

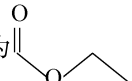
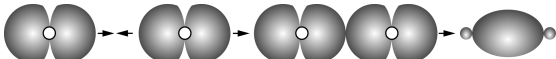
## 2025 届高三开年摸底联考

## 化学参考答案及评分意见

1.B 【解析】入海口发生胶体的聚沉形成三角洲,为物理变化,A 错误;地下溶洞的形成过程涉及反应:

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ , 为化学变化,B 正确;云海形成是水蒸气在空气中遇冷凝结为水滴,为物理变化,C 错误;地质构造使地下水产生压强差而形成泉水,为物理变化,D 错误。

2.A 【解析】纳米难溶物分散在分散剂中形成胶体,A 正确;“碳达峰,碳中和”的目的是减少  $\text{CO}_2$  排放,有利于缓解温室效应,与酸雨无关,B 错误;酱油中添加乙二胺四乙酸铁钠的目的是补充人体内的铁元素,属于营养强化剂,C 错误;莫代尔的主要成分是纤维素,不是蛋白质,灼烧时无烧焦羽毛的气味,D 错误。

3.B 【解析】基态钒原子的价电子排布式为  $3d^3 4s^2$ , A 错误; $\text{NH}_4^+$  为正四面体,B 正确;甲酸乙酯的键线式为 , C 错误; $\text{N}_2$  分子中 p-p  $\sigma$  键的形成应为“头碰头”的形式: , D 错误。

4.A 【解析】由图中结构简式知  $\text{H}_3\text{PO}_3$  分子中有 2 个羟基氢,故  $\text{H}_3\text{PO}_3$  为二元酸,A 错误;同周期第一电离能从左到右有增大的趋势,但第 V A 族元素原子价电子排布式为  $ns^2 np^3$ , p 轨道为半充满的稳定状态,第一电离能大于同周期第 VI A 族元素,故第一电离能:  $\text{Cl} > \text{P} > \text{S}$ , B 正确; $\text{H}_3\text{PO}_3$  存在分子间氢键,  $\text{HPOCl}_2$  分子间无氢键,沸点  $\text{H}_3\text{PO}_3 > \text{HPOCl}_2$ , C 正确;图中物质有  $\text{PCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{POCl}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HPOCl}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_3$ , 均为非对称结构的极性分子,D 正确。

5.D 【解析】 $K_a(\text{CF}_3\text{COOH}) > K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$  是因为 F 的电负性大于 H,吸电子作用使  $-\text{COOH}$  中的 O-H 键更易电离,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  酸性更强,A 错误;碳化硅晶体为共价晶体,碳原子和硅原子形成稳定的共价键,熔点高、硬度大,不存在阴、阳离子,B 错误;乙醇与水因形成氢键可以任意比互溶,含有非极性基团  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  能与  $\text{CCl}_4$  任意比互溶,不存在既是极性分子又是非极性分子,C 错误;大多数过渡元素的 d 轨道处于未充满状态,能接受孤电子对形成共价键,得到稳定的配合物,D 正确。

6.D 【解析】点燃可燃气体前必须先验纯,否则可能会发生爆炸,A 正确;坩埚用来灼烧固体时必须放在泥三角上,防止受热不均炸裂,B 正确;酒精灯倾倒酒精燃烧,不能用水灭火,最好使用湿抹布覆盖隔绝空气灭火,C 正确;苯酚沾到皮肤上,应用酒精清洗,不能用  $70^\circ\text{C}$  的热水冲洗,防止烫伤,D 错误。

7.D 【解析】用灼热的铜网与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{CuO}$ ,可以除去  $\text{N}_2$  中的  $\text{O}_2$ , A 正确;苯酚与碳酸氢钠溶液分层,可以用分液漏斗分离,B 正确;甲酸与新制的氢氧化铜悬浊液加热后有砖红色沉淀生成,乙酸与新制的氢氧化铜悬浊液反应得到蓝色溶液,C 正确;2-甲基丙烷和丙酮的相对分子质量均为 58,不能用质谱法鉴别,D 错误。

8.B 【解析】M 原子半径最小,为 H 元素;基态 N 原子 s 能级电子数是 p 能级电子数的两倍,为 C 元素;结构图中 Y 形成 6 个共价键,带一个单位负电荷,为 P 元素;X 和 Y 同主族,X 为 N 元素;Z 形成单键,原子序数最大,Z 为 Cl。原子半径  $\text{P} > \text{Cl} > \text{N}$ , A 错误;简单氢化物沸点  $\text{NH}_3 > \text{HCl} > \text{CH}_4$ , B 正确;未成对电子数 C 有 2 个, N 有 3 个, Cl 有 1 个, C 错误;阴离子中 6 个 P-Cl 之中有 1 个是配位键,D 错误。

