

山东省 2020 年普通高中学业水平等级考试

化学

可能用到的相对原子质量：H1 C12 O16 Na23 Cl35.5

Fe56

一、选择题：本题共 10 小题，每小题 2 分，共 20 分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1. 实验室中下列做法错误的是

- A. 用冷水贮存白磷
- B. 用浓硫酸干燥二氧化硫
- C. 用酒精灯直接加热蒸发皿
- D. 用二氧化碳灭火器扑灭金属钾的燃烧

【答案】D

【解析】

【详解】A. 白磷着火点低，易自然，且密度比水大，常保存在冷水中，A 正确；

B. 浓硫酸有吸水性且不与 SO_2 反应，可用浓硫酸干燥 SO_2 ，B 正确；

C. 蒸发皿可直接加热，蒸发操作时，用酒精灯直接加热蒸发皿，C 正确；

D. K 燃烧有 K_2O_2 、 KO_2 生成， K_2O_2 、 KO_2 和 CO_2 反应产生 O_2 助燃，所以不能用 CO_2 灭火器扑灭金属钾的燃烧，D 错误。

答案选 D。

2. 下列叙述不涉及氧化还原反应的是

- A. 谷物发酵酿造食醋
- B. 小苏打用作食品膨松剂
- C. 含氯消毒剂用于环境消毒
- D. 大气中 NO_2 参与酸雨形成

【答案】B

【解析】

【详解】A. 涉及淀粉水解成葡萄糖，葡萄糖氧化成乙醇，乙醇氧化成乙酸，涉及氧化还原反应，A 不符合题意；

B. 小苏打即 NaHCO_3 ， NaHCO_3 受热分解产生无毒的 CO_2 ，因此可用小苏打作食品膨松剂，不涉及氧化还原反应，B 符合题意；

C. 利用含氯消毒剂的强氧化性消毒杀菌，涉及氧化还原反应，C 不符合题意；

D. NO_2 与水反应有 HNO_3 产生，因此 NO_2 参与了硝酸型酸雨的形成，涉及氧化还原反应，D 不符合题意。

答案选 B。

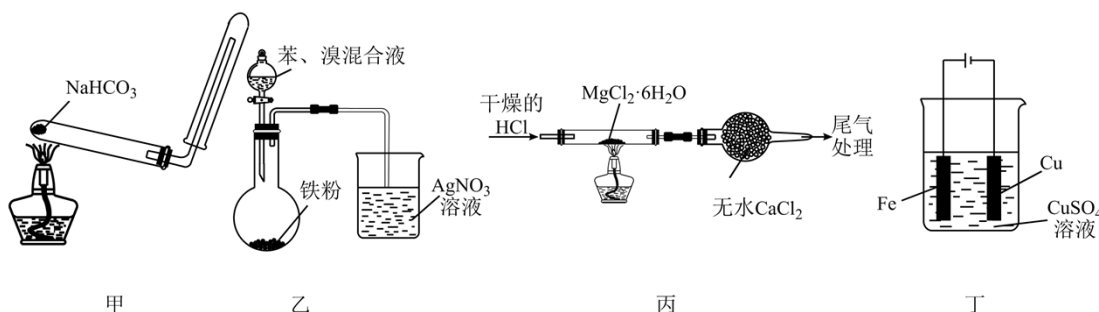
3. 短周期主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大，基态 X 原子的电子总数是其最高能级电子数的 2

于 C 的阴离子, 则 SiH_4 的还原性较强, C 错误;

D. Si 原子的半径大于 C 原子, 在形成化学键时纺锤形的 p 轨道很难相互重叠形成 π 键, 故 Si 原子间难形成双键, D 正确;

故选 C。

5. 利用下列装置(夹持装置略)进行实验, 能达到实验目的的是



- A. 用甲装置制备并收集 CO_2
- B. 用乙装置制备溴苯并验证有 HBr 产生
- C. 用丙装置制备无水 MgCl_2
- D. 用丁装置在铁上镀铜

【答案】C

【解析】

【详解】A. CO_2 密度大于空气, 应采用向上排空气法收集, A 错误;

B. 苯与溴在溴化铁作用下反应, 反应较剧烈, 反应放热, 且溴易挥发, 挥发出来的溴单质能与水反应生成氢溴酸, 所以验证反应生成的 HBr , 应先将气体通过四氯化碳, 将挥发的溴单质除去, B 错误;

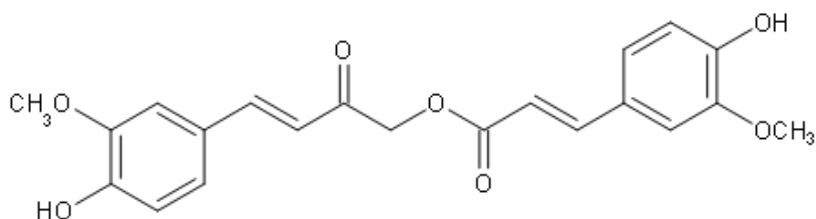
C. MgCl_2 能水解, 在加热时通入干燥的 HCl , 能避免 MgCl_2 的水解, C 正确;

D. 电解时, 阳极发生氧化反应, 阴极发生还原反应, 所以丁装置铁为阳极, 失去电子, 生成二价铁离子, 铜为阴极, 溶液中的铜离子得到电子, 得到铜, D 错误。

答案选 C。

【点睛】本题为实验题, 结合物质的性质和电解的原理进行解题, 掌握常见物质的制备方法, 注意水解的知识点。

6. 从中草药中提取的 calebin A(结构简式如下)可用于治疗阿尔茨海默症。下列关于 calebin A 的说法错误的是



- A. 可与 FeCl_3 溶液发生显色反应
- B. 其酸性水解的产物均可与 Na_2CO_3 溶液反应
- C. 苯环上氢原子发生氯代时，一氯代物有 6 种
- D. 1 mol 该分子最多与 8 mol H_2 发生加成反应

【答案】D

【解析】

【分析】根据结构简式可知，该有机物含有碳碳双键、酚羟基、酯基、羰基、醚键等官能团。

【详解】A. 该有机物中含有酚羟基，可以与 FeCl_3 溶液发生显色反应，A 正确；

B. 该有机物中含有酯基，酯在酸性条件下水解生成羧酸和酚类物质，羧基、酚羟基都能与 Na_2CO_3 溶液反应，B 正确；

C. 该有机物中含有两个苯环，每个苯环上都含有三个氢原子，且无对称结构，所以苯环上一氯代物有 6 种，C 正确；

D. 该有机物中含有两个苯环、两个碳碳双键、一个羰基，每个苯环可以与 3 个氢气加成，每个双键可以与 1 个氢气加成，每个羰基可以与 1 个氢气加成，所以 1mol 分子最多可以与 $2 \times 3 + 2 \times 1 + 1 = 9\text{mol}$ 氢气发生加成反应，D 错误。

答案选 D。

【点睛】本题根据有机物的结构得到官能团，再根据官能团的性质进行解题，注意羰基也能与氢气发生加成反应。

7. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (无机苯)的结构与苯类似，也有大 π 键。下列关于 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 的说法错误的是

- A. 其熔点主要取决于所含化学键的键能
- B. 形成大 π 键的电子全部由 N 提供
- C. 分子中 B 和 N 的杂化方式相同
- D. 分子中所有原子共平面

