级水平。

本题意在引导中学化学教学将化学实验原理和操作的学习置于真实的化学实验情境中,重视化学实验在物质转化与分离中的重要价值,将实验事实与符号表征、物质结构等进行融合。

【解题分析】

该实验涉及的物质转化和实验操作如下:



其中相关反应为: $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。加酸后的上层清液中滴加 AgNO_3 溶液, Ag^+ 与碘水中的 I^- 反应得到 AgI 沉淀。

选项A要求判断“ NaOH 溶液与 I_2 反应的离子方程式 $\text{I}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ”是否正确,根据流程信息: I_2 的 CCl_4 溶液中加入浓 NaOH 溶液,得到含 I^- 和 IO_3^- 的溶液,反应的离子方程式为: $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$,选项所示方程式中原子、电子得失均不守恒,故选项A错误。

选项B要求判断“通过过滤可将水溶液与 CCl_4 分离”是否正确,含 I^- 和 IO_3^- 的水溶液与 CCl_4 液体互不相溶,两种互不相溶的液体可采用分液的方法进行分离,故选项B错误。

选项C要求判断“向加酸后的上层清液中滴加 AgNO_3 溶液生成 AgI 沉淀,1个 AgI 晶胞(见图9)中含14个 I^- ”是否正确,根据题给 AgI 晶胞信息, I^- 位于 AgI 立方晶胞的顶点和面心,1个 AgI 晶胞中含 I^- 的数目为 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$,故选项C错误。

选项D要求判断“回收的粗碘可通过升华进行纯化”是否正确,含 I^- 和 IO_3^- 的溶液加稀硫酸酸化后 I^- 与 IO_3^- 在酸性环境下得到粗碘, $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,碘在水中溶解度较小,结晶析出,过滤得到粗碘,用升华的方法使碘蒸气与其他杂质分离,凝结后得到纯度较高的碘,选项D正确。

【答题分析】

少数学生错选选项C,其原因可能是未能理解晶体的结构特点和晶胞概念。

19.(2023年第11题)室温下,探究 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeSO}_4$ 溶液的性质,下列实验方案能达到探究目的的是

选项	探究目的	实验方案
A	溶液中是否含有 Fe^{3+}	向2 mL FeSO_4 溶液中滴加几滴新制氯水,再滴加KSCN溶液,观察溶液颜色变化
B	Fe^{3+} 是否有还原性	向2 mL FeSO_4 溶液中滴加几滴酸性 KMnO_4 溶液,观察溶液颜色变化
C	Fe^{2+} 是否水解	向2 mL FeSO_4 溶液中滴加2~3滴酚酞试液,观察溶液颜色变化
D	Fe^{3+} 能否催化 H_2O_2 分解	向2 mL 5% H_2O_2 溶液中滴加几滴 FeSO_4 溶液,观察气泡产生情况

【试题立意】

本题是以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeSO}_4$ 溶液的性质探究为情境设计的判断性选择题。考查学生基于探究目的设计实验方案的能力,根据实验事实分析推理形成结论的能力,以及化学实验原理、实验方法的掌握和应用能力等。本题考查学生在“科学探究与创新意识”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3级水平。

本题意在引导中学化学重视学生必做实验的教学,引导学生认识化学实验是研究和学习物质及其变化的基本方法,是科学探究的重要途径之一。

【解题分析】

根据实验探究目的设计相应的实验方案,首先必须分析实验探究目的,理解其蕴含的实验原理;其次分析所述实验方案,以及实验实施与操作过程中的实验变量,预测依据该实验方案可能产生的实验现象及其原因;再根据实验现象进行推理并得出相应的结论,从而判断能否达成预设的探究目的。

选项A要求判断“向2 mL FeSO_4 溶液中滴加几滴新制氯水,再滴加KSCN溶液,观察溶液颜色变化”能否实现探究“溶液中是否含有 Fe^{3+} ”的目的。实验室在制备、保存 FeSO_4 溶液过程中都可能混入或生成 Fe^{3+} ,对 FeSO_4 溶液的检验、性质等造成干扰,使用前需要检验溶液中是否含有 Fe^{3+} 。 Fe^{3+} 能与KSCN溶液反应生成红色物质,根据此原理可检验 Fe^{3+} 的存在。但如果先向其中滴加几滴新制氯水,再滴加KSCN溶液,由于发生反应 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$,会对 Fe^{3+} 的检验造成干扰,无论原溶液中是否有 Fe^{3+} ,混合溶液都会变为红色。正确方案应为“向2 mL FeSO_4 溶液中滴加KSCN溶液,观察溶液颜色变化”。选项A中的实验方案不能达到实验目的,故选项A不符合题意。

选项B要求判断“向2 mL FeSO_4 溶液中滴加几滴酸性 KMnO_4 溶液,观察溶液颜色变化”能否实

现探究“ Fe^{2+} 是否有还原性”的目的。 Fe^{2+} 与 MnO_4^- 发生反应 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, 反应中 Fe^{2+} 被酸性 KMnO_4 溶液氧化,表现还原性,使得酸性 KMnO_4 溶液的红色褪去。通过观察溶液颜色变化的现象能得出 Fe^{2+} 具有还原性这一结论。B选项中的实验方案可以达到实验目的,故选项B符合题意。