9.A 【解析】Li 位于元素周期表的 s 区, O 位于 p 区, A 错误;晶胞中  $\text{O}^{2-}$  位于顶点和面心,共有  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  个, B 正确;有 4 个与  $\text{Li}^+$  最近且相等的  $\text{O}^{2-}$ , 有 8 个与  $\text{O}^{2-}$  最近且相等的  $\text{Li}^+$ , 故  $\text{Li}^+$  和  $\text{O}^{2-}$  的配位数之比为 1:2, C 正确;  $\text{Li}^+$  和  $\text{O}^{2-}$  的最短距离为体对角线的  $\frac{1}{4}$ , 距离为  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$  nm, D 正确。

- 10.B 【解析】根据图像知,氨水中通入 HCl 气体,曲线由 C 向 A 变化,B 点  $\lg \frac{n(\text{Cl})}{n(\text{N})} = 0$ ,恰好中和,溶质只有  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,B 点左侧 HCl 过量,B 点右侧  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  过量。A 点  $\text{pH} = 0.3$ ,  $c(\text{H}^+) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此时盐酸过量,  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  忽略不计,  $c(\text{NH}_4^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+)$ ,即  $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$ ,A 正确;B 点溶质为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,设水解的  $c(\text{NH}_4^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则:



$c_{\text{初}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.1	0	0
$c_{\text{转}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x$	$x$	$x$
$c_{\text{平}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$0.1 - x \approx 0.1$	$x$	$x$

$$\text{则由 } K_{\text{h}}(\text{NH}_4^+) = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \text{ 得: } \frac{x^2}{0.1} = \frac{10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}}$$

$$\text{解得: } x = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \times 10^{-5}, \text{pH} = 5.15, \text{即 } b = 5.15, \text{B 错误;}$$

由 c 点  $\text{pH} = 7$  得:  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ ,又知  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,得  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$

$$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - c(\text{NH}_4^+), \text{由 } K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \text{ 得: } \frac{c(\text{NH}_4^+) \times 10^{-7}}{0.1 - c(\text{NH}_4^+)} = 2.0 \times 10^{-5},$$

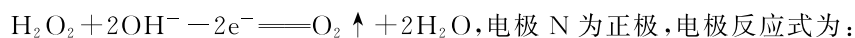
$$\text{解得 } c(\text{NH}_4^+) = \frac{20}{201} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{即 } c(\text{Cl}^-) = \frac{20}{201} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{C 正确;B 点溶质只有 } \text{NH}_4\text{Cl}, \text{水的电离程度最大,}$$

C 点显中性,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  稍过量,溶质为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和少量  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,A 点显强酸性,溶质为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和大量 HCl,A 点水的电离程度小于 C 点,综上得水的电离程度:  $\text{C} > \text{A}$ ,D 正确。

- 11.CD 【解析】 $\text{X} \rightarrow \text{Y}$  过程是催化重整,且 X、Y 分子式均为  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ,互为同分异构体,A 正确;X 中羧基和酚酯基消耗 3 mol NaOH,Y 中羧基和酚羟基消耗 2 mol NaOH,B 正确;Z 分子中存在卤素原子,但无  $\beta\text{-H}$ ,不能发生消去反应,C 错误;Y、Z 均含有酚羟基,均能与  $\text{FeCl}_3$  发生显色反应,D 错误。

- 12.A 【解析】向  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHSO}_3$  溶液中加入石蕊试液,变红色,说明溶液显酸性,  $\text{HSO}_3^-$  电离程度大于水解程度,  $K_{\text{a}}(\text{HSO}_3^-) > K_{\text{h}}(\text{HSO}_3^-)$ ,即  $K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{SO}_3) > K_{\text{h}2}(\text{SO}_3^{2-})$ ,A 正确;向溶液中加入稀盐酸,产生使澄清石灰水变浑浊的气体可以是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等,故该溶液可能含有  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  或  $\text{HSO}_3^-$  等,B 错误;溴乙烷与 NaOH 的乙醇溶液在加热过程中挥发出的乙醇也能使酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色,不能证明产物中含有乙烯,C 错误;无论  $\text{I}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  反应是否为可逆反应,一定会生成  $\text{I}_2$ ,用苯萃取  $\text{I}_2$  后所得溶液显紫红色,D 错误。

- 13.C 【解析】由装置图的双极膜中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  移动方向可知,电极 M 为负极,电极反应式为:



$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ,电池反应式为  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。正极 N 电势高于负极 M,A 错误;外电路电子由负极 M 经负载流向正极 N,但不会进入电池内部的电解液流回 M 电极,B 错误;电极 N 的电极反应式为:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ,C 正确;根据总反应  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$  知,当电路中转移 0.4 mol 电子时,产生 0.2 mol  $\text{O}_2$ ,在标准状况下的体积为 4.48 L,D 错误。

- 14.BD 【解析】 $\text{TiO}_2$  加热时与浓硫酸生成  $\text{TiOSO}_4$ ,同时 CaO 生成  $\text{CaSO}_4$ ,故滤渣的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ ,A 错误;“水解”时发生  $\text{TiO}^{2+} + (x+1)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}^+$ ,加入一定浓度的 NaOH 溶液可以使  $\text{TiO}^{2+}$  水解更彻底,B 正确;“热还原”的化学方程式为  $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightleftharpoons \text{TiB}_2 + 5\text{CO} \uparrow$ ,但由于高温下  $\text{B}_2\text{O}_3$  易挥发,应增大  $\text{B}_2\text{O}_3$  的投料比,C 错误;根据上述化学方程式,生成 1 mol  $\text{TiB}_2$ ,转移 10 mol 电子,D 正确。

