化学篇 题型1

目的作用型问答

考向1 ▸ 操作相关

1. 增大比表面积，使“酸溶”时固液接触面积显著增加，从而加快酸溶的反应速率，提高 Ta 和 Nb 的浸出率（2分）

【解析】粉碎/研磨固体原料可以减小固体颗粒的粒径，是所有湿法冶金工艺流程中提高浸取速率和浸出率最基础、最常用的物理预处理手段。

2. 该反应正向气体分子数增大，恒压条件下掺入水蒸气，容器容积增大，反应有关气体分压减小，平衡向正反应方向移动（2分）

【解析】恒压时向原料气中掺入无关气体水蒸气，容器容积增大，反应有关气体的分压减小，由于该反应正向为气体分子数增多的反应，所以恒压条件下充入水蒸气的目的是增大容器容积，使平衡正向移动，以提高丙烯平衡产率。

3. 增大固体表面积，加快反应速率；防止反应局部过热，造成事故（2分）

【解析】块状金属钠与液态反应物的接触面积小，反应速率慢，且反应放热较集中，容易局部过热，造成暴沸甚至液体喷溅，带来安全隐患。将钠熔融后振摇分散为细小珠粒，可显著增大钠的比表面积，使钠在后续步骤中与乙醇接触更充分，加快生成乙醇钠的反应速率；同时，钠珠在反应液中分布更均匀，反应时不会造成局部过热或暴沸，提高了反应的安全性与均匀性。

4. （1）平衡气压，使浓氨水能够顺利滴下（2分） （2）防止空气中的水蒸气进入装置 D 中，导致无水 $CrCl_3$ 潮解（2分）

【解析】（1）橡胶管 B 连通分液漏斗上部与蒸馏烧瓶，可平衡二者内部压强，使浓氨水能够顺利滴入蒸馏烧瓶中。

（2）无水 $CrCl_3$ 易潮解，装置 E 中无水氯化钙可吸收空气中的水蒸气，从而防止水蒸气进入装置 D 导致无水 $CrCl_3$ 潮解。

5. （1）除去过量的 HCl，减少后续氨水的使用量（2分）
（2）减少产物表面附着的可溶性杂质，提高产品纯度（2分）

【解析】（1）Eu_2O_3 与足量稀盐酸反应后的溶液中含过量 HCl，小火蒸发可除去过量的 HCl，避免后续过度消耗氨水。

（2）沉淀析出时表面会附着可溶性杂质（如 NH_4Cl 等），加入蒸馏水搅拌，可将这些杂质溶解释放到溶液中，减少产物表面的杂质附着，提高产品纯度。

6. 搅拌，使固体颗粒与水充分接触，加快可溶性组分的溶解速率（2分）

【解析】N_2 与各组分均不反应，在溶液底部鼓入 N_2，溶液中产生大量气泡，起到搅拌作用，使固体颗粒与液体充分接触，加快可溶性组分的溶解速率。气体鼓泡搅拌是湿法冶金中最廉价高效的强化手段之一，兼具搅拌和加速传质等多重功能。

知识点

7. （1）排尽装置内的空气，防止 PCl_3 被氧化（2分）
（2）增大气液接触面积，提升分离效果（2分）
（3）使反应生成的白磷（P_4）在该温度下冷凝并转化为红磷（同时使未反应的 PCl_3、$AsCl_3$ 等杂质保持气态通过，起到提纯作用）（2分）

【解析】(1)由表格可知,PCl_3 易水解、易被氧化,因此整个实验体系需严格隔绝水和氧气。实验前通入 N_2 可排尽装置内的空气,营造惰性气氛,防止 PCl_3 被氧气氧化或发生水解反应而变质。

(2)精馏分离依靠气液两相在塔内充分接触,填充鲍尔环等填料可大幅增加气液两相的接触面积,使上升的蒸气与回流的液体在填料表面充分接触,从而提升 PCl_3 与 $AsCl_3$ 的分离效果,获得更高纯度的 PCl_3。

(3)由表格可知,白磷沸点为 280 ℃,PCl_3 沸点为 76 ℃,$AsCl_3$ 沸点为 130 ℃。控温 260 ℃恰好可使反应生成的白磷蒸气冷凝,便于后续转化为红磷流入 F 中,同时确保未反应的 PCl_3、$AsCl_3$ 等杂质保持气态通过,实现红磷的有效收集与纯化。

8. 该工艺中 NO 可以循环利用,提高原料利用率,且使用热交换器对反应物进行预热,充分利用热能,提高反应效率(2 分)

【解析】观察反应流程,从资源及能源利用的角度考虑,可发现 NO 在循环利用,提高原料的利用率;存在热交换器,高温气体(含 NO、N_2 等)带出的余热可对反应物进行预热,充分利用热能,提高反应效率。

9. 官能团保护(或屏蔽),防止亚氨基在酸性条件下质子化,影响后续反应(2 分)

【解析】D 中亚氨基具有碱性,路线中 D→E 设计的目的是保护(或屏蔽)亚氨基,防止亚氨基在酸性条件下质子化,影响后续反应。

考向2 ▸ 试剂的选择

1. 将对氨基苯磺酸转化为对氨基苯磺酸钠，增大其在水中的溶解度，以便在水溶液中进行重氮化反应（2分）

【解析】对氨基苯磺酸是两性化合物，可形成内盐，微溶于水。若直接以内盐形式参与重氮化反应，反应在非均相体系中进行，效率极低。加入NaOH后，磺酸基（—SO_3H）被转化为磺酸钠盐（—SO_3Na），水溶性显著增强，反应物充分溶解后可在均相水溶液中高效进行后续重氮化反应。

关键点

2. （1）抑制 NH_4^+ 和 Fe^{2+} 水解（2分）

（2）促进析出三草酸合铁（Ⅲ）酸钾晶体（2分）

【解析】（1）Fe^{2+} 和 NH_4^+ 在加热条件下均易水解，$Fe^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2+2H^+$、$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$，干扰 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的生成，加入硫酸增大 H^+ 浓度使水解平衡逆向移动，即抑制 Fe^{2+} 和 NH_4^+ 的水解，确保反应按预期方向生成黄色 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 沉淀。

关键点

（2）三草酸合铁（Ⅲ）酸钾易溶于水、难溶于乙醇。加入乙醇降低了三草酸合铁（Ⅲ）酸钾的溶解度，使其以晶体形式从溶液中析出。

关键点

3. 将 Ni^{2+} 还原成 Ni 单质而除去（2分）

【解析】由题干给出氧化性顺序可知 Zn 的还原性强于 Ni。经“氧化”和“调 pH”步骤后，溶液中 Fe 已除去，但 Ni^{2+} 等杂质离子仍留在溶液中，加入锌粉后，Zn 将 Ni^{2+} 还原为 Ni 单质，Ni 被除去且未引入新杂质。

关键点

4. 较快地析出氢氧化铝沉淀，同时使沉淀颗粒较大，便于过滤（2分）

【解析】若直接调节 pH，$Al(OH)_3$ 往往以细小胶状颗粒形式析出，难以过滤且易吸附其他离子，预先加入少量 $Al(OH)_3$ 粉末可作为晶种，诱发 $Al(OH)_3$ 在其表面沉淀，得到颗粒更大、结构更致密的沉淀，静置一段时间让沉淀颗粒充分长大，便于过滤分离。

关键点

5. 消耗产物 H_2SO_4，使 $TiOSO_4$ 水解平衡正向移动，有利于产生 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 沉淀；防止 Fe^{2+} 被氧化（2分）

【解析】根据已知信息可得 $TiOSO_4$ 可发生水解产生沉淀而脱离溶液，铁粉能和 H_2SO_4 发生反应，使水解平衡正向移动，有利于生成 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 沉淀；且 Fe^{2+} 易被氧化，加入铁粉可防止 Fe^{2+} 被氧化。

6. 确认产生的白色沉淀是 $BaSO_3$，排除浓 NaOH 溶液吸收空气中的二氧化碳生成碳酸根离子进而生成 $BaCO_3$ 而产生的干扰（2分）

【解析】若黄色固体是S单质发生反应 $3S+6OH^- \xrightarrow{\triangle} 2S^{2-}+SO_3^{2-}+3H_2O$，其中 SO_3^{2-} 与 $BaCl_2$ 反应生成 $BaSO_3$ 白色沉淀，加盐酸后 $BaSO_3$ 溶解。但该实验为敞口实验，浓NaOH溶液可能吸收空气中 CO_2 生成 Na_2CO_3，CO_3^{2-} 与 Ba^{2+} 反应生成 $BaCO_3$ 白色沉淀，且加盐酸后 $BaCO_3$ 也会溶解。若沉淀中包含 $BaSO_3$，加入硝酸后，溶液中溶解的 SO_2 被 HNO_3 氧化为 SO_4^{2-}，生成难溶于硝酸的 $BaSO_4$ 白色沉淀，进而确定黄色固体为S。

7. 反应环境为酸性，氨基会质子化，加入碱液使之重新转化为氨基（2分）

8. Cl^- 与 Pb^{2+} 形成 $[PbCl_3]^-$ 的速率大于生成 $PbSO_4$ 的速率，阻止铅膏被 $PbSO_4$ 包裹，但 Pb^{2+} 生成 $PbSO_4$ 的限度大于生成

$[PbCl_3]^-$的限度，$[PbCl_3]^-$又转化为 $PbSO_4$，同时释放 Cl^-，该过程不断循环，少量 Cl^-即可使 $PbSO_4$ 含量不断升高(2分)

【解析】题干已给出两个关键信息：一是生成的 $PbSO_4$ 包裹在铅膏表面会阻碍反应继续进行；二是存在 $[PbCl_3]^- \rightleftharpoons Pb^{2+}+3Cl^-$。因此 $PbSO_4$ 应该是间接生成，而不是直接在铅膏表面生成，即 Cl^-与 SO_4^{2-} 竞争 Pb^{2+}，故 $PbSO_4$ 含量提高。

关键点

分析时需从速率和限度两条线并行展开：从速率角度看，Cl^-与 Pb^{2+}生成 $[PbCl_3]^-$的速率大于生成 $PbSO_4$ 的速率，因此 Cl^-与 Pb^{2+}优先反应，阻止了 $PbSO_4$ 在铅膏表面沉积；从限度角度看，虽然 $[PbCl_3]^-$优先生成，但 $PbSO_4$ 含量提高，因此已生成的 $[PbCl_3]^-$会逐渐转化为 $PbSO_4$ 并释放出 Cl^-。释放的 Cl^-又可继续与新的 Pb^{2+}反应，形成循环，$PbSO_4$ 含量接近 100%。

题型2　原因理由型问答

考向1 ▸ 选择性及最佳点相关

1. P204的体积分数约为10%时，Mn元素的萃取率很高（接近100%），同时Li和Co的萃取率较低（意思相近即可，2分）

【解析】根据图中不同金属元素（Co、Li、Mn）的萃取率随P204体积分数的变化情况，如果P204体积分数过低，锰的萃取率不足；若体积分数过高，Co的萃取率过大，均不能更好达到萃取分离Mn元素的目的。当P204体积分数控制在10%左右时，Mn元素的萃取率已经很高，而Co、Li元素的萃取率还很低，这样能更好地实现Mn元素与Co、Li元素的分离。

2. 0.1（2分）　x过小时Os含量过低，影响N的吸附和活化，x过大时Pt含量过低，影响H的吸附和活化（2分）

【解析】由图可知，x为0.1时，NH_3的产率、合成速率均最大，催化效果最佳。

3. 生成PPC的反应能垒低，生成CPC的能垒高（2分）　升高温度，PPC能量升高，越过能垒，分解成CPC（或升高温度，平衡逆向移动，CPC生成PPC的能垒高，逆移程度更小，合理即可，2分）

【解析】分析能量图知：生成PPC的反应活化能较低（能垒小），生成副产物CPC的反应活化能较高（能垒大）；反应的选择性由活化能和温度共同决定，温度（25 ℃）不变时，反应的选择性由活化能低的决定，所以在25 ℃时，PPC的选择性高。当温度升高时，主、副反应的速率均会增大，但活化能高（生成CPC）的反应速率提升更显著，副产物CPC的生成量增加，因此PPC的选择性下降；或生成PPC与生成CPC的反应均为放热反应，温度升高，平衡均逆向移动，而CPC转化为PPC的活化能（能垒）更高，逆移程度更小，故PPC的选择性下降。

4. c（2分）　280 ℃后反应ⅲ达到平衡，升高温度，CO_2的转化率增大，反应ⅱ正向进行，而反应ⅲ平衡逆向移动，故甲醇的选择性快速下降（或催化剂失去活性，2分）