选项C要求判断“向2 mL FeSO_4 溶液中滴加2~3滴酚酞试液,观察溶液颜色变化”能否实现探究“ Fe^{2+} 是否水解”的目的。 Fe^{2+} 发生水解反应的方程式可表示为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$, 水解后溶液呈弱酸性,而酚酞试液在碱性溶液中为红色,在酸性溶液中滴加酚酞试液后溶液仍为无色,故无法根据溶液颜色变化判断 Fe^{2+} 是否发生水解。正确方案应为“用pH试纸测定0.1 mol·L⁻¹ FeSO_4 溶液的pH”,或“用pH计测量0.1 mol·L⁻¹ FeSO_4 溶液的pH”。选项C中的实验方案不能达到实验目的,故选项C不符合题意。

选项D要求判断“向2 mL 5% H_2O_2 溶液中滴加几滴 FeSO_4 溶液,观察气泡产生情况”能否实现探究“ Fe^{2+} 能否催化 H_2O_2 分解”的目的。影响化学反应速率的因素除了反应物自身的性质外,还有反应物的浓度、反应体系的温度、压强、催化剂、接触面积等因素。研究某一因素对化学反应速率的影响结果时,应保持其它因素不变,依据单因素影响下的实验结果作出判断。选项中未设置对照组,仅从滴加几滴 FeSO_4 溶液后“气泡产生情况”无法得知 H_2O_2 的分解是否被催化,正确方案应为“分别在两支试管中加入2 mL 5% H_2O_2 溶液,向其中一支试管中滴加几滴 FeSO_4 溶液,另一支试管中滴加几滴蒸馏水,比较两支试管中气泡产生的快慢”。选项D中的实验方案不能达到实验目的,故选项D不符合题意。

【答题分析】

部分学生错选了选项C,其原因可能是对酚酞随溶液pH变化的颜色变化不清楚,也可能是审题不清所致。

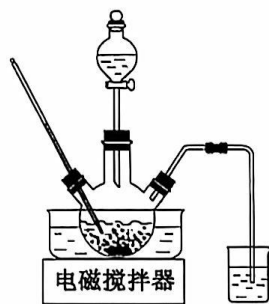
20.(2021年第17题)以软锰矿粉(含 MnO_2 及少量Fe、Al、Si、Ca、Mg等的氧化物)为原料制备电池级 MnO_2 。

(1)浸取。将一定量软锰矿粉与 Na_2SO_3 、 H_2SO_4 溶液中的一种配成悬浊液,加入到三颈瓶中(装置见图17-1),70℃下通过滴液漏斗缓慢滴加另一种溶液,充分反应、过滤。滴液漏斗中的溶液是 ▲ ; MnO_2 转化为 Mn^{2+} 的离子方程式为 ▲ 。

(2)除杂。向已经除去Fe、Al、Si的 MnSO_4 溶液(pH约为5)中加入 NH_4F 溶液,溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形成氟化物沉淀。若沉淀后上层清液中 $c(\text{F}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Mg}^{2+}) =$ ▲ 。 $[K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = 5 \times 10^{-11}, K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 5 \times 10^{-9}]$

(3)制备 MnCO_3 。在搅拌下向100 mL 1 mol·L⁻¹ MnSO_4 溶液中缓慢滴加1 mol·L⁻¹ NH_4HCO_3 溶液,过滤、洗涤、干燥,得到 MnCO_3 固体。需加入 NH_4HCO_3 溶液的体积约为 ▲ 。

(4)制备 MnO_2 。 MnCO_3 经热解、酸浸等步骤可制备 MnO_2 。 MnCO_3 在空气气流中热解得到三种

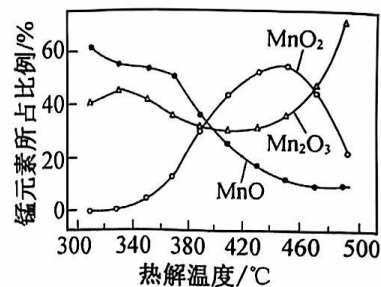


题17图-1

价态锰的氧化物,锰元素所占比例($\frac{\text{某价态锰的氧化物中锰元素质量}}{\text{锰元素总质量}} \times 100\%$)随热解温度变化的

曲线如题 17 图-2 所示。已知: MnO 与酸反应生成 Mn^{2+} ; Mn_2O_3 氧化性强于 Cl_2 , 加热条件下 Mn_2O_3 在酸性溶液中转化 MnO_2 和 Mn^{2+} 。

为获得较高产率的 MnO_2 , 请补充实验方案: 取一定量 MnCO_3 置于热解装置中, 通空气气流, ▲, 固体干燥, 得到 MnO_2 。(可选用的试剂: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液、 BaCl_2 溶液、 AgNO_3 溶液)。



题 17 图-2

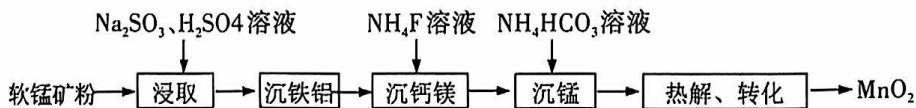
【试题立意】

本题是以“软锰矿粉制备电池级 MnO_2 ”为情境, 将化学实验原理、实验条件控制、实验操作和实验方案设计融为一体的实验探究综合题, 主要考查学生对实验装置和操作的认知、实验原理的理解、实验条件控制的方法和实验方案设计的水平, 以及学生从图像获取信息的能力、运用化学实验方法解决实验探究综合问题的能力、解决陌生情境问题中的创新思维 and 实践能力。本题主要考查学生在“科学探究与创新意识”“变化观念与平衡思想”维度的核心素养, 属于高中化学学业质量 3~4 级水平。

