

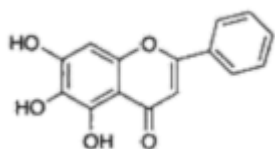
2021年北京市普通高中学业水平等级性考试

可能用到的相对原子质量：H 1 C 12 N 14 O 16

第一部分

本部分共 14 题，每题 3 分，共 42 分。在每题列出的四个选项中，选出最符合题目要求的一项。

1. 我国科研人员发现中药成分黄芩素能明显抑制新冠病毒的活性。下列关于黄芩素的说法不正确的是



- A. 分子中有 3 种官能团
B. 能与 Na_2CO_3 溶液反应
C. 在空气中可发生氧化反应
D. 能和 Br_2 发生取代反应和加成反应

【答案】A

【解析】

【分析】

【详解】A. 根据物质结构简式可知：该物质分子中含有酚羟基、醚键、羰基、碳碳双键四种官能团，A 错误；

B. 黄芩素分子中含有酚羟基，由于酚的酸性比 NaHCO_3 强，所以黄芩素能与 Na_2CO_3 溶液反应产生 NaHCO_3 ，B 正确；

C. 酚羟基不稳定，容易被空气中的氧气氧化，C 正确；

D. 该物质分子中含有酚羟基，由于羟基所连的苯环的邻、对位有 H 原子，因此可以与浓溴水发生苯环上的取代反应；分子中含有不饱和的碳碳双键，可以与 Br_2 等发生加成反应，D 正确；

故合理选项是 A。

2. 下列有关放射性核素氚 (${}^3_1\text{H}$) 的表述不正确的是

- A. ${}^3_1\text{H}$ 原子核外电子数为 1
B. ${}^3_1\text{H}$ 原子核内中子数为 3
C. ${}^3_1\text{H}_2$ 与 H_2 化学性质基本相同
D. ${}^3_1\text{H}_2\text{O}$ 具有放射性

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. 放射性核素 ${}^3_1\text{H}$ ，质量数是3，质子数是1，质子数等于核外电子数，所以核外电子数等于1，故A正确；

B. 放射性核素 ${}^3_1\text{H}$ ，质量数是3，质子数是1，所以中子数等于 $3-1=2$ ，故B错误；

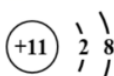
C. ${}^3_1\text{H}_2$ 与 H_2 的相对分子质量不同，二者的沸点不同，但二者同属于氢气，化学性质基本相同，故C正确；


D. ${}^3_1\text{H}$ 是放射性核素，所以 ${}^3\text{H}_2\text{O}$ 也具有放射性，故D正确；


故选B。

3. 下列化学用语或图示表达不正确的是

A. N_2 的结构式： $\text{N}\equiv\text{N}$

B. Na^+ 的结构示意图：

C. 溴乙烷的分子模型：

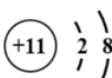
D. CO_2 的电子式：


【答案】D

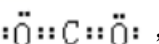
【解析】

【分析】

【详解】A. N_2 分子中N原子间是三键，结构式： $\text{N}\equiv\text{N}$ ，正确；

B. Na^+ 的结构示意图：，正确；

C. 溴乙烷的分子模型：，正确；

D. CO_2 的电子式：，错误；

故选D。

4. 下列性质的比较，不能用元素周期律解释的是

A. 酸性： $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SiO}_3$

B. 碱性： $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$

C. 热稳定性： $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{PH}_3$

D. 非金属性： $\text{F} > \text{O} > \text{N}$

【答案】A

【解析】

【分析】

【详解】A. 元素的非金属性越强，其最高价氧化物对应的水化物的酸性就越强，由于S元素最高价含氧酸是 H_2SO_4 ，不是 H_2SO_3 ，因此不能根据元素周期律判断酸性： $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SiO}_3$ ，A错误；

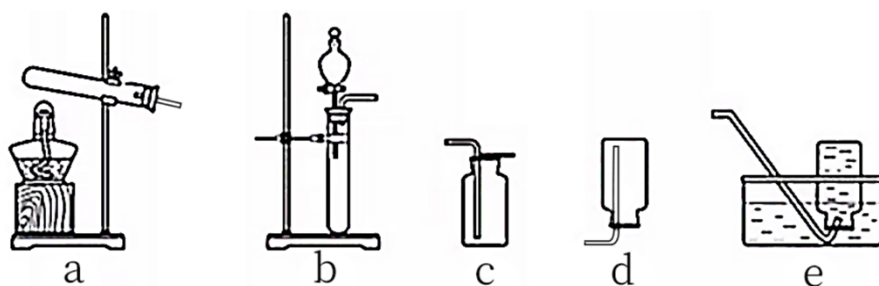
B. 同一主族元素的金属性随原子序数的增大而增强。元素的金属性越强，其最高价氧化物对应的水化物的碱性就越强。元素的金属性： $K > Na > Li$ ，所以碱性： $KOH > NaOH > LiOH$ ，B 正确；

C. 同一周期元素的非金属性随原子序数的增大而增强；同一主族元素的非金属性随原子序数的增大而减弱。元素的非金属性越强，其简单氢化物的稳定性就越强。元素的非金属性： $O > S > P$ ，所以氢化物的热稳定性： $H_2O > H_2S > PH_3$ ，C 正确；

D. 同一周期元素的非金属性随原子序数的增大而增强，所以元素的非金属性： $F > O > N$ ，D 正确；

故合理选项是 A。

5. 实验室制备下列气体所选试剂、制备装置及收集方法均正确的是



	气体	试剂	制备装置	收集方法
A	O_2	$KMnO_4$	a	d
B	H_2	$Zn + \text{稀 } H_2SO_4$	b	e
C	NO	$Cu + \text{稀 } HNO_3$	b	c
D	CO_2	$CaCO_3 + \text{稀 } H_2SO_4$	b	c

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. $KMnO_4$ 是固体物质，加热分解产生 O_2 ，由于 O_2 难溶于水，因此可以用排水方法或向上排空气

