

江苏省南通市如东市 2025-2026 学年高三上学期第一次学情检

测化学试题

学校:_____ 姓名:_____ 班级:_____ 考号:_____

一、单选题

1. 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

【答案】B

【详解】A. 工业合成氨的原料是氮气和氢气，不涉及氯化钠，A 不符合题意；

B. 侯德榜制碱法中，氯化钠与氨、二氧化碳反应生成碳酸氢钠和氯化铵，氯化钠是反应物，B 符合题意；

C. 粗铜精炼使用硫酸铜溶液作为电解液，不涉及氯化钠，C 不符合题意；

D. 工业制玻璃的原料为石英、石灰石和纯碱，不涉及氯化钠，D 不符合题意；

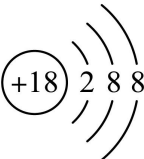
故选 B。

2. 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 $[\text{Ar}]3\text{d}^8 4\text{s}^1$

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 

【答案】C

【详解】A. 基态 Cu 原子的电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^1$ ，失去 2 个电子形成 Cu^{2+} 时，先失去 4s 电子，再失去 3d 电子，故 Cu^{2+} 的电子排布式应为 $[\text{Ar}]3\text{d}^9$ ，A 错误；

B. H_2S 分子中 S 原子价层电子对数为 $2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$ ，有 2 对孤电子对，分子构型为 V 形，正负电荷中心不重合，为极性分子，B 错误；

C. SO_4^{2-} 中 S 原子价层电子对数为 $4 + \frac{(6 + 2) - 2 \times 4}{2} = 4$ ，无孤电子对，空间结构为正四面体，C 正确；

B. 同周期从左往右，元素的非金属性递增，其最高价氧化物的水化物的酸性越强，非金属性： $\text{Cl} > \text{S}$ ，故酸性： $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$ ，B 错误；

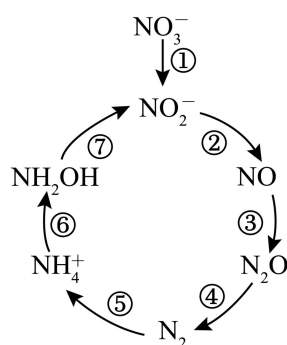
C. 核外电子结构相同，则核电荷数越大半径越小（序大径小），故半径： $r(\text{Cl}^-) < r(\text{S}^{2-})$ ，C 错误；

D. 同主族从上往下元素的电负性递减，故电负性： $\chi(\text{S}) < \chi(\text{O})$ ，D 错误；

故答案选 A。

阅读下列材料，完成下列各题：

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。 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 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

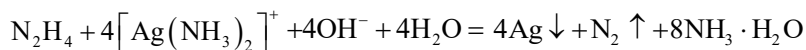
6. 下列说法正确的是

- 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 $6\text{mol}\sigma$ 键

7. 下列化学反应表示正确的是

A. 碱性条件下 N_2H_4 与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 反应:



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: $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3\downarrow + \text{H}^+$

【答案】5. C 6. B 7. A

【解析】5. A. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (三甲胺) 中 N 原子有孤对电子, 具有碱性, 可与盐酸 (强酸) 反应生成盐, 性质与用途对应, A 正确;

B. 抗氧化剂需具有还原性, 羟胺可作抗氧化剂, 说明其具有还原性, 性质与用途对应, B 正确;

C. 潮解是物质吸收空气中水分的性质, 羟胺易潮解是因为能与水分子形成氢键, 而非羟胺分子间形成氢键, 性质与结构对应关系错误, C 错误;

D. NH_3 中 N 为 -3 价, 具有还原性, 可被氧化为 NO 等, 用于制硝酸, 性质与用途对应, D 正确;

故选 C;

6. A. NH_4^+ 为正四面体结构 (键角 $109^\circ 28'$), NH_3 为三角锥形 (键角约 107°), 键角 NH_4^+ 更大, A 错误;

B. 转化中 N 元素化合价降低 (被还原) 的步骤: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- (+5 \rightarrow +3)$ 、 $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} (+3 \rightarrow +2)$ 、 $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} (+2 \rightarrow +1)$ 、 $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 (+1 \rightarrow 0)$ 、 $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ (0 \rightarrow -3)$, 共 5 个, B 正确;