本题以“软锰矿粉料制备电池级 MnO_2 ”综合性实验探究为载体, 将化学实验探究要素融合于通过实验方法实现物质转化的问题中, 意在引导中学化学教学重视将“化学知识的获取、学科思维训练和实践探究能力的提升”等融合于化学实验探究和化学实验问题解决中, 让学生在实验探究中掌握试剂和仪器的正确使用方法、实验原理的理解、实验现象的解释、实验方案的设计等, 在实验探究过程中培养学生实验探究的综合能力, 提升学生的创新意识和学科素养。

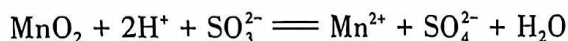
【解题分析】

化学实验与探究试题的解题关键: 一是了解实验目的, 整体了解实验流程, 厘清实验步骤和顺序。二是准确分析实验操作过程中物质的转化关系, 理解物质转化的原理。三是分析实现物质转化过程中实验条件的控制原理, 正确运用实验方法进行实验条件的控制。四是针对试题设定的问题, 运用已有知识和题示信息, 通过综合分析和科学推理回答问题。解答本题时, 可以通过整体阅读试题, 形成“以软锰矿粉为原料制备电池级 MnO_2 ”的实验操作流程的整体认识。



上述实验操作流程可以分解为浸取、除杂、制备 MnCO_3 和制备 MnO_2 等 4 个环节。

第(1)问围绕“浸取”环节展开, 给出了 3 个信息: 一是题 17 图-1 所示实验装置; 二是实验操作过程: “将一定量软锰矿粉与 Na_2SO_3 、 H_2SO_4 溶液中的一种溶液配成悬浊液, 加入到三颈瓶中, 70°C 下通过滴液漏斗缓慢滴加另一种溶液, 充分反应, 过滤”; 三是 MnO_2 转化为 Mn^{2+} 。根据题给信息可知, 浸取过程中发生了氧化还原反应, 氧化剂是 MnO_2 , 还原剂是 SO_3^{2-} , MnO_2 转化为 Mn^{2+} , SO_3^{2-} 转化为 SO_4^{2-} , 发生反应的离子方程式为:



根据反应原理,为使软锰矿粉充分转化,需要确保反应体系中具有足够量的 SO_3^{2-} (包括 HSO_3^- 和 H_2SO_3),问题的关键是: Na_2SO_3 溶液和 H_2SO_4 溶液中,何者与软锰矿粉配成悬浊液,何者置于滴液漏斗中反应时缓慢滴加。若将 MnO_2 与 H_2SO_4 溶液配成悬浊液,通过滴液漏斗滴加 Na_2SO_3 溶液,会因悬浊液中酸度过大而使 SO_2 大量逸出($\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$),浸取软锰矿的效率降低。因此,正确方案是:将 Na_2SO_3 溶液与软锰矿粉配成悬浊液,将 H_2SO_4 溶液置于滴液漏斗中缓慢滴加。因此,滴液漏斗中的溶液是 H_2SO_4 溶液。

第(2)问围绕“除杂”环节展开,“除杂”包括“沉铁铝”和“沉钙镁”两步。根据题给信息,向除去Fe、Al、Si的 MnSO_4 溶液中加入 NH_4F 溶液形成 CaF_2 和 MgF_2 沉淀,上层清液中 $c(\text{F}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,要求计算溶液中的 $c(\text{Ca}^{2+}) / c(\text{Mg}^{2+})$ 的值,由于“沉钙镁”存在两个平衡: $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaF}_2(\text{s})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{MgF}_2(\text{s})$,存在 $\frac{c(\text{Ca}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-)}{c(\text{Mg}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}$,当生成 CaF_2 和 MgF_2 沉淀后的上层清液中 $c(\text{F}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Mg}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)} = \frac{5 \times 10^{-9}}{5 \times 10^{-11}} = 100$ 。

第(3)问围绕“制备 MnCO_3 ”环节展开,要求分析“100 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MnSO}_4$ 溶液中缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{HCO}_3$ 的体积”。解答本题首先需要写出溶液中 MnSO_4 与 NH_4HCO_3 反应的化学方程式,再根据化学反应的计量关系,确定需加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液的体积。根据反应 $\text{MnSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 + \text{CO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,可知 $n(\text{MnSO}_4) : n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 1 : 2$,进而可得到:100 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MnSO}_4$ 能与0.2 mol NH_4HCO_3 反应完全生成 MnCO_3 沉淀,需加入200 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液。