的方法收集，故不可以使用 a、d 装置制取和收集 O₂，A 错误；

B. Zn 与 H₂SO₄ 发生置换反应产生 H₂，块状固体与液体反应制取气体，产生的 H₂ 难溶于水，因此可以用排水方法收集，故可以使用装置 b、e 制取 H₂，B 正确；

C. Cu 与稀 HNO₃ 反应产生 NO 气体，NO 能够与 O₂ 发生反应产生 NO₂ 气体，因此不能使用排空气的方法收集，C 错误；

D. CaCO₃ 与稀硫酸反应产生的 CaSO₄、CO₂ 气体，CaSO₄ 微溶于水，使制取 CO₂ 气体不能持续发生，因此不能使用该法制取 CO₂ 气体，D 错误；

故合理选项是 B。

6. 室温下，1 体积的水能溶解约 40 体积的 SO₂。用试管收集 SO₂ 后进行如下实验。对实验现象的分析正确的是



A. 试管内液面上升，证明 SO₂ 与水发生了反应

B. 试管中剩余少量气体，是因为 SO₂ 的溶解已达饱和

C. 取出试管中的溶液，立即滴入紫色石蕊试液，溶液显红色，原因是：SO₂+H₂O⇌H₂SO₃、

H₂SO₃⇌H⁺+HSO₃⁻、HSO₃⁻⇌H⁺+SO₃²⁻

D. 取出试管中溶液，在空气中放置一段时间后 pH 下降，是由于 SO₂ 挥发

【答案】C

【解析】

【分析】

【详解】A. 由信息可知，SO₂ 易溶于水，也能使液面上升，故 A 错误；

B. 二氧化硫与水的反应为可逆反应，当反应达到限度后，二氧化硫的量不再减少，液面高度也无明显变化，故 B 错误；

C. 滴入石蕊试液，溶液变为红色，说明溶液显酸性，SO₂ 与水反应生成亚硫酸，亚硫酸为弱酸，分步电离出氢离子，故 C 正确；

D. 亚硫酸具有较强的还原性，易被氧化为硫酸，弱酸变强酸，也能使 pH 下降，故 D 错误；

故选 C。

7. 下列方程式不能准确解释相应实验现象的是

- A. 酚酞滴入醋酸钠溶液中变为浅红色： $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
- B. 金属钠在空气中加热生成淡黄色固体： $4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$
- C. 铝溶于氢氧化钠溶液，有无色气体产生： $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}_2^- + 3\text{H}_2 \uparrow$
- D. 将二氧化硫通入氢硫酸中产生黄色沉淀： $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. CH_3COONa 溶液呈碱性是因为发生了 CH_3COO^- 的水解： $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ ，A 正确；

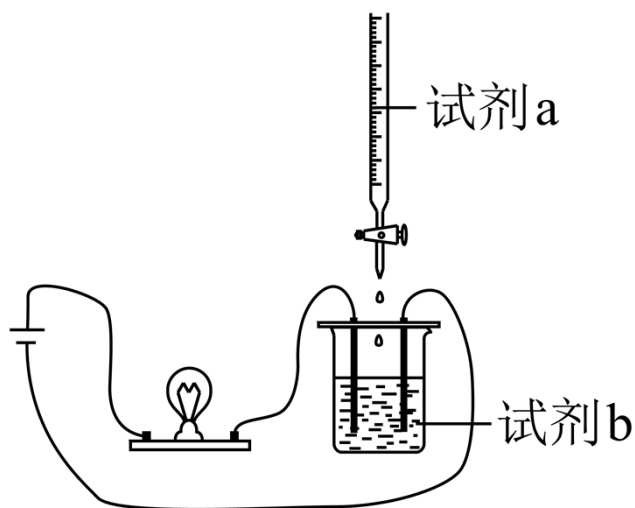
B. 金属钠在空气中加热生成淡黄色固体过氧化钠： $2\text{Na} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{O}_2$ ，B 错误；

C. 铝与 NaOH 溶液反应生成偏铝酸钠和氢气： $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}_2^- + 3\text{H}_2 \uparrow$ ，C 正确；

D. 将 SO_2 通入 H_2S 溶液生成 S 单质和水： $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，D 正确；

故选 B。

8. 使用如图装置（搅拌装置略）探究溶液离子浓度变化，灯光变化不可能出现“亮→暗（或灭）→亮”现象的是



选项	A	B	C	D
试剂 a	CuSO_4	NH_4HCO_3	H_2SO_4	CH_3COOH
试剂 b	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】D

【解析】

【分析】

【详解】A. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 CuSO_4 发生离子反应： $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ ，随着反应的进行，溶液中自由移动的离子浓度减小，灯泡变暗，当二者恰好反应时，溶液中几乎不存在自由移动的微粒，灯泡完全熄灭。当 CuSO_4 溶液过量时，其电离产生的 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} 导电，使灯泡逐渐又变亮，A 不符合题意；

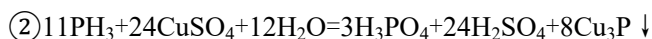
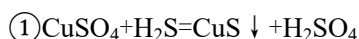
B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 NH_4HCO_3 发生离子反应： $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，随着反应的进行，溶液中自由移动离子浓度减小，灯泡逐渐变暗，当二者恰好反应时，溶液中自由移动的微粒浓度很小，灯泡很暗。当 NH_4HCO_3 溶液过量时，其电离产生的 NH_4^+ 、 HCO_3^- 导电，使灯泡逐渐又变亮，B 不符合题意；

C. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 H_2SO_4 发生离子反应： $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，随着反应的进行，溶液中自由移动的离子浓度减小，灯泡变暗，当二者恰好反应时，溶液中几乎不存在自由移动的微粒，灯泡完全熄灭。当 H_2SO_4 溶液过量时，其电离产生的 H^+ 、 SO_4^{2-} 导电，使灯泡逐渐又变亮，C 不符合题意；

D. CH_3COOH 与氨水发生离子反应： $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ，反应后自由移动的离子浓度增大，溶液导电能力增强，灯泡更明亮，不出现亮—灭(或暗)—亮的变化，D 符合题意；

故合理选项是 D。

9. 用电石（主要成分为 CaC_2 ，含 CaS 和 Ca_3P_2 等）制取乙炔时，常用 CuSO_4 溶液除去乙炔中的杂质。反应为：



下列分析不正确的是

A. CaS 、 Ca_3P_2 发生水解反应的化学方程式： $\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$

B. 不能依据反应①比较硫酸与氢硫酸的酸性强弱

C. 反应②中每 24 mol CuSO_4 氧化 11 mol PH_3

D. 用酸性 KMnO_4 溶液验证乙炔还原性时， H_2S 、 PH_3 有干扰

【答案】C

【解析】

【分析】

【详解】A. 水解过程中元素的化合价不变，根据水解原理结合乙炔中常混有 H_2S 、 PH_3 可知 CaS 的水解方程式为 $\text{CaS}+2\text{H}_2\text{O}=\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{H}_2\text{S}\uparrow$ ； Ca_3P_2 水解方程式为 $\text{Ca}_3\text{P}_2+6\text{H}_2\text{O}=3\text{Ca}(\text{OH})_2+2\text{PH}_3\uparrow$ ，A 项正确；

B. 该反应能发生是因为有不溶于水也不溶于酸的 CuS 生成，因此反应①不能说明 H_2S 的酸性强于 H_2SO_4 ，事实上硫酸的酸性强于氢硫酸，B 项正确；

C. 反应②中 Cu 元素化合价从+2 价降低到+1 价，得到 1 个电子， P 元素化合价从-3 价升高到+5 价，失去 8 个电子，则 24molCuSO_4 完全反应时，可氧化 PH_3 的物质的量是 $24\text{mol}\div 8=3\text{mol}$ ，C 项错误；

D. H_2S 、 PH_3 均被 KMnO_4 酸性溶液氧化，所以会干扰 KMnO_4 酸性溶液对乙炔性质的检验，D 项正确；

答案选 C。

10. NO_2 和 N_2O_4 存在平衡： $2\text{NO}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \Delta H<0$ 。下列分析正确的是

A. 1 mol 平衡混合气体中含 1 mol N 原子

B. 断裂 2 mol NO_2 中的共价键所需能量小于断裂 1 mol N_2O_4 中的共价键所需能量

C. 恒温时，缩小容积，气体颜色变深，是平衡正向移动导致的

D. 恒容时，水浴加热，由于平衡正向移动导致气体颜色变浅

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. 1mol NO_2 含有 1molN 原子，1mol N_2O_4 含有 2molN 原子，现为可逆反应，为 NO_2 和 N_2O_4 的混合气体，1 mol 平衡混合气体中所含原子大于 1 mol N，A 项错误；

