

2011年天津市高考化学试卷解析版

参考答案与试题解析

一、选择题（共6小题，每小题6分，满分36分）

1.（6分）化学在人类生活中扮演着重要角色，以下应用正确的是（ ）

- A. 用浸泡过高锰酸钾溶液的硅土吸收水果释放的乙烯，可达到水果保鲜的目的
- B. 为改善食物的色、香、味并防止变质，可在其中加入大量食品添加剂
- C. 使用无磷洗衣粉，可彻底解决水体富营养化问题
- D. 天然药物无任何毒副作用，可长期服用

【考点】 F7：常见的生活环境的污染及治理；IC：乙烯的用途；KF：常见的食品添加剂的组成、性质和作用；KG：药物的主要成分和疗效.

【专题】 55：化学计算.

【分析】 A、从乙烯的性质和应用角度分析；

B、从加入大量添加剂是否对人体有害分析；

C、从导致水体富营养化的原因分析；

D、从天然药物是否有毒分析.

【解答】解：A、乙烯是水果的催熟剂，高锰酸钾溶液能氧化乙烯，则可达到水果保鲜的目的，故A正确；

B、食品安全直接关系到我们的身体健康，食品添加剂的使用必须严格控制，故B错；

C、含磷洗衣粉的使用只是造成水体富营养化的原因之一，因此使用无磷洗衣粉，不可能彻底解决水体富营养化问题，故C错；

D、天然药物有的本身就有很大的毒性，不可食用，故D错。

故选：A。

【点评】 本题考查常见食品添加剂、环境保护及治理等知识，题目但不不大，注意基础知识的积累。

2.（6分）以下有关原子结构及元素周期律的叙述正确的是（ ）

- A. 第IA族元素铯的两种同位素 ^{137}Cs 比 ^{133}Cs 多4个质子
- B. 同周期元素（除0族元素外）从左到右，原子半径逐渐减小
- C. 第VIIA族元素从上到下，其氢化物的稳定性逐渐增强
- D. 同主族元素从上到下，单质的熔点逐渐降低

【考点】33：同位素及其应用；73：同一周期内元素性质的递变规律与原子结构的关系；74：同一主族内元素性质递变规律与原子结构的关系；8F：原子结构与元素周期律的关系。

【分析】根据同位素的概念，同一周期原子半径的递变规律，同一主族氢化物的稳定性以及单质的熔沸点来解答。

【解答】解：A、因铯的同位素具有相同的质子数，故 A 错；

B、同周期元素（除 0 族元素外）从左到右，原子半径逐渐减小，故 B 对；

C、第 VIIA 族元素从上到下，非金属性在减弱，则其氢化物的稳定性逐渐减弱，故 C 错

D、第 VIIA 族元素从上到下，单质的熔点逐渐升高，故 D 错；

故选：B。

【点评】本题考查元素周期律，明确常见主族元素的性质是解答的关键，注重基础，一个知识点掌握不好就可能做错，但难度不大。

3. (6 分) 向四支试管中分别加入少量不同的无色溶液进行如下操作，结论正确的是 ()

	操作	现象	结论
①	滴加 BaCl ₂ 溶液	生成白色沉淀	原溶液中有 SO ₄ ²⁻
②	滴加氯水和 CCl ₄ ，振荡、静置	下层溶液显紫色	原溶液中有 I ⁻
③	用洁净铂丝蘸取溶液进行焰色反应	火焰呈黄色	原溶液中有 Na ⁺ 、无 K ⁺
④	滴加稀 NaOH 溶液，将湿润红色石蕊试纸置于试管	试纸不变蓝	原溶液中无 NH ₄ ⁺

A. ①

B. ②

C. ③

D. ④

【考点】DG：常见离子的检验方法。

【分析】①碳酸根离子、亚硫酸根离子、硫酸根离子、银离子等滴加 BaCl₂ 溶液，都生成白色沉淀；

②氯水中的氯气和碘离子反应生成碘单质，四氯化碳把碘从水溶液中萃取出来而显紫色；

③用洁净铂丝蘸取溶液进行焰色反应，透过蓝色钴玻璃观察，火焰呈黄色，原溶液中有钠离子、无钾离子；

④滴加稀氢氧化钠溶液，加热，试纸不变蓝，说明原溶液中无铵根离子。

【解答】解：A、①中滴加氯化钡溶液，有白色沉淀生成，不能说明原溶液中有硫酸根离子，因为碳酸根离子、亚硫酸根离子、硫酸根离子、银离子等滴加氯化钡溶液，都生成白色沉淀，故 A 错误；

B、②氯水中的氯气和碘离子反应生成碘单质，四氯化碳把碘从水溶液中萃取出来四氯化碳密度比水大，下层溶液显紫色；所以滴加氯水和四氯化碳，下层溶液显紫色说明原溶液中有碘离子，故 B 正确；