第(4)问围绕“制备 MnO_2 ”环节展开,要求设计“由 MnCO_3 制备 MnO_2 ”的实验方案。由于制备 MnO_2 主要经过 MnCO_3 热解、酸浸等步骤,可按下列步骤解答:①确定 MnCO_3 的热解温度。由题给信息可知, MnCO_3 热解可得到不同价态氧化锰的混合物,为获得“较高 MnO_2 产率”,需要确定获得较多 MnO_2 的热解温度,由题17图-2可知 MnCO_3 热解应控制温度约为 450°C ;②确定酸浸的条件。根据题给信息:“ MnO 与酸反应生成 Mn^{2+} 、加热条件下 Mn_2O_3 在酸性溶液中转化 MnO_2 和 Mn^{2+} 、 Mn_2O_3 氧化性强于 Cl_2 ”,可分析出酸浸的条件是:在加热条件下,用硫酸浸取不同价态氧化锰的混合物(不能用盐酸, Mn_2O_3 能氧化盐酸中的 Cl^-)。③确定酸浸后、固体干燥前得到 MnO_2 的实验操作。其主要操作为过滤、洗涤、检验洗涤是否完全,由于酸浸是用的硫酸溶液,可用 BaCl_2 溶液检验 SO_4^{2-} 是否已经被完全洗去。④整合“由 MnCO_3 制备 MnO_2 ”的实验方案。实验方案为:取一定量 MnCO_3 置于热解装置中,通空气气流,加热至约 450°C 分解一段时间,将冷却后的固体加入至适量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,加热、搅拌反应一段时间,过滤、用水洗涤,取最后一次洗涤滤液,向其中滴加 BaCl_2 溶液,不出现白色沉淀,固体干燥,得到 MnO_2 。

【答题分析】

第(1)问第一空,部分学生对实验装置、操作原理与目的不理解,不知道从滴加操作控制主反应

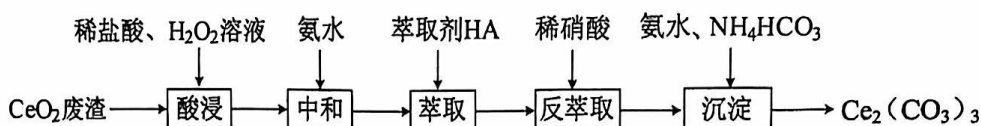
的进行及 H_2SO_4 溶液过量会与 Na_2SO_3 发生副反应的角度考虑。第二空,部分学生不会根据题给信息判断反应物和产物或对酸碱性的判断失误。

第(2)问,部分学生不会根据溶度积进行离子浓度的计算。

第(3)问,部分学生不会根据信息及物质组成、性质推测反应产物,写出化学方程式,根据反应物的计量数关系和物质的量浓度计算反应物的体积。

第(4)问,部分学生对题给信息理解不全面,实验方案不严谨。体现在四个方面:①对题给热解曲线的含义不理解、热解温度范围不正确;②对题给信息“ Mn_2O_3 氧化性强于 Cl_2 ”未理解,错选盐酸;③对题给信息“加热条件下 Mn_2O_3 在酸性溶液中转化为 MnO_2 和 Mn^{2+} ”未理解,漏写条件“加热”;④方案不完整,如没有洗涤沉淀和检验沉淀是否洗涤干净。

21.(2022年第16题)实验室以二氧化铈(CeO_2)废渣为原料制备 Cl^- 含量少的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$,其部分实验过程如下:

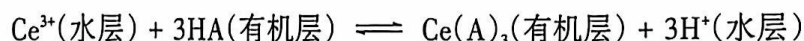


(1)“酸浸”时 CeO_2 与 H_2O_2 反应生成 Ce^{3+} 并放出 O_2 ,该反应的离子方程式为 ▲。

(2)pH约为7的 CeCl_3 溶液与 NH_4HCO_3 溶液反应可生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀,该沉淀中 Cl^- 含量与加料方式有关。得到含 Cl^- 量较少的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的加料方式为 ▲(填序号)。

A.将 NH_4HCO_3 溶液滴加到 CeCl_3 溶液中 B.将 CeCl_3 溶液滴加到 NH_4HCO_3 溶液中

(3)通过中和、萃取、反萃取、沉淀等过程,可制备 Cl^- 含量少的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 。已知 Ce^{3+} 能被有机萃取剂(简称HA)萃取,其萃取原理可表示为

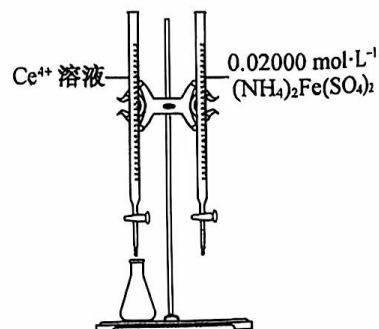


①加氨水“中和”去除过量盐酸,使溶液接近中性。去除过量盐酸的目的是 ▲。

②反萃取的目的是将有机层 Ce^{3+} 转移到水层。使 Ce^{3+} 尽可能多地发生上述转移,应选择的实验条件或采取的实验操作有 ▲(填两项)。

③与“反萃取”得到的水溶液比较,滤去 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀的滤液中,物质的量减小的离子有 ▲(填化学式)。

(4)实验中需要测定溶液中 Ce^{3+} 的含量。已知水溶液中 Ce^{4+} 可用准确浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定,以苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,滴定终点时溶液由紫红色变为亮黄色,滴定反应为 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ 。请补充完整实验方案:①准确量取 25.00 mL Ce^{3+} 溶液 [$c(\text{Ce}^{3+})$ 约为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$],加氧化剂将 Ce^{3+} 完全氧化并去除多余氧化剂后,用稀硫酸酸化,将溶液完全转移到 250 mL 容量瓶中后定容;②按规定操作分别将 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 和待测 Ce^{4+} 溶液装入如题 16 图所示的滴定管中;③ ▲。