B. 反应 $2\text{NO}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 为放热反应，故完全断开 2mol NO_2 分子中的共价键所吸收的热量比完全断开 1mol N_2O_4 分子中的共价键所吸收的热量少，B 项正确；

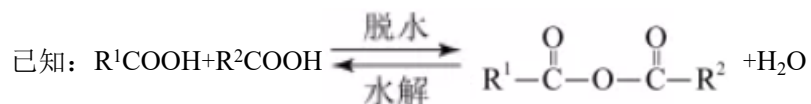
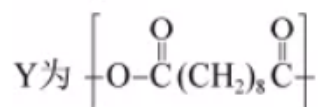
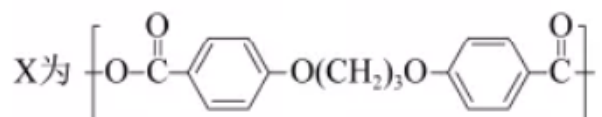
C. 气体体积压缩，颜色变深是因为体积减小，浓度变大引起的，C 项错误；

D. 放热反应，温度升高，平衡逆向移动，颜色加深，D 项错误；

答案选 B。

11. 可生物降解的高分子材料聚苯丙生 (L) 的结构片段如下图。

聚苯丙生 (L) $\sim X_m - Y_n - X_p - Y_q \sim$ (\sim 表示链延长)



下列有关 L 的说法不正确的是

- A. 制备 L 的单体分子中都有两个羧基
- B. 制备 L 的反应是缩聚反应
- C. L 中的官能团是酯基和醚键
- D. m、n、p 和 q 的大小对 L 的降解速率有影响

【答案】 C

【解析】

【分析】

【详解】 A. 合成聚苯丙生的单体为 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 、

$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ，每个单体都含有 2 个羧基，故 A 正确；

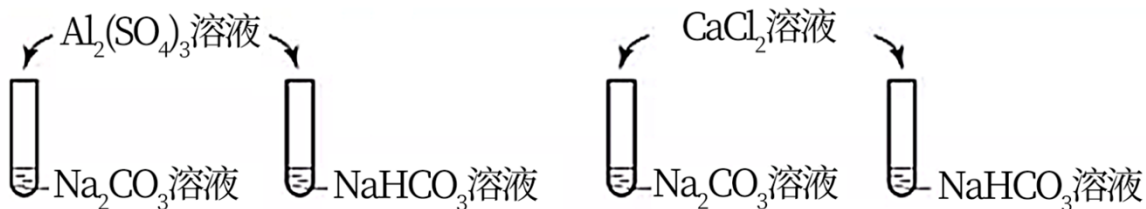
B. 根据题示信息，合成聚苯丙生的反应过程中发生了羧基间的脱水反应，除了生成聚苯丙生，还生成了水，属于缩聚反应，故 B 正确；

C. 聚苯丙生中含有的官能团为： $-\text{O}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，不含酯基，故 C 错误；

D. 聚合物的分子结构对聚合物的降解有本质的影响，因此 m、n、p、q 的值影响聚苯丙生的降解速率，故 D 正确；

故选 C。

12. 下列实验中，均产生白色沉淀。



下列分析不正确的是

- A. Na_2CO_3 与 NaHCO_3 溶液中所含微粒种类相同
- B. CaCl_2 能促进 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 水解
- C. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 能促进 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 水解
- D. 4 个实验中，溶液滴入后，试管中溶液 pH 均降低

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. Na_2CO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液均存在 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 H^+ 、 OH^- 、 H_2O ，故含有的微粒种类相同，A 正确；

B. $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ，加入 Ca^{2+} 后， Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 反应生成沉淀，促进 HCO_3^- 的电离，B 错误；

C. Al^{3+} 与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 都能发生互相促进的水解反应，C 正确；

D. 由题干信息可知形成沉淀时会消耗碳酸根和碳酸氢根，则它们浓度减小，水解产生的氢氧根的浓度会减小，pH 减小，D 正确；

故选 B。

13. 有科学研究提出:锂电池负极材料(Li)由于生成 LH 而不利于电池容量的保持。一定温度下，利用足量重水(D_2O) 与含 LiH 的 Li 负极材料反应，通过测定 $n(\text{D}_2)/n(\text{HD})$ 可以获知 $n(\text{Li})/n(\text{LiH})$ 。

已知：① $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$

② $2\text{Li}(\text{s}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{LiH} \quad \Delta H < 0$

下列说法不正确的是

- A. 可用质谱区分 D_2 和 HD
- B. Li 与 D_2O 的反应： $2\text{Li} + 2\text{D}_2\text{O} = 2\text{LiOD} + \text{D}_2\uparrow$
- C. 若 $n(\text{Li})/n(\text{LiH})$ 越大，则 $n(\text{D}_2)/n(\text{HD})$ 越小
- D. 80°C 反应所得 $n(\text{D}_2)/n(\text{HD})$ 比 25°C 反应所得 $n(\text{D}_2)/n(\text{HD})$ 大

【答案】C

【解析】

【分析】

【详解】A. D₂ 和 HD 的相对分子质量不同，可以用质谱区分，A 正确；

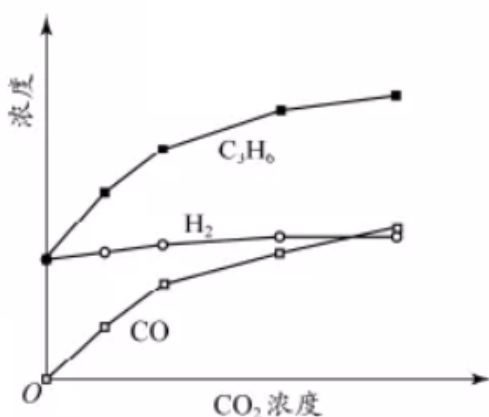
B. 类似于钠和水的反应，Li 与 D₂O 反应生成 LiOD 与 D₂，化学方程式是 2Li+2D₂O=2LiOD+D₂↑，B 正确

C. D₂ 由 Li 与 D₂O 反应生成，HD 通过反应 LiH+D₂O=LiOD+HD↑，n(D₂)/n(HD)越大，n(Li)/n(LiH)越大，C 不正确；

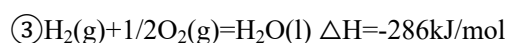
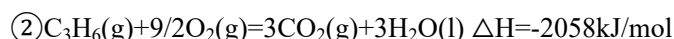
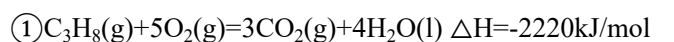
D. 升温，2LiH⇌2Li+H₂ ΔH>0 平衡右移，Li 增多 LiH 减少，则结合选项 C 可知：80°C下的 n(D₂)/n(HD)大于 25°C下的 n(D₂)/n(HD)，D 正确；

答案为：C。

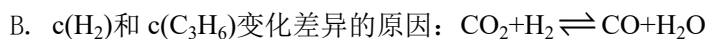
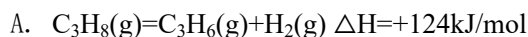
14. 丙烷经催化脱氢可制丙烯： $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ 。600°C，将一定浓度的 CO₂ 与固定浓度的 C₃H₈ 通过含催化剂的恒容反应器，经相同时间，流出的 C₃H₆、CO 和 H₂ 浓度随初始 CO₂ 浓度的变化关系如图。