【解析】曲线a代表甲醇的选择性随温度的变化，由题图可知，温度升高，甲醇的选择性减小，结合时空收率的计算公式可知，若280 ℃后$\alpha(CO_2)$减小，则$\gamma(CH_3OH)$不可能增大，说明曲线c代表二氧化碳转化率随温度的变化，曲线b代表甲醇时空收率。

5. （1）ⅰ（2分）　（2）反应ⅰ已达到平衡状态，升温反应ⅰ平衡逆向移动，CO转化率降低；反应ⅱ未达到平衡状态，升温反应速率加快，CH_3OCH_3产率升高（2分）

【解析】（1）活化能越小，反应速率越快，越先达到平衡；已知反应ⅰ活化能小于反应ⅱ，因此反应ⅰ先达到平衡。

（2）反应ⅰ活化能小，速率快，该温度范围内已达到平衡，且其为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，因此CO转化率降低；反应ⅱ活化能大，速率慢，该温度范围内还未达到平衡，升高温度，加快反应ⅱ速率，单位时间内生成更多二甲醚，因此CH_3OCH_3产率升高。

6. (1)<(2分)　(2)增大水蒸气浓度,促进反应Ⅴ的进行,从而减少催化剂表面积碳量,提高催化剂活性与稳定性(2分)

【解析】(1)同一条曲线上的点,氢产率相同,主反应Ⅰ和Ⅱ均为吸热反应,$\frac{n(H_2O)}{n(甘油)}$不变时,温度升高,主反应Ⅰ和Ⅱ的平衡均正向移动,氢产率增大,则$a<b$。

(2)其他条件不变,适当增大$\frac{n(H_2O)}{n(甘油)}$的值有利于提高氢产率,根据副反应Ⅳ,反应过程中会生成C,形成积碳,附着在催化剂表面,减小反应物和催化剂的接触面积,而增大水的量,促进反应Ⅴ正向进行,消除积碳,有利于提高氢产率。

考向2 ▸ 反应速率相关

1. 中间体C到A的活化能相对较低，反应速率较快(2分)

【解析】低温(-15 ℃)条件下，体系能量较低，反应由动力学控制，低温不足以让大量分子翻越生成B的“大山”(活化能更高)，活化能小的反应占主导，同时低温下反应可逆程度极低，生成的A难以逆向分解为中间体C再转化为B，因此最终A的比例相对更高。

2. 反应ⅱ产生OH^-，会促进反应ⅰ平衡正向移动，$HXeO_4^-$浓度增大，反应速率加快(2分)

【解析】$A\rightarrow B$段产生气体的速率变快，即反应ⅱ的速率加快，观察反应ⅰ与反应ⅱ，可发现反应ⅱ的产物OH^-是反应ⅰ的反应物，反应ⅰ的产物是反应ⅱ的反应物，故反应ⅱ产生OH^-会促进反应ⅰ平衡正向移动，$HXeO_4^-$浓度增大，反应速率加快。

3. (1)提高氨气和氧气发生反应Ⅱ的选择性(2分)

(2)2(1分)　温度低，基元反应1限度大，N_2O_2浓度大，N_2O_2浓度对基元反应2速率的影响程度大于温度对基元反应2速率的影响程度(2分)

(3)促进$2NO+O_2 \xlongequal{} 2NO_2$正向进行(合理即可，2分)

【解析】(1)根据图甲信息，从热力学角度，800 ℃下氨气和氧气反应更趋向生成氮气，而工业制硝酸需将氨气氧化为NO，则氧化炉中使用Pt-Rh合金催化剂的目的是提高NO选择性。

(2)化学反应的总反应速率由活化能最大的一步决定，由图乙可知，第2步反应活化能更大，故$2NO+O_2 \xlongequal{} 2NO_2$的总反应速率由第2步基元反应决定；影响决速步速率的因素有温度和浓度，降低温度使反应速率减慢，可知浓度的影响加快了反应速率且大于温度的影响，由此推测，低温时第1步基元反应限度大且快速达到平衡，使N_2O_2浓度显著增大，且为主要因素。

(3)由图知$2NO+O_2 \xlongequal{} 2NO_2$的反应物总能量高于生成物总能量，该反应为放热反应，降低温度，反应平衡正向移动，且温度低时H_2O会液化，也能使反应正向进行。

4. 随Au负载量增加，可用于发生反应的活性位点增加，NH_3生成速率增大；随Au负载量进一步增加，α-MoC活性位点减少，NH_3的生成速率减小(或随Au负载量增加，可用于发生反应的活性位点增加，NH_3生成速率增大；随Au负载量进一步增加，Au原子发生团聚，使其活性位点减少，NH_3的生成速率减小，合理即可，2分)

5. (1)等质量分数的Na_2S溶液中离子浓度更大、离子所带电荷更多，且S^{2-}、HS^-还原性比Cl^-强，更容易与正极材料发生氧化还原反应，加快了电子在电极与溶液之间的转移速率(2分)　(2)NaCl质量分数由5%增大为10%时，对电池外壳和电芯的腐蚀速率加快(2分)

【解析】(2)结合图乙可知，NaCl体系中铁、铝最终转化为氧化物，浓度升高加快反应速率；NaCl质量分数增大，溶液导电性增强，加快了铁、铝的吸氧腐蚀，对电池外壳和电芯的腐蚀速率加快，因此电池残余电压降低速率更快。

6. >(2分)　反应未达到平衡时，产物的选择性的相对大小直接反映了生成该产物的反应速率的相对大小，2-溴丙烷的选择性始终高于1-溴丙烷，所以反应Ⅰ的转化速率v_1大于反应Ⅱ的转化速率v_2(2分)

7. Fe^{2+}作催化剂加快Cu^{2+}浸出速率的影响大于$(NH_4)_2S_2O_8$

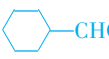
浓度减小减缓 Cu^{2+} 浸出速率的影响(2 分)

【解析】浸取初期,随着浸取时间延长,$(NH_4)_2S_2O_8$ 的浓度不断减小,Fe^{2+} 的浓度不断增大,$(NH_4)_2S_2O_8$ 浓度减小使反应速率减慢,但 Fe^{2+} 作反应的催化剂使反应速率加快且占主导因素。

考向3 ▸ 产率、转化率等与平衡移动相关

1. 增大初始水碳比，平衡逆向移动，不利于尿素生成(2分)

【解析】增大 $M=\frac{n(H_2O)}{n(CO_2)}$，即增加生成物 H_2O 的浓度，根据勒夏特列原理，平衡左移，CO_2 转化率降低，不利于尿素合成。

2. 8.5(1分)　  (1分)　A 点时，反应Ⅰ正、逆反应速率相等，而反应Ⅱ平衡还在正向移动，之后 CHM 浓度下降，使反应Ⅰ逆向进行，曲线 b 逐渐下降(2分)

【解析】反应Ⅰ和反应Ⅱ都生成 H_2，结合反应的化学计量数可知，生成物中物质的量最多的是 H_2，因此曲线 a 为 H_2，由于在 t_1 min 时，$n(H_2)=4.1$ mol，曲线 b 对应物质的物质的量为 1 mol，曲线 c 对应物质的物质的量为 0.1 mol，结合化学计量数关系，曲线 b 对应的物质为 BALD，曲线 c 对应的物质为 CHC。在 t_2 min 时，由图可知，生成的 BALD 为 2 mol，因此反应Ⅰ中生成的 H_2 为 8 mol，生成的 CHC 为 0.5 mol，因此反应Ⅱ中生成的 H_2 为 0.5 mol，$n(H_2)=8.5$ mol，故 $f=8.5$；由分析可知，曲线 c 对应的物质为 CHC，即 。

3. (1)生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀，导致 $[FeY]^{2-}$ 浓度降低(2分)

(2)$5Fe+12H^++2NO=2NH_4^++5Fe^{2+}+2H_2O$，随着反应进行，$c(NH_4^+)$ 增大，$c(H^+)$ 减少，$NH_4^++H_2O \rightleftharpoons NH_3\cdot H_2O+H^+$ 平衡正向移动，$NH_3\cdot H_2O$ 达到饱和后，分解生成氨气逸出(2分)

【解析】(1)pH 过高时，溶液中 OH^- 浓度增大，Fe^{2+} 与 OH^- 结合生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀，使 $[FeY]^{2-}$ 浓度降低，NO 吸收反应平衡逆向移动，吸收效率下降，故去除率减小。

4. (1)>(2分)　(2)400 ℃时，CH_3OH 的选择性为 0，体系中只发生反应Ⅱ，反应Ⅱ是气体分子数不变的反应，则不同压强下 CO_2 平衡转化率相等(2分)

【解析】(1)反应Ⅰ是气体分子数减少的反应，增大压强，平衡正向移动，CO_2 的平衡转化率、CH_3OH 选择性均增大。由图可知相同温度时，p_1 条件下 CO_2 的平衡转化率、CH_3OH 选择性均大于 p_2 条件下，故 $p_1>p_2$。

5. 在该温度范围内，温度升高催化剂的活性增强与温度升高反应速率上升协同作用(2分)

【解析】根据图像可知，在 40~70 ℃时，随温度升高，$HCOO^-$ 产率迅速上升，温度上升可加快反应速率，但题干中还提到了催化剂，所以答题需要结合温度和催化剂两个方向。该温度范围内，温度升高催化剂的活性增强与温度升高速率加快协同作用，导致 $HCOO^-$ 的产率迅速上升。

6. (1)Ⅲ(2分)　(2)730 ℃前，发生反应(a)和(b)，升温平衡均正向移动，反应(a)生成 CO 和 H_2 的量相等，反应(b)消耗 H_2、生成 CO，则氢碳比减小(2分)

【解析】(1)温度升高，主反应、逆水气变换反应均正向进行，CO 的物质的量随温度升高逐渐增大，故上升的曲线Ⅲ代表 CO。

7. 反应Ⅰ的 $\Delta H<0$，反应Ⅱ的 $\Delta H>0$，随着温度升高，反应Ⅱ平衡正向移动，CO_2 的转化率增大，反应Ⅰ平衡逆向移动，CO_2 的转化率减小，温度高于 300 ℃时，反应Ⅱ CO_2 转化率的增大幅度大于反应Ⅰ CO_2 转化率的减小幅度(2分)

8. $NiAlCe_{0.2}$(2分)　反应未达平衡，温度升高反应速率加快，相同时间内 CO_2 转化率随温度升高而增大；高温时，反应2 h已达平衡，主反应为放热反应，温度升高平衡向逆反应方向移动，CO_2 转化率随温度升高而减小(2分)

【解析】相同温度下，$NiAlCe_{0.2}$ 催化时 CO_2 的转化率最高，且在200～400 ℃温度范围内均保持80%以上的高转化率，因此为最理想的催化剂。转化率变化的原因分两个阶段：低温阶段，反应速率较慢，反应体系未达到平衡状态，温度升高会加快反应速率，因此 CO_2 的转化率随温度升高而增大；高温阶段，反应速率足够快，体系达到平衡状态，主反应为放热反应，温度升高平衡向吸热的逆反应方向移动，因此 CO_2 的转化率随温度升高而减小。

9. x(2分)　反应①为吸热反应，反应②为放热反应，温度较低时，以反应②为主，随温度升高，平衡逆向移动，CO_2 的转化率降低；温度较高时，以反应①为主，随温度升高，平衡正向移动，CO_2 的转化率升高(2分)

【解析】反应①为吸热反应，反应②为放热反应，随着温度升高，反应②的平衡逆移，甲醇的含量降低，则x曲线是甲醇的选择性变化曲线，甲醇的选择性与CO的选择性之和为1，且升温反应①的平衡正向移动，导致CO的量增大，故y曲线代表CO的选择性，则z曲线表示二氧化碳的转化率。温度低于250 ℃时，以反应②为主，随温度升高，平衡逆向移动，CO_2 的转化率降低，温度高时，以反应①为主，随温度升高，平衡正向移动，CO_2 的转化率升高，因此二氧化碳的转化率随温度升高先减小后增大。

考向4 ▸ 结构分析相关

1. F的电负性比N大，NF_3中N原子电子云密度较低，较难给出孤电子对结合H^+，而H电负性比N小，NH_3中N原子电子云密度大，较易给出孤电子对结合H^+（2分）

【解析】容易结合H^+的原子的电子云密度较大，较容易给出孤电子对，从原子电负性角度分析：在NH_3中，N元素电负性大于H元素，共用电子对偏向N原子，使N原子上电子云密度增大，负电性增强，更容易给出孤电子对结合H^+，具有碱性；在NF_3中，F元素电负性大于N元素，共用电子对偏向F原子，使N原子上电子云密度减小，正电性增强，难以给出孤电子对结合H^+，故NF_3没有碱性。

