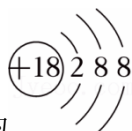


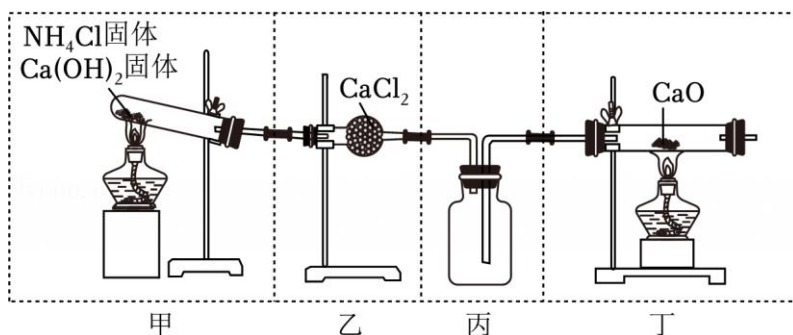
2025-2026 学年江苏省南通市高三（上）第一次学情检测化学试卷

一、单项选择题：共 13 题，每题 3 分，共 39 分。每题只有一个选项最符合题意。

1. (3分) 海水中蕴藏着丰富的氯化钠。下列工业生产中以氯化钠作反应物的是()
- A. 工业合成氨 B. 侯德榜制碱
C. 粗铜精炼 D. 工业制玻璃
2. (3分) 反应 $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ 可用于除去 C_2H_2 中混有的 H_2S 下列说法正确的是()
- A. 基态 Cu^{2+} 的电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^8 4s^1$
B. H_2S 为非极性分子
C. SO_4^{2-} 的空间结构为正四面体



3. (3 分) 实验室制取 NH_3 并探究其性质, 下列实验装置和操作不能达到实验目的的是 ()

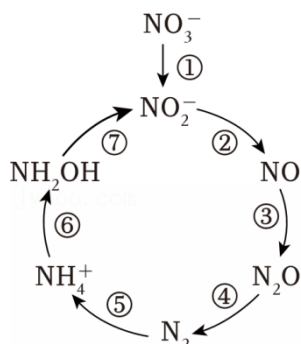


4. (3分) 硫酸氢氯吡格雷片($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClNO}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$)是抗血小板凝聚药物,下列说法正确的是()
- A. 电离能: $I_1(\text{N}) > I_1(\text{S})$
- B. 酸性: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HClO}_4$
- C. 离子半径: $r(\text{Cl}^-) > r(\text{S}^{2-})$
- D. 电负性: $x(\text{S}) > x(\text{O})$

阅读下列材料，完成 5~7 题：

氮元素单质及其化合物作用广泛。地球上的生物氮循环涉及多种含氮物质，转化关系如图所示。

$N(CH_3)_3$ 和羟胺 (NH_2OH) 常用于有机合成, 羟胺易潮解且可用作油脂工业中的抗氧化剂。强碱性条件下, N_2H_4 可与 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 反应生成 Ag 和 N_2 氨水中通入 CO_2 可生成 NH_4HCO_3 溶液, 将 NH_4HCO_3 溶液加入到 $MnSO_4$ 溶液中可生成 $MnCO_3$ 沉淀。



5. 下列物质的结构与性质或物质性质与用途不具有对应关系的是 ()

- A. $N(CH_3)_3$ 具有碱性, 可与盐酸反应
- B. NH_2OH 具有还原性, 可作油脂工业中的抗氧化剂
- C. NH_2OH 分子间形成氢键, 因此 NH_2OH 易潮解
- D. NH_3 具有还原性, 可用于制硝酸

6. 下列说法正确的是 ()

- A. 键角: $NH_4^+ < NH_3$
- B. 如图所示转化中, N 元素被还原的转化有 5 个
- C. 如图所示转化均属于氮元素的固定
- D. $1mol[Ag(NH_3)_2]^+$ 中含 $6mol \sigma$ 键

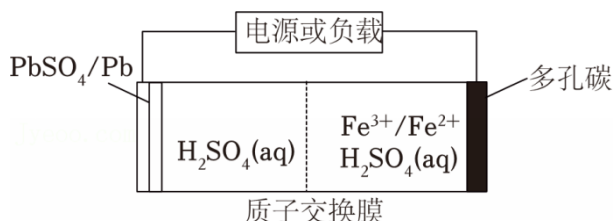
7. 下列化学反应表示正确的是 ()

- A. 碱性条件下 N_2H_4 与 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 反应: $N_2H_4 + 4[Ag(NH_3)_2]^+ + 4OH^- + 4H_2O = 4Ag \downarrow + N_2 \uparrow + 8NH_3$

• H_2O

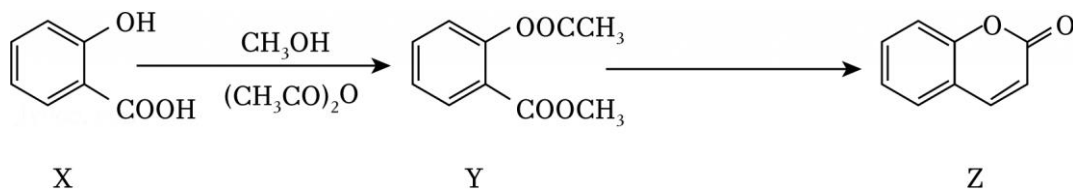
- B. 羟胺还原溴化银: $2NH_2OH + 4AgBr = 4Ag + N_2 \uparrow + 4HBr + 2H_2O$
- C. 氨水中通入足量 CO_2 : $OH^- + CO_2 = HCO_3^-$
- D. NH_4HCO_3 溶液加到 $MnSO_4$ 溶液中: $Mn^{2+} + HCO_3^- = MnCO_3 \downarrow + H^+$

8. (3 分) 一种二次储能电池的构造示意图如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 放电时，电能转化为化学能
- B. 放电时，右侧 H^+ 通过质子交换膜向左侧电极移动
- C. 充电时，左侧电极方程式为： $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$
- D. 充电时，每生成 1mol Fe^{3+} 时，理论上有 1mol H^+ 通过质子交换膜

9. (3分) 某抗凝血作用的药物 Z 可用下列反应合成。下列说法正确的是 ()

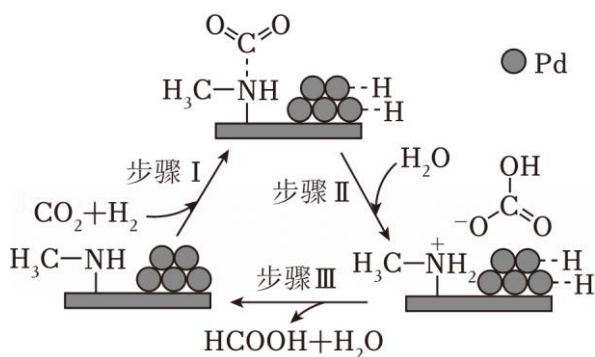


- A. 1mol X 与 NaHCO_3 溶液反应，最多消耗 2mol NaHCO_3
- B. Y 分子中 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子数目比为 2:3
- C. Z 中所有原子可能共平面
- D. Z 不能使酸性高锰酸钾溶液褪色

10. (3分) 在给定条件下，下列制备过程涉及的物质转化均可实现的是 ()

- A. 制硝酸： $\text{N}_2 \xrightarrow[\text{放电或高温}]{\text{O}_2} \text{NO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3$
- B. 制金属 Mg： $\text{Mg(OH)}_2 \xrightarrow{\text{盐酸}} \text{MgCl}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg}$
- C. 制硫酸： $\text{FeS}_2 \xrightarrow[\text{高温}]{\text{O}_2} \text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$
- D. 制漂白粉： $\text{NaCl(aq)} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{石灰乳}} \text{Ca(ClO)}_2$

11. (3分) 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \text{HCOOH(l)}$ 可用于储氢，可能机理如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 步骤 I 中 CO_2 带正电荷的 C 与催化剂中的 N 之间发生作用
- B. 步骤 I 中存在极性键与非极性键的断裂和形成
- C. 步骤 III 中 HCO_3^- 发生了氧化反应

D. 整个过程中所涉及元素的化合价均发生了变化

12. (3 分) 室温下, 下列实验方案能达到实验目的的是 ()

选项	实验方案	实验目的
A	向 Zn 和稀硫酸反应的试管中加入较多硫酸铜溶液, 观察现象	证明形成原电池可以加快氢气的生成
B	向 Na ₂ SO ₃ 溶液中先滴加酚酞, 再滴加 BaCl ₂ 溶液至过量, 观察溶液颜色变化	探究 Na ₂ SO ₃ 溶液呈碱性的原因
C	向 Na ₂ CO ₃ 稀溶液中通入足量 CO ₂ 气体, 观察现象	验证溶解度: Na ₂ CO ₃ > NaHCO ₃
D	向 2mL 5% H ₂ O ₂ 溶液中滴加几滴 FeSO ₄ 溶液, 观察气泡产生情况	Fe ²⁺ 能否催化 H ₂ O ₂ 分解

A. A

B. B

C. C

D. D

13. (3 分) 酸性 KMnO₄ 常用作氧化剂、水处理剂, 其还原产物一般为 Mn²⁺。一种制取 KMnO₄ 的流程如图:

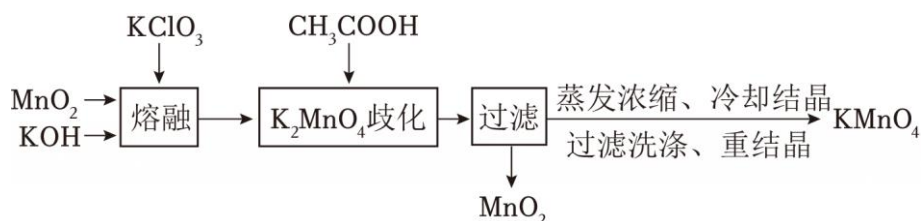


图:

下列说法正确的是 ()