已知：



下列说法不正确的是



C. 其他条件不变，投料比 c(C₃H₈)/c(CO₂)越大，C₃H₈ 转化率越大

D. 若体系只有 C₃H₆、CO、H₂ 和 H₂O 生成，则初始物质浓度 c₀ 与流出物质浓度 c 之间一定存在：

$$3c_0(C_3H_8) + c_0(CO_2) = c(CO) + c(CO_2) + 3c(C_3H_8) + 3c(C_3H_6)$$

【答案】 C

【解析】

【分析】

【详解】 A. 根据盖斯定律结合题干信息 ① $C_3H_8(g)+5O_2(g)=3CO_2(g)+4H_2O(l)$ $\Delta H=-2220kJ/mol$ ② $C_3H_6(g)+9/2O_2(g)=3CO_2(g)+3H_2O(l)$ $\Delta H=-2058kJ/mol$ ③ $H_2(g)+1/2O_2(g)=H_2O(l)$ $\Delta H=-286kJ/mol$ 可知，可由 ①-②-③ 得到目标反应 $C_3H_8(g)=C_3H_6(g)+H_2(g)$ ，该反应的 $\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2-\Delta H_3=+124kJ/mol$ ，A 正确；

B. 仅按 $C_3H_8(g)=C_3H_6(g)+H_2(g)$ 可知 C_3H_6 、 H_2 的浓度随 CO_2 浓度变化趋势应该是一致的，但是氢气的变化不明显，反而是 CO 与 C_3H_6 的变化趋势是一致的，因此可以推断高温下能够发生反应 $CO_2+H_2 \rightleftharpoons CO+H_2O$ ，从而导致 C_3H_6 、 H_2 的浓度随 CO_2 浓度变化趋势出现这样的差异，B 正确；

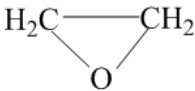
C. 投料比增大，相当于增大 C_3H_8 浓度，浓度增大，转化率减小，C 错误；

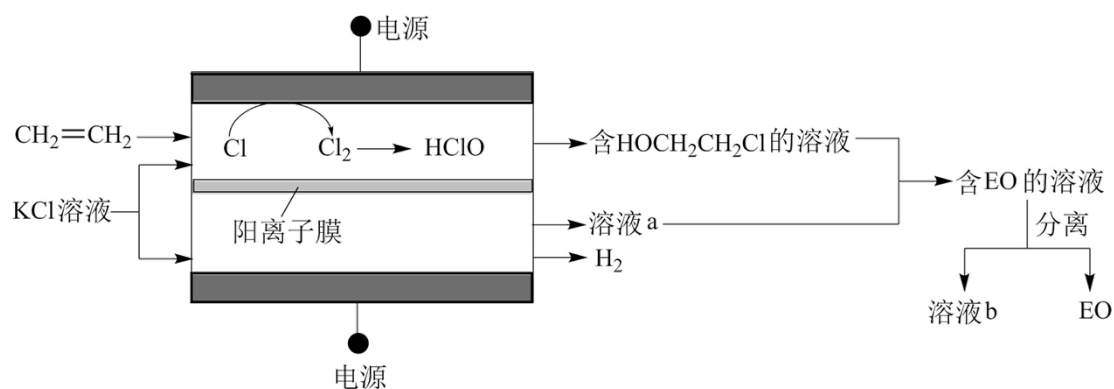
D. 根据质量守恒定律，抓住碳原子守恒即可得出，如果生成物只有 C_3H_6 、 CO 、 H_2O 、 H_2 ，那么入口各气体的浓度 c_0 和出口各气体的浓度符合 $3c_0(C_3H_8)+c_0(CO_2)=3c(C_3H_6)+c(CO)+3c(C_3H_8)+c(CO_2)$ ，D 正确；

答案为：AC。

第二部分

本部分共 5 题，共 58 分。

15. 环氧乙烷()，简称 EO)是一种重要的工业原料和消毒剂。由乙烯经电解制备 EO 的原理示意图如下。



(1) ①阳极室产生 Cl_2 后发生的反应有：_____、 $CH_2=CH_2+HClO \rightarrow HOCH_2CH_2Cl$ 。

②结合电极反应式说明生成溶液 a 的原理_____。

(2) 一定条件下，反应物按一定流速通过该装置。

电解效率 η 和选择性 S 的定义：

$$\eta(B) = \frac{n(\text{生成B所用的电子})}{n(\text{通过电极的电子})} \times 100\%$$

$$S(B) = \frac{n(\text{生成B所用的乙烯})}{n(\text{转化的乙烯})} \times 100\%$$

①若 $\eta(\text{EO})=100\%$ ，则溶液 b 的溶质为_____。

②当乙烯完全消耗时，测得 $\eta(\text{EO})\approx 70\%$ ， $S(\text{EO})\approx 97\%$ ，推测 $\eta(\text{EO})\approx 70\%$ 的原因：

I. 阳极有 H_2O 放电

II. 阳极有乙烯放电

III. 阳极室流出液中含有 Cl_2 和 HClO

.....

i. 检验电解产物，推测 I 不成立。需要检验的物质是_____。

ii. 假设没有生成 EO 的乙烯全部在阳极放电生成 CO_2 ， $\eta(\text{CO}_2)\approx$ _____ %。经检验阳极放电产物没有 CO_2 。

iii. 实验证实推测 III 成立，所用试剂及现象是_____。

可选试剂： AgNO_3 溶液、KI 溶液、淀粉溶液、品红溶液。

【答案】 (1) ①. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$ ②. 阴极发生反应： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ 生成 OH^- ， K^+ 通过阳离子交换膜从阳极迁移到阴极，形成 KOH 和 KCl 的混合溶液

(2) ①. KCl ②. O_2 ③. 13 ④. KI 溶液和淀粉溶液，溶液变蓝

【解析】

【分析】

【小问 1 详解】

阳极产生氯气后，可以和水发生反应生成次氯酸其方程式为： $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$ ；溶液 a 是阴极的产物，在阴极发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ，同时阳极的钾离子会向阴极移动和氢氧根结合形成氢氧化钾，故答案为：阴极发生反应： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ 生成 OH^- ， K^+ 通过阳离子交换膜从阳极迁移到阴极，形成 KOH 和 KCl 的混合溶液；

【小问 2 详解】

①若 $\eta(\text{EO})=100\%$ 则说明在电解过程中只有乙烯中的碳化合价发生变化，其他元素化合价没有变，故溶液 b 的溶质为： KCl ；

②i. 阳极有 H_2O 放电时会产生氧气，故需要检验的物质是 O_2 ；ii. 设 EO 的物质的量为 $a\text{mol}$

则转化的乙烯的物质的量为： $\frac{a}{97\%}$ ；生成 EO 转化的电子的物质的量： $2a\text{mol}$ ；此过程转移电子的总物质的量： $\frac{2a}{70\%}$ ；生成 CO_2 的物质的量： $2 \times \frac{a}{97\%} \times 3\%$ ；生成 CO_2 转移的电子的物质的量： $2 \times \frac{a}{97\%} \times 3\% \times 6$ ，

$$\text{则 } \eta(\text{CO}_2) = \frac{2 \times \frac{a}{97\%} \times 3\% \times 6}{\frac{2a}{70\%}} \approx 13\%$$

iii. 实验证实推测 III 成立，则会产生氯气，验证氯气即可，故答案为：KI 溶液和淀粉溶液，溶液变蓝。

16. 某小组实验验证“ $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}\downarrow$ ”为可逆反应并测定其平衡常数。