题 16 图

【试题立意】

本题以“二氧化铈(CeO_2)废渣为原料制备 Cl^- 含量少的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ ”为情境,综合考查学生的反应原理应用和化学实验探究能力。主要考查化学反应原理在物质转化中的应用、化学平衡、物质的分离提纯和基本实验操作、实验方案设计等必备知识,考查从情境中提取、整理、加工有效信息的学习迁移能力,以及对物质及其变化进行分析并运用化学实验方法解决问题的综合能力。本题主要考查学生在“科学探究与创新意识”“宏观辨识与微观探析”维度上的学科素养,属于高中化学学业质量3~4级水平。

本题通过 CeO_2 转化为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的物质变化、运用平衡原理进行萃取分离、控制条件生成沉淀、定量分析产品含量等内容的考查,引导中学化学重视实验教学,将“物质分离提纯与转化”“实验条件的控制”“定量分析原理与应用”等内容的学习置于真实的情境问题中,培养学生根据情境问题设计和优化实验方案的能力,有效控制变量进行正确实验操作的能力,科学收集、处理并解释实验数据的能力,准确表达实验结论并用于解决问题的能力,以及对实验探究过程与结果进行评价反思的能力。

【解题分析】

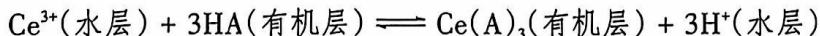
综合类实验探究题涉及化学原理的应用、基本实验操作与实验方案设计、基于情境信息进行分析和推理等方面。需全面研读题给信息并形成对情境问题的整体认识,再将题给信息与已有知识相融合解决具体问题。

第(1)问围绕“酸浸”过程展开,要求写出“ CeO_2 与 H_2O_2 反应生成 Ce^{3+} 并放出 O_2 ”的离子方程式,考查学生对“酸浸”中化学反应原理的理解水平。首先根据题给信息写出主要反应物和生成物: $\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \uparrow$,其次根据得失电子守恒原则配平氧化剂和还原产物、还原剂和氧化产物的化学计量数: $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \uparrow$,最后根据元素守恒、电荷守恒补充相关离子和物质的化学式,由于“酸浸”溶液中存在大量 H^+ ,离子方程式为 $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

第(2)问要求选择“生成含 Cl^- 量较少的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的加料方式”。pH约为7的 CeCl_3 溶液与 NH_4HCO_3 溶液反应可生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀,反应为 $2\text{CeCl}_3 + 6\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

若“将 NH_4HCO_3 溶液滴加到 CeCl_3 溶液中(加料方式A)”,沉淀时溶液中 $c(\text{Cl}^-)$ 较大,会有较多的 Cl^- 会被包裹夹杂在 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀中;若“将 CeCl_3 溶液滴加到 NH_4HCO_3 溶液中(加料方式B)”,沉淀时溶液中的 Cl^- 较小,被包裹在 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀中的 Cl^- 也较少。故生成含 Cl^- 量较少的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的加料方式应为序号B。

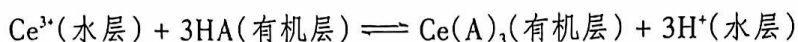
第(3)①问考查学生对实验操作目的的理解,要求写出“中和时去除过量盐酸的目的”,考查学生对整体实验方案的理解和化学平衡原理的理解与应用能力。根据题给信息,氨水中和盐酸后,用有机萃取剂HA“萃取” Ce^{3+} 的反应原理为:



萃取时 Ce^{3+} 从水层转移入有机层生成 $\text{Ce}(\text{A})_3$, H^+ 进入水层,使水层中的 H^+ 增大。该过程可逆,若萃取前未中和盐酸,则水溶液中的 H^+ 较大,会抑制萃取反应,中和后水溶液中的 H^+ 较小,有利于

萃取反应的进行。因此用氨水中和过量盐酸以降低溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的目的是,有利于提高 Ce^{3+} 的萃取率。

第(3)②问考查学生对实验条件控制的理解水平,要求分析“尽可能多地将有机层 Ce^{3+} 转移到水层”的实验条件或实验操作。根据题给萃取的反应原理:



增加水溶液中 $c(\text{H}^+)$ 可促进有机层中的 Ce^{3+} 向水层转移,因而可采取适当提高硝酸的浓度的方法;根据萃取相关知识可知,提高萃取的效果还可以采取充分振摇以增大有机层和水层的接触机会、用适量萃取剂分多次进行萃取等方法。故将有机层 Ce^{3+} 尽可能多地转移到水层,应选择的实验条件或采取的实验操作有:适当提高 HNO_3 的浓度;充分振摇分液漏斗;用适量萃取剂分多次萃取。

第(3)③问要求写出“反萃取得到的水溶液与滤去 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀的滤液中物质的量减小的离子”。从反萃取操作的原理可知,反萃取得到的水溶液是 HNO_3 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的混合溶液。向反萃取得到的水溶液中加入氨水与 NH_4HCO_3 后,溶液中 H^+ 会被消耗,使 $c(\text{H}^+)$ 减小;氨水与 NH_4HCO_3 的加入还会将 Ce^{3+} 转化为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀。因此溶液中物质的量减小的离子有 H^+ 与 Ce^{3+} 。