A. 熔融时反应生成的氧化产物与还原产物的物质的量之比为 1: 3

B. K₂MnO₄ 歧化时的离子方程式为 $3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2 \downarrow + 2H_2O$

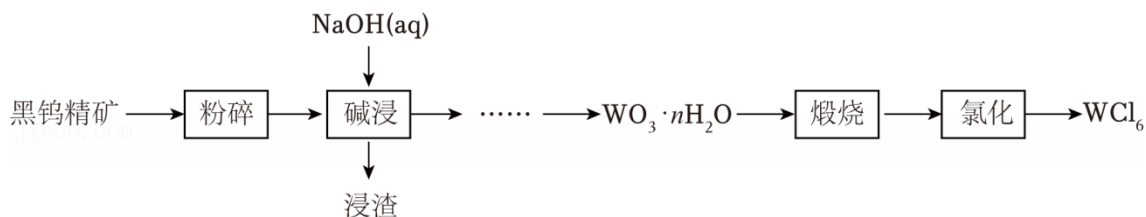
C. MnO_4^{2-} 、K⁺、CH₃COO⁻、Cl⁻ 四种离子在酸性条件下能大量共存

D. 若过程中均能反应完全, 则熔融与歧化时转移的电子数之比为 3: 1

二、非选择题: 共 4 题, 共 61 分。

14. (15 分) 钨 (W) 是国家重大战略资源的一种稀有金属。一种以黑钨精矿 (主要成分是 Fe_xMn_{1-x}WO₄

含少量 CaWO₄) 为原料制备 WCl₆ 的流程如图:



已知: $K_{sp}[Ca_3(PO_4)_2] = 2 \times 10^{-29}$, $K_{sp}(CaWO_4) = 8 \times 10^{-9}$

(1) 钨元素位于周期表第六周期 VIB 族, 基态钨原子核外有 4 个未成对电子, 则其价层电子排布式为_____。

(2) “碱浸”之前先把黑钨精矿进行“粉碎”, “粉碎”的目的是_____。

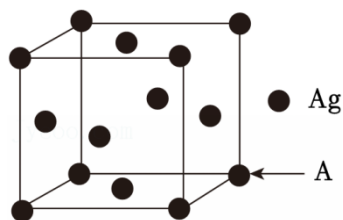
(3) “碱浸”可制得 Na_2WO_4 , Na_2WO_4 是制备 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的前驱体。已知浸渣中含有 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4$ 反应的化学方程式为_____ ; 加入 Na_3PO_4 可提高钨元素的浸出率, 其原理是_____ (结合沉淀溶解平衡, 用平衡常数进行说明)。

(4) 工业上也可用废弃纯钨棒 (W) 在空气存在的条件下, 溶于熔融的氢氧化钠中制得 Na_2WO_4 该反应的化学方程式为_____。

(5) 若在实验室中对 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 进行“煅烧”, 所用到的仪器除了有酒精灯、三脚架、泥三角还有_____。

(6) 调节“碱浸”后的滤液 pH, pH 过低 WO_4^{2-} 会形成多钨酸根离子, 其中最主要的是 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{6-}$ 和 $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ 写出生成 $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ 的离子方程式: _____。

15. (15 分) Ag 是一种常见金属, 其含硫化合物有多种, 如: Ag_2S 、 Ag_2SO_3 、 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 、 Ag_2SO_4 、 AgSCN 等。



(1) Ag 单质晶体的晶胞如图所示。该晶胞为立方体, Ag 原子位于晶胞的顶点和面心。请在图中用短线将 Ag 原子 A 和与其等距离且最近的 Ag 原子连接起来: _____。

(2) Ag_2SO_3 是难溶于水的白色固体, 可溶于氨水。写出 Ag_2SO_3 溶于氨水的离子方程式: _____。

(3) 实验室可采用以下两种方法制取 Ag_2SO_3

方法 I 将足量 SO_2 通入 AgNO_3 溶液中, 迅速反应。

方法 II 向 AgNO_3 溶液中滴加饱和 Na_2SO_3 溶液。

① 写出方法 I 生成 Ag_2SO_3 的化学方程式: _____。

② 利用方法 II 制取 Ag_2SO_3 时, 加入的饱和 Na_2SO_3 溶液的量不宜过多, 原因是 _____。

③ 根据物质性质分析, SO_2 与 AgNO_3 溶液可以发生氧化还原反应, 生成 Ag。但利用方法 I 制取 Ag_2SO_3 时, 反应收集到的沉淀中 Ag 的含量非常少, 可能的原因是 _____。

(4) 实验室通过如下过程测定某银样品的纯度(杂质不参与反应):

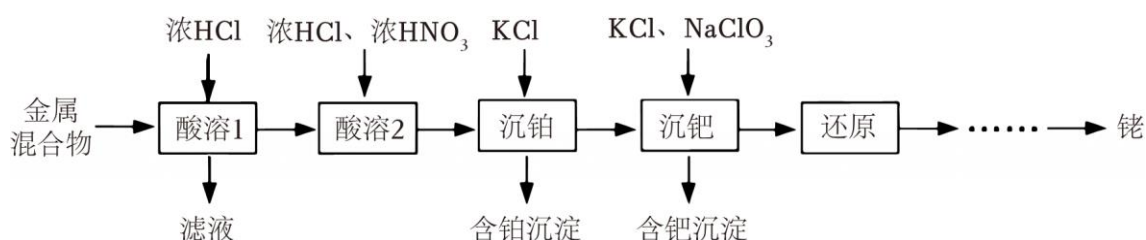
①称取制备的银样品 1.000g, 加适量稀硝酸溶解, 定容到 100mL 容量瓶中。

②准确量取 25.00mL 溶液置于锥形瓶中, 滴入几滴 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液作指示剂, 再用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{SCN}$ 标准溶液滴定, 滴定终点的实验现象为溶液变为(血)红色。

已知: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$ (白色)

③重复②的操作两次, 所用 NH_4SCN 标准溶液的平均体积为 22.00mL。则样品中银的质量分数为_____。(写出计算过程)

16. (16 分) 失活三元催化剂[含金属铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)]回收贵金属的前处理是利用金属捕捉剂(铁粉)火法富集生成金属混合物, 后续回收铑的工艺流程如图:



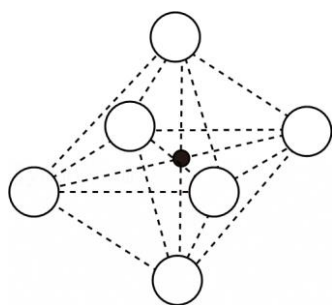
已知: ①“酸溶 2”中 Pt、Pd 和 Rh 分别转化为 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 和 $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$;

②“含铂沉淀”、“含钯沉淀”的主要成分分别为 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$

(1)“酸溶 1”、“酸溶 2”中加浓 HCl 的主要目的分别是_____。

(2) 写出“酸溶 2”中 Pt 转化的化学方程式:_____。

已知 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的结构是稳定的正八面体(如图所示), 像一个巨大的、电荷密度很低的“慵懒”的阴离子。推测 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 的酸性较_____ (填强或弱)。



(3)“还原”中若直接用铁还原, 铑的还原率较低, 其可能原因是_____。

(4)“沉钯”后的溶液可以采用以下步骤分离得到 Rh。

步骤 1: 用 DETA ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 沉铑: 理论上 DETA 与 Rh(III) 反应的物质的量之比为_____。将含铑沉淀灼烧、高温还原可得铑粉。

步骤 2: 从步骤 1 沉铑后的滤液中回收铑: _____, 再加入稍过量的 SnCl_2 溶液, 充

分反应（反应原理： $6\text{Sn}^{2+} + [\text{RhCl}_6]^{3-} + 15\text{Cl}^- = [\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-} + 5\text{SnCl}_6^{2-}$ ），_____，

得到铑富集渣。 $[K_{sp}(\text{OH})_2] = 1.4 \times 10^{-28}$ 。实验中必须使用的试剂：Zn 粉、 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液、蒸馏水]。

①补充完整步骤 2 中的实验操作：_____。

②分析 SnCl_2 溶液的作用：_____。

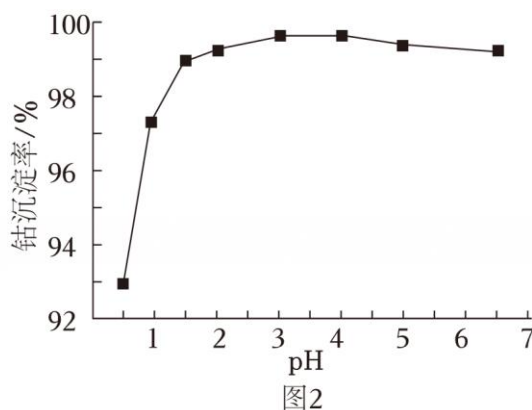
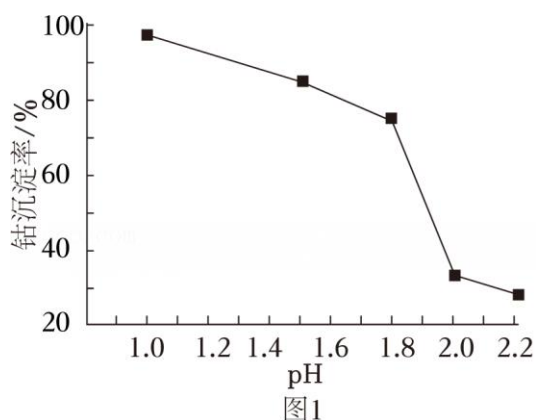
17. (15 分) 钴 (Co) 是一种重要的战略金属，与 Fe 处于同族，钴及其化合物应用广泛。

(1) 利用过硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 氧化法从钴渣中回收钴。在加热条件下控制 pH 为 4.0~4.5，可将净化液中 Co^{2+} 氧化成氢氧化物沉淀而分离。反应的离子方程式为_____。

(2) 钴净化液中的 Co^{2+} 也可经草酸沉淀为 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 而分离，草酸钴晶体热解可制得钴的氧化物。