C. 氮的固定指游离态 N_2 转化为化合态, 图中多数转化为化合态间转化, 不属于固氮, C 错误;

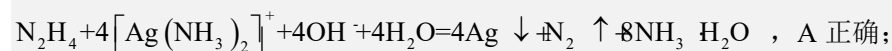
D. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中含 2 个 Ag-N 配位 σ 键和 2 个 NH_3 (各 3 个 N-H σ 键), 共 $2+2\times 3=8$ 个 σ 键,

1 mol 该离子含 8 mol σ 键, D 错误;

故选 B;

7. A. 碱性条件下, N_2H_4 (N: $-2 \rightarrow 0$, 失 $4e^-$) 还原 $[Ag(NH_3)_2]^+$ (Ag^+ : $+1 \rightarrow 0$, 得 $1e^-$),

电子守恒需 $4[Ag(NH_3)_2]^+$, 结合原子守恒配平:

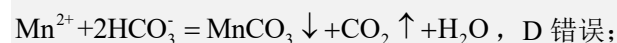


B. $2NH_2OH$ (N: $-1 \rightarrow 0$, 共失 $2e^-$) 与 $4AgBr$ (Ag^+ : $+1 \rightarrow 0$, 共得 $4e^-$) 电子不守恒, 正

确为 $2NH_2OH + 2AgBr = 2Ag + N_2 \uparrow + 2HBr + 2H_2O$, B 错误;

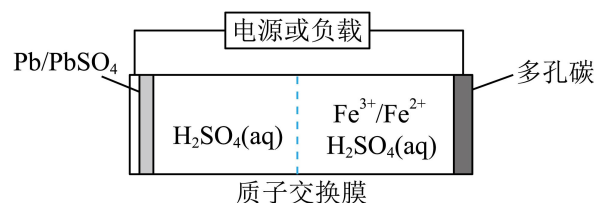
C. 氨水为弱碱, 离子方程式中 $NH_3 \cdot H_2O$ 不可拆, 正确为 $NH_3 \cdot H_2O + CO_2 = NH_4^+ + HCO_3^-$, C 错误;

D. HCO_3^- 与 Mn^{2+} 反应生成 $MnCO_3$ 、 CO_2 和水, 正确为



故选 A。

8. 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: $Pb - 2e^- + SO_4^{2-} = PbSO_4$

D. 充电时, 每生成 $1molFe^{3+}$ 时, 理论上 $1molH^+$ 通过质子交换膜

【答案】D

【分析】由图可知, 放电时, Pb 为负极, 电极反应式为 $Pb - 2e^- + SO_4^{2-} = PbSO_4$, 多孔碳为正极, 电极反应式为 $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$, 充电时, Pb 电极为阴极, 电极反应式为 $PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$, 多孔碳为阳极, 电极反应式为 $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$, 据此作答。

【详解】A. 放电时为原电池, 原电池是将化学能转化为电能, 而非电能转化为化学能, A 错误;

- 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: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{盐酸}} \text{MgCl}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg}$
- 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: $\text{NaCl}(\text{aq}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{石灰乳}} \text{Ca}(\text{ClO})_2$

【答案】D

【详解】A. N_2 在放电或高温下与 O_2 反应生成 NO , NO 与水不反应, A 错误;

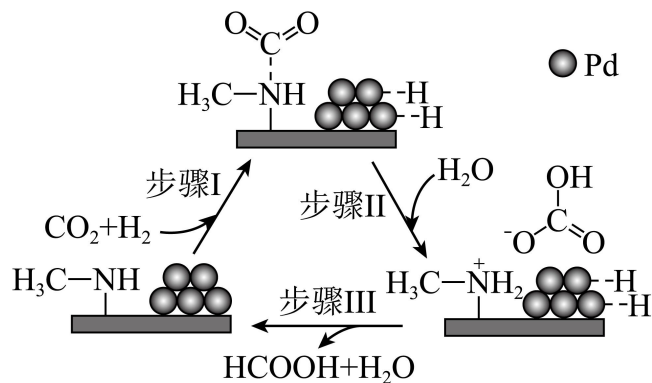
B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与盐酸生成 MgCl_2 溶液, 电解 MgCl_2 溶液无法得到金属 Mg , 常需电解熔融 MgCl_2 得到 Mg , B 错误;