第(4)问要求设计“用准确浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液测定待测水溶液中 Ce^{4+} ”的实验方案。将酸碱中和滴定的原理与操作进行迁移,可得到需补充的实验方案:从滴定管中准确放出25.00 mL Ce^{4+} 溶液于锥形瓶中,加入几滴指示剂;向锥形瓶中慢慢滴加浓度为 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液,边滴边振荡锥形瓶,至溶液颜色恰好由紫红色变为亮黄色,且30 s内颜色不变;记录滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液的体积;重复以上操作2~3次。

【答题分析】

在第(1)问中,主要错误为: $\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$, $\text{CeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 2\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{O}_2 + 6\text{OH}^-$ 。其可能原因是未能根据题目所给信息正确判断反应的反应物和生成物,未能根据反应所处的酸性环境正确判断参加反应的离子,或者未根据反应中的守恒关系正确进行配平。

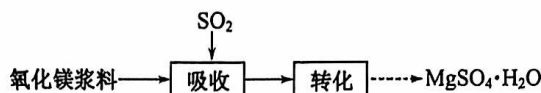
在第(2)问中,部分学生错选A,其可能原因是未理解溶液中大量存在的离子对沉淀的影响。

在第(3)问①②中,部分学生将①错答为:HCl酸性比HA强,将②错答为再加入水、增加HA,其可能原因是未能结合所学知识在题给情境中选取正确的分析视角,即萃取平衡移动的原理进行分析;部分学生将②错答为分液、蒸馏、过滤、将HA分离等,未能根据题给信息给出合理操作。在第(3)问③中,部分学生错答为 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 等,其可能原因是未能正确分析流程中相应步骤的目的与发生的变化;部分学生错写为物质的化学式: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 HNO_3 ,其可能原因是未审清题目要求。

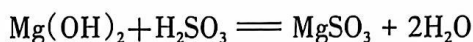
在第(4)问中,部分学生将滴定管中的 Ce^{4+} 溶液全部加入至锥形瓶中,或未正确指出需量取 Ce^{4+} 溶液的体积,或所量取 Ce^{4+} 溶液体积不在合理的范围内;部分学生将待测液 Ce^{4+} 错写为 Ce^{3+} ;部分学生未加指示剂或将指示剂苯代邻氨基苯甲酸误认为苯;部分考生未正确表述滴定终点颜色变化;部分学生未设计平行滴定2~3次的操作;部分学生将实验设计为向 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中滴加含

Ce⁴⁺的溶液。出现这些问题的可能原因是对滴定实验的原理和操作步骤不熟悉,未能从定量测定物质的量浓度的实验要求出发,未能抓住实验设计的关键点,例如需准确测定哪些物理量、如何判断反应终点、如何减小实验误差等。

22. (2023年第16题)实验室模拟“镁法工业烟气脱硫”并制备 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其实验过程可表示为



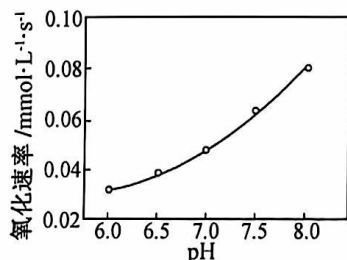
(1) 在搅拌下向氧化镁浆料中匀速缓慢通入 SO_2 气体, 生成 MgSO_3 , 反应为



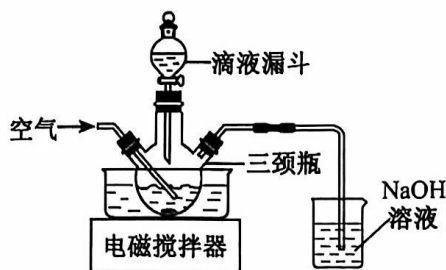
其平衡常数 K 与 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)$ 、 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $K_{\text{a2}}(\text{HSO}_3^-)$ 的代数关系式为 $K = \underline{\hspace{1cm}}$; 下列实验操作一定能提高氧化镁浆料吸收 SO_2 效率的有 $\underline{\hspace{1cm}}$ (填序号)。

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| A. 水浴加热氧化镁浆料 | B. 加快搅拌速率 |
| C. 降低通入 SO_2 气体的速率 | D. 通过多孔球泡向氧化镁浆料中通 SO_2 |

(2) 在催化剂作用下 MgSO_3 被 O_2 氧化为 MgSO_4 。已知 MgSO_3 的溶解度为 0.57 g (20°C), O_2 氧化溶液中 SO_3^{2-} 的离子方程式为 $\underline{\hspace{1cm}}$; 在其他条件相同时, 以负载钴的分子筛为催化剂, 浆料中 MgSO_3 被 O_2 氧化的速率随 pH 的变化如题 16 图-1 所示。在 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 范围内, pH 增大, 浆料中 MgSO_3 的氧化速率增大, 其主要原因是 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。



题 16 图-1



题 16 图-2

(3) 制取 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。在如题 16 图-2 所示的实验装置中, 搅拌下, 使一定量的 MgSO_3 浆料与 H_2SO_4 溶液充分反应。 MgSO_3 浆料与 H_2SO_4 溶液的加料方式是 $\underline{\hspace{1cm}}$; 补充完整制取 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的实验方案: 向含有少量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的 MgSO_4 溶液中, $\underline{\hspace{1cm}}$ 。[已知: Fe^{3+} 、 Al^{3+} 在 $\text{pH} \geq 5$ 时完全转化为氢氧化物沉淀; 室温下从 MgSO_4 饱和溶液中结晶出 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 下干燥得到 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 实验中需要使用 MgO 粉末。]