①以不同浓度的草酸为沉淀剂，Co 沉淀率随 pH 变化如图 1 所示。Co 沉淀率随 pH 增大而减小的原因是_____。

②若使用氨水调节溶液的 pH，Co 沉淀率随 pH 变化如图 2 所示。pH>4.0 时，Co 沉淀率随 pH 增大而略有下降的可能原因是_____。



(3) Co_3O_4 是光热催化甲醇、甲苯等挥发性有机污染物的理想材料。 Co_3O_4 光热催化氧化甲醇可能的反应机理如图 3 所示。

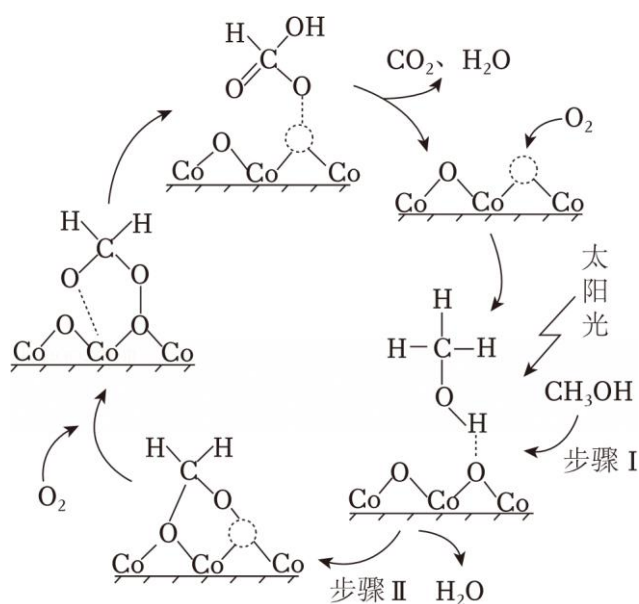


图3

①吸附在 Co_3O_4 表面的甲醇与催化剂表面活性晶格氧反应脱水形成中间体_____，中间体再在氧气的参与下被氧化成甲酸盐，最终氧化产物为 H_2O 和 CO_2 。

②研究表明，催化反应体系湿度过大时， CO_2 产率明显减小，可能的原因是_____。

③实验室模拟 Co_3O_4 光热催化氧化甲醇。模拟太阳光照下，在“自制光热反应器”进气口以 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速通入模拟污染空气 [$V(\text{CH}_3\text{OH}): V(\text{O}_2): V(\text{N}_2) = 1: 21: 78$] 至催化剂表面，出气口测得 $V(\text{CH}_3\text{OH}): V(\text{CO}_2) = 2: 47$ 。

已知 CH_3OH 的转化率为 96%，则 CO_2 的产率($\frac{\text{二氧化碳实际生成量}}{\text{二氧化碳理论生成量}} \times 100\%$)为_____。

2025-2026 学年江苏省南通市高三（上）第一次学情检测化学试卷

参考答案与试题解析

一. 选择题（共 10 小题）

题号	1	2	3	4	8	9	10	11	12	13
答案	B	C	B	A	D	C	D	A	B	D

一、单项选择题：共 13 题，每题 3 分，共 39 分。每题只有一个选项最符合题意。

1. （3 分）海水中蕴藏着丰富的氯化钠。下列工业生产中以氯化钠作反应物的是（ ）

- A. 工业合成氨
B. 侯德榜制碱
C. 粗铜精炼
D. 工业制玻璃

【分析】A. 工业合成氨是氮气和氢气高温高压催化剂作用下反应生成氨气；

B. 侯德榜制碱法是先饱和氯化钠溶液中依次通入氨气、二氧化碳反应生成碳酸氢钠和氯化铵；

C. 粗铜精炼过程中粗铜做阳极，精铜做阴极，含铜离子的电解质溶液；

D. 工业制玻璃是石英、碳酸钠、石灰石高温煅烧生成。

【解答】解：A. 工业合成氨工业生产中，不以氯化钠作反应物，故 A 错误；

B. 侯德榜制碱法是先饱和氯化钠溶液中依次通入氨气、二氧化碳反应生成碳酸氢钠和氯化铵，工业生产中以氯化钠作反应物，故 B 正确；

C. 粗铜精炼过程中粗铜做阳极，精铜做阴极，含铜离子的电解质溶液，工业生产中，不以氯化钠作反应物，故 C 错误；

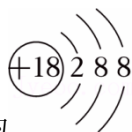
D. 工业制玻璃是石英、碳酸钠、石灰石高温煅烧生成，工业生产中，不以氯化钠作反应物，故 D 错误；
故选：B。

【点评】本题考查了工业生产过程的判断，注意知识的熟练我，题目难度不大。

2. （3 分）反应 $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ 可用于除去 C_2H_2 中混有的 H_2S 下列说法正确的是（ ）

- A. 基态 Cu^{2+} 的电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^84\text{s}^1$
B. H_2S 为非极性分子
C. SO_4^{2-} 的空间结构为正四面体

D. S^{2-} 的结构示意图为

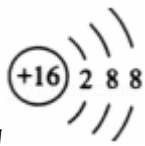


- 【分析】A. 基态 Cu^{2+} 的核外电子排布式中 3d 能级上 9 个电子，4s 能级上没有电子；
- B. 正负电荷重心不重合的分子为极性分子，正负电荷重心重合的分子为非极性分子；
- C. SO_4^{2-} 中硫原子的价层电子对个数为 $4 + \frac{6+2-4 \times 2}{2} = 4$ 且不含孤电子对；
- D. S^{2-} 核内有 16 个质子、核外有 18 个电子。

【解答】解：A. 基态 Cu^{2+} 的核外电子排布式中 3d 能级上 9 个电子，4s 能级上没有电子，其核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^9$ ，故 A 错误；

B. H_2S 为 V 形结构，正负电荷重心不重合，为极性分子，故 B 错误；

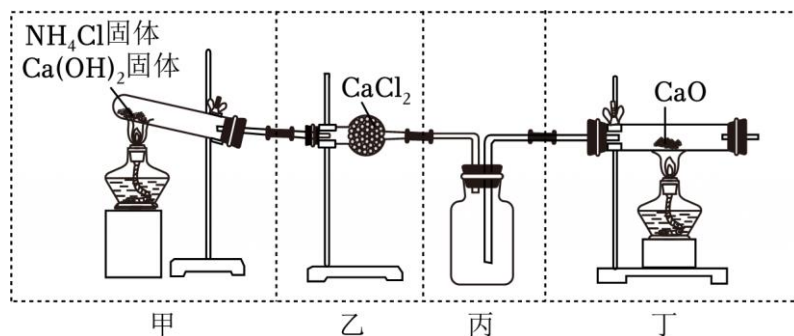
C. SO_4^{2-} 中硫原子的价层电子对个数为 $4 + \frac{6+2-4 \times 2}{2} = 4$ 且不含孤电子对，该离子的空间结构为正四面体形，故 C 正确；

D. S^{2-} 核内有 16 个质子、核外有 18 个电子，该离子的结构示意图为 ，故 D 错误；

故选：C。

【点评】本题考查较综合，侧重考查基础知识的灵活运用能力，明确离子或原子核外电子排布、分子空间结构的判断方法、分子极性的判断方法等知识点是解本题的关键，题目难度不大。

3. (3 分) 实验室制取 NH_3 并探究其性质，下列实验装置和操作不能达到实验目的的是 ()



- A. 用装置甲制取 NH_3
- B. 用装置乙干燥 NH_3
- C. 用装置丙收集 NH_3
- D. 用装置丁探究 NH_3 的还原性

【分析】A. 实验室采用氯化铵与熟石灰混合固体加热制取氨气；

B. 氯化钙能与氨气发生反应；

C. 氨气的密度比空气小；

D. 氨气具有一定还原性，能与氧化铜发生氧化还原反应，通过观察试管中 CuO 颜色变化，可判断反

应的发生。

【解答】解：A. 实验室采用氯化铵与熟石灰混合固体加热制取氨气，固体加热试管口向下倾斜，故 A 正确；

B. 氯化钙能与氨气发生反应，不能干燥氨气，故 B 错误；

C. 氨气的密度比空气小，应采用向下排空气法收集，故 C 正确；

D. 氨气具有一定还原性，能与氧化铜发生氧化还原反应，通过观察试管中 CuO 颜色变化，可判断反应的发生，从而证明氨气的还原性，故 D 正确；

故选：B。

【点评】本题考查实验方案的设计，侧重考查学生无机实验的掌握情况，试题难度中等。

4. (3 分) 硫酸氢氯吡格雷片 ($C_{16}H_{16}ClNO_2S \cdot H_2SO_4$) 是抗血小板凝聚药物，下列说法正确的是 ()

A. 电离能： $I_1(N) > I_1(S)$

B. 酸性： $H_2SO_4 > HClO_4$

C. 离子半径： $r(Cl^-) > r(S^{2-})$

D. 电负性： $x(S) > x(O)$

【分析】A. 同周期从左到右元素的第一电离能呈增大趋势，IIA、VA 族元素的第一电离能大于同周期相邻元素的第一电离能，同一主族从上到下元素的第一电离能逐渐减小；

B. 非金属性越强，最高价氧化物对应水化物的酸性越强；

C. 氯离子和硫离子电子层数相同，核电荷数越大，半径越小；

D. 非金属性越强，电负性越大。

【解答】解：A. 同周期从左到右元素的第一电离能呈增大趋势，IIA、VA 族元素的第一电离能大于同周期相邻元素的第一电离能，则电离能： $I_1(N) > I_1(O)$ ，同一主族从上到下元素的第一电离能逐渐减小，则电离能： $I_1(O) > I_1(S)$ ，因此电离能： $I_1(N) > I_1(S)$ ，故 A 正确；

B. 非金属性 $Cl > S$ ，最高价氧化物对应水化物的酸性 $H_2SO_4 < HClO_4$ ，故 B 错误；

C. 离子半径： $r(Cl^-) < r(S^{2-})$ ，故 C 错误；

D. 非金属性 $O > S$ ，电负性： $x(S) > x(O)$ ，故 D 错误；

故选：A。

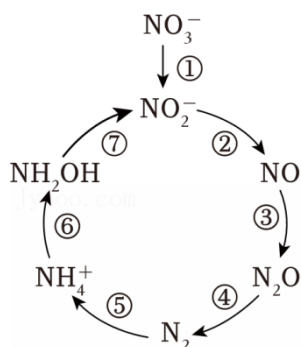
【点评】本题考查了周期律、周期表的递变规律，注意知识的熟练掌握，题目难度不大。

阅读下列材料，完成 5~7 题：

氮元素单质及其化合物作用广泛。地球上的生物氮循环涉及多种含氮物质，转化关系如图所示。

$N(CH_3)_3$ 和羟胺 (NH_2OH) 常用于有机合成，羟胺易潮解且可用作油脂工业中的抗氧化剂。强碱性

条件下, N_2H_4 可与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 反应生成 Ag 和 N_2 氨水中通入 CO_2 可生成 NH_4HCO_3 溶液, 将 NH_4HCO_3 溶液加入到 MnSO_4 溶液中可生成 MnCO_3 沉淀。



5. 下列物质的结构与性质或物质性质与用途不具有对应关系的是 ()

- A. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 具有碱性, 可与盐酸反应
- B. NH_2OH 具有还原性, 可作油脂工业中的抗氧化剂
- C. NH_2OH 分子间形成氢键, 因此 NH_2OH 易潮解
- D. NH_3 具有还原性, 可用于制硝酸