(1) 实验验证

实验 I：将 0.0100 mol/L Ag_2SO_4 溶液与 0.0400 mol/L FeSO_4 溶液(pH=1)等体积混合，产生灰黑色沉淀，溶液呈黄色。

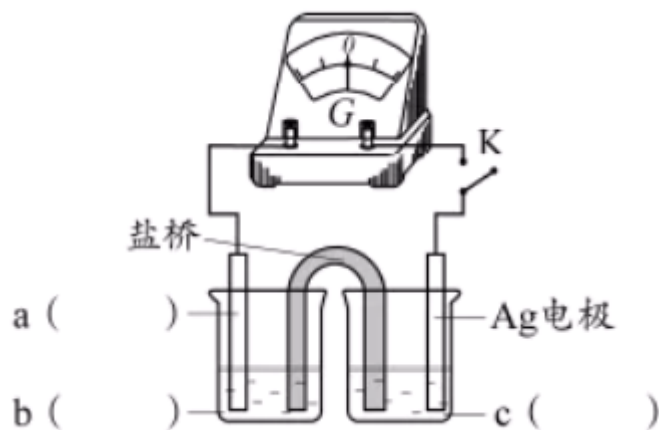
实验 II：向少量 Ag 粉中加入 0.0100 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(pH=1)，固体完全溶解。

①取 I 中沉淀，加入浓硝酸，证实沉淀为 Ag。现象是_____。

②II 中溶液选用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，不选用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的原因是_____。

综合上述实验，证实“ $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}\downarrow$ ”为可逆反应。

③小组同学采用电化学装置从平衡移动角度进行验证。补全电化学装置示意图,写出操作及现象_____。



(2) 测定平衡常数

实验 III：一定温度下，待实验 I 中反应达到平衡状态时，取 v mL 上层清液，用 c_1 mol/L KSCN 标准溶液滴定 Ag^+ ，至出现稳定的浅红色时消耗 KSCN 标准溶液 v_1 mL。

资料： $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}\downarrow$ (白色) $K=10^{12}$

$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ (红色) $K=10^{2.3}$

①滴定过程中 Fe^{3+} 的作用是_____。

②测得平衡常数 $K=$ _____。

(3) 思考问题

①取实验 I 的浊液测定 $c(\text{Ag}^+)$ ，会使所测 K 值_____ (填“偏高”“偏低”或“不受影响”)。

②不用实验 II 中清液测定 K 的原因是_____。

【答案】 (1) ①. 灰黑色固体溶解, 产生红棕色气体 ②. 防止酸性条件下, NO_3^- 氧化性氧化 Fe^{2+} 干扰实验结果 ③. a: 铂/石墨电极, b: FeSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或二者混合溶液, c: AgNO_3 溶液; 操作和现象: 闭合开关 K, Ag 电极上固体逐渐溶解, 指针向左偏转, 一段时间后指针归零, 再向左侧烧杯中加入滴加较浓的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 与之前的现象相同; 或者闭合开关 K, Ag 电极上有灰黑色固体析出, 指针向右偏转, 一段时间后指针归零, 再向左侧烧杯中加入滴加较浓的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, Ag 电极上固体逐渐减少, 指针向左偏转

(2) ①. 指示剂 ②.
$$\frac{0.01 - \frac{c_1 V_1}{V}}{\frac{c_1 V_1}{V} \times \left(0.01 + \frac{c_1 V_1}{V} \right)}$$

(3) ①. 偏低 ②. Ag 完全反应, 无法判断体系是否达到化学平衡状态

【解析】

【分析】

【小问 1 详解】

①由于 Ag 能与浓硝酸发生反应: $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 故当观察到的现象为灰黑色固体溶解, 产生红棕色气体, 即可证实灰黑色固体是 Ag, 故答案为: 灰黑色固体溶解, 产生红棕色气体。

②由于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液电离出 NO_3^- 将与溶液中的 H^+ 结合成由强氧化性的 HNO_3 , 能氧化 Fe^{2+} , 而干扰实验, 故实验 II 使用的是 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 而不是 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 故答案为: 防止酸性条件下, NO_3^- 氧化性氧化 Fe^{2+} 干扰实验结果。

③由装置图可知, 利用原电池原理来证明反应 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$ 为可逆反应, 两电极反应为:

$\text{Fe}^{2+} - e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$, 故另一个电极必须是与 Fe^{3+} 不反应的材料, 可用石墨或者铂电极, 左侧烧杯中电解质溶液必须含有 Fe^{3+} 或者 Fe^{2+} , 采用 FeSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或二者混合溶液, 右侧烧杯中电解质溶液必须含有 Ag^+ , 故用 AgNO_3 溶液, 组装好仪器后, 加入电解质溶液, 闭合开关 K, 装置产生电流, 电流从哪边流入, 指针则向哪个方向偏转, 根据 b 中所加试剂的不同, 电流方向可能不同, 因此可能观察到的现象为: Ag 电极逐渐溶解, 指针向左偏转, 一段时间后指针归零, 说明此时反应达到平衡, 再向左侧烧杯中加入滴加较浓的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 与之前的现象相同, 表明平衡发生了移动; 另一种现象为: Ag 电极上有灰黑色固体析出, 指针向右偏转, 一段时间后指针归零, 说明此时反应达到平衡, 再向左侧烧杯中加入滴加较浓的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, Ag 电极上固体逐渐减少, 指针向左偏转, 表明平衡发生了移动, 故答案为: a: 铂/石墨电极, b: FeSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或二者混合溶液, c: AgNO_3 溶液; 操作和现象: 闭合开关 K, Ag 电极上固体逐渐溶解, 指针向左偏转, 一段时间后指针归零, 再向左侧烧杯中加入滴加较浓的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 与

前的现象相同；或者闭合开关 K，Ag 电极上有灰黑色固体析出，指针向右偏转，一段时间后指针归零，再向左侧烧杯中加入滴加较浓的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，Ag 电极上固体逐渐减少，指针向左偏转。

【小问 2 详解】

① Fe^{3+} 与 SCN^- 反应生成红色 FeSCN^{2+} ，因 Ag^+ 与 SCN^- 反应相较于 Fe^{3+} 与 SCN^- 反应更加容易及彻底，当溶液变为稳定浅红色，说明溶液中的 Ag^+ 恰好完全滴定，且溶液中 Fe^{3+} 浓度不变，说明上述反应答案平衡，故溶液中 Fe^{3+} 的作用是滴定反应的指示剂，故答案为：指示剂。

② 取 I 中所得上清液 $v\text{mL}$ 。用 $c_1\text{mol/L}$ 的 KSCN 溶液滴定，至溶液变为稳定浅红色时，消耗 $v_1\text{mL}$ ，已知： $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}$ ， $K=10^{12}$ ，说明反应几乎进行完全，故有 I 中上层清液中 Ag^+ 的浓度为：