2. 酮羰基和酯基是吸电子基团，导致亚甲基中的碳氢键极性增强，易于断裂（2分）

【解析】乙酰乙酸乙酯中标＊的碳原子位于酮羰基和酯基之间，酮羰基和酯基均为强吸电子基团，使亚甲基C—H键极性增强，H易于以H^+形式离去。

3. S比N的电负性小，容易给出孤电子对（2分）

【解析】根据“电负性较小的原子更容易给出孤电子对、配位能力更强”的必备知识解决此题。S的电负性比N小，S原子对电子的吸引能力相对较弱，对孤电子对的束缚也弱，同时，S的原子半径比N大，进一步使得S原子对孤电子对的束缚能力减弱，故S更易给出孤电子对与Ag^+形成配位键，巯基与Ag^+的配位能力更强。

4. >（1分） P204结构中的R_1O—是吸电子基团，会使O—H极性增强，H^+更容易电离（或P227结构中的R_1—是推电子基团，会使O—H极性减弱，H^+不容易电离，2分）

【解析】根据“酸性的强弱取决于O—H极性的强弱”的必备知识，解决此题就是对比P204、P227结构中其他基团对O—H极性的影响。P204中P原子连接两个烷氧基（R_1O—），氧的电负性大，吸电子效应使O—H键极性增强，更易电离出H^+，酸性较强；P227结构中的R_1—是推电子基团，会使O—H极性减弱，不容易电离出H^+，酸性较弱。

5. 二者同为分子晶体，8-羟基喹啉易形成分子内氢键，7-羟基喹啉易形成分子间氢键，因此7-羟基喹啉沸点更高（2分）

【解析】8-羟基喹啉与7-羟基喹啉同为分子晶体，沸点的高低与氢键有关，只需要分析两种分子形成氢键的情况即可。8-羟基喹啉中羟基与N原子相邻，易形成分子内氢键；7-羟基喹啉中羟基距离N远，只能形成分子间氢键，分子间作用力更强，故8-羟基喹啉的沸点低于7-羟基喹啉的沸点。

6. GaF_3为离子晶体，熔融时需克服较强的离子键；而$GaCl_3$为分子晶体，熔融时仅需克服较弱的分子间作用力（2分）

【解析】根据题目提供的信息，GaF_3的熔点远高于$GaCl_3$的熔点，容易想到两者晶体类型不同，因此分析两者晶体的类型和熔融时破坏的作用力即可快速破题。GaF_3为离子晶体，熔融时需克服较强的离子键；而$GaCl_3$为分子晶体，熔融时仅需克服较弱的分子间作用力，因此GaF_3熔点远高于$GaCl_3$。

7. B_2Se_3（2分） S原子半径小于Se，B—S键键长更短、键能更大，化学键更难断裂（2分）

【解析】由题图可知，每个B连接3个Se，每个Se连接2个B，可知B、Se原子个数比为2∶3，该物质化学式为B_2Se_3。B_2Se_3与B_2S_3结构相似，热解温度的高低取决于原子间共

价键的强弱，共价键越强，沸点越高，S 原子半径小于 Se，B—S 键键长更短、键能更大，化学键更难断裂，可得硫化硼热解温度更高。

8. H_3O^+ 中的 H—O—H 键角大于 H_2O 中的 H—O—H 键角；H_3O^+ 和 H_2O 的中心原子都是 sp^3 杂化，H_3O^+ 的中心原子上有一个孤电子对，H_2O 的中心原子上有两个孤电子对，对成键电子对的斥力更大，键角较小（2 分）

【解析】比较键角的大小，首先要看中心原子的杂化方式，当杂化方式相同时，再看中心原子上的孤电子对数，孤电子对越多，键角越小。H_3O^+ 和 H_2O 的中心原子都是 sp^3 杂化，H_3O^+ 的中心原子上有一个孤电子对，H_2O 的中心原子上有两个孤电子对，故 H_3O^+ 中 H—O—H 键角大于 H_2O 中 H—O—H 键角。

9. 碳、氧元素电负性差值小于氧、氢元素电负性差值，故羧基中 O—H 更容易断裂，因此羧基与氨基难生成酰胺基（2 分）

【解析】C 和 O 元素电负性差值为 1.0，氢、氧元素电负性差值为 1.4，O—H 比 C—O 更容易断裂，因此羧基与氨基难反应生成酰胺基。

考向5 ▸ 题干补充信息相关

1. 过量的 I_2 和 SO_2 反应生成 I^-，会与 CuI 反应生成 $[CuI_2]^-$（2分）

【解析】“结晶”过程，从硫酸铜溶液中析出胆矾，母液中仍含有 Cu^{2+}，加入 I_2 和 SO_2，在水溶液中，Cu^{2+}、I_2 和 SO_2 发生氧化还原反应生成难溶的 CuI 沉淀。根据题干信息，CuI 难溶于稀硫酸，但可与 I^- 发生反应 $CuI(s)+I^-(aq)\rightleftharpoons[CuI_2]^-(aq)$ 而溶解，过量的 I_2 和 SO_2 会发生反应 $I_2+SO_2+2H_2O=4H^++2I^-+SO_4^{2-}$，生成的 I^- 会与 CuI 反应生成 $[CuI_2]^-$ 而使 CuI 产率降低。

2. （1）①作氧化剂，将+2价 Fe 元素氧化为+3价（2分）

②$C_2O_4^{2-}$ 水解使溶液显碱性，Fe^{3+} 与 OH^- 结合产生 $Fe(OH)_3$ 沉淀（2分）

（2）$H_2C_2O_4$ 加入方式一定时，$H_2C_2O_4$ 用量增多，产物的纯度降低（2分）

（3）向实验ⅳ反应后的溶液中逐滴滴加稀硫酸至反应后溶液的 pH=2.5，测得配阴离子电荷偏离值接近+0.09（2分）

（4）一次性倒入草酸，导致局部草酸浓度过高，其还原性增强，同时溶液局部 pH 较小，则 $Fe(OH)_3$ 转化为 Fe^{3+}，Fe^{3+} 再与草酸发生氧化还原反应导致杂质增多（2分）

【解析】（1）①$FeC_2O_4\cdot2H_2O$ 中铁元素的化合价为+2价，步骤1生成的 $Fe(OH)_3$ 和 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 中铁元素的化合价均为+3价，化合价升高，由此可知 H_2O_2 作氧化剂，将+2价的铁元素氧化为+3价；②$K_2C_2O_4$ 溶液中 $C_2O_4^{2-}$ 水解有 OH^- 生成，使溶液显碱性，Fe^{3+} 与 OH^- 结合生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀。

（2）比较实验ⅰ、ⅲ（或ⅱ、ⅳ）结果可知，当加入方式相同时，$H_2C_2O_4$ 的用量越多，反应后溶液的 pH 越小，配阴离子电荷偏离值越大，杂质越多，产物纯度越低。

（3）实验ⅱ、ⅳ中草酸加入方式相同（均为逐滴加入），反应后溶液的 pH 不同，想要验证 pH 影响晶体纯度，可向实验ⅳ中加入稀硫酸，将 pH 调节至2.5，若配阴离子电荷偏离值变为+0.09左右，证明猜测正确。

（4）对比实验ⅰ和ⅱ，反应后溶液 pH 相同，仅加入方式不同（ⅰ为一次性倒入，ⅱ为逐滴加入），$H_2C_2O_4$ 有还原性，一次性倒入会使局部 $H_2C_2O_4$ 浓度过高，还原性增强，且局部 pH 降低，生成更多 Fe^{3+}，然后被 $H_2C_2O_4$ 还原生成更多杂质，使得偏离值增大。

3. 空速过快，原料气与催化剂接触的时间过短，来不及与催化剂作用就被排出（2分）

【解析】空速过快，单位时间内单位体积催化剂需要处理的原料气的量过多，原料气与催化剂接触的时间过短，来不及与催化剂作用就被排出，故 CH_4 的转化率和 HCN 的选择性均减小。

4. 温度较低时，反应速率较慢，反应未达到平衡，升高温度，反应速率加快，CH_3OH 时空收率增大，反应达到平衡后，升高温度，平衡逆向移动，CH_3OH 时空收率减小（2分）

5. （1）+64（1分）　（2）1 000 ℃时反应①不自发，而反应③自发；由 $\Delta G=-RT\ln K$ 和图像可知反应③的平衡常数更大，即正向进行程度更大，平衡时硫化氢的转化率更高（2分）

【解析】（1）反应②=反应③−反应①，即 $\Delta H_2=\Delta H_3-\Delta H_1=+244\ kJ\cdot mol^{-1}-(+180\ kJ\cdot mol^{-1})=+64\ kJ\cdot mol^{-1}$。

（2）由图像可知，1 000 ℃时 $\Delta G_1>0$，反应①不自发，而

$\Delta G_3<0$，反应③自发；由 $\Delta G=-RT\ln K$ 可知，相同温度下，ΔG 越小，平衡常数 K 越大，由图像可知 1 000 ℃时反应③的 ΔG_3 更小，平衡常数更大，此时 H_2S 的平衡转化率更高。

6. (1) SO_2 浓度增大，生成的 H_2SO_4 增多，更多 H^+ 与 $CaMg(CO_3)_2$ 反应生成 Ca^{2+}，$CaSO_4$ 沉淀速率加快，覆盖在 $Ca_5(PO_4)_3F$ 表面，会阻碍 H_3PO_4 生成(2 分)

(2) Zn^{2+} 更易吸附在 $CaMg(CO_3)_2$ 表面，减少 H^+ 与 $CaMg(CO_3)_2$ 反应；H^+ 更多地与 $Ca_5(PO_4)_3F$ 反应，使磷浸出率增大(2 分)

强化训练 · 实战

题组 1

1. (1)增大反应物的接触面积,加快反应速率,提高浸取率(2分)
(2)SeO_3^{2-} 与 NH_2OH 反应生成的氮气可作保护气(2分)

思路明晰 **酸溶**:结合废渣成分及流程中各元素去向,可知经"酸溶"后酸溶液中主要为铜、铅、硒、金等元素的化合物;
沉铜、铅/萃取/提硒:酸溶液用 Na_3PO_4 沉淀分离铜和铅,再用 M·HCl 萃取,由水相得到含 Se 化合物(SeO_3^{2-}),再用 NH_2OH 还原得到 Se 单质。

【解析】(1)含碲废渣多为块状或颗粒状固体,直接酸溶时固液接触面积有限,反应速率慢且浸出不完全。球磨是通过机械粉碎将废渣颗粒尺寸减小,使得比表面积显著增大,固液接触更充分。固体表面积增大可加快酸溶反应速率,同时使有价值的金属(Cu、Pb、Ag、Au 等)浸出更完全,提高原料利用率。这是工业流程题中粉碎/研磨/球磨操作的标准答题逻辑。

(2)题干提示无需另加保护气,暗示保护气由反应体系自身产生。提硒过程使用 NH_2OH(羟胺)作为还原剂将 SeO_3^{2-} 还原为 Se 单质。NH_2OH 中 N 为−1价,具有还原性,其氧化产物一般为 N_2(N 为 0 价)——从元素守恒和氧化还原反应中化合价变化即可推断。N_2 是化学性质稳定的惰性气体,在反应体系中产生后可排出空气,隔绝 O_2,起到保护气的作用,防止生成的单质硒被空气中的氧气氧化。反应自身产生保护气是工业流程中的绿色设计理念——利用还原剂氧化后的产物在体系内原位生成保护气氛。 *关键点*

2. (1)球形冷凝管(1分)　冷凝回流、导气(2分)
(2)控制反应速率,防止反应过于剧烈,放出大量热导致 BH_3·THF 受热分解(2分)
(3)防止温度过高导致 H_2O_2 分解或防止有其他副反应发生(2分)
(4)除去有机层中残留的 NaOH 和 $Na[B(OH)_4]$ 等可溶性杂质和进一步降低有机物的溶解度(2分)

【解析】(1)仪器 a 为球形冷凝管。仪器 a 竖直安装于三颈烧瓶上方(竖直放置作用一般为冷凝回流),球形内管可增大冷凝面积,能更好地将挥发的气态反应物冷凝为液态回流至反应容器,减少反应物挥发损失,提高原料利用率;同时冷凝管上端与大气相通,可导出体系内气体,平衡装置内压强,避免体系中因温度变化或气体生成导致压强过大。

(2)题干给出两条关键信息:硼氢化反应为放热反应,且 BH_3·THF 受热易分解。若一次性快速加入或滴加速度过快,反应集中放热使体系温度急剧升高,导致两个不良后果——BH_3·THF 受热分解失效,造成原料浪费且降低产率;温度失控还可能引发有机副反应。缓慢滴加可控制反应速率,使热量及时扩散,维持较低温环境,保证 BH_3·THF 的稳定性以确保主反应顺利进行。

(3)步骤Ⅱ使用 H_2O_2 溶液进行氧化反应。H_2O_2 热稳定性较差,温度过高会加速其分解,造成氧化剂浪费并可能因剧烈产气带来安全隐患。同时,有机反应体系中温度过高可