C、③黄色火焰可以覆盖 K^+ 的浅紫色火焰，故检验 K^+ 需通过蓝色钴玻璃观察火焰，正确操作为：用洁净铂丝蘸取溶液进行焰色反应，透过蓝色钴玻璃观察，火焰呈黄色，原溶液中有钠离子、无钾离子，故 C 错误；

D、④氨气极易溶于水，若溶液中含有少量的 NH_4^+ 时，滴加稀 NaOH 溶液不会放出 NH_3 ，故 D 错误；

故选：B。

【点评】本题考查硫酸根离子、碘离子、钠离子和铵根离子的检验，要掌握常见离子的检验方法，注意排除其它离子的干扰。

4. (6分) $25^\circ C$ 时，向 10mL 0.01mol/L KOH 溶液中滴加 0.01mol/L 苯酚溶液，混合溶液中粒子浓度关系正确的是 ()

A. $pH > 7$ 时， $c(C_6H_5O^-) > c(K^+) > c(H^+) > c(OH^-)$

B. $pH < 7$ 时， $c(K^+) > c(C_6H_5O^-) > c(H^+) > c(OH^-)$

C. $V[C_6H_5OH(aq)] = 10mL$ 时， $c(K^+) = c(C_6H_5O^-) > c(OH^-) = c(H^+)$

D. $V[C_6H_5OH(aq)] = 20mL$ 时， $c(C_6H_5O^-) + c(C_6H_5OH) = 2c(K^+)$

【考点】DN：离子浓度大小的比较。

【分析】根据酸碱反应后溶液的 PH 来分析溶液中的溶质，然后利用盐的水解和弱电解质的电离及溶液中电荷守恒来分析混合溶液中粒子浓度关系。

【解答】解：A、溶液的 $pH > 7$ 时溶质可能为苯酚钠或苯酚钾与 KOH 的混合液，则溶液中一定存在 $c(OH^-) > c(H^+)$ ，故 A 错误；

B、溶液的 $pH < 7$ 时溶质为苯酚钾与苯酚的混合液，且苯酚的电离程度大于苯酚钾的水解，则 $c(H^+) > c(OH^-)$ ，再由电荷守恒可知 $c(C_6H_5O^-) > c(K^+)$ ，故 B 错误；

C、当苯酚溶液 10mL，二者恰好完全反应，溶液中的溶质为苯酚钾，由苯酚根离子的水解可知 $c(K^+) > c(C_6H_5O^-)$ ，故 C 错误；

D、当苯酚溶液 20mL，苯酚的物质的量恰好为钾离子物质的量的 2 倍，则由物料守恒可

知 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) + c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 2c(\text{K}^+)$ ，故 D 正确；

故选：D。

【点评】 本题考查溶液中离子浓度大小的比较，学生明确酸碱之间的反应，准确判断溶液中的溶质并利用水解、电荷守恒、物料守恒等知识即可解答。

5. (6分) 下列说法正确的是 ()

A. 25℃时 NH_4Cl 溶液的 K_w 大于 100℃时 NaCl 溶液的 K_w

B. SO_2 通入碘水中，反应的离子方程式为 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+$

C. 加入铝粉能产生 H_2 的溶液中，可能存在大量的 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 AlO_2^- 、 NO_3^-

D. 100℃时，将 $\text{pH}=2$ 的盐酸与 $\text{pH}=12$ 的 NaOH 溶液等体积混合，溶液显中性

【考点】 49：离子方程式的书写；DP：离子共存问题。

【专题】 16：压轴题。

【分析】 根据温度与离子积的关系、氧化还原反应、离子共存、酸碱混合 pH 的计算来分析，并利用铝粉能产生 H_2 的溶液来分析溶液的酸碱性。

【解答】 解：A、因水的离子积常数只与温度有关，温度越高， K_w 越大，故 A 错误；

B、因二氧化硫具有还原性，碘单质具有氧化性，则 SO_2 通入碘水中生成 SO_4^{2-} ，故 B 错误；

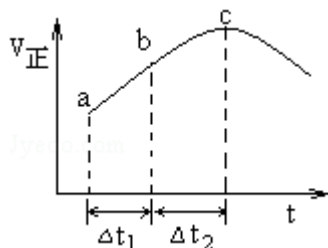
C、因加入铝粉能产生 H_2 的溶液可能是强酸性溶液，也可能是强碱性溶液，在强酸性溶液中不可能存在 AlO_2^- 和 NO_3^- ，在强碱性溶液中，离子之间互不反应，可以大量共存，故 C 正确；

D、100℃时， $K_w = 1 \times 10^{-12}$ ， $\text{pH}=2$ 的盐酸中 H^+ 的浓度为 0.01mol/L ， $\text{pH}=12$ 的 NaOH 溶液中 OH^- 的浓度为 1mol/L ，则等体积混合后碱过量，溶液显碱性，故 D 错误；

故选：C。

【点评】 本题考查知识点较多，符合高考的命题思路，注重对溶液中水的电离、 pH 的计算、离子共存、溶液中的氧化还原反应等重要考点的考查，有助于对专题知识点的训练。

6. (6分) 向绝热恒容密闭容器中通入 SO_2 和 NO_2 ，一定条件下使反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 达到平衡，正反应速率随时间变化的示意图如图所示。由图可得出的正确结论是 ()



- A. 反应在 c 点达到平衡状态
- B. 反应物浓度: a 点小于 b 点
- C. 反应物的总能量低于生成物的总能量
- D. $\Delta t_1 = \Delta t_2$ 时, SO_2 的转化率: a~b 段小于 b~c 段

【考点】 C7: 化学平衡建立的过程; CH: 化学反应速率变化曲线及其应用.