【答案】A

【解析】

【详解】A. 无机苯是分子晶体，其熔点主要取决于分子间的作用力，A 错误；

B. B 原子最外层 3 个电子，与其它原子形成 3 个 σ 键，N 原子最外层 5 个电子，与其它原子形成 3 个 σ

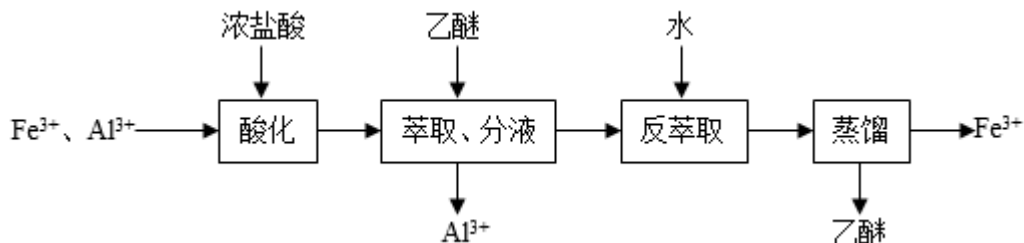
键，还剩余 2 个电子，故形成大 π 键的电子全部由 N 原子提供，B 正确；

C. 无机苯与苯等电子体，分子中含有大 π 键，故分子中 B、N 原子的杂化方式为 sp^2 杂化，C 正确；

D. 无机苯与苯等电子体，分子中含有大 π 键，故分子中 B、N 原子的杂化方式为 sp^2 杂化，所以分子中所有原子共平面，D 正确；

答案选 A。

8. 实验室分离 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的流程如下：



知 Fe^{3+} 在浓盐酸中生成黄色配离子 $[FeCl_4]^-$ ，该配离子在乙醚(Et_2O ，沸点 $34.6^\circ C$)中生成缔合物

$Et_2O \cdot H^+ \cdot [FeCl_4]^-$ 。下列说法错误的是

- A. 萃取振荡时，分液漏斗下口应倾斜向下
- B. 分液时，应先将下层液体由分液漏斗下口放出
- C. 分液后水相为无色，说明已达到分离目的
- D. 蒸馏时选用直形冷凝管

【答案】A

【解析】

【详解】A. 萃取振荡时，分液漏斗下口应倾斜向上，A 错误；

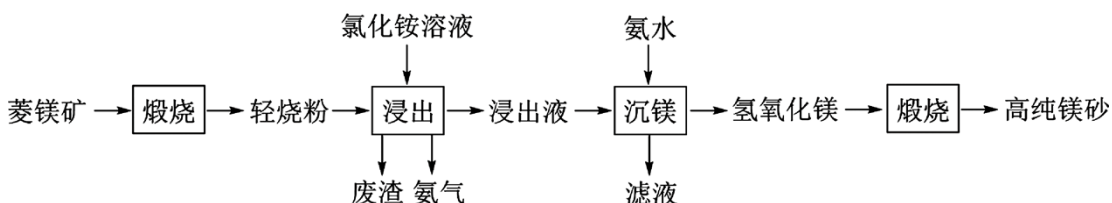
B. 分液时，密度大的液体在下层，密度小的液体在上层，下层液体由分液漏斗下口放出，下层液体放完后，密度小的上层液体从分液漏斗上口倒出，B 正确；

C. Fe^{3+} 在浓盐酸中生成黄色配离子，该离子在乙醚中生成缔合物，乙醚与水不互溶，故分液后水相为无色，则水相中不再含有 Fe^{3+} ，说明已经达到分离目的，C 正确；

D. 蒸馏时选用直形冷凝管，能使馏分全部转移到锥形瓶中，而不会残留在冷凝管中，D 正确；

答案选 A。

9. 以菱镁矿(主要成分为 $MgCO_3$ ，含少量 SiO_2 ， Fe_2O_3 和 Al_2O_3)为原料制备高纯镁砂的工艺流程如下：



已知浸出时产生的废渣中有 SiO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。下列说法错误的是

- A. 浸出镁的反应为 $\text{MgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- B. 浸出和沉镁的操作均应在较高温度下进行
- C. 流程中可循环使用的物质有 NH_3 、 NH_4Cl
- D. 分离 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 是利用了它们氢氧化物 K_{sp} 的不同

【答案】B

【解析】

【分析】菱镁矿煅烧后得到轻烧粉， MgCO_3 转化为 MgO ，加入氯化铵溶液浸取，浸出的废渣有 SiO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，同时产生氨气，则此时浸出液中主要含有 Mg^{2+} ，加入氨水得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，煅烧得到高纯镁砂。

【详解】A. 高温煅烧后 Mg 元素主要以 MgO 的形式存在， MgO 可以与铵根水解产生的氢离子反应，促进铵根的水解，所以得到氯化镁、氨气和水，化学方程式为 $\text{MgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，故 A 正确；

B. 一水合氨受热易分解，沉镁时在较高温度下进行会造成一水合氨大量分解，挥发出氨气，降低利用率，故 B 错误；

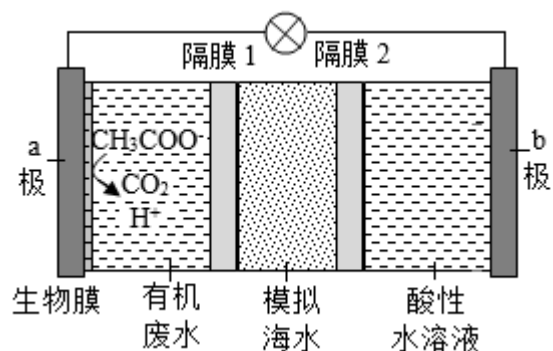
C. 浸出过程产生的氨气可以回收制备氨水，沉镁时氯化镁与氨水反应生成的氯化铵又可以利用到浸出过程中，故 C 正确；

D. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 远小于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} ，所以当 pH 达到一定值时 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 产生沉淀，而 Mg^{2+} 不沉淀，从而将其分离，故 D 正确；

故答案为 B。

10. 微生物脱盐电池是一种高效、经济的能源装置，利用微生物处理有机废水获得电能，同时可实现海水淡化。现以 NaCl 溶液模拟海水，采用惰性电极，用下图装置处理有机废水(以含 CH_3COO^- 的溶液为例)。

下列说法错误的是



- A. 负极反应为 $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = 2\text{CO}_2 + 7\text{H}^+$

- B. 隔膜 1 为阳离子交换膜，隔膜 2 为阴离子交换膜
- C. 当电路中转移 1mol 电子时，模拟海水理论上除盐 58.5g
- D. 电池工作一段时间后，正、负极产生气体的物质的量之比为 2:1

【答案】B

【解析】

【分析】据图可知 a 极上 CH_3COO^- 转化为 CO_2 和 H^+ ，C 元素被氧化，所以 a 极为该原电池的负极，则 b 极为正极。

【详解】A. a 极为负极， CH_3COO^- 失电子被氧化成 CO_2 和 H^+ ，结合电荷守恒可得电极反应式为 $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = 2\text{CO}_2\uparrow + 7\text{H}^+$ ，故 A 正确；