$c(\text{Ag}^+) = \frac{c_1 V_1}{v}$ mol/L，根据平衡三段式进行计算如下：

	Fe^{2+}	$+ \text{Ag}^+$	$\rightleftharpoons \text{Ag}$	$+ \text{Fe}^{3+}$
起始浓度(mol/L)	0.02	0.01		0
转化浓度(mol/L)	$0.01 - \frac{c_1 V_1}{v}$	$0.01 - \frac{c_1 V_1}{v}$		$0.01 - \frac{c_1 V_1}{v}$ ，故反应的平衡常数 $K =$
平衡浓度(mol/L)	$0.01 + \frac{c_1 V_1}{v}$	$\frac{c_1 V_1}{v}$		$0.01 - \frac{c_1 V_1}{v}$

$$\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{Ag}^+)} = \frac{0.01 - \frac{c_1 V_1}{v}}{\frac{c_1 V_1}{v} \times \left(0.01 + \frac{c_1 V_1}{v}\right)}, \text{ 故答案为：指示剂； } \frac{0.01 - \frac{c_1 V_1}{v}}{\frac{c_1 V_1}{v} \times \left(0.01 + \frac{c_1 V_1}{v}\right)}。$$

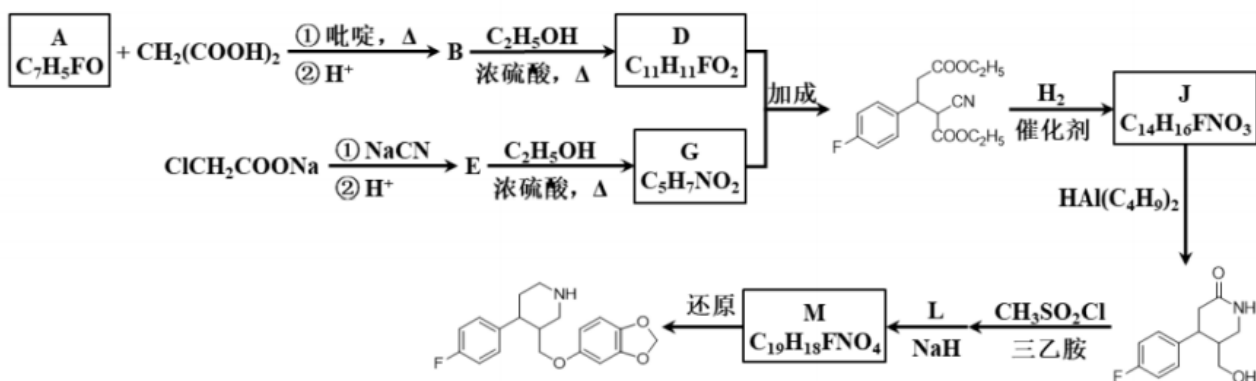
【小问 3 详解】

① 若取实验 I 所得浊液测定 Ag^+ 浓度，则浊液中还有 Ag ，因存在平衡 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$ ，且随着反应 $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}$ ，使得上述平衡逆向移动，则测得平衡体系中的 $c(\text{Ag}^+)$ 偏大，即 $\frac{c_1 V_1}{v}$ 偏大，故所得到

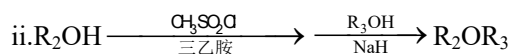
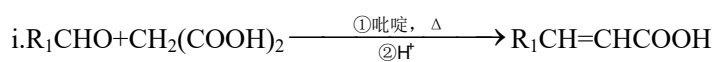
的 $K = \frac{0.01 - \frac{c_1 V_1}{v}}{\frac{c_1 V_1}{v} \times \left(0.01 + \frac{c_1 V_1}{v}\right)}$ 偏小，故答案为：偏小。

② 由于实验 II 中 Ag 完全溶解，故无法判断体系是否达到化学平衡状态，因而不用实验 II 所得溶液进行测定并计算 K ，故答案为： Ag 完全反应，无法判断体系是否达到化学平衡状态。

17. 治疗抑郁症的药物帕罗西汀的合成路线如下。

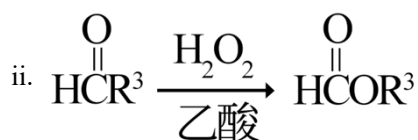
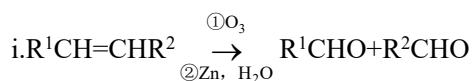


已知:

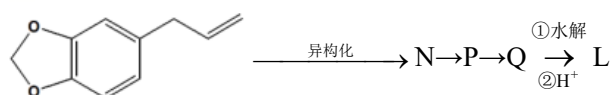


- (1) A 分子含有的官能团是_____。
- (2) 已知: B 为反式结构。下列有关 B 的说法正确的是(填序号)_____。
 - a. 核磁共振氢谱有 5 组峰
 - b. 能使酸性 KMnO_4 溶液褪色
 - c. 存在 2 个六元环的酯类同分异构体
 - d. 存在含苯环和碳碳三键的羧酸类同分异构体
- (3) E→G 的化学方程式是_____。
- (4) J 分子中有 3 个官能团, 包括 1 个酯基。J 的结构简式是_____。
- (5) L 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。L 的结构简式是_____。
- (6) 从黄樟素经过其同分异构体 N 可制备 L。

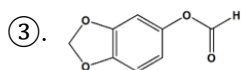
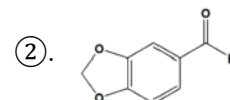
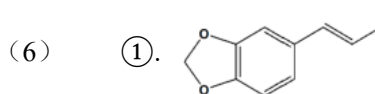
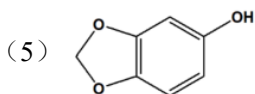
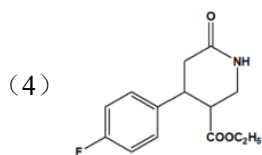
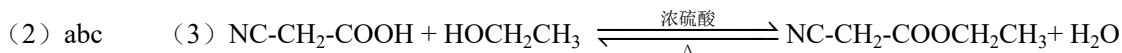
已知:



写出制备 L 时中间产物 N、P、Q 的结构简式: _____、_____、_____。



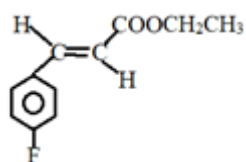
【答案】(1) 氟原子(或碳氟键)、醛基



【解析】

【分析】由题干合成流程图中 ，结合 A 的分子式和信息 i 不难推出 A 为 ，B 为反式

结构，进而可以推出 B 的结构为 ，B 与乙醇在浓硫酸共热时发生酯化反应生成 D，故 D 为

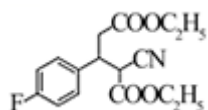


，与 D 的分子式相符； $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 与 NaCN 先发生取代反应生成 $\text{NCCH}_2\text{COONa}$ ，然

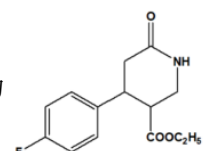
后再酸化得到 E，E 为 NCCH_2COOH ，E 再与乙醇、浓硫酸共热发生酯化反应生成 G，G 为

$\text{NCCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ，D 和 G 发生加成反应生成 ；结合 J 的分子式，J 分子中有 3 个官能