【专题】 16: 压轴题.

【分析】 由题意可知一个反应前后体积不变的可逆反应, 由于容器恒容, 因此压强不影响反应速率, 所以在本题中只考虑温度和浓度的影响. 结合图象可知反应速率先增大再减小, 因为只要开始反应, 反应物浓度就要降低, 反应速率应该降低, 但此时正反应却是升高的, 这说明此时温度的影响是主要的, 由于容器是绝热的, 因此只能是放热反应, 从而导致容器内温度升高反应速率加快.

【解答】 解: A、化学平衡状态的标志是各物质的浓度不再改变, 其实质是正反应速率等于逆反应速率, c 点对应的正反应速率显然还在改变, 故一定未达平衡, 故 A 错误;

B、a 到 b 时正反应速率增加, 反应物浓度随时间不断减小, 故 B 错误;

C、从 a 到 c 正反应速率增大, 之后正反应速率减小, 说明反应刚开始时温度升高对正反应速率的影响大于浓度减小对正反应速率的影响, 说明该反应为放热反应, 即反应物的总能量高于生成物的总能量, 故 C 错误;

D、随着反应的进行, 正反应速率越快, 消耗的二氧化硫就越多, 则 SO_2 的转化率将逐渐增大, 故 D 正确;

故选: D.

【点评】 本题考查化学反应速率图象分析, 为高频考点, 正确理解图象含义及曲线变化趋势是解本题关键, 题目难度不大.

二、解答题 (共 4 小题, 满分 64 分)

7. (14 分) 如图 1 中 X、Y、Z 为单质, 其余为化合物, 它们之间存在如图 1 转化关系 (部分产物已略去). 其中, A 俗称磁性氧化铁; E 是不溶于水的酸性氧化物, 能与氢氟酸反应.

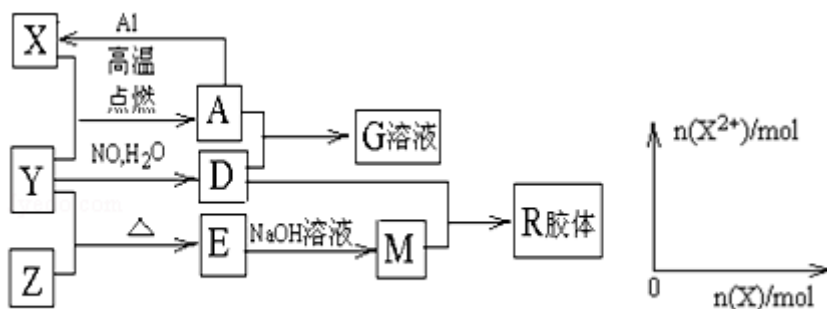
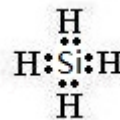


图 1

图 2

回答下列问题：

(1) 组成单质 Y 的元素在周期表中的位置是 第二周期第 VIA 族；M 中存在的化学键类型为 离子键和共价键；R 的化学式是 H₂SiO₃。



(2) 一定条件下，Z 与 H₂ 反应转化为 ZH₄。ZH₄ 的电子式为 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{Si}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ 。

(3) 已知 A 与 1mol Al 反应转化为 X 时（所有物质均为固体），放出 akJ 热量，写出该反应的热化学方程式： $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) = 9\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\Delta H = -8ak\text{J/mol}$ 。

(4) 写出 A 和 D 的稀溶液反应生成 G 的离子方程式： $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 28\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = 9\text{Fe}^{3+} + \text{NO}\uparrow + 14\text{H}_2\text{O}$ 。

(5) 向含 4mol D 的稀溶液中，逐渐加入 X 粉末至过量，假设生成的气体只有一种，请在图 2 坐标系中画出 n(X²⁺) 随 n(X) 变化的示意图，并标出 n(X²⁺) 的最大值。

【考点】GS：无机物的推断。

【专题】11：推断题。

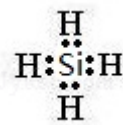
【分析】A 俗称磁性氧化铁，即为 Fe₃O₄；能与氢氟酸反应且不溶于水的酸性氧化物是 SiO₂，即 E 为 SiO₂，根据框图中的转化关系，可知 X 为 Fe、Y 为 O₂、Z 为 Si、D 为硝酸、M 为 Na₂SiO₃、G 为硝酸铁，R 为 H₂SiO₃，结合对应的物质的性质以及题目要求可解答该题。