C. FeS_2 高温下与 O_2 反应生成 SO_2 , C 错误;

D. 电解 NaCl 溶液生成 Cl_2 , Cl_2 与石灰乳反应生成 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, D 正确;

故选 D。

11. 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, 可能机理如下图所示。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

【答案】A

【详解】A. 由题图所示的反应机理可知, CO_2 中 C 显正价, O 显负价, 步骤 I 可理解为中带部分正电荷的 C 与催化剂中的 N 之间作用, A 正确;

- B. 步骤 I 中断裂了 H-H 键（非极性键），未断裂极性键，B 错误；
- C. 步骤 III 中 HCO_3^- 转化为 HCOOH ，C 的化合价由 +4 降为 +2 价，发生了还原反应，C 错误；
- D. 由总反应可知，O 元素的化合价未发生改变，D 错误；
- 故答案选 A。

12. 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 2 mL 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

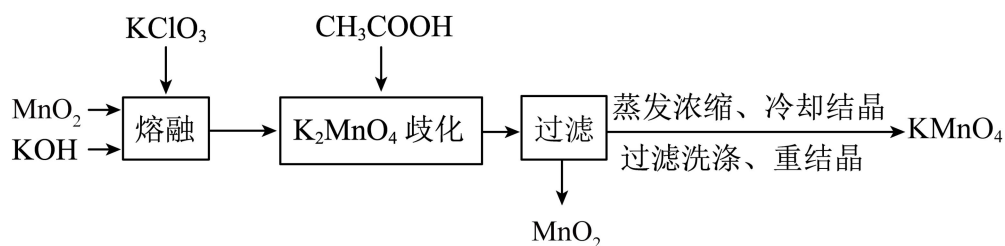
【答案】B

- 【详解】A. 向 Zn 和稀硫酸反应的试管中加入较多硫酸铜溶液，主要就发生 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ ，不会产生氢气，应该加入少量的硫酸铜溶液，能形成原电池，加快化学反应，A 错误；
- B. Na_2SO_3 溶液中存在 SO_3^{2-} 的水解平衡： $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ ，溶液呈碱性。滴加酚酞溶液变红，说明溶液呈碱性。再滴加 BaCl_2 溶液，发生反应 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{BaSO}_3 \downarrow$ ，随着 SO_3^{2-} 的减少，水解平衡逆向移动， OH^- 浓度减小，溶液红色褪去，由此可探究 Na_2SO_3 溶液呈碱性的原因是 SO_3^{2-} 水解，该实验方案能达到实验目的，B 正确；
- C. 向 Na_2CO_3 稀溶液中通入足量 CO_2 气体，发生反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$ ，溶液没有明显现象，不能据此现象验证溶解度大小关系，C 错误；

D. 向 2 mL 5% H_2O_2 溶液中滴加几滴 FeSO_4 溶液，观察气泡产生情况，不能说明 Fe^{2+} 能催化 H_2O_2 ，因为溶液中有 H_2O_2 ，能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，无法排除生成的 Fe^{3+} 的催化作用，D 错误；

故答案选 B。

13. 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：



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

【答案】D

【分析】氯酸钾在碱性条件下将二氧化锰氧化成锰酸钾，自身被还原形成氯离子，在酸性条件下锰酸钾发生自身歧化反应，生成二氧化锰和高锰酸钾，二氧化锰可以循环使用，据此解答。

【详解】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，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 $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ，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，C 错误；