【分析】 A. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 中 N 原子含有孤电子对, 能与 H^+ 形成配位键, 导致 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 具有碱性;
 B. 由题意可知, NH_2OH 可用作油脂工业中的抗氧化剂, 表现出强还原性;
 C. 羟氨和水能形成分子间氢键, 表现出吸水性;
 D. NH_3 催化氧化生成 NO , NO 与 O_2 反应生成 NO_2 , NO_2 与水反应生成 HNO_3 。

【解答】 解: A. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 中 N 原子含有孤电子对, 能与 H^+ 形成配位键, 促进水的电离, 使 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 具有碱性, 可与盐酸反应, 故 A 正确;
 B. 由题意可知, NH_2OH 可用作油脂工业中的抗氧化剂, 说明 NH_2OH 具有强还原性, 故 B 正确;
 C. NH_2OH 易潮解的原因是 NH_2OH 和水分子间能形成氢键, 与 NH_2OH 分子间会形成氢键无关, 故 C 错误;
 D. 工业上制硝酸过程: NH_3 催化氧化生成 NO , NO 与 O_2 反应生成 NO_2 , NO_2 与水反应生成 HNO_3 , 说明 NH_3 具有还原性, 故 D 正确;
 故选: C。

【点评】 本题物质性质及应用, 侧重分析判断能力和运用能力考查, 把握物质结构及性质、题给信息的应用、氢键及其对物质性质的影响、性质与用途的对应关系是解题关键, 题目难度中等。

6. 下列说法正确的是 ()

- A. 键角: $\text{NH}_4^+ < \text{NH}_3$
- B. 如图所示转化中, N 元素被还原的转化有 5 个

C. 如图所示转化均属于氮元素的固定

D. $1\text{mol}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中含 6mol σ 键

【分析】A. NH_4^+ 中 N 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2}(5 - 1 - 4) = 4$ 、无孤电子对, NH_3 中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2}(5 - 3) = 4$ 、含有 1 对孤电子对;

B. 元素化合价降低的反应为还原反应;

C. 氮元素的固定指的是将游离态的氮转化为化合态的氮;

D. 配位键和单键均为 σ 键, NH_3 与 Ag^+ 通过配位键结合。

【解答】解: A. NH_4^+ 中 N 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2}(5 - 1 - 4) = 4$ 、无孤电子对, NH_3 中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2}(5 - 3) = 4$ 、含有 1 对孤电子对, 则 NH_4^+ 、 NH_3 中 N 原子的杂化方式均为 sp^3 , 孤电子对越多, 键角越小, 即键角: $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3$, 故 A 错误;

B. 元素化合价降低的反应为还原反应, 图中①~⑦中 N 元素的化合价变化为: $+5 \rightarrow +3 \rightarrow +2 \rightarrow +1 \rightarrow 0 \rightarrow -3 \rightarrow -1 \rightarrow +3$, 则①~⑤中 N 元素被还原, ⑥⑦的 N 元素被氧化, 故 B 正确;

C. 氮元素的固定是将游离态的氮转化为化合态的氮, 图中所示转化中只有⑤属于氮的固定, 其它均为氮的转化, 故 C 错误;

D. NH_3 与 Ag^+ 通过配位键结合, NH_3 分子中含有 3 个 N—H 键, 配位键和单键均为 σ 键, 则 $1\text{mol}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中含有 8mol σ 键, 故 D 错误;

故选: B。

【点评】本题考查氮及其化合物的转化、共价键类型, 明确氮的固定概念、氮及其化合物的转化关系、键角大小比较、共价键及氧化还原反应规律的应用即可解答, 注意图中信息的提取与应用, 题目难度中等。

7. 下列化学反应表示正确的是 ()

A. 碱性条件下 N_2H_4 与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 反应: $\text{N}_2\text{H}_4 + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

B. 羟胺还原溴化银: $2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{AgBr} = 4\text{Ag} + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$

C. 氨水中通入足量 CO_2 : $\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$

D. NH_4HCO_3 溶液加到 MnSO_4 溶液中: $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{H}^+$

【分析】A. 强碱性条件下, N_2H_4 与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 反应生成 Ag 和 N_2 , 结合电子守恒、电荷守恒分析判断;

B. 方程式没有配平;

C. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱碱, 不能拆分;

D. NH_4HCO_3 与 MnSO_4 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MnCO_3 沉淀、 CO_2 气体和 H_2O 。

【解答】解: A. 强碱性条件下, N_2H_4 与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 反应生成 Ag 和 N_2 , 离子方程式为 $\text{N}_2\text{H}_4 + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 故 A 正确;

B. 羟胺还原溴化银的反应为 $2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{AgBr} = 2\text{Ag} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$, 故 B 错误;

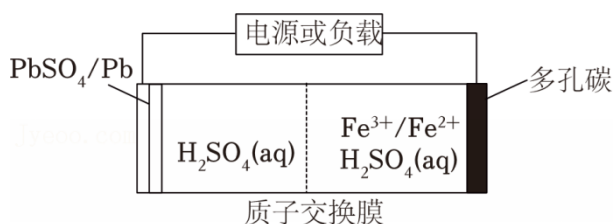
C. 氨水中通入足量 CO_2 的离子方程式为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$, 故 C 错误;

D. NH_4HCO_3 溶液加到 MnSO_4 溶液中“沉锰”反应为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 故 D 错误;

故选: A。

【点评】本题考查离子方程式书写判断, 侧重辨析能力和运用能力考查, 明确物质性质、反应实质、离子方程式书写方法、氧化还原反应方程式配平方法是解题关键, 题目难度中等。

8. (3 分) 一种二次储能电池的构造示意图如图所示。下列说法正确的是 ()



A. 放电时, 电能转化为化学能

B. 放电时, 右侧 H^+ 通过质子交换膜向左侧电极移动

C. 充电时, 左侧电极方程式为: $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$

D. 充电时, 每生成 1mol Fe^{3+} 时, 理论上有 1mol H^+ 通过质子交换膜

【分析】放电时为原电池, 左侧为负极 (发生氧化反应), 右侧为正极 (发生还原反应); 充电时为电解池, 左侧为阴极, 发生还原反应; 右侧为阳极, 发生氧化反应, 据以上分析解答。

【解答】解: A. 放电时, 电池是将化学能转化为电能, 而不是电能转化为化学能 (充电时才是电能转化为化学能), 故 A 错误;

B. 放电时, 阳离子向正极移动, 左侧 PbSO_4/Pb 为负极, 右侧多孔碳为正极, 所以左侧 H^+ 应通过质子交换膜向右侧电极移动, 故 B 错误;

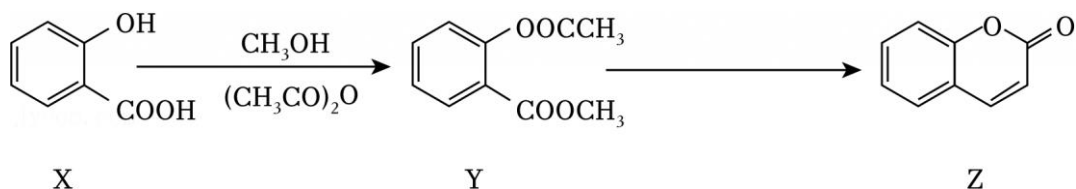
C. 充电时, 左侧电极为阴极, 发生还原反应, 电极反应式应为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}$, 故 C 错误;

D. 充电时, 右侧电极为阳极, 电极反应式为 $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$, 每生成 1mol Fe^{3+} , 转移 1mol 电子, 根据电荷守恒, 理论上有 1mol H^+ 通过质子交换膜 (为保持溶液电中性), 故 D 正确;

故选：D。

【点评】本题主要考查了二次电池（可充电电池）的充放电原理、能量转化、离子移动方向以及电极反应式书写等知识，难度不大，掌握学科基础知识即可解答。

9. (3 分) 某抗凝血作用的药物 Z 可用下列反应合成。下列说法正确的是 ()



A. 1mol X 与 NaHCO_3 溶液反应，最多消耗 2mol NaHCO_3

B. Y 分子中 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子数目比为 2: 3

C. Z 中所有原子可能共平面

D. Z 不能使酸性高锰酸钾溶液褪色

【分析】A. 羧基能与碳酸氢钠反应，而酚羟基不能；

B. 分子中甲基中碳原子采取 sp^3 杂化，其它碳原子均采取 sp^2 杂化；

C. 苯环及其连接的原子为平面结构，双键及其连接的原子也是平面结构；

D. 分子中碳碳双键可以被酸性高锰酸钾溶液氧化。

【解答】解：A. 分子中只有 1 个羧基能与碳酸氢钠反应，而酚羟基不能，1mol X 与 NaHCO_3 溶液反应，最多消耗 1mol NaHCO_3 ，故 A 错误；

B. 分子中 2 个甲基中碳原子采取 sp^3 杂化，其它 8 个碳原子均采取 sp^2 杂化，分子中 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子数目比为 2: 8=1: 4，故 B 错误；

C. 苯环及其连接的原子为平面结构，双键及其连接的原子也是平面结构，且单键可以旋转，Z 分子中所有原子可能共平面，故 C 正确；

D. 分子中碳碳双键可以被酸性高锰酸钾溶液氧化，Z 分子能使酸性高锰酸钾溶液褪色，故 D 错误；

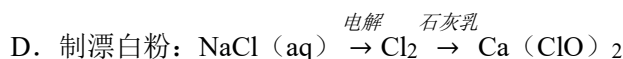
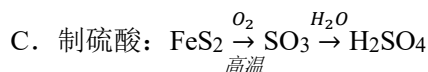
故选：C。

【点评】本题考查有机物的结构与性质，熟练掌握官能团的结构、性质与转化，根据甲烷的四面体、乙烯与苯的平面形、乙炔直线形理解共面与共线问题，题目侧重考查学生分析能力、知识迁移运用能力。

10. (3 分) 在给定条件下，下列制备过程涉及的物质转化均可实现的是 ()

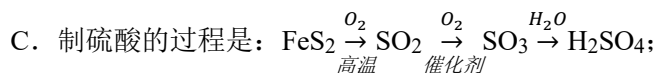
A. 制硝酸： $\text{N}_2 \xrightarrow[\text{放电或高温}]{\text{O}_2} \text{NO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3$

B. 制金属 Mg: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{盐酸}} \text{MgCl}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg}$



【分析】A. 制硝酸的过程为: $\text{NH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3$;