【解答】解：A 俗称磁性氧化铁，即为 Fe₃O₄；能与氢氟酸反应且不溶于水的酸性氧化物是 SiO₂，即 E 为 SiO₂，根据框图中的转化关系，可知 X 为 Fe、Y 为 O₂、Z 为 Si、D 为硝酸、M 为 Na₂SiO₃、G 为硝酸铁，R 为 H₂SiO₃，

(1) 组成单质 Y 的元素为 O 元素，原子核外有 2 个电子层，最外层电子数为 6，位于元素周期表中第二周期，第 VIA 族，M 为 Na₂SiO₃，存在的化学键类型为离子键和共价键，

R 为 H_2SiO_3 ,

故答案为: 第二周期第 VIA 族; 离子键和共价键; H_2SiO_3 ;



(2) Z 为 Si, Z 与 H_2 反应转化为 SiH_4 , SiH_4 的电子式为



(3) Fe_3O_4 在高温下可与铝发生铝热反应, Fe_3O_4 与 1mol Al 反应转化为 Fe 时 (所有物质均为固体), 放出 $a\text{kJ}$ 热量, 则 8mol Al 反应可以放出 $8a\text{kJ}$ 的热量, 所以热化学方程式为 $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) = 9\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\Delta H = -8a\text{kJ/mol}$,

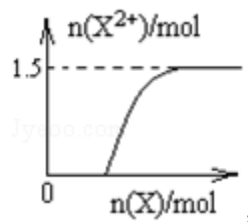
故答案为: $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) = 9\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\Delta H = -8a\text{kJ/mol}$;

(4) 四氧化三铁和稀硝酸反应是氧化物中的二价铁元素被氧化到最高价, 硝酸中氮元素被还原到 +2 价, 反应的离子方程式为: $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 28\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = 9\text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + 14\text{H}_2\text{O}$,

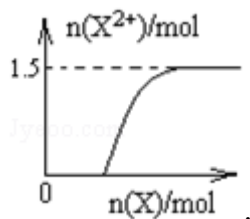
故答案为: $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 28\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = 9\text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + 14\text{H}_2\text{O}$;

(5) 铁和稀硝酸反应, 开始铁全部被硝酸氧化为硝酸铁, 故开始阶段 Fe^{2+} 的量为 0, 随着铁的加入, 多余的铁又和 Fe^{3+} 反应而生成 Fe^{2+} , 故 Fe^{2+} 的量逐渐会增大直至到最大值, 以后不变, 反应过程中生成的气体为 NO , 令 Fe^{2+} 的最大物质的量为 $x\text{mol}$, 根据电子转

移守恒可知, NO 的物质的量 = $\frac{x\text{mol} \times 2}{3}$, 根据 N 元素守恒可知: $\frac{x\text{mol} \times 2}{3} + 2x\text{mol} = 4$

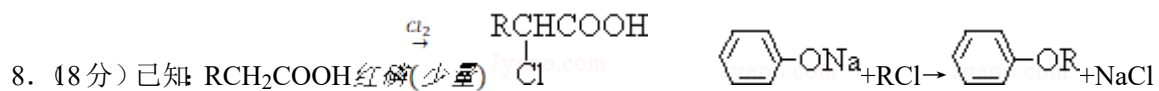


mol, 解得 $x=1.5$, 故 $n(\text{Fe}^{2+})$ 随 $n(\text{Fe})$ 变化的示意图为:

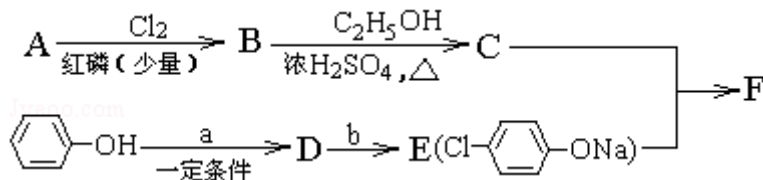


故答案为:

【点评】 本题考查无机物的推断, 侧重物质转化和性质的考查, 侧重铝热反应及硅及其化合物转化的考查, (5) 为易错点, 注意根据反应的方程式计算, 题目难度中等.