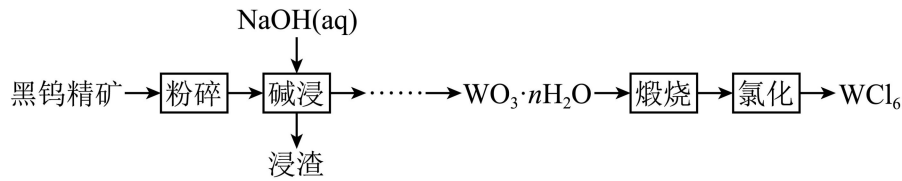
D. 熔融时，3 mol MnO_2 生成 3 mol K_2MnO_4 转移 6 mol 电子（Mn 从 +4 → +6，每个失 $2e^-$ ）；歧化时，3 mol K_2MnO_4 生成 2 mol KMnO_4 和 1 mol MnO_2 转移 2 mol 电子（2 mol Mn 失 $1e^-$ ）；

1 mol Mn 得 $2e^-$), 转移电子数之比为 $6:2=3:1$, D 正确;

故答案选 D。

二、解答题

14. 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 的流程如下:



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 $WO_3 \cdot nH_2O$ 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_____; 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 $WO_3 \cdot nH_2O$ 进行“煅烧”, 所用到的仪器除了有酒精灯、三脚架、泥三角还有_____。

(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: _____。

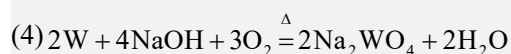
【答案】(1) $5d^4 6s^2$

(2) 增大固体接触面积, 加快碱浸速率

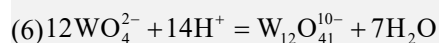
(3) $Fe_xMn_{1-x}WO_4 + 2NaOH = xFe(OH)_2 + (1-x)Mn(OH)_2 + Na_2WO_4$

$3CaWO_4(s) + 2PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2(s) + 3WO_4^{2-}(aq)$ $K = 2.56 \times 10^4$ 反应正向进行程度

大，钨元素浸出率高



(5) 坩埚



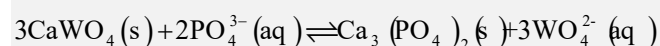
【分析】黑钨精矿粉碎后碱浸生成氢氧化锰、铁的氢氧化物沉淀和主要含钨酸钠的滤液，调节碱浸所得滤液的 pH 可得到多种钨酸盐，还可以通过酸解得到 $WO_3 \cdot nH_2O$ ，经煅烧、氧化得到 WCl_6 ，据此回答；

【详解】(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，d 能级填充 4 个电子，则其价层电子排布式为 $5d^4 6s^2$ ，故答案为： $5d^4 6s^2$ ；

(2) “粉碎”为了增大固体接触面积，加快碱浸速率，故答案为：增大固体接触面积，加快碱浸速率；

(3) “碱浸”时发生非氧化还原反应，生成 $Fe(OH)_2$ 、 $Mn(OH)_2$ 和 Na_2WO_4 化学方程式：

$Fe_x Mn_{1-x} WO_4 + 2NaOH = xFe(OH)_2 + (1-x)Mn(OH)_2 + Na_2WO_4$ ；“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



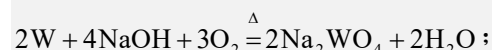
$K = \frac{c^3(WO_4^{2-})}{c^2(PO_4^{3-})} = \frac{[K_{sp}(CaWO_4)]^3}{K_{sp}[Ca_3(PO_4)_2]} = 2.56 \times 10^4$ ，说明反应正向进行程度大，钨元素浸出率高；

故答案为： $Fe_x Mn_{1-x} WO_4 + 2NaOH = xFe(OH)_2 + (1-x)Mn(OH)_2 + Na_2WO_4$ ；

$3CaWO_4(s) + 2PO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2(s) + 3WO_4^{2-}(aq) \quad K = 2.56 \times 10^4$ 反应正向进行程度大，钨元素浸出率高；

(4) 工业上废弃纯钨棒(W)在空气存在的条件下，溶于熔融的氢氧化钠中发生反应

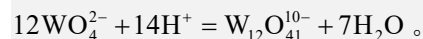
$2W + 4NaOH + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Na_2WO_4 + 2H_2O$ ，制得 Na_2WO_4 ，故答案为：