B. 电解氯化镁溶液生成氢氧化镁沉淀、氯气和氢气, 影视电解熔融氯化镁固体生成镁;



D. 制备漂白粉的过程为: 电解饱和食盐水生成了氯气, 氯气和石灰乳反应生成氯化钙、次氯酸钙和水。

【解答】解: A. 氮气放电条件下生成一氧化氮能耗较大, NO 不能和水反应, $\text{N}_2 \xrightarrow[\text{放电或高温}]{\text{O}_2} \text{NO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3$

不能实现, 故 A 错误;

B. 电解氯化镁溶液生成氢氧化镁沉淀、氯气和氢气, $\text{MgCl}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg}$ 不能实现, 故 B 错误;

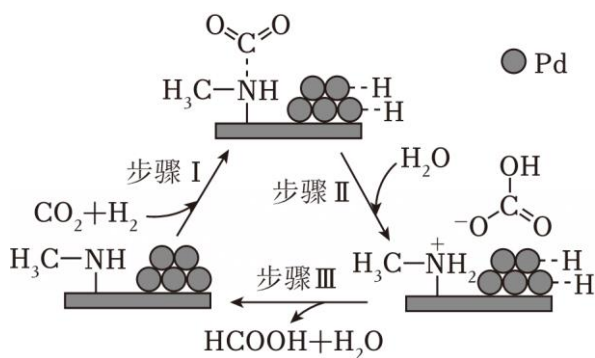
C. $\text{FeS}_2 \xrightarrow[\text{高温}]{\text{O}_2} \text{SO}_3$ 不能实现, 故 C 错误;

D. 制漂白粉: $\text{NaCl}(\text{aq}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{石灰乳}} \text{Ca}(\text{ClO})_2$ 能实现转化, 故 D 正确;

故选: D。

【点评】本题考查了物质性质和转化的分析判断, 注意知识的熟练掌握, 题目难度中等。

11. (3 分) 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HCOOH}(\text{l})$ 可用于储氢, 可能机理如图所示。下列说法正确的是 ()



A. 步骤 I 中 CO_2 带正电荷的 C 与催化剂中的 N 之间发生作用

B. 步骤 I 中存在极性键与非极性键的断裂和形成

C. 步骤 III 中 HCO_3^- 发生了氧化反应

D. 整个过程中所涉及元素的化合价均发生了变化

【分析】A. 电负性: $\text{C} < \text{O}$, CO_2 中 C 带正电荷, N 的电负性也较大, 显负电;

B. 步骤 I 中存在静电作用;

- C. 元素化合价降低，发生还原反应；
D. 整个过程中 H、O 元素的化合价不变。

【解答】解：A. 步骤 I 中 CO_2 带正电荷的 C 与催化剂中的 N 之间发生静电作用，故 A 正确；
B. 步骤 I 中存在静电作用，没有极性键与非极性键的断裂和形成，故 B 错误；
C. 步骤 III 中 HCO_3^- 中 C 元素化合价降低，发生了还原反应，故 C 错误；
D. 整个过程中 H、O 元素的化合价都没有变化，故 D 错误；
故选：A。

【点评】本题主要考查反应机理的探究，属于基本知识的考查，难度中等。

12. (3 分) 室温下，下列实验方案能达到实验目的的是 ()

选项	实验方案	实验目的
A	向 Zn 和稀硫酸反应的试管中加入较多硫酸铜溶液，观察现象	证明形成原电池可以加快氢气的生成
B	向 Na_2SO_3 溶液中先滴加酚酞，再滴加 BaCl_2 溶液至过量，观察溶液颜色变化	探究 Na_2SO_3 溶液呈碱性的原因
C	向 Na_2CO_3 稀溶液中通入足量 CO_2 气体，观察现象	验证溶解度： $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$
D	向 2mL 5% H_2O_2 溶液中滴加几滴 FeSO_4 溶液，观察气泡产生情况	Fe^{2+} 能否催化 H_2O_2 分解

- A. A B. B C. C D. D

【分析】A. Zn 和较多硫酸铜溶液反应生成的 Cu 附着在 Zn 的表面；
B. 钡离子与亚硫酸根离子结合生成沉淀，使亚硫酸根离子的水解平衡逆向移动；
C. 向 Na_2CO_3 稀溶液中通入足量 CO_2 气体，发生反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$ ，由于 Na_2CO_3 为稀溶液，生成的 NaHCO_3 不一定会达到饱和状态而析出晶体；
D. H_2O_2 能将亚铁离子氧化为铁离子。

【解答】解：A. Zn 和较多硫酸铜溶液反应生成的 Cu 附着在 Zn 的表面，阻止 Zn 和稀硫酸反应，所以不能证明形成原电池可以加快氢气的生成，故 A 错误；
B. 钡离子与亚硫酸根离子结合生成沉淀，使亚硫酸根离子的水解平衡逆向移动，则溶液红色变浅，可知亚硫酸钠溶液水解显碱性，故 B 正确；
C. 向 Na_2CO_3 稀溶液中通入足量 CO_2 气体，发生反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$ ，由于 Na_2CO_3 为

稀溶液，生成的 NaHCO_3 不一定会达到饱和状态而析出晶体，所以没有现象产生，无法验证溶解度：

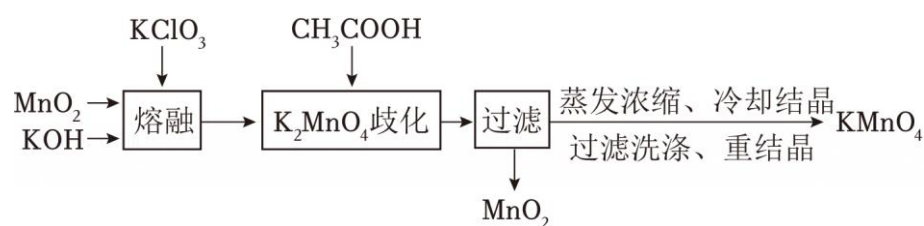
$\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$ ，不能达到实验目的，故 C 错误；

D. H_2O_2 能将亚铁离子氧化为铁离子，铁离子能促进 H_2O_2 分解，所以不能判断亚铁离子是否催化 H_2O_2 分解，故 D 错误；

故选：B。

【点评】本题考查化学实验方案评价，侧重考查基础知识的灵活运用能力，明确实验原理、物质的性质是解本题的关键，注意题干中关键词的解读和运用，A 选项为解答易错点，题目难度不大。

13. (3 分) 酸性 KMnO_4 常用作氧化剂、水处理剂，其还原产物一般为 Mn^{2+} 。一种制取 KMnO_4 的流程如



下列说法正确的是 ()

A. 熔融时反应生成的氧化产物与还原产物的物质的量之比为 1:3

B. K_2MnO_4 歧化时的离子方程式为 $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

C. MnO_4^{2-} 、 K^+ 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 四种离子在酸性条件下能大量共存

D. 若过程中均能反应完全，则熔融与歧化时转移的电子数之比为 3:1

【分析】由流程可知，氯酸钾、二氧化锰、KOH 在熔融状态下发生 $\text{KClO}_3 + 3\text{MnO}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{\text{熔融}} 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ，酸性溶液中发生歧化反应为 $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ，过滤分离出二氧化锰，对滤液蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、重结晶分离出 KMnO_4 ，以此来解答。

【解答】解：A. 熔融时反应为 $3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} = 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ，Mn 元素从 +4 价升至 +6 价（氧化产物为 K_2MnO_4 ，Cl 元素从 +5 价降至 -1 价（还原产物为 KCl ），氧化产物与还原产物物质的量之比为 3:1，故 A 错误；

B. K_2MnO_4 歧化时加入 CH_3COOH （弱酸），离子方程式中弱酸不能拆为 H^+ ，正确离子方程式应为 $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故 B 错误；

C. 酸性条件下， MnO_4^{2-} 会发生歧化反应生成 MnO_4^- 和 MnO_2 ，且 MnO_4^- （歧化产物）能氧化 Cl^- ，四种离子不能大量共存，故 C 错误；

D. 熔融时，3mol MnO_2 生成 3mol K_2MnO_4 转移 6mol 电子（Mn 从 +4 → +6，每个失 2e^- ；歧化时，3mol

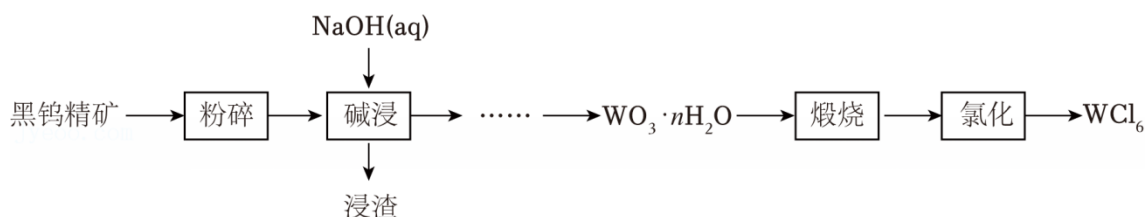
K_2MnO_4 生成 $2mol\ KMnO_4$ 和 $1mol\ MnO_2$ 转移 $2mol$ 电子 ($2mol\ Mn$ 失 $1e^-$, $1mol\ Mn$ 得 $2e^-$, 转移电子数之比为 $6:2=3:1$, 故 D 正确;

故选: D。

【点评】本题考查物质的制备实验, 为高频考点, 把握物质的性质、发生的反应、混合物分离提纯方法、实验技能为解答的关键, 侧重分析能力和实验能力的考查, 注意元素化合物知识的应用, 题目难度中等。

二、非选择题: 共 4 题, 共 61 分。

14. (15 分) 钨 (W) 是国家重大战略资源的一种稀有金属。一种以黑钨精矿 (主要成分是 $Fe_xMn_{1-x}WO_4$ 含少量 $CaWO_4$) 为原料制备 WCl_6 的流程如图:



已知: $K_{sp}[Ca_3(PO_4)_2] = 2 \times 10^{-29}$, $K_{sp}(CaWO_4) = 8 \times 10^{-9}$