能引发苯环侧链或醇羟基发生副反应(如过度氧化、消去等),降低目标产物选择性和收率。25~30 ℃的温和条件既可保证氧化反应以适当速率进行,又能有效抑制 H_2O_2 分解和有机副反应的发生。

(4)饱和 NaCl 溶液洗涤需要考虑 2 个角度,洗涤的目的和用饱和 NaCl 溶液的目的,洗涤操作可洗去有机层中残留的 NaOH、$Na[B(OH)_4]$ 等可溶性杂质,NaCl 属于离子型化合物,其水溶液极性很大,可进一步降低有机物在水相中的溶解度,减少产物损失,同时增大水层密度,使水相与有机相密度差加大,利于快速分层。

题组 2

1. (1) H_2SO_4 提供酸性环境和溶解金属氧化物；H_2O_2 作还原剂，将高价金属离子还原为低价离子(2 分)

(2)保证 Mn 有较高萃取率的同时，抑制 Co、Li 的共萃取，提高 Mn 的分离选择性，降低后续纯化成本(2 分)

(3)若 pH 过低，H^+ 浓度过大，将优先于 Mn^{2+} 在阴极放电，发生析氢副反应；若 pH 过高，OH^- 浓度过大，Mn^{2+} 将与 OH^- 发生反应生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀(2 分)

【解析】(1)加入“硫酸-双氧水”进行还原酸浸，硫酸的作用是提供酸性环境，溶解三元锂复合氧化物与铁、铝氧化物；H_2O_2 充当还原剂，将原料中高价态的 Ni、Co、Mn 元素还原为低价态的 Ni^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}，实现金属元素浸出。

(2)根据图甲，相比从 1 增到 2.5 时 Mn^{2+} 萃取率显著上升，之后趋于平缓；而 Co^{2+}、Li^+ 的萃取率随相比增大持续上升。若选择更大相比，一方面有机溶剂(P204)用量大幅增加，生产成本上升；另一方面 Co^{2+}、Li^+ 的共萃取加剧，有机相中杂质增多，后续洗涤和纯化负担加重。选择相比 2.5 是在 Mn^{2+} 萃取率已接近高位的条件下，最大限度抑制 Co^{2+}、Li^+ 共萃取，提高 Mn^{2+} 的分离选择性。该工艺优化中选择条件不选最高点，可从成本(溶剂用量)+选择性(杂质共萃)两个维度综合权衡。

常考点

(3)分析 pH 合理性一般从偏高/偏低两个角度分析，该操作为电解，需要考虑离子浓度影响放电顺序或者副反应等方向。pH 过低则 H^+ 浓度偏高，H^+ 先于 Mn^{2+} 放电，在阴极发生析氢副反应($2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$)，降低锰单质产率；pH 过高则 OH^- 浓度过大，Mn^{2+} 结合 OH^- 生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀，无法顺利在阴极析出金属锰，因此阴极区需维持 pH=7~8。电解中 pH 控制的分析框架：偏低→析氢副反应(H^+ 竞争放电)，偏高→金属离子沉淀(OH^- 结合金属离子生成沉淀)，pH 偏低、偏高均有不利影响。

关键点

2. (1) $-(x+2y)$ kJ·mol^{-1}(1 分)　任何温度(2 分)

(2)反应 ⅱ 的活化能小于反应 ⅰ 的活化能，N_2H_4 分解产生 NH_3 的速率更快；反应 ⅲ 的活化能很大，NH_3 分解产生 H_2 的速率很慢(2 分)　(3)掺杂 Pt 的催化剂上，N—H 比 N—N 更易断裂，H_2 选择性高(2 分)

【解析】(1)由表格中数据可知，实验 a：初始 1 mol N_2H_4，平衡时放热 x kJ，说明正向放热，实验 b：初始 1 mol H_2、0.5 mol N_2，是反应 ⅰ 的逆反应，平衡时吸热 y kJ，说明 $\Delta H_1 = -(x+2y)$ kJ·mol^{-1}；反应 ⅰ 的 $\Delta H<0$，正反应气体分子数增加，混乱度增大，$\Delta S>0$，根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S<0$ 时反应自发进行可知，反应 ⅰ 可在任何温度下自发进行。

(2)由图甲可知，反应 ⅱ 的活化能低于反应 ⅰ，N_2H_4 分解生成 NH_3 的速率更快，竞争消耗了反应物；反应 ⅲ 的活化能很大，NH_3 分解生成 H_2 的速率很慢，阻碍了 H_2 的生成。

(3)由图乙可知，掺杂 Pt 原子的催化剂，促进了 N—H 断裂，会逐步脱氢；而不掺杂 Pt 原子的催化剂，优先断开的是 N—N。

题组3

1. (1)碘单质易升华,温度过高会使碘升华,导致原料损失(2分)　(2)保证 I_2 充分反应,避免试剂过量(2分)　棕褐色褪去(2分)　(3)中和过量的 KOH,防止析出 $Ca(OH)_2$ 影响产品纯度(2分)　(4)减少产品溶解损失,便于快速干燥(2分)

【解析】(1)碘单质易升华,温度过高会使碘升华,导致原料损失,因此温度不能过高。

(2)缓慢滴加氧化剂,能够延长反应时间,可保证 I_2 充分反应,同时避免试剂过量;原悬浊液的棕褐色是 I_2 的颜色,I_2 完全反应后棕褐色褪去,此时停止滴加。

(3)步骤1中 KOH 过量,碱性条件下加入 $CaCl_2$ 会析出 $Ca(OH)_2$ 杂质,故需要调节 pH 约至中性。(关键点)

(4)由题干信息可知六水合碘酸钙微溶于水,难溶于乙醇,冰水温度低,可减小洗涤时产品的溶解损失;无水乙醇难溶解六水合碘酸钙,且易挥发,能带走晶体表面水分,便于快速干燥。

2. (1)①<(1分)　反应Ⅰ中反应物和产物均为气态,水相重整中反应物为液态,生成物为气态,气体物质的量增多更显著,熵增更大(2分)　②反应Ⅰ为吸热反应,温度小于200 ℃时,温度升高,反应正向进行限度增大且反应速率加快,耗水量增加,水的物质的量分数减小,温度大于200 ℃时,生成的二氧化碳和氢气可能发生副反应生成水蒸气,使得水的物质的量分数增加(2分)

(2)①还原性气体 CO 将 In_2O_3 还原为 In,提高了 In_3Pt_2 合金中 In 比例,从而转变为 In_2Pt(2分)　②氧化(1分)　通入 O_2 将 In_2Pt 中的 In 氧化为 In_2O_3,降低 In_2Pt 中的 In 比例后形成 In_3Pt_2,使平衡向氧化方向移动(2分)

【解析】(1)①判断反应熵变时,气体分子数改变起到主导作用,根据方程式,反应Ⅰ中反应物和产物均为气态,反应Ⅱ中反应物为液态,生成物为气态,气体物质的量增多更显著,熵增更大,所以反应Ⅰ的熵增小于反应Ⅱ。②题中未表明反应是否达到平衡,因此先从反应速率和平衡移动角度分析,反应Ⅰ是吸热反应,从平衡移动角度分析,升高温度,平衡向正反应方向移动,消耗的水蒸气的物质的量增大;从反应速率角度分析:随温度升高水与甲醇反应速率加快,使得反应消耗水蒸气的物质的量增大,二者均导致水的物质的量分数减小;因此体系中 H_2O 物质的量分数增大只能是其有其他补偿的来源,观察图像,后续氢气和二氧化碳含量减小,则可能是二氧化碳和氢气发生反应生成水蒸气和一氧化碳,使得水的物质的量分数增加。物质含量出现先减后增的非单调变化时,必有两个方向相反的作用机制在不同温度区间主导——需从图像中其他物质的变化找线索。(关键点)

(2)①由图乙可知,催化剂重构时的"还原"过程为一氧化碳将部分三氧化二铟还原为铟,这提高了 In_3Pt_2 合金中 In 的比例,从而转变为 In_2Pt;②通入氧气,氧气是典型的氧化剂,可以将 In_2Pt 中的铟氧化为三氧化二铟,降低 In_2Pt 中 In 的比例后形成 In_3Pt_2,从而使平衡向氧化方向移动。

题组 4

1. (1)增大接触面积、加快反应速率,使焙烧更充分(2分)

(2)焙烧时加入生石灰或石灰石(2分)　$4ReS_2+15O_2 \xlongequal{高温} 2Re_2O_7+8SO_2$(2分)

(3)晶体(1分)　表面原子比例越高,原子间结合力越弱,熔点越低(2分)

思路明晰

焙烧:一般除去非金属元素,通入空气将所有硫化物氧化为对应氧化物,得到含 Re_2O_7、MoO_3 及 Fe、Cu、Si 的氧化物的烧渣,同时生成大气污染物 SO_2。

碱浸:用 NaOH 溶液对烧渣进行"碱浸",酸性氧化物 Re_2O_7、MoO_3、SiO_2 与 NaOH 反应生成可溶性钠盐留在浸液中,得到含铼、钼、硅的钠盐浸出液,铁、铜的氧化物不溶,过滤后作为浸渣分离。

还原:加 Zn 将高价铼还原为难溶的低价铼,含钼的杂质留在滤液中,过滤后滤液用于制备钼酸锂,含铼的滤渣进入下一步。

氧化:通入氧气将滤渣中低价铼氧化,得到 $HReO_4$。

沉铼:加 NH_4Cl 溶液反应生成高铼酸铵,经提纯操作得到纯净的 NH_4ReO_4,最终得到金属铼。

【解析】(1)目标是分析高压和逆流两种操作对焙烧过程的促进作用。焙烧的核心是使钼精矿中硫化物(MoS_2、ReS_2 等)与 O_2 发生氧化反应生成金属氧化物和 SO_2,O_2 是反应物,需要与固体矿物充分接触。高压操作可增大 O_2 的分压(浓度),增大反应速率;逆流操作是指固体矿物与空气以相反方向流动,可增大固相与气相的接触面积和接触时间,使焙烧更彻底——矿物由上而下,空气由下而上,延长有效接触时间。两者共同目的:增大接触面积、加快反应速率,使焙烧更充分。工业焙烧中高压+逆流组合是提高气固反应效率的经典设计——高压增大浓度推动力,逆流增大接触面积与延长反应时间。

常考点

(2)"焙烧"过程中 MoS_2、ReS_2、FeS_2 和 Cu_2S 被氧化为对应金属氧化物的同时,S 元素转化为 SO_2,SO_2 是有毒酸性气体,直接排放会造成污染。工业上解决 SO_2 排放危害的方法是添加碱性吸收剂进行固硫——焙烧时加入生石灰(CaO)或石灰石($CaCO_3$,其高温分解产生 CaO),CaO 与 SO_2 反应生成 $CaSO_3$(进一步被 O_2 氧化为 $CaSO_4$),将气态硫固定在固态硫酸盐中后留在烧渣中。焙烧时 ReS_2 与氧气反应生成 Re_2O_7 和 SO_2,根据得失电子守恒及元素守恒写出反应的化学方程式。

(3)晶体的 X 射线衍射会产生分立的斑点或明锐的衍射峰,非晶体不出现此特征;从图像可知,铼的粒径越小,熔点越低。金属晶体的熔点本质上对应破坏金属键,使原子脱离晶格排列所需的能量。对于块体金属,内部原子为面心立方或六方最密堆积,每个原子被周围 12 个最近邻原子包围,结合力强。随着粒径减小到纳米级,颗粒的比表面积急剧增大,表面原子比例大幅提高,表面原子配位数不足。表面原子比例越高,原子间平均结合作用越弱,破坏晶格所需的能量越低,表现为熔点降低。

2. (1)乙腈作溶剂,能溶解对二甲苯;水产生·OH 而启动反应(2分)

(2)对甲基苯甲酸进一步被氧化(或副反应增加,2分)

(3)分离速度快、可分离出颗粒小的固体、固体含湿量小(或

固体更干燥，2分）　洗去未反应的对二甲苯（2分）

（2分）

（4）有杂质；对甲基苯甲酸相对分子质量为136，其质荷比最大值应为136，图中最大质荷比为227，说明存在相对分子质量为227的杂质（2分）

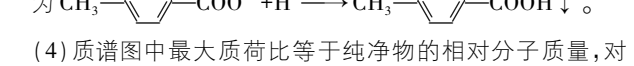
【解析】（1）对二甲苯为有机物，难溶于水，若仅用水作溶剂，对二甲苯无法充分分散，反应只能发生在相界面，效率极低，需要有机溶剂乙腈溶解对二甲苯，使之与催化剂TiO_2充分接触。另一方面，题干明确指出反应由光催化水产生羟基自由基（·OH）而启动，水是·OH的唯一来源，反应体系中必须有足量水存在才能持续产生·OH。因此混合溶剂的两种组分各司其职：乙腈作溶剂溶解有机反应物，水作反应物产生·OH——两者缺一不可。