【试题立意】

本题以“实验室模拟镁法工业烟气脱硫并制备 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”为情境, 将化学变化及规律与化学实验与探究融为一体, 主要考查学生运用化学反应原理解决物质转化问题的能力, 化学实验基本操作技能和实验方案设计能力, 从情境中提取、整理、加工有效信息的学习能力, 运用化学反应原理解决实验探究问题的综合能力。本题主要考查“科学探究与创新意识”“变化观念与平衡思想”素养,

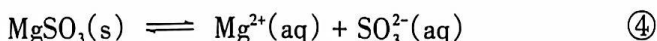
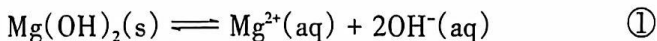
属于高中化学学业质量3~4级水平。

本题意在引导中学化学实验教学重视实际问题的探究,注重培养学生实验探究的综合能力,认识实验探究对于解决环境问题的重要作用,形成绿色化学观念。

【解题分析】

第(1)问围绕“吸收”过程展开,要求写出反应式 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{MgSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数 K 与 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)$ 、 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 的代数关系式,选择“一定能提高氧化镁浆料吸收 SO_2 效率”的实验操作,考查学生对实验原理的理解水平和对实验操作的设计能力。第一空有两种解题思路。

思路一:根据反应式 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{MgSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 所涉及的物质写出如下电离或沉淀-溶解平衡的方程式。



式①-⑤的平衡常数表达式分别为 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)$ 、 K_{w} 。式①+式②+式③-式④-2×式⑤即得到总反应式。因此,上述反应式的平衡常数表达式为: $K = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] \cdot K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \cdot K_{\text{w}}^2}$ 。

思路二:首先根据题给信息方程式“ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{MgSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ”及平衡常数的概念写出该反应平衡常数表达式为: $K = \frac{1}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$ 。再根据方程式所涉及的物质 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgSO_3 、 H_2SO_3 中相关离子,在该平衡常数的表达式分子分母上分别依次添加 $c(\text{HSO}_3^{-})$ 和 $c(\text{H}^{+})$ 、 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 和 $c(\text{H}^{+})$ 、 $c(\text{Mg}^{2+})$ 、 $c^2(\text{OH}^{-})$ 。根据 $K_{\text{w}} = c(\text{H}^{+})c(\text{OH}^{-})$ 、 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{HSO}_3^{-})c(\text{H}^{+})}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$ 、 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{HSO}_3^{-})c(\text{H}^{+})}{c(\text{HSO}_3^{-})}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) = c(\text{Mg}^{2+})c(\text{SO}_3^{2-})$ 、 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = c(\text{Mg}^{2+})c^2(\text{OH}^{-})$ 可写出该反应的平衡常数表达式:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{\frac{c(\text{HSO}_3^{-})c(\text{H}^{+})}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}}{\frac{c(\text{HSO}_3^{-})c(\text{H}^{+})}{c(\text{HSO}_3^{-})c(\text{H}^{+})}} = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^{-})c(\text{H}^{+})} \\ &= \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \frac{c(\text{SO}_3^{2-})c(\text{H}^{+})}{c(\text{HSO}_3^{-})c(\text{H}^{+})c(\text{SO}_3^{2-})c(\text{H}^{+})}}{\frac{c(\text{HSO}_3^{-})}{c(\text{HSO}_3^{-})c(\text{H}^{+})c(\text{SO}_3^{2-})c(\text{H}^{+})}} = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{SO}_3^{2-})c^2(\text{H}^{+})} \\ &= \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)c(\text{Mg}^{2+})}{c(\text{Mg}^{2+})c(\text{SO}_3^{2-})c^2(\text{H}^{+})} = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)c(\text{Mg}^{2+})}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)c^2(\text{H}^{+})} \\ &= \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)\frac{c(\text{Mg}^{2+})c^2(\text{OH}^{-})}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)c^2(\text{H}^{+})c^2(\text{OH}^{-})}}{\frac{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)c^2(\text{H}^{+})c^2(\text{OH}^{-})}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)c^2(\text{H}^{+})c^2(\text{OH}^{-})}} = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)K_{\text{w}}^2} \end{aligned}$$

第二空要求选填“一定能提高氧化镁浆料吸收 SO_2 效率”的实验操作。尽管水浴加热氧化镁浆料能提高 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 H_2SO_3 反应的温度,提高其反应速率,但过高的反应温度则导致 H_2SO_3 的分解及 SO_2 的挥发,不利于 SO_2 吸收,故选项A错误。降低通入 SO_2 气体的速率会导致单位时间内吸收的 SO_2 变少,降低吸收效率,故选项C错误。加快搅拌速率、通过多孔球泡向氧化镁浆料中通 SO_2 ,均能提高反应物的接触面积,促进 SO_2 吸收。因此,一定能提高氧化镁浆料吸收 SO_2 效率的实验操作应选选项B、选项D。