(1) 钨元素位于周期表第六周期 VIB 族, 基态钨原子核外有 4 个未成对电子, 则其价层电子排布式为 $5d^46s^2$ 。

(2) “碱浸”之前先把黑钨精矿进行“粉碎”, “粉碎”的目的是 增大反应物接触面积, 加快碱浸反应速率, 提高钨元素浸出率。

(3) “碱浸”可制得 Na_2WO_4 , Na_2WO_4 是制备 $WO_3 \cdot nH_2O$ 的前驱体。已知浸渣中含有 $Fe(OH)_2$ 和 $Mn(OH)_2$, $Fe_xMn_{1-x}WO_4$ 反应的化学方程式为 $Fe_xMn_{1-x}WO_4 + 2NaOH = xFe(OH)_2 \downarrow + (1-x)Mn(OH)_2 \downarrow + Na_2WO_4$; 加入 Na_3PO_4 可提高钨元素的浸出率, 其原理是 转化的反应 $3CaWO_4(s) + 2PO_4^{3-} \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2(aq) + 3WO_4^{2-}$, $K = \frac{c^3(WO_4^{2-})}{c^2(PO_4^{3-})} = \frac{[K_{sp}(CaWO_4)]^3}{[K_{sp}Ca_3(PO_4)_2]} = \frac{(8 \times 10^{-9})^3}{2 \times 10^{-29}} = 2.56 \times 10^4$, 说明反应正向进行程度大, 钨元素浸出率高 (结合沉淀溶解平衡, 用平衡常数进行说明)。

(4) 工业上也可用废弃纯钨棒 (W) 在空气存在的条件下, 溶于熔融的氢氧化钠中制得 Na_2WO_4 该反应的化学方程式为 $2W + 3O_2 + 4NaOH = 2Na_2WO_4 + 2H_2O$ 。

(5) 若在实验室中对 $WO_3 \cdot nH_2O$ 进行“煅烧”, 所用到的仪器除了有酒精灯、三脚架、泥三角还有 坩埚、坩埚钳。

(6) 调节“碱浸”后的滤液 pH, pH 过低 WO_4^{2-} 会形成多钨酸根离子, 其中最主要的是 $HW_6O_{21}^{6-}$ 和 $W_{12}O_{41}^{10-}$ 写出生成 $W_{12}O_{41}^{10-}$ 的离子方程式: $12WO_3^{2-} + 14H^+ = W_{12}O_{41}^{10-} + 7H_2O$ 。

【分析】以黑钨精矿 (主要成分是 $Fe_xMn_{1-x}WO_4$ 含少量 $CaWO_4$) 为原料制备 WCl_6 , 黑钨精矿粉碎后碱浸生成氢氧化锰、铁的氢氧化物沉淀和主要含钨酸钠的滤液, 调节碱浸所得滤液的 pH 可得到多种钨

酸盐，还可以通过酸解得到 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，经煅烧、氧化得到 WCl_6 ，据此回答。

【解答】解：（1）钨位于第六周期 VIB 族，价层电子包括 6s 和 5d 轨道电子，根据“基态有 4 个未成对电子”可知，5d 轨道填充 4 个电子（分占不同轨道，自旋平行），6s 轨道全充满（2 个电子），故价层电子排布式为 $5d^4 6s^2$ 。

故答案为： $5d^4 6s^2$ ；

（2）粉碎后固体颗粒更小，与碱溶液的接触面积显著增加，从两个维度优化反应：加快反应速率，缩短“碱浸”工序耗时；使反应更充分，减少原料残留，提升钨的浸出效率，

故答案为：增大反应物接触面积，加快碱浸反应速率，提高钨元素浸出率；

（3）“碱浸”时发生非氧化还原反应，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 Na_2WO_4 化学方程式： $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4 + 2\text{NaOH} = x\text{Fe}(\text{OH})_2 + (1-x)\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4$ ；“碱浸”时加入 Na_3PO_4 可提高钨的浸取率，

其原因是转化的反应 $3\text{CaWO}_4(\text{s}) + 2\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 3\text{WO}_4^{2-}$ ， $K = \frac{c^3(\text{WO}_4^{2-})}{c^2(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{[\text{K}_{\text{sp}}(\text{CaWO}_4)]^3}{[\text{K}_{\text{sp}}\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]} = \frac{(8 \times 10^{-9})^3}{2 \times 10^{-29}} = 2.56 \times 10^4$ ，说明反应正向进行程度大，钨元素浸出率高，

故答案为： $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4 + 2\text{NaOH} = x\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + (1-x)\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{WO}_4$ ；转化的反应 3CaWO_4

$(\text{s}) + 2\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 3\text{WO}_4^{2-}$ ， $K = \frac{c^3(\text{WO}_4^{2-})}{c^2(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{[\text{K}_{\text{sp}}(\text{CaWO}_4)]^3}{[\text{K}_{\text{sp}}\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]} = \frac{(8 \times 10^{-9})^3}{2 \times 10^{-29}} = 2.56 \times 10^4$ ，

说明反应正向进行程度大，钨元素浸出率高；

（4）反应在“熔融氢氧化钠、空气存在”条件下进行，W 为还原剂， O_2 为氧化剂，生成 Na_2WO_4 （钨的+6 价含氧酸盐）和 H_2O ，根据得失电子守恒配平为： $2\text{W} + 3\text{O}_2 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ，

故答案为： $2\text{W} + 3\text{O}_2 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

（5）实验室煅烧固体的常规仪器组合为：承载固体：坩埚；夹持坩埚：坩埚钳；支撑坩埚：泥三角+三脚架；加热：酒精灯，故除题干已给仪器外，还需坩埚和坩埚钳。

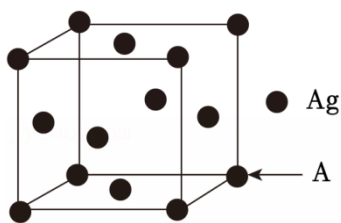
故答案为：坩埚、坩埚钳；

（6）pH 过低 WO_4^{2-} 形成 $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ 的离子方程式 $12\text{WO}_3^{2-} + 14\text{H}^+ = \text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-} + 7\text{H}_2\text{O}$ ，

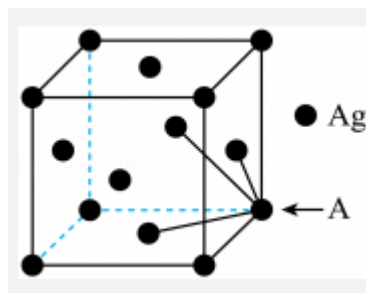
故答案为： $12\text{WO}_3^{2-} + 14\text{H}^+ = \text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。

【点评】本题考查了制备实验方案设计，明确反应原理是解本题关键，根据物质的性质、实验基本操作规范、物质分离和提纯方法的选取等知识点来分析解答，题目难度中等。

15.（15 分）Ag 是一种常见金属，其含硫化合物有多种，如： Ag_2S 、 Ag_2SO_3 、 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 、 Ag_2SO_4 、 AgSCN 等。



(1) Ag 单质晶体的晶胞如图所示。该晶胞为立方体，Ag 原子位于晶胞的顶点和面心。请在图中用短



线将 Ag 原子 A 和与其等距离且最近的 Ag 原子连接起来：

(2) Ag_2SO_3 是难溶于水的白色固体，可溶于氨水。写出 Ag_2SO_3 溶于氨水的离子方程式： $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+ + \text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 4\text{NH}_3 = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+ + \text{SO}_3^{2-}$ 。

(3) 实验室可采用以下两种方法制取 Ag_2SO_3

方法 I 将足量 SO_2 通入 AgNO_3 溶液中，迅速反应。

方法 II 向 AgNO_3 溶液中滴加饱和 Na_2SO_3 溶液。

①写出方法 I 生成 Ag_2SO_3 的化学方程式： $\text{AgNO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow + 2\text{HNO}_3$ 。

②利用方法 II 制取 Ag_2SO_3 时，加入的饱和 Na_2SO_3 溶液的量不宜过多，原因是防止过量的 Na_2SO_3 将 Ag_2SO_3 转化为可溶性的 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 。

③根据物质性质分析， SO_2 与 AgNO_3 溶液可以发生氧化还原反应，生成 Ag。但利用方法 I 制取 Ag_2SO_3 时，反应收集到的沉淀中 Ag 的含量非常少，可能的原因是二氧化硫与硝酸银溶液反应生成亚硫酸银的速率大于生成银和硫酸根离子的速率(或二氧化硫与硝酸银溶液发生复分解反应的速率大于发生氧化还原反应的速率)。

(4) 实验室通过如下过程测定某银样品的纯度(杂质不参与反应)：

①称取制备的银样品 1.000g，加适量稀硝酸溶解，定容到 100mL 容量瓶中。

②准确量取 25.00mL 溶液置于锥形瓶中，滴入几滴 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液作指示剂，再用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$ 标准溶液滴定，滴定终点的实验现象为溶液变为(血)红色。

已知： $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$ (白色)

③重复②的操作两次，所用 NH_4SCN 标准溶液的平均体积为 22.00mL。则样品中银的质量分数为95.04%。(写出计算过程)

【分析】(1) A 处 Ag 位于晶胞的顶点，A 所在三个面的面心处 Ag 原子离 A 等距离且最近；

(2) Ag_2SO_3 溶于氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ；

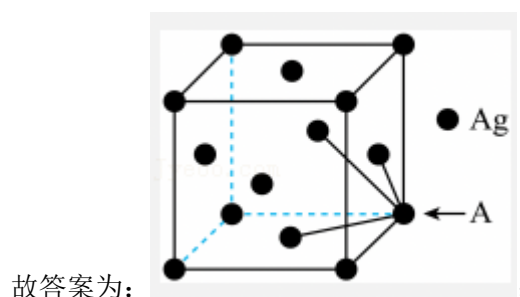
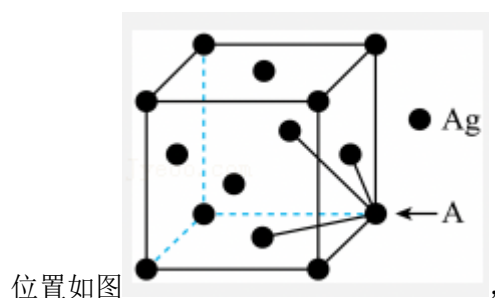
(3) ①将足量 SO_2 通入 AgNO_3 溶液中，生成 HNO_3 、 Ag_2SO_3 ；

②向 AgNO_3 溶液中滴加饱和 Na_2SO_3 溶液发生反应 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow$ ，防止过量的 Na_2SO_3 将 Ag_2SO_3 转化为可溶性的 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ，加入的饱和 Na_2SO_3 溶液的量不宜过多；