B. 为了实现海水的淡化，模拟海水中的氯离子需要移向负极，即 a 极，则隔膜 1 为阴离子交换膜，钠离子需要移向正极，即 b 极，则隔膜 2 为阳离子交换膜，故 B 错误；

C. 当电路中转移 1mol 电子时，根据电荷守恒可知，海水中会有 1mol Cl^- 移向负极，同时有 1mol Na^+ 移向正极，即除去 1mol NaCl ，质量为 58.5g，故 C 正确；

D. b 极为正极，水溶液为酸性，所以氢离子得电子产生氢气，电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$ ，所以当转移 8mol 电子时，正极产生 4mol 气体，根据负极反应式可知负极产生 2mol 气体，物质的量之比为 4:2=2:1，故 D 正确；

故答案为 B。

二、选择题：本题共 5 小题，每小题 4 分，共 20 分。每小题有一个或两个选项符合题目要求，全部选对得 4 分，选对但不全的得 2 分，有选错的得 0 分。

11. 下列操作不能达到实验目的的是

	目的	操作
A	除去苯中少量的苯酚	加入适量 NaOH 溶液，振荡、静置、分液
B	证明酸性：碳酸>苯酚	将盐酸与 NaHCO_3 混合产生的气体直接通入苯酚钠溶液
C	除去碱式滴定管胶管内的气泡	将尖嘴垂直向下，挤压胶管内玻璃球将气泡排出
D	配制用于检验醛基的氢氧化铜悬浊液	向试管中加入 2mL 10% NaOH 溶液，再滴加数滴 2% CuSO_4 溶液，振荡

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】BC

【解析】

【详解】A. 苯酚可与氢氧化钠溶液反应生成可溶于水的苯酚钠，最后与苯混合后互不相溶，分层，该操作能达到实验目的，故 A 正确；

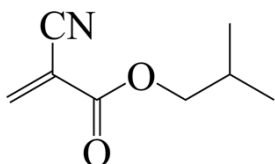
B. 盐酸易挥发，若将盐酸与碳酸氢钠溶液混合产生的气体直接通入苯酚钠，可能挥发的 HCl 会与苯酚钠反应生成常温下难溶于水的苯酚，不能证明是二氧化碳与其发生的反应，达不到实验目的，应该先除去二氧化碳中可能挥发的 HCl 再进行实验操作，故 B 错误；

C. 除去碱式滴定管胶管内气泡时，尖嘴不应该垂直向下，应向上挤压橡胶管，利用空气排出，该实验操作达不到实验目的，故 C 错误；

D. 为检验醛基，配制氢氧化铜悬浊液时，碱需过量，保证醛基是在碱性条件下发生反应，该操作可达到实验目的，故 D 正确；

答案选 BC。

12. α -氰基丙烯酸异丁酯可用作医用胶，其结构简式如下。下列关于 α -氰基丙烯酸异丁酯的说法错误的是



A. 其分子式为 $C_8H_{11}NO_2$

B. 分子中的碳原子有 3 种杂化方式

C. 分子中可能共平面的碳原子最多为 6 个

D. 其任一含苯环的同分异构体中至少有 4 种不同化学环境的氢原子

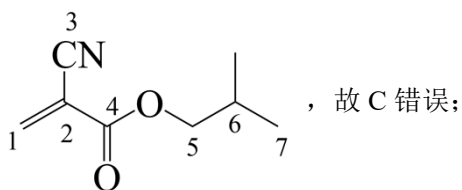
【答案】C

【解析】

【详解】A. 结合该分子的结构简式可以看出，其分子式为 $C_8H_{11}NO_2$ ，故 A 正确；

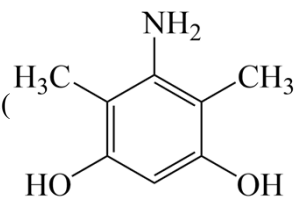
B. 该分子中含 $-C \equiv N$ （氰基）、 $-C=C-$ （碳碳双键）以及碳碳单键，它们采用的杂化类型分别是 sp 杂化、 sp^2 杂化和 sp^3 杂化共 3 种杂化方式，故 B 正确；

C. 碳碳双键、碳氧双键中碳原子共平面、 $-C \equiv N$ （氰基）共直线，O 原子采用 sp^3 杂化，为 V 型结构，链状的碳碳单键中最多有两个 C 原子共平面，则该分子中可能共平面的 C 原子可表示为：



D. 该分子中的不饱和度为 4，含苯环的同分异构体中，苯环上侧链为含-NH₂、-CHOHCH₂OH、或氨基、

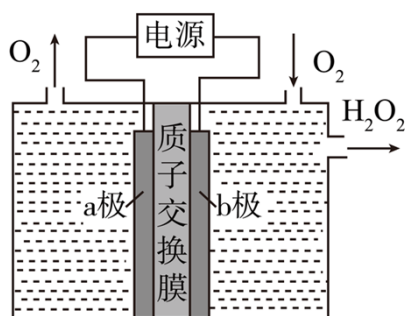
甲基、-OH 等，可为一个侧链、两个侧链或多个侧链，苯环连 5 个取代基(



H 种类最少，为 4 种，故 D 正确；

故选 C。

13. 采用惰性电极，以去离子水和氧气为原料通过电解法制备双氧水的装置如下图所示。忽略温度变化的影响，下列说法错误的是



- A. 阳极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$
- B. 电解一段时间后，阳极室的 pH 未变
- C. 电解过程中， H^+ 由 a 极区向 b 极区迁移
- D. 电解一段时间后，a 极生成的 O_2 与 b 极反应的 O_2 等量

【答案】D

【解析】

【分析】a 极析出氧气，氧元素的化合价升高，做电解池的阳极，b 极通入氧气，生成过氧化氢，氧元素的化合价降低，被还原，做电解池的阴极。

【详解】A. 依据分析 a 极是阳极，属于放氧生酸性型的电解，所以阳极的反应式是 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ ，故 A 正确，但不符合题意；

B. 电解时阳极产生氢离子，氢离子是阳离子，通过质子交换膜移向阴极，所以电解一段时间后，阳极室的 pH 值不变，故 B 正确，但不符合题意；

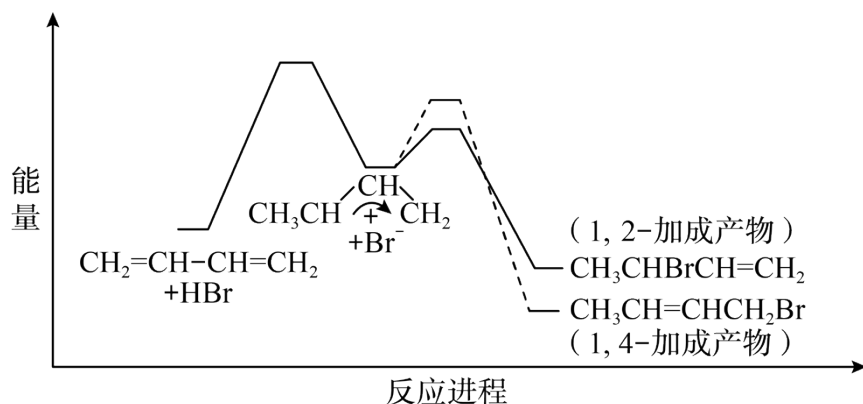
C. 有 B 的分析可知，C 正确，但不符合题意；

D. 电解时，阳极的反应为： $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ ，阴极的反应为： $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$ ，总反应为： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{O}_2$ ，要消耗氧气，即是 a 极生成的氧气小于 b 极消耗的氧气，故 D 错误，符合题意；
故选：D。