（2）对二甲苯有两个甲基（—CH_3），目标反应是选择性氧化其中一个甲基生成—COOH，得到对甲基苯甲酸。在最佳反应时间（6 h，产率80%）之前，原料浓度高，氧化反应主要发生在第一个甲基上，主反应占优势。超过最佳时间后，大部分对二甲苯已被消耗，体系中目标产物对甲基苯甲酸的浓度升高——产物分子上仍保留一个甲基，此甲基在持续的光催化产生的·OH作用下也会被氧化为—COOH，生成对苯二甲酸等过度氧化副产物，导致对甲基苯甲酸的产率下降。选择性氧化中产率先升后降的原因分析：过度氧化——第二个活性位点也被氧化，产物进一步转化为副产物。时间控制是选择性反应的核心工艺参数。

关键点

（3）催化剂TiO_2为纳米管粉末，颗粒粒径极小（纳米级）。普通过滤时，纳米颗粒极易透过滤纸或堵塞滤纸孔隙，导致过滤速度极慢、分离不彻底、固体损失大，且滤饼含水量高，后续干燥困难。离心分离利用高速旋转产生的离心力使得密度大于液体的固体颗粒被迅速沉降到离心管底部，可有效分离超细颗粒，离心后固体紧密堆积、含水量小（更干燥）。纳米级固体的分离应优先选用离心而非过滤——普通过滤对超细颗粒效率低、分离不彻底，离心分离时离心力远大于重力，可快速沉降极细颗粒。步骤Ⅲ中加过量NaOH后，对甲基苯甲酸（含—COOH）与NaOH发生酸碱中和反应转化为对甲基苯甲酸钠（含—COONa），后者为离子化合物，易溶于水相，对二甲苯为烃类物质，难溶于碱性水溶液，但易溶于有机溶剂乙酸乙酯，用乙酸乙酯洗涤时，对二甲苯等未反应的有机杂质被萃取进入有机层，而对甲基苯甲酸钠留在水相中，通过萃取实现产物与未反应原料的分离，弃去有机层后，水相酸化使对甲基苯甲酸重新析出，得到纯化产物。洗涤的目的分析需明确：洗去的是什么？为什么能用该溶剂洗去？产物此时以什么形式存在？三者缺一不可。

常考点

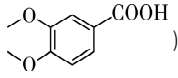
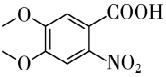
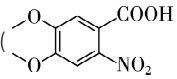
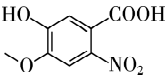
酸化时， 与H^+结合生成溶解度较小的对甲基苯甲酸，故析出的固体为对甲基苯甲酸，离子方程式为  。

关键点

（4）质谱图中最大质荷比等于纯净物的相对分子质量，对甲基苯甲酸相对分子质量为136，其质荷比最大值应为136，图中最大质荷比为227，说明存在相对分子质量为227的杂质。

题组5

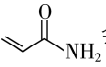
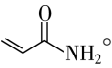
1. (1)不可以,若先得到酚羟基,硝化反应中酚羟基易被硝酸氧化,同时酚羟基会活化苯环,引入多个取代的副产物(2分)
(2)与H_2O反应生成的HCl和SO_2气体可逸出体系,促使酯化反应平衡向生成酯的方向移动,提高酯的产率(2分)

【解析】(1)由合成路线图可知,A()→B()的过程发生的是硝化反应,条件为浓硝酸、浓硫酸、50~60 ℃水浴加热;B()→C()是1个甲氧基转化为酚羟基,两个步骤不可以调换,若先得到酚羟基,硝化反应中酚羟基易被硝酸氧化,同时酚羟基会活化苯环,引入多个取代的副产物。关键点

(2)C→D的过程是C与CH_3OH的酯化反应,酯化反应为可逆反应,$SOCl_2$与酯化反应生成的水反应生成氯化氢和二氧化硫,使酯化反应平衡正向移动,提高酯的产率。

2. (1)$n+m+q-x-p$(2分)　高温(2分)
(2)EA与NH_3继续发生反应Ⅱ(2分)
(3)b(2分)　降低反应体系内各气体分压,使平衡正向移动(2分)　(4)0.008(2分)
(5)第一步反应的E_a大于第二步反应,第二步反应速率快于第一步反应速率(2分)

【解析】(1)ΔH=反应物总键能-生成物总键能,分析反应Ⅰ方程式可知实质为C—O键和C—H键断裂,形成C═C键中π键和O—H键,其中π键键能=C═C键键能-C—C键键能,由此可得$\Delta H_1=n+m+q-x-p$。由题目信息可知反应Ⅰ$\Delta H_1>0$,反应气体分子数增加,$\Delta S>0$,根据自发反应$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$可得该反应在高温条件下能自发进行。
(2)反应Ⅰ产生EA,反应Ⅱ消耗EA,EA产率降低,则要从反应Ⅱ正向进行的角度回答。恒容时,$n(NH_3):n(3\text{-}HP)$增大,相当于增大氨气浓度,反应Ⅱ正向进行,EA转化成CAN,使得单位时间内EA的产率降低。
(3)反应Ⅰ、Ⅱ均为吸热反应,温度升高,两反应平衡均正向移动,温度升高,反应物3-HP逐渐减少(对应曲线a),中间产物EA先增大,因反应Ⅱ正向进行,EA被消耗,物质的量分数下降,产物CAN的物质的量增大,由此可知EA的物质的量分数曲线应为b;恒压条件下充入N_2,反应体系体积增大,相当于减压(反应物分压减小),促进反应Ⅰ、Ⅱ均正向进行,提高原料转化率。关键点
(4)设初始投料$n(3\text{-}HP)=1\ mol$、$n(NH_3)=8\ mol$、$n(N_2)=2\ mol$,由图甲可知,T_1℃平衡时,$n(3\text{-}HP)=0\ mol$、$n(EA)=n(CAN)=0.5\ mol$,由反应Ⅱ可得此时$n(C_2H_5OH)=0.5\ mol$、$n(NH_3)=8\ mol-0.5\ mol=7.5\ mol$,另外由反应Ⅰ、Ⅱ可知生成$n(H_2O)=1\ mol+0.5\ mol=1.5\ mol$,则容器内气体总物质的量为$(0.5+0.5+0.5+7.5+2+1.5)\ mol=12.5\ mol$,反应Ⅱ的平衡常数$K_x=\dfrac{x(CAN)\cdot x(H_2O)\cdot x(C_2H_5OH)}{x(EA)\cdot x(NH_3)}=\dfrac{\frac{0.5}{12.5}\times\frac{1.5}{12.5}\times\frac{0.5}{12.5}}{\frac{0.5}{12.5}\times\frac{7.5}{12.5}}=\dfrac{1}{125}=0.008$。

(5)由图乙可知,第一步反应的活化能大于第二步反应,则第二步反应的反应速率比第一步反应快,第一步反应生成的  会迅速发生第二步反应被消耗,所以检测不到  。

题组 6

1. (1)恒压滴液漏斗(1 分)　液封,防止外界空气进入三颈烧瓶中(2 分)

(2)①A→E→B→C(2 分)　②洗去杂质水杨醛、乙二胺,乙醇易挥发更容易除去(2 分)

(3)DMF 为强极性溶剂,能与[Co(Ⅱ)Salen]配合物进行配位,从而吸收氧气形成稳定的配合物,而 $CHCl_3$ 是弱极性溶剂,无法与[Co(Ⅱ)Salen]配合物进行配位,无法吸收氧气形成稳定的配合物(2 分)

【解析】(1)由图中仪器结构可知,b 为恒压滴液漏斗;已知胶状的[Co(Ⅱ)Salen]配合物易被氧化,d 为液封装置,作用是防止外界空气(氧气)进入三颈烧瓶中氧化产物。

(2)①已知起始操作顺序为 D→F,后续步骤需遵循“反应→停止加热→冷却→过滤→洗涤→干燥”的逻辑:D→F→A(加入钴盐反应)→E(停止加热,冷水冷却)→B(停止通入氮气)→C(过滤、洗涤)→G。②由已知中水杨醛易溶于乙醇,乙二胺溶于乙醇,再结合乙醇易挥发,可知用乙醇洗涤可洗去残留的水杨醛、乙二胺等杂质,且乙醇易挥发,能快速干燥晶体。

(3)结合③中的反应原理和④中的溶剂极性信息,可知配合物在两种溶剂中行为不同的原因是极性影响配合物的形成。

2. (1)①H_2O(2 分)　②升温使反应Ⅰ逆向进行,生成 H_2,反应Ⅱ正向进行,消耗 H_2,反应Ⅰ生成氢气的量大于反应Ⅱ消耗氢气的量,因此 H_2 物质的量分数随温度升高而增大(2 分)

(2)$H_2O(g)$ 占据催化剂活性位点,使催化剂吸附反应物能力减弱;水蒸气过多,平衡逆向移动,甲醇产率下降(2 分)

【解析】(1)①升温时,放热的反应Ⅰ逆向进行,CH_3OH、H_2O 物质的量分数降低,吸热的反应Ⅱ正向进行,CO 物质的量分数升高,因此 X 线表示 CO,又因为 $n(H_2O)=n(CH_3OH)+n(CO)$,H_2O 的物质的量分数始终大于 CH_3OH,因此 Z 线表示 H_2O。②根据题目信息,图像为平衡时数据,因此从平衡移动角度分析,再看 H_2 的变化趋势,H_2 物质的量分数随温度升高而增大,说明温度升高时,生成氢气的反应占主导地位,结合反应Ⅰ为放热反应,升温使反应Ⅰ平衡逆向移动,生成 H_2,反应Ⅱ为吸热反应,升温使反应Ⅱ平衡正向移动,消耗 H_2,反应Ⅰ逆向进行生成氢气的量大于反应Ⅱ正向进行消耗氢气的量,因此 H_2 物质的量分数随温度升高而增大。

关键点

(2)从平衡角度,进料 $H_2O(g)$ 分压增大,会使反应Ⅰ、Ⅱ平衡逆向移动,不利于甲醇形成;从催化剂角度,催化剂的活性位点数量有限且对反应物有吸附选择性,$H_2O(g)$ 也可能竞争催化剂表面的活性位点,$H_2O(g)$ 分压增大,会占据更多催化剂的活性位点,使催化剂用于吸附和活化反应物的有效位点减少,吸附反应物的能力减弱,因此需严格控制进料气中水蒸气的量。

关键点

题组 7

1. (1) Na_2SO_4(2 分)　35~37 ℃时,硫酸钠和硼酸的溶解度差值最大,有利于两者分离,提高硼酸纯度(2 分)

(2)蒸馏(2 分)　硼酸三甲酯分子间为较弱的范德华力,故沸点较低;而镁钙杂质属于离子化合物,有较强的离子键,沸点较高(2 分)

思路明晰　**碱解**:加入 NaOH 溶液,镁元素转化为 $Mg(OH)_2$ 沉淀,硼元素转化为可溶的 $[B(OH)_4]^-$、SiO_2 转化为 Na_2SiO_3 进入溶液,$CaMg(CO_3)_2$ 不溶,与 $Mg(OH)_2$ 一起进入废渣经过滤除去。

酸化:加入硫酸,$[B(OH)_4]^-$ 转化为 H_3BO_3,Na_2SiO_3 转化为 H_2SiO_3 沉淀,溶液中的溶质为 H_3BO_3 和 Na_2SO_4。

冷却结晶:利用 H_3BO_3 和 Na_2SO_4 溶解度随温度变化的差异,控制温度使 H_3BO_3 结晶析出,Na_2SO_4 留在母液 1 中,固体中含 H_3BO_3 和 H_2SiO_3。…… **第(1)问**

酯化:H_3BO_3 与甲醇反应,硼元素转化为硼酸三甲酯,利用硼酸三甲酯沸点低(68 ℃)的特点,通过蒸馏将其从体系中蒸出。…… **第(2)问**

水解:纯净的硼酸三甲酯与水反应,硼元素重新转化为硼酸,同时生成甲醇。

冷却结晶:得到的硼酸溶液经冷却结晶,析出高纯硼酸晶体,母液 2 中含少量硼酸及硼酸三甲酯水解生成的甲醇,二者可循环到“酯化”步骤。

【解析】(1)由溶解度曲线可知,温度为 35~37 ℃时,Na_2SO_4 的溶解度较大,而硼酸溶解度较小,此时冷却结晶可使 Na_2SO_4 尽可能留在母液 1 中,同时最大程度析出硼酸晶体。(2) $B(OCH_3)_3$ 是分子晶体,分子间作用力为范德华力,而镁、钙等杂质以离子形式存在,以离子键结合,作用力远强于范德华力,因此蒸馏时,$B(OCH_3)_3$ 易挥发变为气体,而杂质离子留在体系中,实现有效分离。