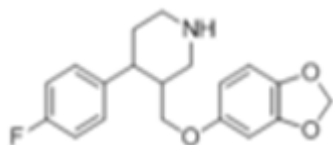
团，包括 1 个酯基，



与 H_2 发生反应生成 J，可以推出 J 的结构简式为

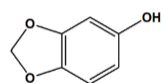


同时生成乙醇，由物质

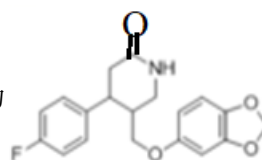


结合 M 的分子式和信息 ii，并由(5) L 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$

可以推出 L 的结构简式为

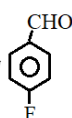


，M 的结构简式为



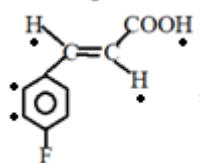
，据此分析解答。

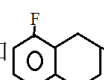
【小问 1 详解】

由分析可知，A 的结构简式为 ，故 A 分子含有的官能团是氟原子、醛基，故答案为：氟原子(或碳氟键)、醛基；

【小问 2 详解】

B 为 。a. 根据等效氢原理可知 B 的核磁共振氢谱共有 5 种峰，如图所示

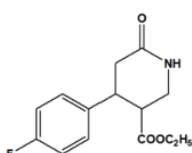
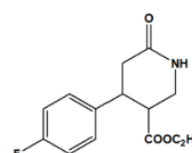
，故 a 正确；b. 由 B 的结构简式可知，B 中含有碳碳双键，可以使 KMnO_4 酸性溶液褪色，

故 b 正确；c. B 具有含 2 个六元环的酯类同分异构体，如 等，故 c 正确；d. B 分子的不饱和度为 6，含苯环、碳碳三键的羧酸类同分异构体的不饱和度为 7，因此 B 不存在含苯环和碳碳三键的羧酸类同分异构体，故 d 错误；故答案为：abc；

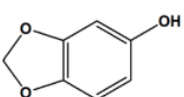
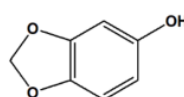
【小问 3 详解】

E 为 NCCH_2COOH ，G 为 $\text{NCCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ，E 与乙醇、浓硫酸共热发生酯化反应生成 G，反应的化学方程式为 $\text{NC-CH}_2\text{-COOH} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{NC-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ，故答案为： $\text{NC-CH}_2\text{-COOH} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{NC-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ；

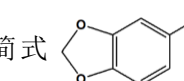
【小问 4 详解】

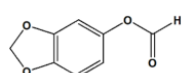
根据上述分析，J 的结构简式为 ，故答案为： ；

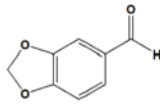
【小问 5 详解】

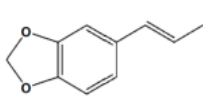
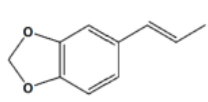
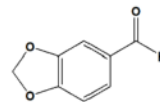
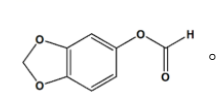
由分析可知，L 的结构简式为 ，故答案为： ；

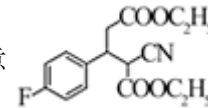
【小问 6 详解】

根据 Q 到 L 的转化条件可知 Q 为酯类，结合 L 的结构简式 ，可推知 Q 的结构简式为

，结合信息 i 和信息 ii 可推知 P 到 Q 的转化条件为 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ ，P 的结构简式为

，由 N 到 P 的反应条件为 $O_3/Zn, H_2O$ 且 N 为黄樟素的同分异构体，可推知 N 的结构简式为

，故答案为：；；。

【点睛】本题的难点是题干信息的解读和应用，J 的推断较难，要注意  与 H_2 不是发生加成反应生成 J；另一个难点是(6)，要注意逆推法的应用。

18. 铁黄是一种重要的化工产品。由生产钛白粉废渣制备铁黄的过程如下。



资料：

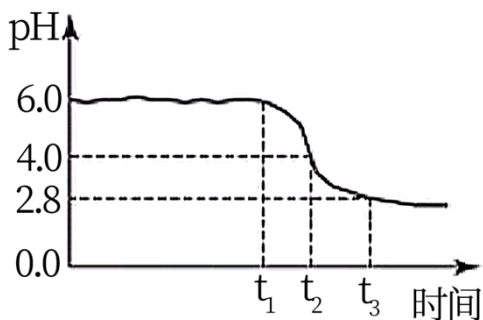
- i. 钛白粉废渣成分：主要为 $FeSO_4 \cdot H_2O$ ，含少量 $TiOSO_4$ 和不溶物
- ii. $TiOSO_4 + (x+1)H_2O \rightleftharpoons TiO_2 \cdot xH_2O \downarrow + H_2SO_4$
- iii. $0.1 \text{ mol/L } Fe^{2+}$ 生成 $Fe(OH)_2$ ，开始沉淀时 $pH=6.3$ ，完全沉淀时 $pH=8.3$ ；
 $0.1 \text{ mol/L } Fe^{3+}$ 生成 $FeOOH$ ，开始沉淀时 $pH=1.5$ ，完全沉淀时 $pH=2.8$

(1) 纯化

- ①加入过量铁粉的目的是_____。
- ②充分反应后，分离混合物的方法是_____。

(2) 制备晶种

为制备高品质铁黄产品，需先制备少量铁黄晶种。过程及现象是：向一定浓度 $FeSO_4$ 溶液中加入氨水，产生白色沉淀，并很快变成灰绿色。滴加氨水至 pH 为 6.0 时开始通空气并记录 pH 变化(如图)。



- ①产生白色沉淀的离子方程式是_____。

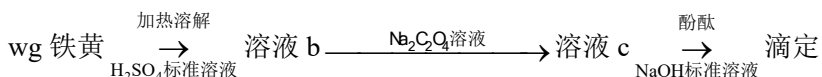
②产生白色沉淀后的 pH 低于资料 iii 中的 6.3。原因是：沉淀生成后 $c(\text{Fe}^{2+})$ _____ 0.1mol/L (填“>”“=”或“<”)。

③ $0-t_1$ 时段，pH 几乎不变； t_1-t_2 时段，pH 明显降低。结合方程式解释原因：_____。

④ $\text{pH}\approx 4$ 时制得铁黄晶种。若继续通入空气， t_3 后 pH 几乎不变，此时溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 仍降低，但 $c(\text{Fe}^{3+})$ 增加，且 (Fe^{2+}) 降低量大于 $c(\text{Fe}^{3+})$ 增加量。结合总方程式说明原因：_____。

(3) 产品纯度测定

铁黄纯度可以通过产品的耗酸量确定。



资料： $\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ， $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 不与稀碱液反应

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 过量，会使测定结果 _____ (填“偏大”“偏小”或“不受影响”)。

【答案】 (1) ①. 与硫酸反应，使得 $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ 平衡正向移动，沉钛；过量的作用是防止二价铁被氧化 ②. 过滤

(2) ①. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ ②. > ③. $\text{pH}6.0$ 左右， $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

因此 pH 几乎不变。之后发生 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOOH} + 8\text{H}^+$ ，溶液中 H^+ 浓度增大，pH 减小 ④. 溶