14. 1, 3-丁二烯与 HBr 发生加成反应分两步：第一步 H^+ 进攻 1, 3-丁二烯生成碳正离子

$(\text{CH}_3\text{CH}(\overset{\text{CH}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{CH}_2))$; 第二步 Br^- 进攻碳正离子完成 1, 2-加成或 1, 4-加成。反应进程中的能量变化如下图所示。

所示。已知在 0°C 和 40°C 时, 1, 2-加成产物与 1, 4-加成产物的比例分别为 70:30 和 15:85。下列说法正确的是



- A. 1, 4-加成产物比 1, 2-加成产物稳定
- B. 与 0°C 相比, 40°C 时 1, 3-丁二烯的转化率增大
- C. 从 0°C 升至 40°C , 1, 2-加成正反应速率增大, 1, 4-加成正反应速率减小
- D. 从 0°C 升至 40°C , 1, 2-加成正反应速率的增大程度小于其逆反应速率的增大程度

【答案】AD

【解析】

【分析】 根据图像分析可知该加成反应为放热反应, 且生成的 1,4-加成产物的能量比 1,2-加成产物的能量低, 结合题干信息及温度对化学反应速率与化学平衡的影响效果分析作答。

【详解】 根据上述分析可知,

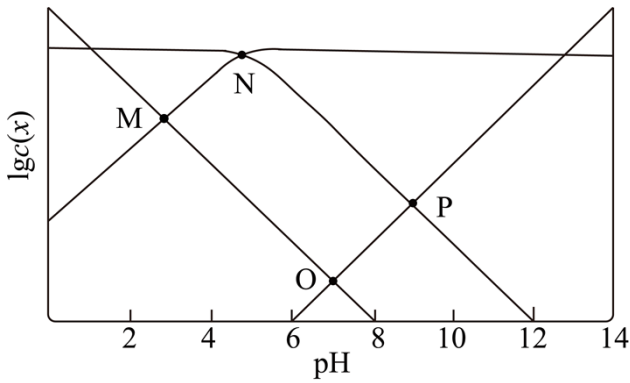
- A. 能量越低越稳定, 根据图像可看出, 1,4-加成产物的能量比 1,2-加成产物的能量低, 即 1,4-加成产物的能量比 1,2-加成产物稳定, 故 A 正确;
- B. 该加成反应不管生成 1,4-加成产物还是 1,2-加成产物, 均为放热反应, 则升高温度, 不利于 1,3-丁二烯的转化, 即在 40°C 时其转化率会减小, 故 B 错误;
- C. 从 0°C 升至 40°C , 正化学反应速率均增大, 即 1,4-加成和 1,2-加成反应的正速率均会增大, 故 C 错误;
- D. 从 0°C 升至 40°C , 对于 1,2-加成反应来说, 化学平衡向逆向移动, 即 1,2-加成正反应速率的增大程度小于其逆反应速率的增大程度, 故 D 正确;

答案选 AD。

15. 25°C 时, 某混合溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、

$\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、 $\lg c(\text{H}^+)$ 和 $\lg c(\text{OH}^-)$ 随 pH 变化的关系如下图所示。 K_a 为 CH_3COOH 的电离常数, 下列说法

正确的是

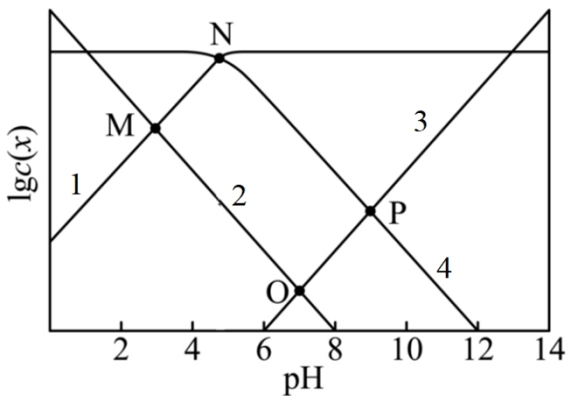


- A. O 点时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- B. N 点时, $\text{pH} = -\lg K_a$
- C. 该体系中, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.1c(\text{H}^+)}{K_a + c(\text{H}^+)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D. pH 由 7 到 14 的变化过程中, CH_3COO^- 的水解程度始终增大

【答案】BC

【解析】

【分析】根据图像分析可知, 随着 pH 的升高, 氢氧根离子和醋酸根离子浓度增大, 氢离子和醋酸离子浓度减小, 又 $\text{pH}=7$ 的时候, 氢氧根离子浓度等于氢离子浓度, 故可推知, 图中各曲线



代表的浓度分别是: 曲线 1 为 $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 随 pH 的变

化曲线, 曲线 2 为 $\lg c(\text{H}^+)$ 随 pH 的变化曲线, 曲线 3 为 $\lg c(\text{OH}^-)$ 随 pH 的变化曲线, 曲线 4 为 $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 随 pH 的变化曲线, 据此结合水溶液的平衡分析作答。

【详解】A. 根据上述分析可知, O 点为曲线 2 和曲线 3 的交点, 对应的 $\text{pH}=7$, 应该得出的结论为: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 A 错误;

B. N 点为曲线 1 和曲线 4 的交点, $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 因 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 代入等量关系并变形可知 $\text{pH} = -\lg K_a$, 故 B 正确;

C. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)+c(\text{CH}_3\text{COOH})=0.1\text{mol/L}$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)=0.1\text{mol/L}-c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 又 $K_a=$

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

, 联立两式消去 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 并化简整理可得出, $c(\text{CH}_3\text{COOH})=\frac{0.1c(\text{H}^+)}{K_a+c(\text{H}^+)}$

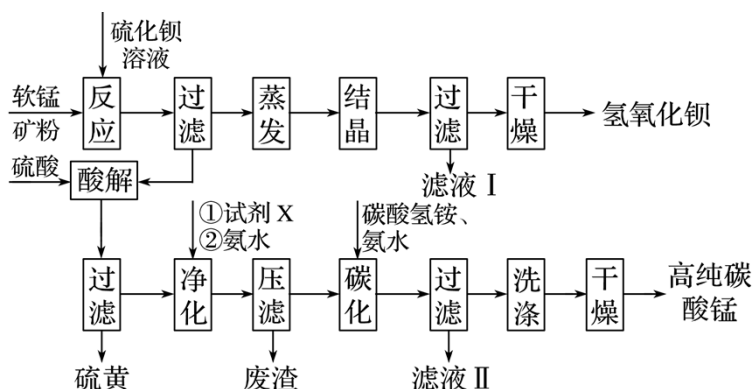
mol/L, 故 C 正确;

D. 醋酸根离子的水解平衡为: $\text{CH}_3\text{COO}^-+\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}+\text{OH}^-$, pH 由 7 到 14 的变化过程中, 碱性不断增强, $c(\text{OH}^-)$ 不断增大, 则使不利于醋酸根离子的水解平衡, 会使其水解程度减小, 故 D 错误;

答案选 BC。

三、非选择题：本题共 5 小题，共 60 分

16. 用软锰矿(主要成分为 MnO_2 , 含少量 Fe_3O_4 、 Al_2O_3)和 BaS 制备高纯 MnCO_3 的工艺流程如下:



已知: MnO_2 是一种两性氧化物; 25°C 时相关物质的 K_{sp} 见下表。

物质	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
K_{sp}	$1 \times 10^{-16.3}$	$1 \times 10^{-38.6}$	$1 \times 10^{-32.3}$	$1 \times 10^{-12.7}$

回答下列问题

(1)软锰矿预先粉碎的目的是_____， MnO_2 与 BaS 溶液反应转化为 MnO 的化学方程式为_____。

(2)保持 BaS 投料量不变, 随 MnO_2 与 BaS 投料比增大, S 的量达到最大值后无明显变化, 而 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的量达到最大值后会减小, 减小的原因是_____。

(3)滤液 I 可循环使用, 应当将其导入到_____操作中(填操作单元的名称)。

(4)净化时需先加入的试剂 X 为_____ (填化学式)。再使用氨水调溶液的 pH, 则 pH 的理论最小值为_____ (当溶液中某离子浓度 $c_i, 1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可认为该离子沉淀完全)。

(5)碳化过程中发生反应的离子方程式为_____。

【答案】

①. 增大接触面积, 充分反应, 提高反应速率;

②.