第(2)问考查学生对实验原理的理解能力、科学分析实验事实的能力,要求写出“ O_2 氧化溶液中 SO_3^{2-} 的离子方程式”“在 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 范围内, pH 增大,浆料中 MgSO_3 的氧化速率增大的主要原因”。对于第一空,首先根据题给信息写出主要反应物、生成物和反应条件: $\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{SO}_4^{2-}$,其次根据得失电子守恒原则配平氧化剂和还原产物、还原剂和氧化产物的化学计量数为: $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{SO}_4^{2-}$;由此可写出离子方程式为: $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{SO}_4^{2-}$ 。

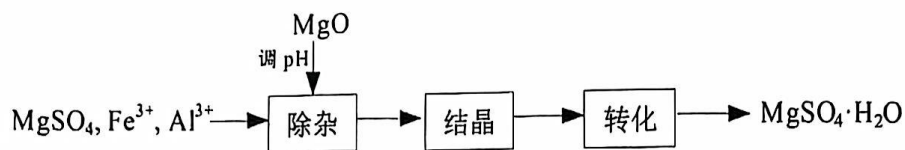
对于第二空,题16图-1给出了 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 范围内, MgSO_3 的氧化速率随 pH 增大而增大的实验数据。影响化学反应速率的因素首先是反应物本身的性质,其次还有一些外界条件包括温度、浓度、压强、催化剂等。根据题给信息“在其他条件相同时”可排除温度、压强、催化剂等因素的影响, pH 增大,更多的 SO_3^{2-} 进入溶液,溶液中 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 增大,反应速率加快。

第(3)问考查学生对实验条件的控制和对实验方案的设计能力。第一空要求写出“ MgSO_3 浆料与 H_2SO_4 溶液的加料方式”。根据题给图示信息(题16图-2):通过滴液漏斗向三颈瓶中加料。 MgSO_3 与 H_2SO_4 的反应为: $\text{MgSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,该反应有 SO_2 气体生成。 MgSO_3 为浆料,含有大量固体颗粒。若将 MgSO_3 浆料注入滴液漏斗,滴加到盛有 H_2SO_4 溶液的三颈瓶中,开始反应时 MgSO_3 较少而 H_2SO_4 过量,会在短时间内产生大量 SO_2 气体逸出。其次,含有大量固体颗粒的 MgSO_3 浆料可能会堵塞滴液漏斗。若将 H_2SO_4 溶液注入滴液漏斗,滴加到盛有 MgSO_3 浆料的三颈瓶中,通过控制滴加速度,可控制产生 SO_2 气体的速率。因此, MgSO_3 浆料与 H_2SO_4 溶液的加料方式为:用滴液漏斗向盛有 MgSO_3 浆料的三颈瓶中缓慢滴加 H_2SO_4 溶液。

第二空要求补充完整“制取 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体”的实验方案。本题给出下列信息:

- ① Fe^{3+} 、 Al^{3+} 在 $\text{pH} \geq 5$ 时完全转化为氢氧化物沉淀;
- ②室温下从 MgSO_4 饱和溶液中结晶出 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- ③ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 下干燥得到 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- ④实验中需要使用 MgO 粉末。

已经给出的实验步骤“向含有少量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的 MgSO_4 溶液中”提示需要去除杂质,再根据题给信息①和④可知用 MgO 调溶液 pH 至大于5使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子转化为氢氧化物沉淀,通过过滤除去。用 MgO 调 pH 时,应分批少量加入,直至用 pH 试纸测得溶液 pH 大于5。其次根据题给信息②和③可知过滤后的滤液应蒸发浓缩,降温到室温结晶出 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,然后在 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 下干燥得到 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。综合上述可知实验方案设计应考虑除杂—结晶—转化几个步骤。



由此可得补充的实验方案:分批加入少量 MgO 粉末,搅拌,至用 pH 试纸测得溶液 pH 大于 5,过滤;将滤液蒸发浓缩、降温至室温结晶,过滤,所得晶体在 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 干燥。

【答题分析】

第(1)问第一空中,部分学生写出的平衡常数 K 的代数关系式不正确或不完整,如分母缺少 K_a^2 ,其原因可能是对平衡常数的表达式不熟悉。

第(1)问第二空中,部分学生错选选项 C(降低通入 SO_2 气体的速率),其原因可能是对“吸收效率”的概念没有理解。部分学生多选选项 A 可能原因是未考虑温度升高会降低 SO_2 气体在水中的溶解度。

第(2)问第一空中,部分学生错写成: $2\text{Mg}^{2+} + \text{O}_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{MgSO}_4 \downarrow$; 或 $\text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$; 或 $2\text{MgSO}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$; 或缺“催化剂”条件。其原因可能是不清楚 MgSO_4 能溶于水,或未按要求写 SO_3^{2-} , 或不清楚方程式应注明条件。

第(2)问第二空中,部分学生对影响化学反应速率理论模型和分析思路不清晰,未按照“ $\text{pH} \sim c(\text{OH}^-) \sim$ 反应物微粒浓度 $c(\text{SO}_3^{2-}) \sim$ 反应速率”的思路进行推理和准确表达。

第(3)问第一空中,部分学生不理解使溶液与浆料充分反应的操作原理,不知道滴液漏斗适合滴加液体而不适合浆料。

第(3)问第二空中,部分学生对实验关键操作表述不完整、不准确、不规范。

高
考

- 紧扣课程标准
- 解读试题立意
- 分析典型作答
- 助力高中课改

ISSN 1005-6009



ISSN 1005-6009
CN 32-1410/G4

定 价: 28.00元