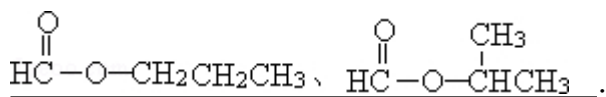


I. 冠心平 F 是降血脂、降胆固醇的药物, 它的一条合成路线如下:

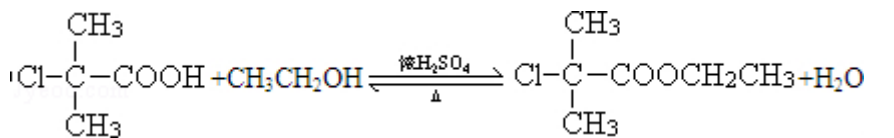


(1) A 为一元羧酸, 8.8gA 与足量 NaHCO_3 溶液反应生成 2.24L CO_2 (标准状况), A 的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

(2) 写出符合 A 分子式的所有甲酸酯的结构简式:

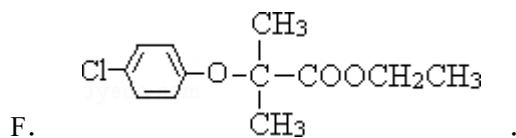


(3) B 是氯代羧酸, 其核磁共振氢谱有两个峰, 写出 B→C 的反应方程式:



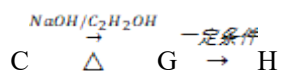
(4) C+E→F 的反应类型为 取代反应.

(5) 写出 A 和 F 的结构简式: A. $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$;



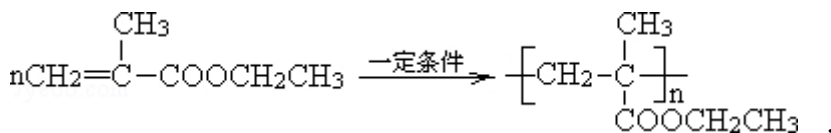
(6) D 的苯环上有两种氢, 它所含官能团的名称为 羟基、氯原子; 写出 a、b 所代表的试剂: a. Cl_2 ; b. NaOH .

II. 按如下路线, 由 C 可合成高聚物 H:



(7) C→G 的反应类型为 消去反应.

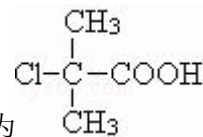
(8) 写出 G→H 的反应方程式:



【考点】HB：有机物的推断；HC：有机物的合成；I6：取代反应与加成反应；I7：消去反应与水解反应。

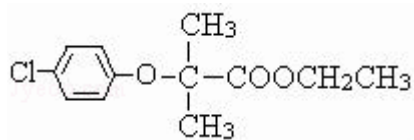
【专题】16：压轴题。

【分析】根据质量和生成气体的体积结合化学方程式可计算 A 的分子式为 $C_4H_8O_2$ ，B 是



氯代羧酸，且核磁共振氢谱有两个峰，可推出 B 的结构简式为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ，进而确

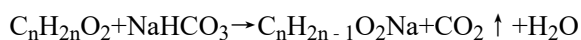
定 A 为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ ，C 为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ，F 为



，由 E 的结构简式和 D 的苯环上有两种氢，可以确定 D

为 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$ ，结合有机物的结构判断具有的性质。

【解答】解：（1）设 A 的分子式为 $C_nH_{2n}O_2$ ，则有：



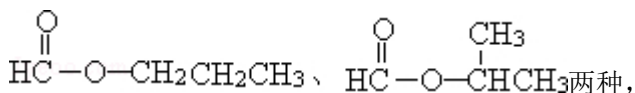
$$(14n+32) \quad 22.4L$$

$$8.8 \qquad \qquad \qquad 2.24L$$

$$\text{则 } \frac{14n+32}{8.8} = \frac{22.4}{2.24}$$

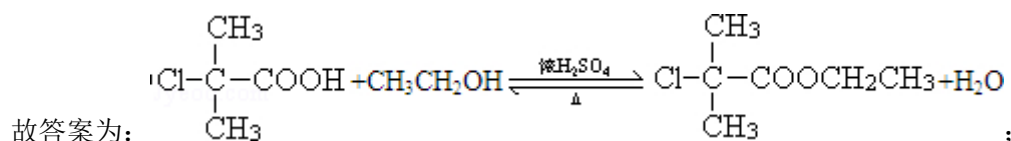
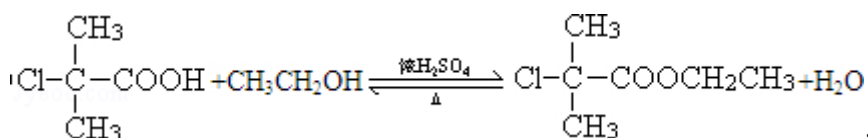
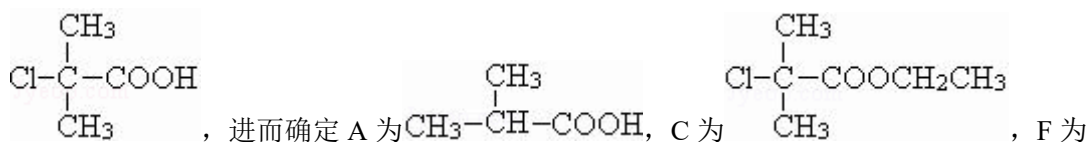
解得 $n=4$ ，即 A 的分子式为 $C_4H_8O_2$ ，故答案为： $C_4H_8O_2$ ；

（2）A 分子式为 $C_4H_8O_2$ ，所有甲酸酯的结构为 $\text{HC}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$ ，R 为丙基，有两种，可为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ，所以同分异构体有