$\text{MnO}_2 + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{MnO} + \text{S}$ ③. 过量的 MnO_2 消耗了产生的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ④. 蒸发

⑤. H_2O_2 ⑥. 4.9 ⑦. $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

【解析】

【分析】软锰矿粉(主要成分为 MnO_2 , 含少量 Fe_3O_4 、 Al_2O_3)加入硫化钡溶液进行反应, 主要发生 $\text{MnO}_2 + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{MnO} + \text{S}$, 过滤得到 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液, 经蒸发结晶、过滤、干燥得到氢氧化钡; 滤渣用硫酸溶解, 得到的滤液中主要金属阳离子有 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} , 得到的滤渣为不溶于稀硫酸的硫磺; 之后向滤液中加入合适的氧化剂将 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , 然后加入氨水调节 pH, 使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为沉淀除去, 压滤得到的废渣为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 此时滤液中的金属阳离子只有 Mn^{2+} , 向滤液中加入碳酸氢铵、氨水, Mn^{2+} 和碳酸氢根电离出的碳酸根结合生成碳酸锰沉淀, 过滤、洗涤、干燥得到高纯碳酸锰。

【详解】(1)软锰矿预先粉碎可以增大反应物的接触面积, 使反应更充分, 提高反应速率; MnO_2 与 BaS 反应转化为 MnO , Mn 元素的化合价由+4 价降低为+2 价, 根据元素价态规律可知-2 价的 S 元素应被氧化得到 S 单质, 则 MnO_2 与 BaS 的系数比应为 1:1, 根据后续流程可知产物还有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 结合元素守恒可得化学方程式为: $\text{MnO}_2 + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{MnO} + \text{S}$;

(2)根据题目信息可知 MnO_2 为两性氧化物, 所以当 MnO_2 过量时, 会消耗反应产生的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 从而使 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的量达到最大值后会减小;

(3)滤液 I 为结晶后剩余的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 饱和溶液, 所以可以导入到蒸发操作中循环使用;

(4)净化时更好的除去 Fe 元素需要将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 为了不引入新的杂质, 且不将 Mn 元素氧化, 加入的试剂 X 可以是 H_2O_2 ; 根据表格数据可知, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为同类型的沉淀, 而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 稍大, 所以当 Al^{3+} 完全沉淀时, Fe^{3+} 也一定完全沉淀, 当 $c(\text{Al}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, $c(\text{OH}^-) =$

$\sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c(\text{Al}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1 \times 10^{-32.3}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9.1} \text{ mol/L}$, 所以 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.9} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 4.9$, 即 pH 的理论最小值为 4.9;

(5)碳化过程 Mn^{2+} 和碳酸氢根电离出的碳酸根结合生成碳酸锰沉淀, 促进碳酸氢根的电离, 产生的氢离子和一水合氨反应生成铵根和水, 所以离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。

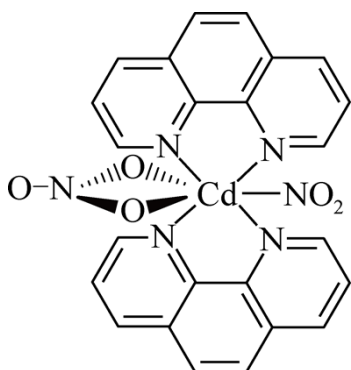
17. CdSnAs_2 是一种高迁移率的新型热电材料, 回答下列问题:

(1)Sn 为 IVA 族元素, 单质 Sn 与干燥 Cl_2 反应生成 SnCl_4 。常温常压下 SnCl_4 为无色液体, SnCl_4 空间构型为 _____, 其固体的晶体类型为 _____。

(2) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的沸点由高到低的顺序为 _____ (填化学式, 下同), 还原性由强到弱的顺序为 _____, 键角由大到小的顺序为 _____。

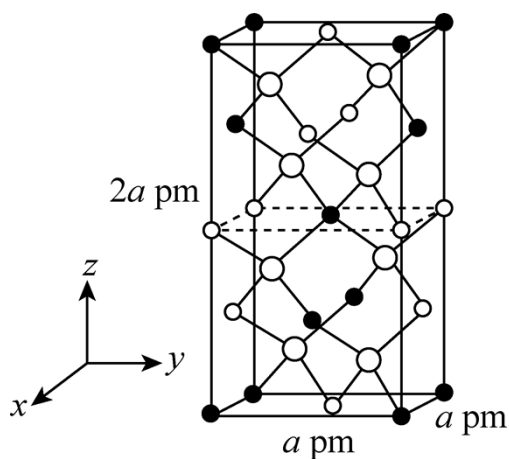
(3)含有多个配位原子的配体与同一中心离子(或原子)通过螯合配位成环而形成的配合物为螯合物。一种

Cd^{2+} 配合物的结构如图所示，1mol 该配合物中通过螯合作用形成的配位键有_____mol，该螯合物中 N 的杂化方式有_____种。



(4)以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置，称作原子的分数坐标。四方晶系 CdSnAs_2 的晶胞结构如图所示，晶胞棱边夹角均为 90° ，晶胞中部分原子的分数坐标如下表所示。

坐标 原子	x	y	z
Cd	0	0	0
Sn	0	0	0.5
As	0.25	0.25	0.125



一个晶胞中有_____个 Sn，找出距离 $\text{Cd}(0, 0, 0)$ 最近的 Sn _____(用分数坐标表示)。 CdSnAs_2 晶体中与单个 Sn 键合的 As 有_____个。

- 【答案】 ①. 正四面体形； ②. 分子晶体 ③. NH_3 、 AsH_3 、 PH_3 ④. AsH_3 、 PH_3 、 NH_3
 ⑤. NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 ⑥. 6 ⑦. 1 ⑧. 4 ⑨. $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ⑩. 4

【解析】

【分析】(1) 利用价层电子对数确定 SnCl_4 的分子构型；由于常温下 SnCl_4 为液体，故 SnCl_4 为分子晶体；

(2) 结构相似的分子，相对分子质量越大物质的熔沸点越高，另外分子间能形成氢键的物质，熔沸点则较高，键角的大小取决于中心原子的杂化类型、孤电子对数、成键电子对与成键电子对之间的斥力大小；