③根据物质性质分析， SO_2 与 AgNO_3 溶液可以发生氧化还原反应，生成 Ag 二氧化硫与硝酸银溶液反应生成亚硫酸银的速率大于生成银和硫酸根离子的速率(或二氧化硫与硝酸银溶液发生复分解反应的速率大于发生氧化还原反应的速率)；

(4) 根据 $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$ (白色)， $n(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，样品中银的物质的量为 $4 \times 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol} = 8.800 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

【解答】解：(1) A 处 Ag 位于晶胞的顶点，A 所在三个面的面心处 Ag 原子离 A 等距离且最近，具体



(2) Ag_2SO_3 溶于氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，反应的离子方程式为 $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 4\text{NH}_3 = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SO}_3^{2-}$ ，

故答案为： $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 4\text{NH}_3 = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SO}_3^{2-}$ ；

(3) ①将足量 SO_2 通入 AgNO_3 溶液中，发生反应 $2\text{AgNO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{Ag}_2\text{SO}_3$ ，

故答案为： $2\text{AgNO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{Ag}_2\text{SO}_3$ ；

②向 AgNO_3 溶液中滴加饱和 Na_2SO_3 溶液发生反应 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow$ ，利用方法 II 制取 Ag_2SO_3 时，加入的饱和 Na_2SO_3 溶液的量不宜过多，原因是为了防止过量的 Na_2SO_3 将 Ag_2SO_3 转化为可溶性的 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ，加入的饱和 Na_2SO_3 溶液的量不宜过多，

故答案为：防止过量的 Na_2SO_3 将 Ag_2SO_3 转化为可溶性的 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ；

③根据物质性质分析， SO_2 与 AgNO_3 溶液可以发生氧化还原反应，生成 Ag ；但利用方法 I 制取 Ag_2SO_3 时，反应收集到的沉淀中 Ag 的含量非常少，可能的原因是二氧化硫与硝酸银溶液反应生成亚硫酸银的速率大于生成银和硫酸根离子的速率（或二氧化硫与硝酸银溶液发生复分解反应的速率大于发生氧化还原反应的速率），

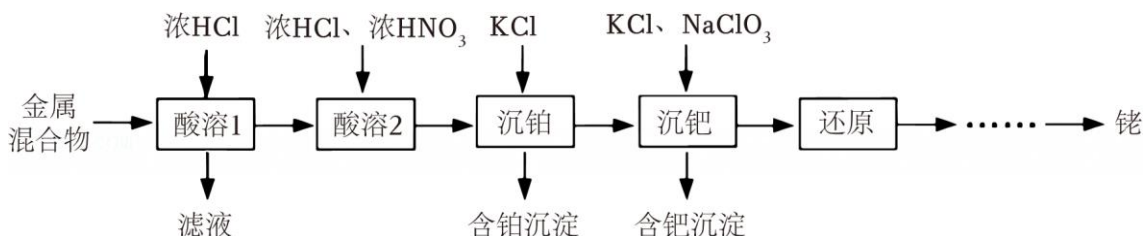
故答案为：二氧化硫与硝酸银溶液反应生成亚硫酸银的速率大于生成银和硫酸根离子的速率（或二氧化硫与硝酸银溶液发生复分解反应的速率大于发生氧化还原反应的速率）；

（4）根据 $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$ （白色）， $n(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，样品中银的物质的量为 $4 \times 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol} = 8.800 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，样品中银的质量分数为 $w(\text{Ag}) = \frac{8.800 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 108 \text{ g/mol}}{1.000 \text{ g}} = 95.04\%$ ，

故答案为：95.04%。

【点评】本题考查物质的制备，为高频考点，把握物质的性质、发生的反应、混合物分离方法、实验技能为解答的关键，侧重分析与实验能力的考查，注意元素化合物知识的应用，题目难度较大。

16.（16分）失活三元催化剂[含金属铂（Pt）、钯（Pd）和铑（Rh）]回收贵金属的前处理是利用金属捕捉剂（铁粉）火法富集生成金属混合物，后续回收铑的工艺流程如图：



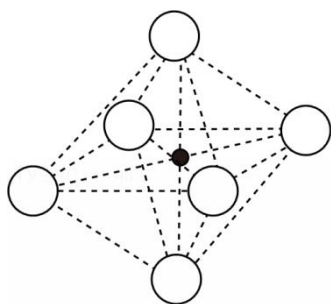
已知：①“酸溶2”中 Pt、Pd 和 Rh 分别转化为 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 和 $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ ；

②“含铂沉淀”、“含钯沉淀”的主要成分分别为 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$

（1）“酸溶1”、“酸溶2”中加浓 HCl 的主要目的分别是 溶解过量的铁粉；提供 Cl^- 作配体。

（2）写出“酸溶2”中 Pt 转化的化学方程式： $\text{Pt} + 4\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

已知 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的结构是稳定的正八面体（如图所示），像一个巨大的、电荷密度很低的“慵懒”的阴离子。推测 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 的酸性较 强（填强或弱）。



(3)“还原”中若直接用铁还原,铑的还原率较低,其可能原因是 $[RhCl_6]^{3-}$ 不容易被直接还原为 Rh。

(4)“沉钨”后的溶液可以采用以下步骤分离得到 Rh。

步骤 1: 用 DETA ($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$) 沉铑: 理论上 DETA 与 Rh (III) 反应的物质的量之比为 2: 1。将含铑沉淀灼烧、高温还原可得铑粉。

步骤 2: 从步骤 1 沉铑后的滤液中回收铑: 向步骤 1 的滤液中加入少量 $0.5mol \cdot L^{-1}HCl$ 溶液酸化, 再加入稍过量的 $SnCl_2$ 溶液, 充分反应(反应原理: $6Sn^{2+} + [RhCl_6]^{3-} + 15Cl^- = [Rh(SnCl_3)_5]^{4-} + 6SnCl_6^{2-}$), 再加入足量 Zn 粉, 充分反应, 过滤(洗涤), 向滤渣中加入足量 $0.5mol \cdot L^{-1}HCl$ 溶液(除去 Zn、Sn), 过滤, 滤渣用蒸馏水洗涤、烘干, 得到铑富集渣。 $[K_{sp}(OH)_2] = 1.4 \times 10^{-28}$ 。实验中必须使用的试剂: Zn 粉、 $0.5mol \cdot L^{-1}HCl$ 溶液、蒸馏水]。

①补充完整步骤 2 中的实验操作: 向步骤 1 的滤液中加入少量 $0.5mol \cdot L^{-1}HCl$ 溶液酸化; 再加入足量 Zn 粉, 充分反应, 过滤(洗涤), 向滤渣中加入足量 $0.5mol \cdot L^{-1}HCl$ 溶液(除去 Zn、Sn), 过滤, 滤渣用蒸馏水洗涤、烘干。

②分析 $SnCl_2$ 溶液的作用: 还原高价铑到低价铑, 使稳定的 $[RhCl_6]^{3-}$ 转化为易被还原的 $[Rh(SnCl_3)_5]^{4-}$ 。

【分析】(1)“酸溶 1”中浓 HCl 的主要目的是溶解过量的铁粉(金属捕捉剂), 除去混合物中的 Fe 杂质;“酸溶 2”中浓 HCl 的主要目的是提供 Cl^- , 与 Pt、Pd、Rh 分别形成稳定的络离子($[PtCl_6]^{2-}$ 、 $[PdCl_4]^{2-}$ 、 $[RhCl_6]^{3-}$), 同时增强溶液酸性, 促进金属溶解;

(2)“酸溶 2”中 Pt 与浓 HCl、浓 HNO_3 反应生成 $H_2[PtCl_4]$ 和 NO_2 , 化学方程式为: $Pt + 4HCl + 2HNO_3 = H_2[PtCl_4] + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$, 已知 $[PtCl_6]^{2-}$ 是稳定的正八面体结构, 电荷密度低、“慵懒”(即与 H^+ 结合能力弱), 说明 $H_2[PtCl_4]$ 易电离出 H^+ , 故酸性较强;

(3)“还原”中直接用铁还原铑的还原率较低, 可能原因是 Fe 的活泼性较强, 优先还原溶液中氧化性更强的离子(如 $[PtCl_6]^{2-}$ 、 $[PdCl_4]^{2-}$), 导致 Fe 被消耗, 无法有效还原 $[RhCl_6]^{3-}$;

(4)步骤 1: DETA ($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$) 是三齿配体(含 3 个 N 原子, 可提供孤电子对), Rh (III) 的配位数通常为 6;

①步骤 2 的实验操作：向沉铑后的滤液中加入足量 Zn 粉，充分反应后过滤，用蒸馏水洗涤滤渣，再向滤渣中加入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液溶解过量的 Zn 粉，过滤得到含 Rh 的滤渣；

③ SnCl_2 溶液的作用：还原高价铑到低价铑，使稳定的 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 转化为易被还原的 $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$ 。

【解答】解：（1）“酸溶 1”中浓 HCl 的主要目的是溶解过量的铁粉（金属捕捉剂），除去混合物中的 Fe 杂质；“酸溶 2”中浓 HCl 的主要目的是提供 Cl^- ，与 Pt、Pd、Rh 分别形成稳定的络离子（ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ），同时增强溶液酸性，促进金属溶解，

故答案为：溶解过量的铁粉；提供 Cl^- 作配体；

（2）“酸溶 2”中 Pt 与浓 HCl、浓 HNO_3 反应生成 $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ 和 NO_2 ，化学方程式为： $\text{Pt} + 4\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2[\text{PtCl}_4] + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，已知 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 是稳定的正八面体结构，电荷密度低、“慵懒”（即与 H^+ 结合能力弱），说明 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 易电离出 H^+ ，故酸性较强，

故答案为： $\text{Pt} + 4\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2[\text{PtCl}_4] + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；强；

（3）“还原”中直接用铁还原铑的还原率较低，可能原因是 Fe 的活泼性较强，优先还原溶液中氧化性更强的离子（如 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ），导致 Fe 被消耗，无法有效还原 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ；或生成的 Rh 单质附着在 Fe 表面，阻止 Fe 与 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 进一步反应（覆盖效应），

故答案为： $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 不容易被直接还原为 Rh；

（4）步骤 1：DETA（ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）是三齿配体（含 3 个 N 原子，可提供孤电子对），Rh（III）的配位数通常为 6，故理论上 DETA 与 Rh（III）反应的物质的量之比为 2：1（2 个三齿配体提供 6 个配位点，满足 Rh（III）的配位数），

故答案为：2：1；

①步骤 2 的实验操作：向沉铑后的滤液中加入足量 Zn 粉，充分反应后过滤，用蒸馏水洗涤滤渣，再向滤渣中加入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液溶解过量的 Zn 粉，过滤得到含 Rh 的滤渣，