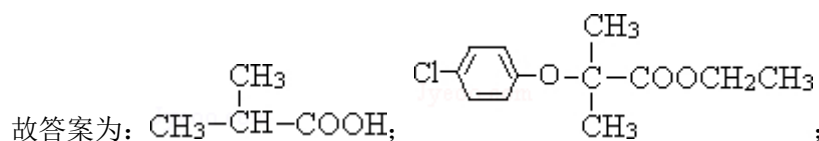
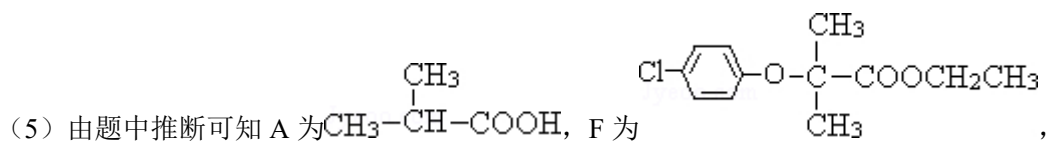


故答案为： $\text{HC}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \quad \text{HC}(=\text{O})-\text{O}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array}\text{CH}_3$ ；

（3）根据 B 是氯代羧酸，且核磁共振氢谱有两个峰，可推出 B 的结构简式为



(4) C+E→F 的反应可看成 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 取代 -Cl 的反应, 故答案为: 取代反应;

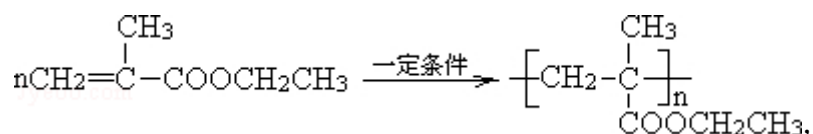


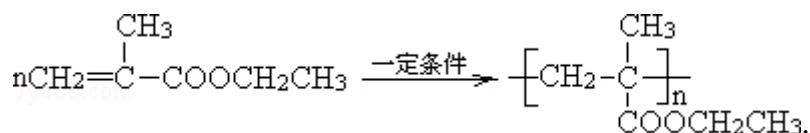
(6) 由 E 的结构简式和 D 的苯环上有两种氢, 可以确定 D 为 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, 其中含有的官能团有羟基和氯原子; 是苯酚和 Cl_2 反应的产物, 与 NaOH 或 Na_2CO_3 溶液反应生成 E.

故答案为: 羟基、氯原子; Cl_2 ; NaOH 溶液;

(7) C 在 NaOH 乙醇溶液中加热发生消去反应, 生成 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (G), 故答案为: 消去反应;

(8) G 加聚生成 H, 反应的化学方程式为





故答案为：

【点评】 本题考查有机物的合成，题目难度较大，本题注意根据题给信息，采用正推的方法推断，正确推断 A 的组成和结构是解答该题的关键。

9. (18分) 某研究性学习小组为合成 1-丁醇，查阅资料得知一条合成路线：



CO 的制备原理： $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{浓H}_2\text{SO}_4, \Delta} \text{CO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，并设计出原料气的制备装置（如图）。

请填写下列空白：

(1) 实验室现有锌粒、稀硝酸、稀盐酸、浓硫酸、2-丙醇，从中选择合适的试剂制备氢气、丙烯，写出化学反应方程式： $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ ， $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \xrightarrow{\text{浓H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 若用以上装置制备干燥纯净的 CO，装置中 a 和 b 的作用分别是恒压，防倒吸。c 和 d 中盛装的试剂分别是NaOH 溶液，浓 H₂SO₄。若用以上装置制备 H₂，气体发生装置中必需的玻璃仪器名称是分液漏斗、蒸馏烧瓶；在虚线框内画出收集干燥 H₂ 的装置图 。

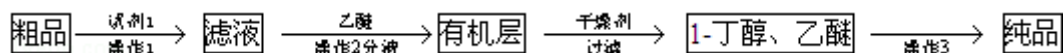
(3) 制丙烯时，还产生少量 SO₂、CO₂ 及水蒸气，该小组用以下试剂检验这四种气体，混合气体通过试剂的顺序是④⑤①③②（填序号）。