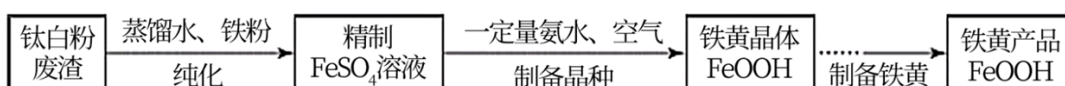
液中同时存在两个氧化反应 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+}$ 和 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOOH} + 4\text{H}^+$ ，因此 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的减小

大于 $c(\text{Fe}^{3+})$ 的增加。或用叠加反应解释： $12\text{Fe}^{2+} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOOH} + 8\text{Fe}^{3+}$

(3) 不受影响

【解析】

【分析】 根据钛白粉废渣制备铁黄流程



和钛白粉废渣成分： $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiOSO_4 及其它难溶物，可知：加入蒸馏水、铁粉纯化后，

$\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是沉淀，通过过滤后，得到精制 FeSO_4 溶液，加入氨水和空

气后， FeSO_4 溶液被氧化成三价铁离子，同时调整 PH (0.1mol/LFe^{2+} 沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，起始的 pH 为 6.3，完

全沉淀的 pH 为 8.3； 0.1mol/LFe^{3+} 沉淀为 FeOOH ，起始的 pH：1.5，完全沉淀的 pH 为 2.8) 和空气，生成

FeOOH ，再经过系列提纯，最终制得 FeOOH 固体。

【小问 1 详解】

与硫酸反应，使得 $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ 平衡正向移动，沉钛；过量的作用是防止二价铁被氧

化。钛白粉废渣成分： $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiOSO_4 及其它难溶物，充分反应后有沉淀出现，所以分离混合物的方法是过滤；

【小问 2 详解】

pH6.0 左右， $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ 因此 pH 几乎不变。之后发生 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOOH} + 8\text{H}^+$ ，溶液中 H^+ 浓度增大，pH 减小。溶液中同时存在两个氧化反应 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+}$ 和 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOOH} + 4\text{H}^+$ ，因此 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的减小大于 $c(\text{Fe}^{3+})$ 的增加。或用叠加反应解释： $12\text{Fe}^{2+} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOOH} + 8\text{Fe}^{3+}$

【小问 3 详解】

由于 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ， $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 不与稀碱溶液反应，所以加入的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 过量，则测定结果不受影响

19. 某小组探究卤素参与的氧化还原反应，从电极反应角度分析物质氧化性和还原性的变化规律。

(1) 浓盐酸与 MnO_2 混合加热生成氯气。氯气不再逸出时，固液混合物 A 中仍存在盐酸和 MnO_2 。

①反应的离子方程式是_____。

②电极反应式：

i. 还原反应： $\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

ii. 氧化反应：_____。

③根据电极反应式，分析 A 中仍存在盐酸和 MnO_2 的原因。

i. 随 $c(\text{H}^+)$ 降低或 $c(\text{Mn}^{2+})$ 浓度升高， MnO_2 氧化性减弱。

ii. 随 $c(\text{Cl}^-)$ 降低，_____。

④补充实验证实了③中的分析。

	实验操作	试剂	产物
I		较浓 H_2SO_4	有氯气
II		a	有氯气
III		a+b	无氯气

a 是_____，b 是_____。

(2) 利用 $c(\text{H}^+)$ 浓度对 MnO_2 氧化性的影响，探究卤素离子的还原性。相同浓度的 KCl 、 KBr 和 KI 溶液，能与 MnO_2 反应所需的最低 $c(\text{H}^+)$ 由大到小的顺序是_____，从原子结构角度说明理由_____。

(3) 根据(1)中结论推测：酸性条件下，加入某种化合物可以提高溴的氧化性，将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 。经实验证实了推测，该化合物是_____。

(4) Ag 分别与 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸、氢溴酸和氢碘酸混合， Ag 只与氢碘酸发生置换反应，试解释原因：_____。

(5) 总结：物质氧化性和还原性变化的一般规律是_____。

【答案】(1) ①. $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ②. $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$ ③. Cl⁻还原性减弱或

Cl₂ 的氧化性增强 ④. KCl 固体(或浓/饱和溶液) ⑤. MnSO₄ 固体(或浓/饱和溶液)

(2) ①. KCl>KBr>KI ②. Cl、Br、I 位于第 VIIA 族，从上到下电子层数逐渐增加，原子半径逐渐增大，得电子能力逐渐减弱，阴离子的还原性逐渐增强

(3) AgNO₃ 或 Ag₂SO₄

(4) 比较 AgX 的溶解度，AgI 溶解度最小， $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}\downarrow$ 使得 Ag 还原性增强的最多，使得 $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\uparrow$ 反应得以发生

(5) 氧化剂(还原剂)的浓度越大，其氧化性(还原性)越强，还原产物(还原产物)的浓度越大，氧化剂(还原剂)的氧化性(还原性)越小；还原反应中，反应物浓度越大或生成物浓度越小，氧化剂氧化性越强

【解析】

【分析】

【小问 1 详解】

①二氧化锰和浓盐酸制氯气的离子方程式为： $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；②氧化反应是元素化合价升高，故氧化反应为： $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$ ③反应不能发生也可能是还原剂还原性减弱，或者产生了氧化性更强的氧化剂，故答案为：Cl⁻还原性减弱或 Cl₂ 的氧化性增强④可以从增大氯离子浓度的角度再结合实验 II

的现象分析，试剂 a 可以是 KCl 固体(或浓/饱和溶液)；结合实验 III 的显现是没有氯气，且实验 III 也加入了试剂 a，那一定是试剂 b 影响了实验 III 的现象，再结合原因 i 可知试剂 b 是 MnSO₄ 固体(或浓/饱和溶液)；

【小问 2 详解】

非金属性越弱其阴离子的还原性越强，反应时所需的氢离子浓度越小，故顺序是 KCl>KBr>KI；其原因是 Cl、Br、I 位于第 VIIA 族，从上到下电子层数逐渐增加，原子半径逐渐增大，得电子能力逐渐减弱，阴离子的还原性逐渐增强；

【小问 3 详解】

根据(1)中的结论推测随 Cl⁻浓度降低导致二氧化锰的氧化性减弱，那么如果进一步降低 Cl⁻浓度降低则可以导致可以提高溴的氧化性，将 Mn²⁺氧化为 MnO₂，故答案为：AgNO₃ 或 Ag₂SO₄；

【小问 4 详解】

若要使反应 $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\uparrow$ 发生，根据本题的提示可以降低 Ag⁺浓度，对比 AgX 的溶解度，AgI 溶解度最小，故 Ag 只与氢碘酸发生置换反应的原因是：比较 AgX 的溶解度，AgI 溶解度最小， $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}\downarrow$ 使得 Ag 还原性增强的最多，使得 $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\uparrow$ 反应得以发生；

【小问 5 详解】

通过本题可以发现，物质氧化性和还原性还与物质的浓度有关，浓度越大氧化性或者还原性越强，故答案为：氧化剂(还原剂)的浓度越大，其氧化性(还原性)越强，还原产物(还原产物)的浓度越大，氧化剂(还原剂)的氧化性(还原性)越小；还原反应中，反应物浓度越大或生成物浓度越小，氧化剂氧化性越强。