(5) 实验室中煅烧所用到的仪器有酒精灯、三脚架、泥三角、坩埚，故答案为：坩埚；

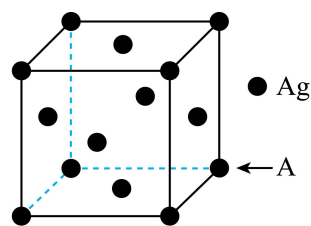
(6) pH 过低，氢离子浓度大，氢离子和 WO_4^{2-} 会形成多钨酸根离子，其中最主要的是 $HW_6O_{21}^{6-}$

和 $W_{12}O_{41}^{10-}$ ，生成 $W_{12}O_{41}^{10-}$ 的离子方程式 $12WO_4^{2-} + 14H^+ = W_{12}O_{41}^{10-} + 7H_2O$ ，故答案为：



15. Ag 是一种常见金属，其含硫化合物有多种，如： Ag_2S 、 Ag_2SO_3 、 $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ 、 Ag_2SO_4 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。

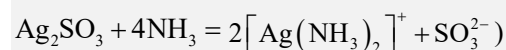
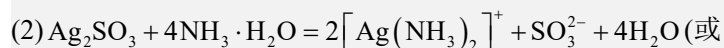
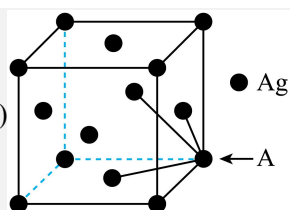
② 准确量取 25.00mL 溶液置于锥形瓶中，滴入几滴 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 溶液作指示剂，再用 $0.1000mol \cdot L^{-1}NH_4SCN$ 标准溶液滴定，滴定终点的实验现象为溶液变为(血)红色。

已知： $Ag^+ + SCN^- = AgSCN \downarrow$ (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)

【答案】(1)



为可溶性的 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 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)

$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 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 $w(\text{Ag}) = \frac{8.800 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.000 \text{ g}} \times 100\% = 95.04\%$

【分析】将足量 SO_2 通入 AgNO_3 溶液中, 发生反应 $2\text{AgNO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow + 2\text{HNO}_3$;

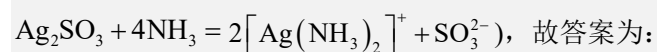
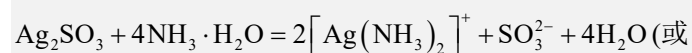
AgNO_3 溶液中滴加饱和 Na_2SO_3 溶液发生反应 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow$ 。

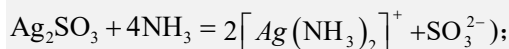
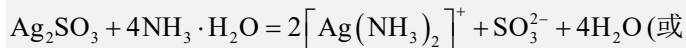
【详解】(1)

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, 具体位置如



(2) Ag_2SO_3 溶于氨水生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 对应的离子方程式为





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

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

②向 AgNO_3 溶液中滴加饱和 Na_2SO_3 溶液发生反应 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow$, 由题干可知

SO_3^{2-} 过量时会生成可溶性的 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, 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 的含量非常少的原因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);

$$(4) n(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

样品中银的物质的量为 $4 \times 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol} = 8.800 \times 10^{-3} \text{ mol}$

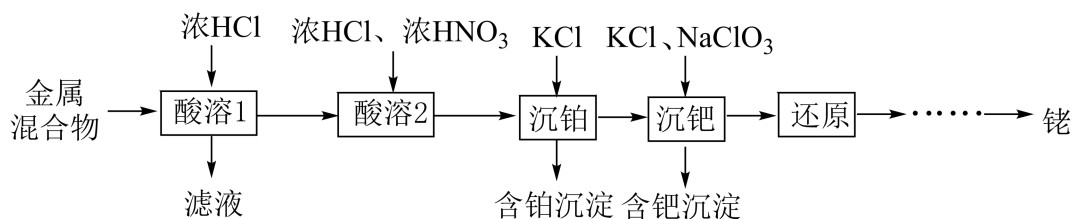
样品中银的质量分数为 $w(\text{Ag}) = \frac{8.800 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.000 \text{ g}} \times 100\% = 95.04\%$, 故答案为:

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

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 $w(\text{Ag}) = \frac{8.800 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.000 \text{ g}} \times 100\% = 95.04\%$ 。