(3) 由该物质的结构简式可知，螯合作用配位成环，故 1 个该配合物中通过螯合作用形成的配位键有 6 个， $\text{Cd}-\text{NO}_2$ 那个不算；该螯合物中 N 原子的杂化方式为 sp^2 杂化；

(4) 结合部分原子的分数坐标，结合晶胞结构图，确定各原子在晶胞中位置，找出相应原子。

【详解】(1) Sn 为第 IVA 族元素，由于常温下 SnCl_4 为液体，故 SnCl_4 为分子晶体； SnCl_4 分子中中心原子的孤电子对数 = $\frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 0$ ， σ 键电子对数为 4，价层电子对数为 4，故 SnCl_4 分子的空间构型为正四面体形；

(2) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的结构相似，结构相似的物质，相对分子质量越大，范德华力越强，物质的沸点越高，但是 NH_3 分子间能形成氢键，故这三种物质的沸点 $\text{NH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{PH}_3$ ；N、P、As 这三种元素位于元素周期表中第 VA 族，原子序数依次增大，同一主族从上到下，随着核电荷数的增加，原子半径逐渐增大，非金属性逐渐减弱，氢化物的还原性逐渐增强，故这三种物质的还原性由强到弱的顺序为 $\text{AsH}_3 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3$ ； NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 中中心原子都是 sp^3 杂化，都有 1 对孤电子对，中心原子的电负性越小，成键电子对之间的斥力越小，成键电子对之间的斥力越小，键角越小，所以这三种物质键角由大到小的顺序为 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$ ；

(3) 由该物质的结构简式和分析，根据题意“含有多个配位原子的配体与同一中心离子或原子通过螯合配位成环而形成的配合物为螯合物”，故该配合物中通过螯合作用形成的配位键有 6mol， $\text{Cd}-\text{NO}_2$ 那个不算；该螯合物中 N 原子的杂化方式都是 sp^2 杂化，故该物质中 N 的杂化方式有 1 种；

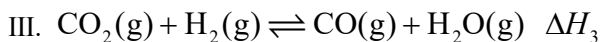
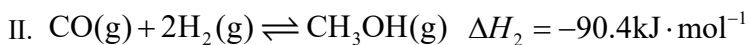
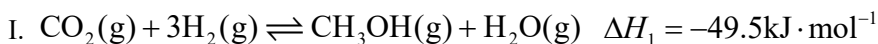
(4) 由部分 Cd 原子的分数坐标为 (0, 0, 0)，可知 8 个 Cd 在晶胞的顶点，4 个 Cd 在晶胞的面心，1 个在晶胞的体心；部分 Sn 原子的分数坐标为 $(0, 0, \frac{1}{2})$ ，4 个 Sn 在晶胞的棱上，6 个 Sn 在晶胞的面心；部分 As 原子的分数坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ ，8 个 As 在晶胞的体心；所以 1 个晶胞中 Sn 的个数为

$4 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ；距离 $\text{Cd}(0, 0, 0)$ 最近的 Sn 是 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ；由晶胞结构图可知，

CdSnAs_2 晶体中与单个 Sn 结合的 As 有 4 个。

【点睛】本题考查轨道杂化类型的判断，分子构型，物质熔沸点大小比较，键角大小的比较，配位数的计算，晶胞的计算等知识，立足课本进行适当拓展，但整体难度不大。难点仍然是晶胞的有关判断与计算，晶胞中原子的数目往往采用均摊法：①位于晶胞顶点的原子为 8 个晶胞共用，对一个晶胞的贡献为 1/8；②位于晶胞面心的原子为 2 个晶胞共用，对一个晶胞的贡献为 1/2；③位于晶胞棱心的原子为 4 个晶胞共用，对一个晶胞的贡献为 1/4；④位于晶胞体心的原子为 1 个晶胞共用，对一个晶胞的贡献为 1。

18. 探究 CH_3OH 合成反应化学平衡的影响因素，有利于提高 CH_3OH 的产率。以 CO_2 、 H_2 为原料合成 CH_3OH 涉及的主要反应如下：

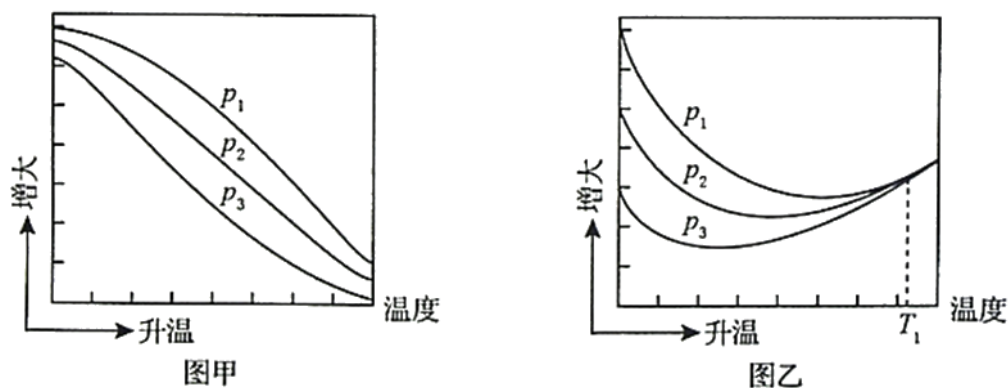


回答下列问题：

(1) $\Delta H_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 一定条件下，向体积为 $V\text{L}$ 的恒容密闭容器中通入 1 mol CO_2 和 3 mol H_2 发生上述反应，达到平衡时，容器中 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 为 $a\text{ mol}$ ， CO 为 $b\text{ mol}$ ，此时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (用含 a 、 b 、 V 的代数式表示，下同)，反应 III 的平衡常数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(3) 不同压强下，按照 $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$ 投料，实验测定 CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率随温度的变化关系如下图所示。



已知： CO_2 的平衡转化率 = $\frac{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}} - n(\text{CO}_2)_{\text{平衡}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}}} \times 100\%$

CH_3OH 的平衡产率 = $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{平衡}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}}} \times 100\%$

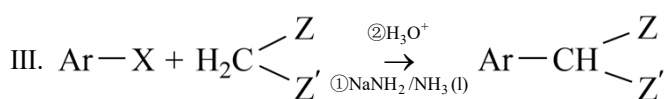
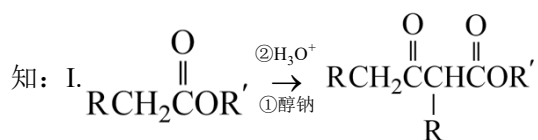
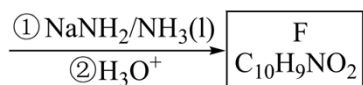
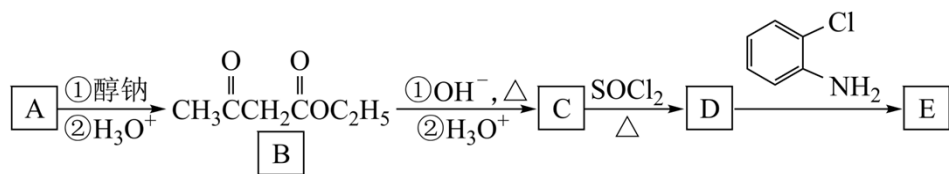
其中纵坐标表示 CO_2 平衡转化率的是图 $\underline{\hspace{1cm}}$ (填“甲”或“乙”)；压强 p_1 、 p_2 、 p_3 由大到小的顺序为 $\underline{\hspace{1cm}}$ ；图乙中 T_1 温度时，三条曲线几乎交于一点的原因是 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。