关键点

2. (1)排尽装置内的空气(或水蒸气),防止 NaH 变质(或稀释并及时排走反应产生的氢气以防爆炸,2 分)　作溶剂(2 分)

(2)该反应是放热反应,低温和缓慢加料可控制反应速率,防止局部过热导致副反应发生或氢气产生过快引发危险(2 分)

(3) NaH 与水反应生成碱,导致产物水解,产率降低(2 分)

(4)作干燥剂(或除去有机相中的水分,2 分)

思路明晰　在氮气保护下,A 与过量碳酸二乙酯混合,低温下分批缓慢加入 NaH,于 80 ℃加热反应 1.5 h,利用乙酸与冰水的混合体系除去 NaH;反应后的混合液经乙酸乙酯萃取、无水硫酸钠干燥、过滤、减压浓缩除去溶剂,最后减压蒸馏得到产品。

【解析】(1) NaH 遇水剧烈反应,通入氮气可排尽装置内的空气和水蒸气,避免 NaH 与水接触而变质失效;实验过程中会产生氢气,持续通入氮气可稀释并及时排走装置内氢气,s 防止爆炸。B 过量,根据表格信息,化合物 A 和产物 C 均易溶于有机溶剂,B 本身为液态有机物,可溶解 A 和 C 形成均相溶液,因此 B 的另一作用是作溶剂,使反应物充分溶解形成均相体系,提高反应效率。

(2)目标是分析低温缓慢加料的原因,可以同时从安全和选择性两个角度作答。从安全角度,NaH 参与的反应为放热反应,若一次性快速加入,反应速率过快,使体系温度急

剧升高，且 H_2 产生速率过快可能超过氮气稀释、排放能力，存在爆炸安全隐患。从选择性角度，温度过高会引发有机副反应（如原料或产物的热分解、酯基在高温下的副反应等），降低产物选择性和产率。0～10 ℃低温配合缓慢分批加料可控制反应速率，使热量及时散发，维持温和反应条件。

（3）若只用冰水，NaH 与水剧烈反应，生成 NaOH 和氢气，NaOH 会导致酯基在强碱性条件下发生水解反应生成羧酸盐和乙醇，导致目标产物分解，产率显著降低。

（4）无水硫酸钠是常用的固体干燥剂，可吸附有机相中残留的少量水分形成结晶水合物，且不与有机物反应、不溶于有机相，过滤即可分离除去。

题组 8

1. (1) O>P>Li(2 分)

(2) 溶解并除去正极材料中的 Al(2 分)

(3) $2Fe^{2+}+H_2O_2+2H^+ \xlongequal{} 2Fe^{3+}+2H_2O$(2 分)　盐酸过量会消耗后续“沉铁沉磷”步骤中的 Na_2CO_3,增大生产成本,且酸性过强不利于 $FePO_4$ 沉淀生成(2 分)

(4) pH 超过 2.5 后,OH^- 浓度增大,部分 Fe^{3+} 与 OH^- 结合生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,使 $FePO_4$ 的溶解平衡 $FePO_4(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq)+PO_4^{3-}(aq)$ 右移,溶液中 PO_4^{3-} 浓度增大,沉磷率降低(2 分)

(5) 热水(2 分)

(6) $Li_2CO_3+2FePO_4+2C \xlongequal{高温} 2LiFePO_4+3CO\uparrow$(2 分)

思路明晰

碱浸:加入 NaOH 溶液后,Al 溶解得到 $Na[Al(OH)_4]$,过滤分离出含 $Na[Al(OH)_4]$ 的溶液(滤液 A)。

酸浸:碱浸后滤渣中含 $LiFePO_4$ 及乙炔黑、碳纳米管,加盐酸、过氧化氢溶液发生反应 $2LiFePO_4+H_2O_2+8H^+ \xlongequal{} 2Li^++2H_3PO_4+2Fe^{3+}+2H_2O$,过滤分离出的滤渣中含乙炔黑、碳纳米管,滤液中含铁离子、锂离子等。

沉铁沉磷:加 30% Na_2CO_3 溶液调节 pH,生成的沉淀含 $Fe(OH)_3$、$FePO_4\cdot 3H_2O$,滤液中含有锂离子。

60~80 ℃ 结晶:向含锂离子的滤液中加入饱和碳酸钠溶液,60~80 ℃ 下结晶生成 Li_2CO_3 粗品。

提纯:用热水洗涤 Li_2CO_3 粗品,干燥得到高纯 Li_2CO_3。

【解析】(1) $LiFePO_4$ 中主族元素为 Li、P、O,电负性:O>P>Li。

(2) Al 可与 NaOH 溶液反应生成可溶于水的四羟基合铝酸钠,而 $LiFePO_4$、导电剂难溶于碱,且不与碱反应,“碱浸”后过滤即可除去 Al 杂质。

(3)“酸浸”时 $LiFePO_4$ 溶解得到 Fe^{2+},H_2O_2 作氧化剂将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+},便于后续沉淀;若盐酸过多,溶液中 H^+ 浓度过大,后续步骤中会消耗更多用于调节 pH 的 Na_2CO_3,成本增加,同时酸性过强不利于 $FePO_4$ 沉淀析出。

(5) 由表格数据可知,Li_2CO_3 的溶解度随温度升高而减小,用热水洗涤可减少 Li_2CO_3 的溶解损失,提高产率。

(6) 该反应中,还原剂为单质碳,高温下氧化产物为 CO,$FePO_4$ 中的+3 价 Fe 和 Li_2CO_3 中的+4 价碳均被还原,配平后得到反应的化学方程式。

2. (1) $CH_4(g)+2H_2S(g) \xlongequal{} CS_2(g)+4H_2(g)$

$\Delta H=+234\ kJ\cdot mol^{-1}$(2 分)

(2) ① $2H_2S(g) \xlongequal{} 2H_2(g)+S_2(g)$(2 分)

② 低于 1 000 ℃ 时,只发生反应 $2H_2S(g) \xlongequal{} 2H_2(g)+S_2(g)$;高于 1 000 ℃ 时,乙中还发生反应 $CH_4(g)+2H_2S(g) \xlongequal{} CS_2(g)+4H_2(g)$(2 分)

(3) ① $H_2S+2e^- \xlongequal{} S^{2-}+H_2$(2 分)　② 吹走阳极表面生成的硫蒸气,防止 $S_2(g)$ 冷却为固态硫覆盖在阳极表面,降低电解效率(2 分)

【解析】(1) 根据反应机理图可知,反应物是 $CH_4(g)$ 和 $H_2S(g)$,生成物是 $H_2(g)$ 和 $CS_2(g)$,反应的化学方程式为 $CH_4(g)+2H_2S(g) \xlongequal{} CS_2(g)+4H_2(g)$,再根据每生成 1 g $H_2(g)$ 吸收热量 29.25 kJ,可得生成 4 mol $H_2(g)$ 吸收的热量为

29. 25 kJ×8=234 kJ,即可写出热化学方程式。

(2)①产物中含有 $S_2(g)$,结合反应机理图,步骤 2 中 H_2S 分解为 H_2 和 S 原子,S 原子结合生成 $S_2(g)$,则还可能发生的反应为 $2H_2S(g)\xlongequal{} 2H_2(g)+S_2(g)$。②$n(H_2S):n(N_2)=4:46$ 的混合气甲,$n(CH_4):n(H_2S):n(N_2)=1:4:45$ 的混合气乙,甲、乙中硫化氢的体积分数相同,均为 $\frac{4}{50}$,由转化率与温度关系图可知,低于 1 000 ℃时,甲、乙中 H_2S 的转化率相同,说明低于 1 000 ℃时,CH_4 不反应,甲、乙中均只发生反应 $2H_2S(g)\xlongequal{} 2H_2(g)+S_2(g)$;当温度高于 1 000 ℃时,随着温度升高,乙中硫化氢的转化率增大程度较甲中的大,说明乙中还发生反应 $CH_4(g)+2H_2S(g)\xlongequal{} CS_2(g)+4H_2(g)$。

关键点

(3)①根据原理图可知 M 极消耗 H_2S 生成 H_2,N 极产生 S_2,根据电解原理,M 极为阴极,电极反应式为 $H_2S+2e^-\xlongequal{} S^{2-}+H_2$。②N 极为阳极,电极反应式为 $2S^{2-}-4e^-\xlongequal{} S_2\uparrow$,氮气不参与反应,N 极通入氮气,可以及时将 $S_2(g)$ 吹出,防止 $S_2(g)$ 冷却为固态硫覆盖在多孔电极 N 上,降低电解效率。

题组 9

1. (1) Na_2CO_3 与氯乙酸反应生成氯乙酸钠、CO_2 和 H_2O，无气泡产生表示反应完全。缓慢滴加可以控制反应速率，防止局部过热，避免氯乙酸分解或发生副反应(2 分)

(2) 取少许最后一次洗涤液于试管中，加入硝酸酸化的硝酸银溶液，无白色沉淀产生，则证明固体已洗涤干净(2 分)

(3) 在通风橱中进行实验；用稀硫酸代替浓盐酸调节 pH，避免刺激性气体产生；用电渗析法替代酸析(2 分)

(4) 滴入最后半滴标准液，锥形瓶内的液体由酒红色变为蓝色，且半分钟内不变色(2 分)

【解析】(1) 题目要求回答两点，可从“缓慢”和“无气泡”两个关键词分别切入。氯乙酸($ClCH_2COOH$)具有较强的酸性，与 Na_2CO_3 溶液的反应剧烈放热——若滴加速度过快，关键点 容易导致局部过热，可能引发氯乙酸分解或水解等副反应，缓慢滴加可有效控制反应速率，使热量及时散失，避免局部过热导致的副反应，保证主反应的选择性；反应完全后体系中不再消耗 Na_2CO_3，无气体产生，因此无气泡可作为反应已达终点的判断标志。综上，缓慢滴加的核心目的是控制反应速率，防止局部过热引发副反应；无气泡则表示反应完全。

(2) 检验是否洗涤干净是检验滤液中的离子是否与滤渣完全脱离，即本质是检验滤液中的离子。本题中 EDTA 沉淀表面吸附杂质 Na^+、Cl^- 等，因此可通过检验洗涤液中是否含 Cl^- 判断是否洗净。

(3) 步骤三使用浓盐酸调节滤液 pH 至 1.2 使 EDTA 以白色沉淀析出。浓盐酸具有强挥发性和强腐蚀性，挥发出的 HCl 气体有毒且有刺激性，直接操作存在危险，因此改进方向可从三个层面考虑：其一，源头替代——用难挥发性酸(如稀硫酸)替代浓盐酸调节 pH，从根源上避免刺激性气体的产生；其二，过程防护——在通风橱中进行酸析操作，将挥发出的 HCl 气体及时抽走，避免实验人员吸入；其三，工艺革新——采用电渗析等绿色分离技术替代酸析沉淀法，从源头消除废酸和废气的产生，均可有效提升实验安全性。

(4) 滴定终点的判定关键是找到滴定剂发生的反应，借助反应判断现象，滴定前水样中金属离子与指示剂结合为酒红色的 MIn^-，终点时生成蓝色的 HIn^{2-} 指示剂。关键点

2. (1) 反应Ⅰ的活化能小于反应Ⅱ的活化能，反应Ⅰ反应速率更快，短时间内 EVB 积累(2 分)

(2) 反应未达平衡，压强增大，反应速率增大，转化率增大(2 分)

【解析】(1) x_1 显著高于 x_2，说明反应Ⅰ的速率远快于反应Ⅱ，即第一步生成 EVB 的活化能低于第二步生成 DVB 的活化能，反应Ⅰ快速消耗 DEB 积累大量 EVB，而反应Ⅱ消耗 EVB 生成 DVB 的速率相对较慢。

(2) 目标是分析压缩容积增大压强后 DEB 转化率不降反增的原因，注意到题干条件“反应相同的时间”——这一限定条件暗示体系可能尚未达到平衡。反应Ⅰ和Ⅱ均为气体分子数增加的脱氢反应，若体系已处于化学平衡状态，根据勒夏特列原理，增大压强会使平衡逆向移动，DEB 转化率应降低，但题干明确指出 DEB 转化率增大，说明此时反应未关键点

达平衡。压缩容积后，各气体组分浓度同步增大，单位体积内分子数增加，有效碰撞频率提高，反应速率加快，在相同的反应时间内，反应速率越快，消耗的 DEB 越多，因此测得的转化率增大。气体分子数增大的反应中，反应物转化率随压强增大而增大，说明体系尚未达到热力学平衡，此时转化率主要由反应速率（动力学因素）而非平衡移动（热力学因素）决定。

题组 10

1. (1)增大了矿石与空气的接触面积,加快反应速率(2分)

(2)$BaSO_4$、SiO_2(2分)