16. 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下:



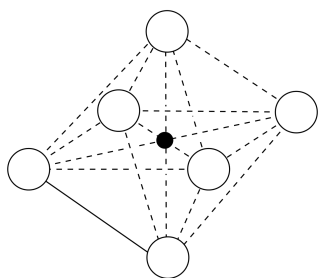
已知：①“酸溶 2”中 Pt、Pd 和 Rh 分别转化为 $H_2[PtCl_6]$ 、 $H_2[PdCl_4]$ 和 $H_3[RhCl_6]$ ；

②“含铂沉淀”、“含钯沉淀”的主要成分分别为 $K_2[PtCl_6]$ 、 $K_2[PdCl_6]$ 。

(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 $[PtCl_6]^{2-}$ 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 $H_2[PtCl_6]$ 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($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$)沉铑：理论上 DETA 与 Rh(III)反应的物质的量之比为_____。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： $6Sn^{2+} + [RhCl_6]^{3-} + 15Cl^- = [Rh(SnCl_3)_5]^{4-} + SnCl_6^{2-}$ }，_____，得到

铑富集渣。[$K_{sp}[Sn(OH)_2] = 1.4 \times 10^{-28}$ 。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：_____。

②分析 $SnCl_2$ 溶液的作用：_____。

【答案】 (1)“酸溶 1”中溶解铁，“酸溶 2”中提供 Cl^- 作配体

(2) $3Pt + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2[PtCl_6] + 4NO \uparrow + 8H_2O$ 强

(3) $[RhCl_6]^{3-}$ 不容易被直接还原为 Rh

(4) 2:1 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 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



【分析】金属混合物中含有金属铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)和铁(Fe)，加入浓盐酸进行“酸溶 1”，将混合金属中的铁溶解，得到滤液，向滤渣中加入浓盐酸和浓硝酸，进行“酸溶 2”，在“酸溶 2”中 HCl 提供 Cl^- 作配体，将 Pt、Pd 和 Rh 分别转化为 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 和 $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ ，加入 KCl 沉铂，得到含 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 的含铂沉淀，再加入 KCl 和 NaClO_3 沉钯，得到含 $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ 的含钯沉淀，溶液中含有 $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ ，通过还原和一系列操作，得到铑(Rh)单质，据此回答。

【详解】(1) 由分析知，“酸溶 1”中加浓 HCl 的主要目的是溶解金属混合物中的铁，除去铁；“酸溶 2”中加浓 HCl 是为了提供 Cl^- ，使金属铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)分别转化为 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 和 $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ ，便于后续分离；

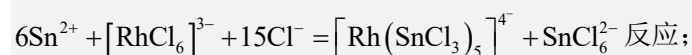
(2) “酸溶 2”中 Pt 与王水反应生成 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 、NO 和 H_2O ，化学方程式为

$3\text{Pt} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ；已知 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的结构是稳定的正八面体，像一个巨大的、电荷密度很低的“慵懒”的阴离子，说明 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 结合 H^+ 的能力较弱，所以 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 的酸性较强；

(3) “还原”中若直接用铁还原，由于 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 不容易被直接还原为 Rh，故铑的还原率较低；

(4) 步骤 1 中，DETA($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)中含有 3 个 $-\text{NH}_2$ ，每个 $-\text{NH}_2$ 可提供 1 对孤电子对与 Rh(III)形成配位键，由 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 知，Rh(III)可形成 6 个配位键，所以理论上 DETA 与 Rh(III)反应的物质的量之比为 2:1；

①步骤 2 中的实验操作：向步骤 1 的滤液中加入少量 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 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 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液(除去 Zn、Sn)，过滤，滤渣用蒸馏水洗涤、烘干，再加入稍过量的 SnCl_2 溶液，充分发生



②由 $6\text{Sn}^{2+} + [\text{RhCl}_6]^{3-} + 15\text{Cl}^- = [\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-} + \text{SnCl}_6^{2-}$ 可知， 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 $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$ 。