(4) 为同时提高 CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率，应选择的反应条件为 $\underline{\hspace{1cm}}$ (填标号)。

- A. 低温、高压 B. 高温、低压 C. 低温、低压 D. 高温、高压

【答案】 ①. +40.9 ②. $\frac{a+b}{V}$ ③. $\frac{b(a+b)}{(1-a-b)(3-3a-b)}$ ④. 乙 ⑤. p_1 、 p_2 、 p_3 ⑥. T_1

时以反应 III 为主，反应 III 前后气体分子数相等，压强改变对平衡没有影响 ⑦. A





Ar 为芳基; X=Cl, Br; Z 或 Z' =COR, CONHR, COOR 等。

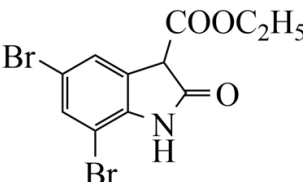
回答下列问题:

(1)实验室制备 A 的化学方程式为 _____, 提高 A 产率的方法是 _____; A 的某同分异构体只有一种化学环境的碳原子, 其结构简式为 _____。

(2)C→D 的反应类型为 _____; E 中含氧官能团的名称为 _____。

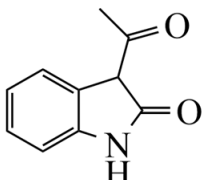
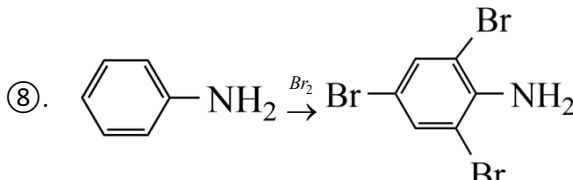
(3)C 的结构简式为 _____, F 的结构简式为 _____。

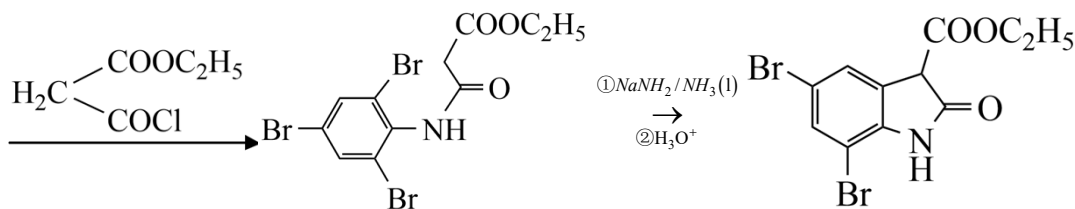
(4)Br₂ 和  的反应与 Br₂ 和苯酚的反应类似, 以  和 $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COCl} \end{matrix}$ 为原

料合成  , 写出能获得更多目标产物的较优合成路线(其它试剂任选) _____。

【答案】 ①. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ②. 及时蒸出产物(或

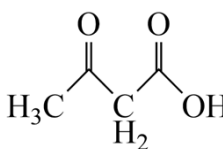
增大乙酸或乙醇的用量) ③.  ④. 取代反应 ⑤. 羰基、酰胺基 ⑥.

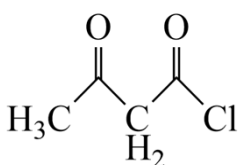
CH₃COCH₂COOH ⑦.  ⑧. 

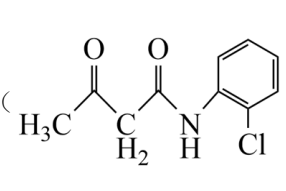
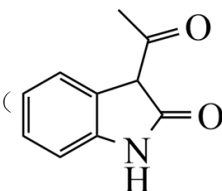


【解析】

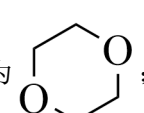
【分析】 根据 B 的结构和已知条件 I 可知 R=H、R'=CH₂H₅，故 A 为 CH₃COOC₂H₅（乙酸乙酯），有机物

B 经过碱性条件下水解再酸化形成有机物 C (), 有机物 C 与 SOCl₂ 作用通过已知条件

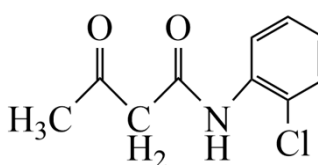
II 生成有机物 D (), 有机物 D 与邻氯苯胺反应生成有机物 E

(), 有机物 E 经已知条件 III 发生成环反应生成有机物 F (), 据此

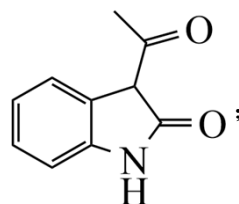
分析。

【详解】 (1) 根据分析，有机物 A 为乙酸乙酯，在实验室中用乙醇和乙酸在浓硫酸的催化下制备，反应方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[\text{浓硫酸}]{\Delta} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ；该反应为可逆反应，若想提高乙酸乙酯的产率需要及时将生成物蒸出或增大反应的用量；A 的某种同分异构体只有 1 种化学环境的 C 原子，说明该同分异构体是一个对称结构，含有两条对称轴，则该有机物的结构为  ；

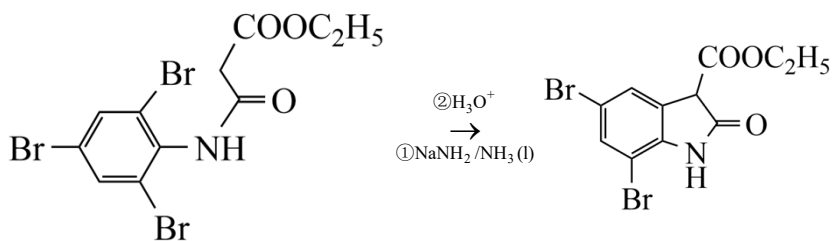
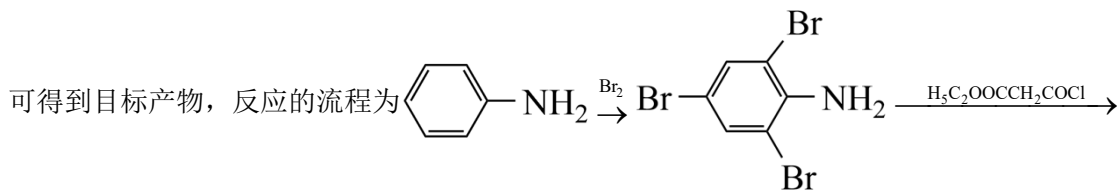
(2) 根据分析，C→D 为  和 SOCl₂ 的反应，反应类型为取代反应；E 的结构为