①饱和 Na₂SO₃ 溶液 ②酸性 KMnO₄ 溶液 ③石灰水 ④无水 CuSO₄ ⑤品红溶液

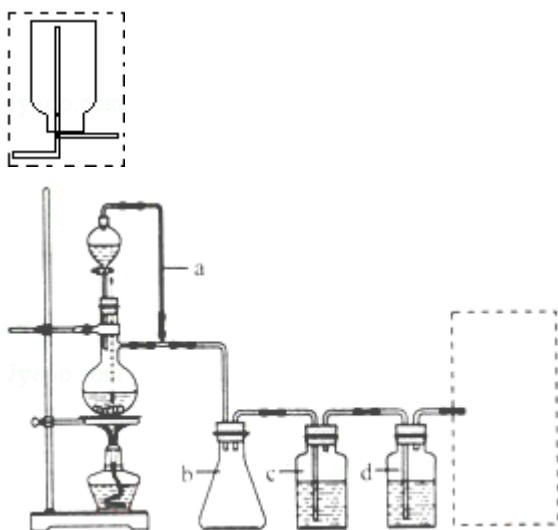
(4) 合成正丁醛的反应为正向放热的可逆反应，为增大反应速率和提高原料气的转化率，你认为应该采用的适宜反应条件是b。

a. 低温、高压、催化剂 b. 适当的温度、高压、催化剂
c. 常温、常压、催化剂 d. 适当的温度、常压、催化剂

(5) 正丁醛经催化加氢得到含少量正丁醛的 1-丁醇粗品。为纯化 1-丁醇，该小组查阅文献得知：①R-CHO+NaHSO₃（饱和）→RCH(OH)SO₃Na↓；②沸点：乙醚 34℃，1-丁醇 118℃，并设计出如下提纯路线：



试剂 1 为 饱和 NaHSO₃ 溶液，操作 1 为 过滤，操作 2 为 萃取，操作 3 为 蒸馏。



【考点】 PF：常见气体的检验；Q1：气体发生装置；Q4：气体的净化和干燥；U3：制备实验方案的设计。

【专题】 16：压轴题。

【分析】 (1) 制备氢气选用锌粒和稀盐酸；制备丙烯选用 2 - 丙醇和浓硫酸；

(2) 在题给装置中，a 的作用保持分液漏斗和烧瓶内的气压相等，以保证分液漏斗内的液体能顺利加入烧瓶中；b 主要是起安全瓶的作用，以防止倒吸；c 为除去 CO 中的酸性气体，选用 NaOH 溶液，d 为除去 CO 中的 H₂O，试剂选用浓硫酸；若用题给装置制备 H₂，则不需要酒精灯；

(3) 检验丙烯和少量 SO₂、CO₂ 及水蒸气组成的混合气体各成分时，应首先选④无水 CuSO₄ 检验水蒸气，然后用⑤品红溶液检验 SO₂，并用①饱和 Na₂SO₃ 溶液除去 SO₂；然后用③石灰水检验 CO₂，用②酸性 KMnO₄ 溶液检验丙烯；

(4) 题给合成正丁醛的反应为气体体积减小的放热反应，为增大反应速率和提高原料气的转化率；

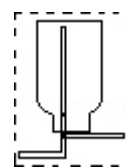
(5) 饱和 NaHSO₃ 溶液形成沉淀，然后通过过滤即可除去；1 - 丁醇和乙醚的沸点相差很大，因此可以利用蒸馏将其分离开。

【解答】 解：(1) 氢气可用活泼金属锌与非氧化性酸盐酸通过置换反应制备，氧化性酸如硝酸和浓硫酸与锌反应不能产生氢气，方程式为 $Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2 \uparrow$ ；2 - 丙醇通过

消去反应即到达丙烯，方程式为： $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_2=CHCH_3 \uparrow + H_2O$ ，故答案为：



(2) 甲酸在浓硫酸的作用下通过加热脱水即生成 CO，由于甲酸易挥发，产生的 CO 中必然会混有甲酸，所以在收集之前需要除去甲酸，可以利用 NaOH 溶液吸收甲酸。又因为甲酸易溶于水，所以必需防止液体倒流，即 b 的作用是防止倒吸，最后通过浓硫酸干燥 CO。为了使产生的气体能顺利的从发生装置中排出，就必需保持压强一致，因此 a 的作用是保持恒压；若用以上装置制备氢气，就不再需要加热，所以此时发生装置中的玻璃仪器名称是分液漏斗和蒸馏烧瓶；氢气密度小于空气的，因此要收集干燥的氢气，就只能用向下排空气法，而不能用排水法收集；



故答案为：恒压，防倒吸； NaOH 溶液，浓 H₂SO₄；分液漏斗、蒸馏烧瓶；

(3) 检验丙烯可以用酸性 KMnO₄ 溶液，检验 SO₂ 可以用酸性 KMnO₄ 溶液褪色、品红溶液或石灰水，检验 CO₂ 可以石灰水，检验水蒸气可以无水 CuSO₄，所以在检验这四种气体必需考虑试剂的选择和顺序。只要通过溶液，就会产生水蒸气，因此先检验水蒸气然后检验 SO₂ 并在检验之后除去 SO₂，除 SO₂ 可以用饱和 Na₂SO₃ 溶液，最后检验 CO₂ 和丙烯，因此顺序为④⑤①③②，

故答案为：④⑤①③②；

(4) 由于反应是一个体积减小的可逆反应，所以采用高压，有利于增大反应速率和提高原料气的转化率；正向反应是放热反应，虽然低温有利于提高原料气的转化率，但不利于增大反应速率，因此要采用适当的温度；催化剂不能提高原料气的转化率，但有利于增大反应速率，缩短到达平衡所需要的时间，故正确所选项是 b；