故答案为：向步骤 1 的滤液中加入少量 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液；

③ SnCl_2 溶液的作用：还原高价铑到低价铑，使稳定的 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 转化为易被还原的 $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$ ，

故答案为：还原高价铑到低价铑，使稳定的 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 转化为易被还原的 $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$ 。

【点评】本题主要考查了物质的分离，题目难度中等，掌握物质分离的方法，结合物质的性质是解答该题的关键。

17.（15 分）钴（Co）是一种重要的战略金属，与 Fe 处于同族，钴及其化合物应用广泛。

（1）利用过硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）氧化法从钴渣中回收钴。在加热条件下控制 pH 为 4.0~4.5，可将净化液中 Co^{2+} 氧化成氢氧化物沉淀而分离。反应的离子方程式为 $2\text{Co}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow$

$+2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+$ 。

(2) 钴净化液中的 Co^{2+} 也可经草酸沉淀为 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 而分离, 草酸钴晶体热解可制得钴的氧化物。

①以不同浓度的草酸为沉淀剂, Co 沉淀率随 pH 变化如图 1 所示。Co 沉淀率随 pH 增大而减小的原因是 草酸为弱酸, pH 越大, 草酸浓度越小, 电离出的草酸根离子浓度越小, Co 沉淀率越小。

②若使用氨水调节溶液的 pH, Co 沉淀率随 pH 变化如图 2 所示。pH>4.0 时, Co 沉淀率随 pH 增大而略有下降的可能原因是 pH 增大, 溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度增大, 与 Co^{2+} 形成配合离子。

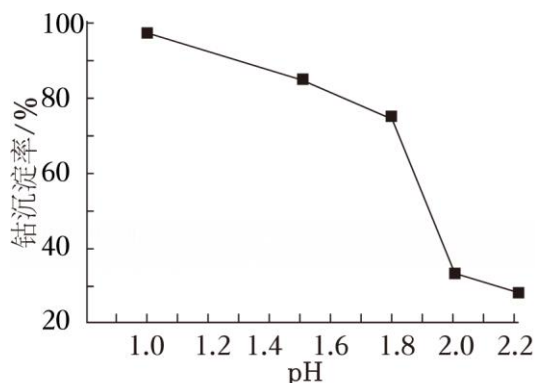


图1

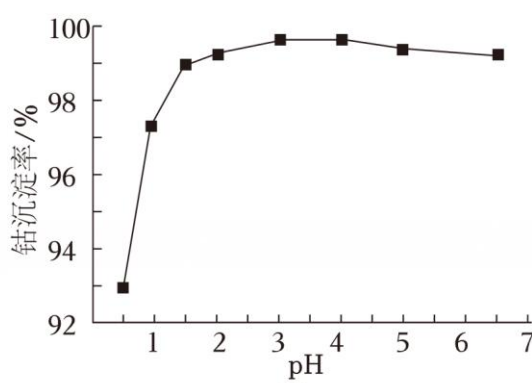


图2

(3) Co_3O_4 是光热催化甲醇、甲苯等挥发性有机污染物的理想材料。 Co_3O_4 光热催化氧化甲醇可能的反应机理如图 3 所示。

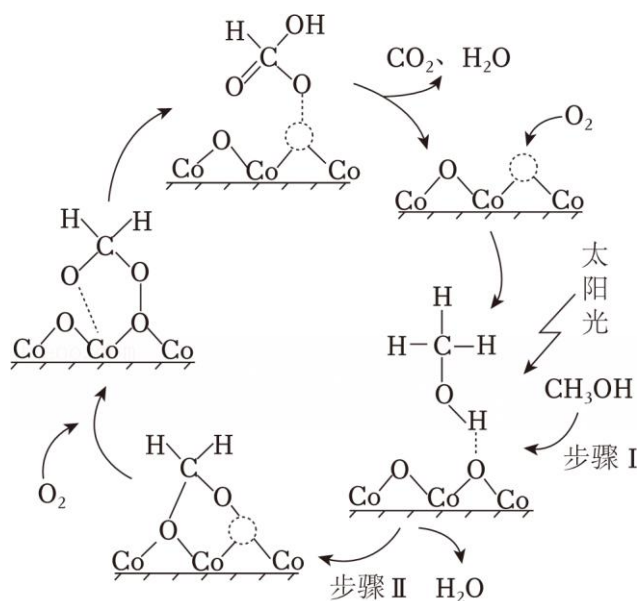


图3

①吸附在 Co_3O_4 表面的甲醇与催化剂表面活性晶格氧反应脱水形成中间体 甲醛 (或 HCHO)，中间体再在氧气的参与下被氧化成甲酸盐, 最终氧化产物为 H_2O 和 CO_2 。

②研究表明, 催化反应体系湿度过大时, CO_2 产率明显减小, 可能的原因是 水和甲醇分子在催化剂表面活性位点上的竞争性吸附所致。

③实验室模拟 Co_3O_4 光热催化氧化甲醇。模拟太阳光照下,在“自制光热反应器”进气口以 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速通入模拟污染空气 $[\text{V}(\text{CH}_3\text{OH}):\text{V}(\text{O}_2):\text{V}(\text{N}_2)=1:21:78]$ 至催化剂表面,出气口测得 $\text{V}(\text{CH}_3\text{OH}):\text{V}(\text{CO}_2)=2:47$ 。

已知 CH_3OH 的转化率为 96%,则 CO_2 的产率($\frac{\text{二氧化碳实际生成量}}{\text{二氧化碳理论生成量}}\times 100\%$)为 98%。

【分析】(1)过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)具有强氧化性,能将 Co^{2+} 氧化成氢氧化物沉淀, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 被还原为 SO_4^{2-} ;

(2)①草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)是二元弱酸,分步电离; pH 越大,草酸浓度越小,电离出的草酸根离子浓度越小,从而使 Co^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 结合生成 $\text{CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀的程度减小;

②当使用氨水调节 pH 时, $\text{pH}>4.0$ 后,溶液中 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度增大, Co^{2+} 会与 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 发生络合反应生成可溶性的钴氨络合离子;

(3)①根据机理图可知,吸附在 Co_3O_4 表面的甲醇与催化剂表面活性晶格氧反应脱水形成甲醛;

②催化剂表面存在用于吸附反应物的活性位点,当体系湿度过大时,水分子会大量吸附在这些活性位点上,导致反应物无法有效接触催化剂;

③假设通入的模拟污染空气体积中 CH_3OH 体积为 V ,已知 CH_3OH 的转化率为 96%,所以反应的 CH_3OH 物质的量是 $0.96V$;理论上, $1\text{mol CH}_3\text{OH}$ 完全氧化生成 1mol CO_2 ,所以理论生成 CO_2 的体积为 $0.96V$ 。出气口测得 $\text{V}(\text{CH}_3\text{OH}):\text{V}(\text{CO}_2)=2:47$,设出气口 CH_3OH 体积为 $2a$, CO_2 为 $47a$;反应掉的 CH_3OH 体积为“初始体积 - 剩余体积”,即 $V-2a=0.96V$,解得 $a=0.02V$;所以实际生成的 CO_2 体积是 $47a=47\times 0.02V$,即 $47a=47\times 0.02V=0.94V$ 。

【解答】解:(1)过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)具有强氧化性,加热以及控制 pH 为 4.0 - 4.5 条件下,能将 Co^{2+} 氧化成氢氧化物沉淀, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 被还原为 SO_4^{2-} ,离子方程式为 $2\text{Co}^{2+}+\text{S}_2\text{O}_8^{2-}+6\text{H}_2\text{O}=2\text{Co}(\text{OH})_3\downarrow+2\text{SO}_4^{2-}+6\text{H}^+$,

故答案为: $2\text{Co}^{2+}+\text{S}_2\text{O}_8^{2-}+6\text{H}_2\text{O}=2\text{Co}(\text{OH})_3\downarrow+2\text{SO}_4^{2-}+6\text{H}^+$;

(2)①草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)是二元弱酸,分步电离, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\rightleftharpoons\text{HC}_2\text{O}_4^-+\text{H}^+$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^-\rightleftharpoons\text{C}_2\text{O}_4^{2-}+\text{H}^+$; pH 越大,草酸浓度越小,电离出的草酸根离子浓度越小,从而使 Co^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 结合生成 $\text{CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀的程度减小, Co 沉淀率降低,

故答案为:草酸为弱酸, pH 越大,草酸浓度越小,电离出的草酸根离子浓度越小, Co 沉淀率越小;

②当使用氨水调节 pH 时, $\text{pH}>4.0$ 后,溶液中 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度增大, Co^{2+} 会与 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 发生络合反应生成可溶性的钴氨络合离子,从而导致 $\text{CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解,使 Co 沉淀率随 pH 增大而略有下降,

故答案为: pH 增大,溶液中 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度增大,与 Co^{2+} 形成配合离子;

(3)①根据机理图可知,吸附在 Co_3O_4 表面的甲醇与催化剂表面活性晶格氧反应脱水形成的中间体为

甲醛（或 HCHO），

故答案为：甲醛（或 HCHO）；

②催化剂表面存在用于吸附反应物的活性位点，当体系湿度过大时，水分子会大量吸附在这些活性位点上，导致反应物无法有效接触催化剂，从而降低了反应速率，

故答案为：水和甲醇分子在催化剂表面活性位点上的竞争性吸附所致；

③假设通入的模拟污染空气体积中 CH₃OH 体积为 V，已知 CH₃OH 的转化率为 96%，所以反应的 CH₃OH 物质的量是 0.96V。理论上，1mol CH₃OH 完全氧化生成 1mol CO₂，所以理论生成 CO₂ 的体积为 0.96V。

出气口测得 V(CH₃OH)：V(CO₂)=2：47，设出气口 CH₃OH 体积为 2a，CO₂ 为 47a；反应掉的 CH₃OH 体积为“初始体积 - 剩余体积”，即 V - 2a=0.96V，解得 a=0.02V；所以实际生成的 CO₂ 体积是 47a=47×0.02V，即 47a=47×0.02V=0.94V，则产率为 $\frac{0.94V}{0.96V} \times 100\% \approx 98\%$ ，

故答案为：98%。

【点评】 本题考查物质的制备实验探究，侧重考查对比、分析、总结归纳能力，明确实验原理、元素化合物性质、实验现象差异性了解本题关键，知道常见物质性质，题目难度较大。