 ，其结构中含氧官能团为羰基、酰胺基；

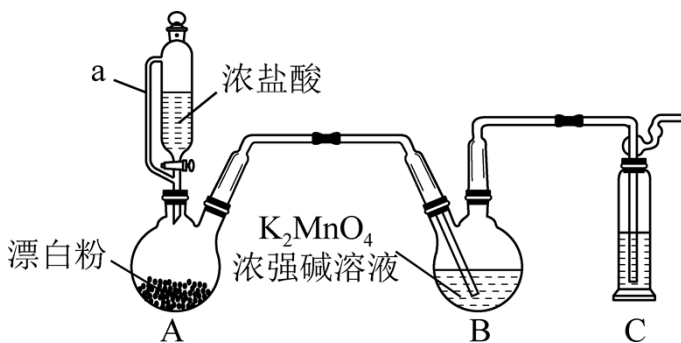
(3) 根据分析，C 的结构简式为 CH₃COCH₂COOH；F 的结构简式



(4) 以苯胺和 H₃C₂OOCCH₂COCl 为原料制得目标产物，可将苯胺与溴反应生成 2,4,6—三溴苯胺，再将 2,4,6—三溴苯胺与 H₃C₂OOCCH₂COCl 反应发生已知条件 II 的取代反应，再发生已知条件 III 的成环反应即



20. 某同学利用 Cl_2 氧化 K_2MnO_4 制备 KMnO_4 的装置如下图所示(夹持装置略):



已知: 锰酸钾(K_2MnO_4)在浓强碱溶液中可稳定存在, 碱性减弱时易发生反应:



回答下列问题:

(1) 装置 A 中 a 的作用是_____; 装置 C 中的试剂为_____; 装置 A 中制备 Cl_2 的化学方程为_____。

(2) 上述装置存在一处缺陷, 会导致 KMnO_4 产率降低, 改进的方法是_____。

(3) KMnO_4 常作氧化还原滴定的氧化剂, 滴定时应将 KMnO_4 溶液加入_____ (填“酸式”或“碱式”) 滴定管中; 在规格为 50.00mL 的滴定管中, 若 KMnO_4 溶液起始读数为 15.00mL, 此时滴定管中 KMnO_4 溶液的实际体积为_____ (填标号)。

A. 15.00 mL B. 35.00mL C. 大于 35.00mL D. 小于 15.00mL

(4) 某 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 样品中可能含有的杂质为 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 采用 KMnO_4 滴定法测定该样品的组成, 实验步骤如下:

I. 取 mg 样品于锥形瓶中, 加入稀 H_2SO_4 溶解, 水浴加热至 75°C 。用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液趁热滴定至溶液出现粉红色且 30s 内不褪色, 消耗 KMnO_4 溶液 $V_1\text{mL}$ 。

II. 向上述溶液中加入适量还原剂将 Fe^{3+} 完全还原为 Fe^{2+} , 加入稀 H_2SO_4 酸化后, 在 75°C 继续用 KMnO_4 溶液滴定至溶液出现粉红色且 30s 内不褪色, 又消耗 KMnO_4 溶液 $V_2\text{mL}$ 。

样品中所含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=126\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的质量分数表达式为_____。

下列关于样品组成分析的说法, 正确的是_____ (填标号)。

A. $\frac{V_1}{V_2}=3$ 时, 样品中一定不含杂质

B. $\frac{V_1}{V_2}$ 越大, 样品中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量一定越高

C. 若步骤 I 中滴入 KMnO_4 溶液不足, 则测得样品中 Fe 元素含量偏低

D. 若所用 KMnO_4 溶液实际浓度偏低, 则测得样品中 Fe 元素含量偏高

【答案】 ①. 平衡气压, 使浓盐酸顺利滴下; ②. NaOH 溶液 ③.

$\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ④. 在装置 A、B 之间加装盛有饱和食盐水的洗气瓶

⑤. 酸式 ⑥. C ⑦. $\frac{0.315c(V_1-3V_2)}{m} \times 100\%$ ⑧. BD

【解析】

【分析】漂白粉的有效成分 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 具有强氧化性, 和浓盐酸在 A 中发生归中反应产生 Cl_2 , Cl_2 和 K_2MnO_4 在 B 中反应产生 KMnO_4 , 反应不完的 Cl_2 用 C 吸收, 据此解答。

【详解】(1)装置 A 为恒压分液漏斗, 它的作用是平衡气压, 使浓盐酸顺利滴下, C 的作用是吸收反应不完的 Cl_2 , 可用 NaOH 溶液吸收, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和浓盐酸在 A 中发生归中反应产生 Cl_2 , 反应的化学方程式为 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 故答案为: 平衡气压, 使浓盐酸顺利滴下; NaOH 溶液;

$\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;

(2)锰酸钾在浓强碱溶液中可稳定存在, 碱性减弱时易发生 $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$, 一部分 MnO_4^{2-} 转化为了 MnO_2 , 导致最终 KMnO_4 的产率低, 而浓盐酸易挥发, 直接导致 B 中 NaOH 溶液的浓度减小, 故改进措施是在装置 A、B 之间加装盛有饱和食盐水的洗气瓶吸收挥发出来的 HCl, 故答案为: 在装置 A、B 之间加装盛有饱和食盐水的洗气瓶;

(3)高锰酸钾有强氧化性, 强氧化性溶液加入酸式滴定管, 滴定管的“0”刻度在上, 规格为 50.00mL 的滴定管中实际的体积大于(50.00-15.00)mL, 即大于 35.00mL, 故答案为: 酸式; C;

(4)设 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 $x\text{mol}$, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的物质的量为 $y\text{mol}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 $z\text{mol}$, 步骤 I 中草酸根和 Fe^{2+} 均被氧化, 结合得失电子守恒有: $2\text{KMnO}_4 \sim 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$,

$\text{KMnO}_4 \sim 5\text{Fe}^{2+}$, 所以 $\frac{1}{5}x + \frac{2}{5}(x+3y+z) = cV_1 \times 10^{-3}$, 步骤 II 中 Fe^{2+} 被氧化, 由 $\text{KMnO}_4 \sim 5\text{Fe}^{2+}$ 可知,

$\frac{1}{5}(x+2y) = cV_2 \times 10^{-3}$, 联立二个方程解得: $z = 2.5c(V_1 - 3V_2) \times 10^{-3}$, 所以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数 =

$\frac{2.5c(V_1-3V_2) \times 10^{-3} \times 126}{m} \times 100\% = \frac{0.315c(V_1-3V_2)}{m} \times 100\%$ 。关于样品组成分析如下：

A. $\frac{V_1}{V_2}=3$ 时， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数 $= \frac{0.315c(V_1-3V_2)}{m} \times 100\% = 0$ ，样品中不含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，由

$\frac{1}{5}x + \frac{2}{5}(x+3y+z) = cV_1 \times 10^{-3}$ 和 $\frac{1}{5}(x+2y) = cV_2 \times 10^{-3}$ 可知， $y \neq 0$ ，样品中含 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 杂质，A 错误；

B. $\frac{V_1}{V_2}$ 越大，由 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数表达式可知，其含量一定越大，B 正确；

C. Fe 元素的物质的量 $= \frac{1}{5}(x+2y)\text{mol} = cV_2 \times 10^{-3}\text{mol}$ ，若步骤 I 中 KMnO_4 溶液不足，则步骤 I 中有一部分 Fe^{2+} 没有被氧化，不影响 V_2 的大小，则 $cV_2 \times 10^{-3}$ 不变，则对于测得 Fe 元素的含量无影响，C 错误；

D. 结合 C 可知：若 KMnO_4 溶液浓度偏低，则消耗 KMnO_4 溶液的体积 V_1 、 V_2 均偏大，Fe 元素的物质的量偏大，则测得样品中 Fe 元素含量偏高，D 正确；

故答案为： $\frac{0.315c(V_1-3V_2)}{m} \times 100\%$ ；BD。