故答案为：b；

(5) 粗品中含有正丁醛，根据所给的信息利用饱和 NaHSO₃ 溶液形成沉淀，然后通过过滤即可除去；由于饱和 NaHSO₃ 溶液是过量的，所以加入乙醚的目的是萃取溶液中的 1-丁醇。因为 1-丁醇和乙醚的沸点相差很大，因此可以利用蒸馏将其分离开。

故答案为：饱和 NaHSO₃ 溶液；过滤；萃取；蒸馏。

【点评】 本题考查有机物合成方案的设计，题目难度较大，综合性较强，答题时注意把握物质的分离、提纯方法，把握物质的性质的异同是解答该题的关键。

10. (14 分) 工业废水中常含有一定量的 Cr₂O₇²⁻ 和 CrO₄²⁻，它们会对人类及生态系统产生

很大损害，必须进行处理。常用的处理方法有两种。

方法 1: 还原沉淀法: 该法的工艺流程为: $\text{CrO}_4^{2-} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow{\text{Fe}^{2+}} \text{Cr}^{3+} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$
①转化 ②还原 ③沉淀

3 ↓ 其中第①步存在平衡: 2CrO_4^{2-} (黄色) + $2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙色) + H_2O

(1) 若平衡体系的 $\text{pH}=2$, 该溶液显橙色。

(2) 能说明第①步反应达平衡状态的是c。

a. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 的浓度相同 b. $2v(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = v(\text{CrO}_4^{2-})$ c. 溶液的颜色不变

(3) 第②步中, 还原 $1\text{molCr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子, 需要6 mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 第③步生成的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 在溶液中存在以下沉淀溶解平衡: $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$

常温下, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}} = c(\text{Cr}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 10^{-32}$, 要使 $c(\text{Cr}^{3+})$ 降至 10^{-5}mol/L , 溶液的 pH 应调至5。

方法 2: 电解法, 该法用 Fe 做电极电解含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的酸性废水, 随着电解进行, 在阴极附近溶液 pH 升高, 产生 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。

(5) 用 Fe 做电极的原因为阳极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 提供还原剂 Fe^{2+} 。

(6) 在阴极附近溶液 pH 升高的原因是(用电极反应解释) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 溶液中同时生成的沉淀还有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

【考点】CG: 化学平衡状态的判断; DI: 电解原理; FE: "三废"处理与环境保护。

【专题】16: 压轴题。

【分析】(1) 根据外界条件对平衡的影响来考虑平衡移动方向, 从而确定离子浓度大小, 进而确定颜色变化;

(2) 判断平衡状态的方法: $V_{\text{正}} = V_{\text{逆}}$, 或各组分的浓度保持不变, 即能变的量保持不变则说明已达平衡;

(3) 根据得失电子守恒来计算;

(4) 根据溶度积常数进行计算;

(5) 阳极是活性电极时, 阳极本身失电子, 生成阳离子;

(6) 溶液 PH 升高的原因是溶液中氢离子浓度减少, 即氢离子在阴极得电子, PH 升高, 氢氧根离子浓度增大, 离子浓度幂的乘积大于溶度积, 所以金属阳离子会生成氢氧化物沉淀。

【解答】解：(1) $c(\text{H}^+)$ 增大，平衡 2CrO_4^{2-} (黄色) $+ 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙色) $+ \text{H}_2\text{O}$ 右移，溶液呈橙色；

(2) 平衡时各物质的浓度不再改变，即溶液的颜色不再改变；

(3) 根据电子得失守恒可知，还原 $1\text{molCr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子得到 Cr^{3+} ，得电子： $2 \times (6 - 3) = 6\text{mol}$ ，需要 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为： $6 \div (3 - 2) = 6$ ；

(4) 当 $c(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-5}\text{mol/L}$ 时，溶液的 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{10^{-32}}{10^{-5}}} = 10^{-9}\text{mol/L}$ ， $c(\text{H}^+) =$

$\frac{10^{-14}}{10^{-9}}$ ， $\text{pH} = 5$ ，即要使 $c(\text{Cr}^{3+})$ 降至 10^{-5}mol/L ，溶液的 pH 应调至 5；

(5) 在电解法除铬中，铁作阳极，阳极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ，以提供还原剂 Fe^{2+} ；

(6) 在阴极附近溶液 pH 升高的原因是水电离产生的 H^+ 放电生成 H_2 的同时，大量产生了 OH^- ，所以溶液中的 Fe^{3+} 也将转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

故答案为：(1) 橙；(2) c ；(3) 6；(4) 5；(5) 阳极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ，提供还原剂 Fe^{2+} ；(6) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ ； $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

【点评】本题综合考查了化学平衡原理、氧化还原反应、沉淀溶解平衡和电化学知识等内容。分析时要根据题给信息，结合相关原理进行解答。