(3)H^+与F^-结合生成易挥发的弱酸HF,随着$c(H^+)$增大,$c(F^-)$减小;$c(SO_4^{2-})$增大,Ce(Ⅳ)主要以$[CeSO_4]^{2+}$形式浸出(2分)

(4)将难溶于酸的$Ce_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4$转化为可溶于酸的$Ce(OH)_3$,便于后续用盐酸溶解得到含$Ce^{3+}$的溶液(2分)

(5)$2Ce^{3+}+ClO^-+6OH^-+H_2O = 2Ce(OH)_4\downarrow+Cl^-$(2分)

(6)HA、Na_2SO_4(2分)

思路明晰 **氧化焙烧**:在空气中氧化焙烧,将矿石中的Ce^{3+}氧化为Ce(Ⅳ);

浸出:加入硫酸,Ce(Ⅳ)转化为$[CeF]^{3+}$和$[CeSO_4]^{2+}$进入浸出液,BaO转化为难溶的$BaSO_4$,SiO_2不与硫酸反应; …… **第(2)问**

Ⅰ:向浸出液中加入硫脲和Na_2SO_4,硫脲将Ce(Ⅳ)还原为Ce^{3+},进而生成$Ce_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4$沉淀;

Ⅱ:过滤后加NaOH溶液将沉淀转化为$Ce(OH)_3$,过滤后加稀盐酸溶解得到含Ce^{3+}的滤液;

Ⅲ、Ⅳ:利用碳酸氢铵沉淀Ce^{3+},再灼烧得到CeO_2;

Ⅴ:利用有机萃取剂HA将浸出液中的Ce(Ⅳ)转移到有机层,实现与水层中其他粒子的分离;

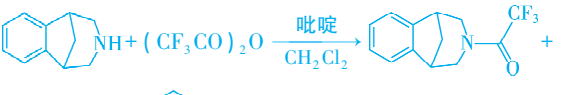
Ⅵ:有机层加入H_2SO_4和H_2O_2,将Ce(Ⅳ)还原为Ce^{3+}回到水层;

Ⅶ、Ⅷ:水层(含Ce^{3+})加入NaOH和NaClO,将Ce^{3+}氧化为Ce(Ⅳ),并在碱性条件下生成$Ce(OH)_4$沉淀,灼烧$Ce(OH)_4$得到最终产品CeO_2。 …… **第(5)问**

【解析】(3)由图可知,当$c(H_2SO_4)>3\ mol \cdot L^{-1}$时,随着起始硫酸浓度升高,Ce浸出率在上升,但$[CeF]^{3+}$的浸出率在下降,说明Ce进入了浸出液,但不是以$[CeF]^{3+}$的形式存在。硫酸浸出过程中,$H^+$与$F^-$结合生成HF,而HF是挥发性弱酸,随着$c(H^+)$增大,HF浓度增大,挥发性增强,$c(F^-)$减小,$[CeF]^{3+}$的浸出速率下降;同时$c(SO_4^{2-})$增大,Ce(Ⅳ)主要以$[CeSO_4]^{2+}$形式浸出,$[CeF]^{3+}$的浸出率下降。 **关键点**

(6)步骤Ⅴ使用有机萃取剂HA萃取Ce(Ⅳ),步骤Ⅵ反萃取后有机层HA可循环利用;步骤Ⅵ水层中含有硫酸,步骤Ⅶ加入的Na^+生成Na_2SO_4,可返回步骤Ⅰ循环利用。

2. (1)1,2-二溴苯或邻二溴苯(1分)　硝基、酰胺基(1分)

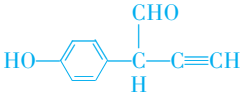
(2) 

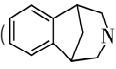
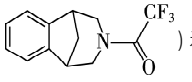
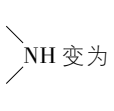
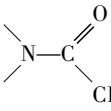
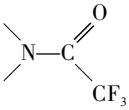
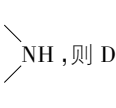
CF_3COOH(2分)　 (1分)　吡啶呈碱性,消耗反应生成的酸性物质,使反应正向进行(1分)　保护$-\overset{|}{N}H-$,防止后续发生副反应(2分)

(3)$-CF_3$吸电子能力强于$-OH$,导致$-SO_3H$中O—H键

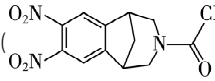
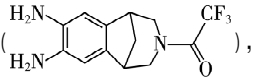
极性增强，更易断裂(2分)

(4)还原反应(1分)

(5)9(2分)　  　(2分)

【解析】(2)D()与$(CF_3CO)_2O$在吡啶、CH_2Cl_2条件下发生取代反应生成E()和CH_3COOH。吡啶( )呈碱性，可与生成的酸性物质CF_3COOH反应，使反应正向进行。D→E将  变为  ，H→I时，又将  变为  ，则D→E的目的是保护亚氨基。

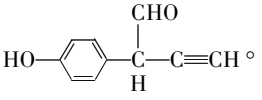
关键点

(4)F()到G()，减少了O，增加了H，属于还原反应。

(5)X是物质C的同系物且其相对分子质量比物质C少14，则X的分子式为$C_{10}H_8O_2$，X的同分异构体符合下列条件：

①除苯环外无其他环状结构，且苯环上有2个取代基。

②能与$FeCl_3$溶液作用显色，能发生银镜反应，苯环上的一个取代基为酚羟基，另一个取代基是醛基。

③一个碳原子上不能形成两个碳碳双键，X分子的不饱和度为7，苯环占4个不饱和度，另外3个不饱和度只能是碳碳三键和醛基。可认为碳架$\overset{①}{C}\equiv\overset{②}{C}-\overset{③}{C}$上连接苯环和醛基，可用“定一移一”的方法，若将苯环定在①号碳上，醛基可定在③号碳上；若将苯环定在③号碳上，醛基可定在①号碳和③号碳上，共有3种情况；羟基与该侧链有邻、间、对3种位置关系，综上共3×3=9种。其中核磁共振氢谱有6组峰，峰面积之比为1∶1∶1∶1∶2∶2的结构简式为  。

题组 11

1. (1)矿石粒度过小导致矿石堆的孔隙减少,细菌液渗透性下降,浸出率降低(合理即可,2 分)

(2)①$CuFeS_2+4Fe^{3+}=\!=\!= Cu^{2+}+5Fe^{2+}+2S$(2 分)　②1.0~1.5(2 分)　③$CaCO_3$ 与体系中的 H^+ 发生反应,导致浸出液 pH 升高,超出"堆浸"适宜的 pH 范围,使微生物失活或者使 Fe^{3+} 沉淀(答出一点即可)(2 分)

(3)4(2 分)　羟基是亲水基(或极性强),会使 CuL_2 在水中的溶解度增大(2 分)

思路明晰

堆浸:黄铜矿在细菌液和空气作用下转化为硫酸铜、硫酸亚铁等硫酸盐,得到含 Cu^{2+} 的浸出液;

萃取:用萃取剂 HL(煤油体系)萃取 Cu^{2+} 生成 CuL_2 并进入有机相 1,水相 1 可返回"堆浸"循环利用;

反萃取:向有机相 1 中加入试剂 X 进行"反萃取",使 Cu^{2+} 进入水相 2;

电解:电解水相 2 得到金属铜。

【解析】(1)矿石粒度细小会大幅缩小矿石堆孔隙,降低细菌液、空气在矿石堆中的渗透能力,微生物与矿石接触不充分,黄铜矿浸出效率下降,铜浸出率降低;同时细小矿粉易堵塞矿堆孔隙,阻碍浸出液流出。

(2)①第一阶段 Fe^{3+} 氧化 $CuFeS_2$,Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+},S^{2-} 被氧化为单质 S,离子方程式为 $CuFeS_2+4Fe^{3+}=\!=\!= Cu^{2+}+5Fe^{2+}+2S$。②已知嗜酸微生物活性区间为 pH=1.0~3.0、Fe^{3+} 在 pH=1.5 开始沉淀,Fe^{3+} 是"堆浸"核心氧化剂,需保证 Fe^{3+} 不沉淀,因此控制范围为 1.0~1.5。③$CaCO_3$ 会消耗体系中的 H^+,使溶液 pH 升高,一方面 pH 超出 3.0,嗜酸微生物失去活性;另一方面 pH 升高至 1.5 以上时 Fe^{3+} 水解生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,氧化剂浓度降低,黄铜矿氧化浸出被抑制。

(3)从 CuL_2 的结构可知,Cu 的配位数为 4;若将 R 换为羟基(—OH),因—OH 是亲水基(或极性强),会使 CuL_2 在水中的溶解度增大,从而使萃取率下降。

2. (1)任何温度下正反应不能自发进行(2 分)

(2)520 K 时,反应Ⅰ、Ⅱ都达平衡,升温时反应Ⅰ平衡向左移动,反应Ⅱ平衡向右移动(或催化剂活性降低等,合理即可)(2 分)　甲醇已液化(2 分)

【解析】(1)该反应 $\Delta H>0$,$\Delta S<0$,任何温度下 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S>0$,反应不能自发进行,因此工业上不采用该方法制备甲醇。

(2)由图甲可知,520 K 时,反应Ⅰ、Ⅱ都达平衡,$\Delta H_1<0$,$\Delta H_2>0$,升温时反应Ⅰ平衡向左移动,反应Ⅱ平衡向右移动,所以温度高于 520 K 时,甲醇产率降低(或催化剂活性降低);高压导致甲醇液化,所以 $CH_3OH(g)$ 的体积分数急剧降低。

题组 12

1. (1)乙酸异戊酯的相对分子质量大于乙酸,分子间作用力更强(2分)

(2)①该反应为放热反应,当反应达到平衡后,升高温度,平衡逆向移动,平衡产率降低(2分)　②粗产品中残留的酸与酯沸点相差较大,可通过蒸馏法使之分离,简化了分离工艺(2分)

【解析】(1)乙酸异戊酯和乙酸都是分子晶体,虽然乙酸有分子间氢键,但因为乙酸异戊酯的相对分子质量大于乙酸,分子间作用力更大,所以乙酸异戊酯的沸点高于乙酸。

关键点

(2)②若醇过量,异戊醇的沸点与乙酸异戊酯的沸点很接近,很难通过蒸馏将其分离出去,给乙酸异戊酯的纯化带来困难;若酸过量,因粗产品中残留的酸与酯沸点相差较大,可通过蒸馏使之分离,简化了分离工艺,因此采取乙酸过量的方式来促进酯化反应向右进行。

2. (1)①相同温度、相同时间,催化剂Ⅰ作用下NO转化率更高(2分)　②温度升高,催化剂Ⅱ活性降低或失活(2分)

(2)能(2分)　平衡时,$v_{正}=v_{逆}$,即$k_{正}\cdot c^2(NO)\cdot c^2(CO)=k_{逆}\cdot c^2(CO_2)\cdot c(N_2)$,所以$\frac{k_{逆}}{k_{正}}=\frac{c^2(NO)\cdot c^2(CO)}{c^2(CO_2)\cdot c(N_2)}=\frac{1}{K}$,Ⅱ代表恒温条件,$X$点温度与平衡时温度相同,平衡常数相同,平衡时NO的转化率为25%,可以算出平衡常数K,故能计算X点的$\frac{k_{逆}}{k_{正}}$(2分)

【解析】(1)①相同温度下,反应相同时间,催化剂Ⅰ对应的NO转化率高于催化剂Ⅱ,所以催化剂Ⅰ对反应的催化效率更高;②b点后,催化剂Ⅱ作用下NO的转化率始终低于催化剂Ⅰ,说明反应ⅲ未达到平衡,温度过高,催化剂Ⅱ催化活性降低(或催化剂失活),NO转化率下降。

(2)平衡常数K只与温度有关,反应是放热反应,绝热条件下容器温度升高,反应速率快,先达到平衡,故曲线Ⅰ代表绝热条件下发生反应ⅲ,曲线Ⅱ代表在恒温条件下发生反应ⅲ,X点温度与平衡时温度相同,平衡常数相同,曲线Ⅱ平衡时NO的转化率为25%,通过三段式可以计算出平衡常数,即可以计算X点的$\frac{k_{逆}}{k_{正}}$。

关键点

题组 13

1. (1) $2PbS+3O_2+2H_2SO_4 \xlongequal{焙烧} 2PbSO_4+2H_2O+2SO_2$ (1 分)

(2) $PbSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$ (1 分)

反应 $PbSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$ 的平衡常数 $K=\dfrac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})}=\dfrac{K_{sp}(PbSO_4)}{K_{sp}(PbCO_3)}=2.5\times10^5>10^5$，$PbSO_4$ 可较彻底地转化为 $PbCO_3$ (2 分)