17. 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_____。

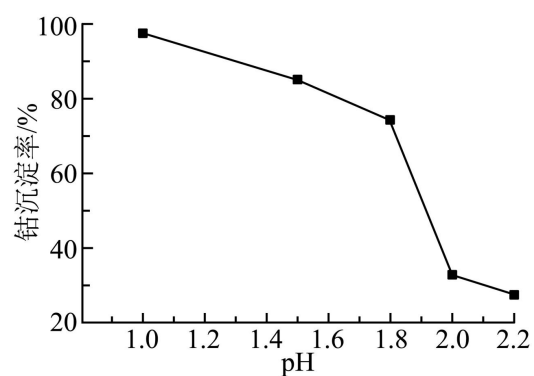


图-1

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_____。

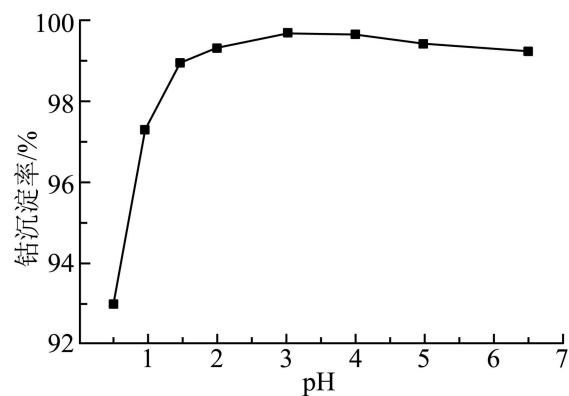


图-2

(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。

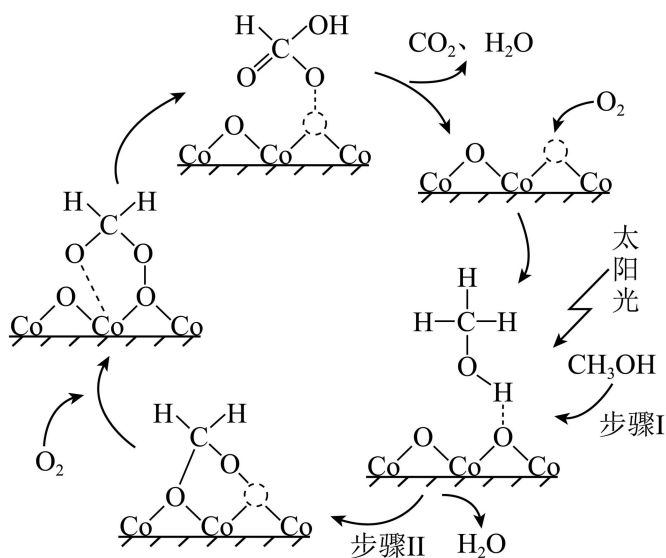


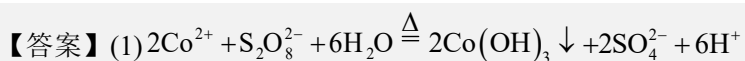
图-3

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_____，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

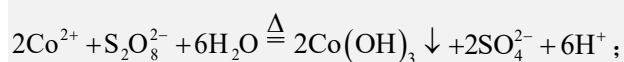
($\frac{\text{二氧化碳实际生成量}}{\text{二氧化碳理论生成量}} \times 100\%$) 为_____。



(2) 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
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) 甲醛(或 HCHO) 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
94%

【详解】(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-} 。即反应的离子方程式为



(2) ①草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 是弱酸, 存在电离平衡: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$,

$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$ 。pH 越大, 草酸浓度越小, 电离出的草酸根离子浓度越小, Co^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 生成沉淀的量减小, 导致 Co 沉淀率降低;

②当使用氨水调节 pH 时, 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;

(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;

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;

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 , 所以理论上生成 CO_2 的体积为 V 。出气口测得 $V(\text{CH}_3\text{OH}) : V(\text{CO}_2) = 2 : 47$, 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 $47a = 47 \times 0.02V = 0.94V$, 即

$47a = 47 \times 0.02V = 0.94V$, 则产率 = $\frac{\text{CO}_2\text{实际产量}}{\text{CO}_2\text{理论产量}} \times 100\% = \frac{0.94V}{V} \times 100\% = 94\%$ 。