(3) $Sb_2O_3+6(Na_2S\cdot9H_2O) \xlongequal{熔融} 2Na_3SbS_3+6NaOH+51H_2O$ (2 分)　(4) 锑沉淀不完全，进入后续“沉锡”工序导致锡产品纯度降低 (2 分)

(5) ① $Sn(OH)_4$ 为两性氢氧化物，pH 过高时会与 OH^- 反应生成可溶性盐 (2 分)　② 向过滤器中加蒸馏水至浸没沉淀，待水自然流下，重复操作 2~3 次 (2 分)

(6) 1.5 (2 分)

思路明晰

焙烧：通空气、加入硫酸，PbS 转化为 $PbSO_4$ 并生成 SO_2；

脱硫：难溶的 $PbSO_4$ 转化为更难溶的 $PbCO_3$；

浸出：加入硝酸，铅元素溶解进入滤液，固体剩余 SnO_2、Sb_2O_3；

浆化熔炼：加入 $Na_2S\cdot9H_2O$，Sb_2O_3 反应生成可溶于水的 Na_3SbS_3；

水浸、分锑：加水浸出后加 H_2O_2 溶液，Na_3SbS_3 被氧化为难溶的 $NaSbO_3\cdot9H_2O$ 并过滤除去，得到滤液 2；

沉锡：滤液 2 中加硫酸调节 pH，析出粗 $Sn(OH)_4$。

【解析】 (1) 反应物为 PbS、空气 (O_2)、硫酸，生成物有难溶性硫酸盐 ($PbSO_4$) 和一种能使品红溶液褪色的气体 (SO_2)，金属元素价态不变 (Pb 仍为 +2 价)，因此 PbS 中的 S 元素被氧化为 SO_2，故该反应的化学方程式为 $2PbS+3O_2+2H_2SO_4 \xlongequal{焙烧} 2PbSO_4+2H_2O+2SO_2$。

(2) “脱硫”是 $PbSO_4$ 固体和 CO_3^{2-} 转化为更难溶的 $PbCO_3$，离子方程式：$PbSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$。由 K_{sp} 数据，$PbCO_3$ 溶解度远小于 $PbSO_4$，反应的 $K=\dfrac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})}=\dfrac{K_{sp}(PbSO_4)}{K_{sp}(PbCO_3)}=\dfrac{1.8\times10^{-8}}{7.2\times10^{-14}}=2.5\times10^5>10^5$，故 CO_3^{2-} 可结合溶液中微量 Pb^{2+} 生成 $PbCO_3$ 沉淀，促使 $PbSO_4$ 沉淀溶解平衡正向移动，实现 $PbSO_4$ 沉淀较彻底地转化为 $PbCO_3$。

(3) Sb_2O_3 与 $Na_2S\cdot9H_2O$ 共熔生成 Na_3SbS_3，同时生成 NaOH：$Sb_2O_3+6(Na_2S\cdot9H_2O) \xlongequal{熔融} 2Na_3SbS_3+6NaOH+51H_2O$。

(4) 已知 Na_3SbS_3 溶于水，需 H_2O_2 将其氧化为难溶的 $NaSbO_3\cdot9H_2O$ 过滤除去，若 H_2O_2 不足，Na_3SbS_3 无法完全转化为沉淀，锑元素留在滤液 2 中，后续“沉锡”时可能会混入粗 $Sn(OH)_4$，导致锡产品纯度下降。

易错点

(5) ① Sn 与 Al 性质相似，$Sn(OH)_4$ 是两性氢氧化物，pH 过

高时，过量 OH^- 会与 $Sn(OH)_4$ 反应生成可溶性盐，使沉淀溶解；②沉淀洗涤标准操作：向过滤器中加入蒸馏水至完全浸没沉淀，待水自然滤出，重复 2～3 次。

(6)已知 $K_{sp}[Sn(OH)_4]=c(Sn^{4+})\cdot c^4(OH^-)=1.0\times10^{-56}$，$c(Sn^{4+})=1.0\times10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$，$c(OH^-)=\sqrt[4]{\frac{K_{sp}[Sn(OH)_4]}{c(Sn^{4+})}}=\sqrt[4]{\frac{1.0\times10^{-56}}{1.0\times10^{-6}}}\ mol\cdot L^{-1}=10^{-12.5}\ mol\cdot L^{-1}$，$c(H^+)=\frac{K_w}{c(OH^-)}=\frac{10^{-14}}{10^{-12.5}}\ mol\cdot L^{-1}=10^{-1.5}\ mol\cdot L^{-1}$，$pH=-\lg c(H^+)=1.5$。

2. (1)由结构可知，A 中两个 Cl^- 处于对位，B 中两个 Cl^- 处于邻位，B 极性更大，分子间相互作用更强，热稳定性更高(2 分)

(2)①将 Co(Ⅱ)氧化为 Co(Ⅲ)(1 分)　适当降低反应温度(1 分)　分批次逐滴加入过氧化氢溶液(1 分)　②外界空气不断被吸入反应体系中，使 Co(Ⅱ)能被充分氧化(2 分)　③抑制 $[Co(en)_2Cl_2]^+$ 与 H_2O 发生反应(合理即可)(2 分)　H_2O(1 分)　④降低 $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ 的溶解度，便于 $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ 充分析出(2 分)

(3)80.2(2 分)

【解析】(2)①步骤 1 生成的 $Co(en)_2Cl_2$ 中 Co 为+2 价，目标产物中 Co 为+3 价，因此 H_2O_2 作氧化剂氧化 Co(Ⅱ)；该反应放热，温度升高会使 H_2O_2 分解，适当降低反应温度、分批次逐滴加入过氧化氢溶液可以减少过氧化氢的分解，使 Co(Ⅱ)被完全氧化。②抽气泵抽气可带动空气持续通入反应液，保证 Co(Ⅱ)氧化完全。③H_2O 取代配体 Cl^-，平衡为 $[Co(en)_2Cl_2]^++H_2O\rightleftharpoons[Co(en)_2(H_2O)Cl]^{2+}+Cl^-$ 和 $[Co(en)_2Cl_2]^++2H_2O\rightleftharpoons[Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+}+2Cl^-$，增大 Cl^- 浓度可使平衡左移，同时利用同离子效应，降低产物溶解度，促进析出。该反应可自发发生，说明 H_2O 与 Co^{3+} 形成的配位键更稳定。④溶质溶解度随温度降低而减小，冰水冷却可使更多产物结晶析出，提高产量。

(3)$CoCl_2\cdot6H_2O$ 的摩尔质量为 $238\ g\cdot mol^{-1}$，$n(CoCl_2\cdot6H_2O)=\frac{1.60\ g}{238\ g\cdot mol^{-1}}\approx0.00672\ mol$，根据 Co 守恒，理论生成产物的物质的量约为 0.00672 mol，理论产量 $m\approx0.00672\ mol\times285.5\ g\cdot mol^{-1}\approx1.92\ g$，因此产率为 $\frac{1.54\ g}{1.92\ g}\times100\%\approx80.2\%$。

题组 14

1. (1)适当增加硫酸浓度、适当升高酸浸温度等(2 分)

(2)①$\frac{bc}{a}$(2 分)　②$As_2S_3+3H_3AsO_4 = 5HAsO_2+3S+2H_2O$(2 分)　③$H_2S$ 有毒,会污染环境(2 分)

(3)①脱去结晶水(2 分)　②$Ca_3(AsO_4)_2+C \xlongequal{290\sim550\ ℃} Ca_3(AsO_3)_2+CO_2\uparrow$(2 分)　③1 000(1 分)

思路明晰　**氧化酸浸**:高砷铅烟尘加 O_2、H_2SO_4 浸出,PbO 生成 $PbSO_4$ 沉淀形成滤渣,As_2O_3 生成 H_3AsO_4,CdO、In_2O_3 分别生成 $CdSO_4$、$In_2(SO_4)_3$;

硫化还原:加入硫化剂,还原 H_3AsO_4,生成低价含砷物质和单质 S,Cd^{2+} 与硫化剂反应生成 CdS 沉淀,过滤除去 S 和 CdS;

热沉砷:加热溶液,含砷物质转化为 As_2O_3,经一系列操作回收砷;

萃取、反萃取:利用 H_2A_2 萃取 In^{3+},经过反萃取富集铟;

脱硫还原:向滤渣($PbSO_4$)中加入 Na_2CO_3、C,在 1 000 ℃下生成粗铅。

【解析】(2)①对于反应 $Cd^{2+}(aq)+H_2S(aq) \rightleftharpoons CdS(s)+2H^+(aq)$,平衡常数 $K=\frac{c^2(H^+)}{c(Cd^{2+})\cdot c(H_2S)}=\frac{c^2(H^+)\cdot c(S^{2-})}{c(Cd^{2+})\cdot c(H_2S)\cdot c(S^{2-})}=\frac{K_{a1}\cdot K_{a2}}{K_{sp}(CdS)}=\frac{bc}{a}$。②该反应中,$As_2S_3$ 中−2 价的 S 被氧化为 0 价的 S,H_3AsO_4 中+5 价的 As 被还原为 $HAsO_2$ 中+3 价的 As;根据得失电子守恒和原子守恒配平可得该反应的化学方程式:$As_2S_3+3H_3AsO_4 = 5HAsO_2+3S+2H_2O$。

(3)①样品[$Ca_3(AsO_4)_2\cdot H_2O$]带结晶水,加热时首先失去结晶水;②该温度区间内,As 从+5 价被还原为+3 价[生成 $Ca_3(AsO_3)_2$],C 被氧化为 CO_2,1 mol $Ca_3(AsO_4)_2$ 得 4 mol e^-,1 mol C 失 4 mol e^-,根据得失电子守恒得化学方程式 $Ca_3(AsO_4)_2+C \xlongequal{290\sim550\ ℃} Ca_3(AsO_3)_2+CO_2\uparrow$;③$Ca_3(AsO_4)_2\cdot H_2O$ 完全转化为 CaO 时,As_4 产率最大,由图可知有效制备砷需要控制温度在 1 000 ℃以上。

2. (1)①低于 160 ℃,反应未达到平衡,温度升高,反应速率加快,相同时间内乙二醇转化率增大;高于 160 ℃,反应已达到平衡,反应Ⅰ、Ⅱ均为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,乙二醇转化率减小(2 分)　②不变(2 分)

(2)升高温度,反应速率增大,及时分离产物,促使反应正向进行(2 分)

【解析】(1)①160 ℃之前,反应未达到平衡,温度升高,反应速率加快,乙二醇转化率升高,160 ℃之后,反应达到平衡,反应Ⅰ、Ⅱ均为放热反应,升高温度,平衡向逆反应方向移动,乙二醇的平衡转化率降低;②在恒容条件下,按照原比例加入乙二醇和甲醇,相当于增大了体系的压强,反应Ⅰ

和反应Ⅱ都是反应前后气体分子数不变的反应，改变压强不会使化学平衡发生移动，则乙二醇的转化率不变。

(2)该装置可预热反应物，且可以分离产物，促使反应正向进行，提高乙二醇转化率。

题组 15

1. (1)滴入最后半滴 $Na_2S_2O_3$ 溶液,溶液蓝色褪去,且半分钟内不恢复原色(2 分)

(2)消除残留还原剂对测定的影响(2 分)

(3)偏大(1 分)　$Mn(OH)_2$ 消耗 B 瓶中的溶解氧,产物氧化 I^-,生成更多的 I_2(2 分)

(4)定容并摇匀过程中,容量瓶内空气中的氧气溶解于水样中(2 分)

思路明晰

固氧:溶解氧将白色沉淀 $Mn(OH)_2$ 氧化为棕黑色沉淀 $MnO(OH)_2$;

酸化:$MnO(OH)_2$ 在酸性条件下将 I^- 氧化为 I_2;

滴定:用 c mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定 I_2,进而计算水样中溶解氧含量。

【解析】(2)锅炉水中含有残留还原剂,会消耗生成的 I_2 或 $MnO(OH)_2$,导致滴定结果偏低。B 瓶空白对照的作用是消除锅炉水中残留还原剂对实验的干扰,计算出残留还原剂消耗的 $KMnO_4$,结合 A 瓶实验得到仅由溶解氧产生的 I_2 的量。

(3)棕黑色沉淀 $MnO(OH)_2$ 会氧化 I^-,生成更多 I_2,导致滴定消耗的 $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积 V_B 偏大。

2. (1)酸性(2 分)

(2)引发剂(2 分)　过氧化氢具有很强的氧化能力,链末端会被氧化为醇羟基乃至醛基(2 分)

【解析】(1)从反应机理看,乙炔在碱作用下生成 $HC{\equiv}C^{\ominus}$,说明乙炔可以电离出质子,具有一定酸性。

(2)H_2O_2 是过氧化物,分解产生自由基引发聚合,作引发剂;副产物一端为羟基、一端为醛基,原因是过氧化氢具有很强的氧化能力,链末端被氧化为醇羟基乃至醛基。

关键点