- 15.BD 【解析】主反应是气体分子数减小的反应,同温下增压,平衡正向移动, $\text{CH}_3\text{OH}$  的选择性增大, $\text{CO}_2$  的转化

率增大,得  $p_1 > p_2$ ; 同压下降温,  $S-CH_3OH$  减小,主反应平衡逆向移动,  $X-CO_2$  先减小后增大,副反应平衡正向移动,得  $\Delta H_1 < 0, \Delta H_2 > 0$ , A 错误; 温度在  $150 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $X-CO_2$  较大,  $CH_3OH$  的选择性较高,有利于  $CH_3OH$  的制备, B 正确; 上述分析知  $\Delta H_1 < 0, \Delta S_1 < 0$ , 低温自发, C 错误; 当压强为  $p_1$ , 温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$  达到平衡时, 据图像知  $X-CO_2 = 35\%$ ,  $S-CH_3OH = 95\%$ , 参加主反应的  $n_1(CO_2) = 1\text{ mol} \times 35\% \times 95\% = 0.3325\text{ mol}$ , 则参加主反应的  $n_1(H_2) = 3 \times 0.3325\text{ mol} = 0.9975\text{ mol}$ , 参加副反应的  $n_2(CO_2) = n_2(H_2) = 1\text{ mol} \times 35\% \times 5\% = 0.0175\text{ mol}$ ,  $X-H_2 = \frac{0.9975\text{ mol} + 0.0175\text{ mol}}{2\text{ mol}} \times 100\% = 50.75\%$ , D 正确。

16.(12 分)

(1)  $5s^2 5p^5$  (1 分)

(2)  $HF > HBr > HCl$  (1 分) HF 分子间易形成氢键 (1 分)

(3)  $sp^3$  杂化 (1 分)  $5p$  (1 分) 三角锥形 (1 分)

(4) 0.4 (2 分)

(5) I (1 分)  $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}\right)$  (1 分)  $\frac{925}{a^3 N_A} \times 10^{30}$  (2 分)

【解析】(1) 碘元素为第 5 周期第 VII A 族元素, 其基态原子价电子排布式为  $5s^2 5p^5$ 。

(2) 同主族元素的气态氢化物的相对分子质量随着原子序数递增而增大, 分子间作用力增大, 熔、沸点升高, 但 HF 分子间存在氢键, 熔、沸点最高, 故沸点由高到低的顺序为  $HF > HBr > HCl$ 。

(3)  $PI_3$  分子的中心原子 P 的 3s 和 3p 轨道形成  $sp^3$  杂化轨道后, 与 I 的 5p 轨道单电子参与形成三个 P—I 键, 剩余一个  $sp^3$  杂化轨道容纳 P 的一对孤电子对, 所以空间结构为三角锥形。

(4) KI 溶液和  $CuSO_4$  溶液混合反应可生成 CuI 沉淀和  $I_2$ , 反应的离子方程式为  $2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI \downarrow + I_2$ , 由于 25.4 g  $I_2$  的物质的量为 0.1 mol, 则至少需要 0.4 mol KI。

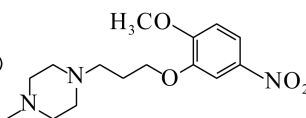
(5) 根据坐标系和晶体中 m 原子位置可得分数坐标为  $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}\right)$ 。A 原子在晶胞内, 1 个晶胞含有 A 原子 8

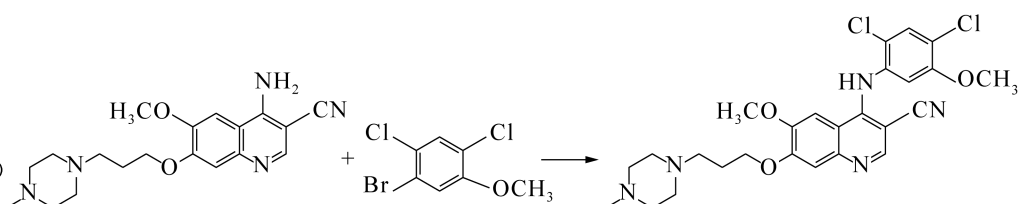
个; B 原子在顶点和晶胞中心, B 原子数为  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ; C 原子在棱上、面上, C 原子数  $4 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ , 结合化学

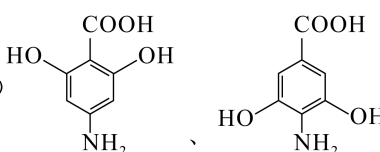
式  $Ag_2HgI_4$ , 知 A 为 I, B 为 Hg, C 为 Ag。该晶体的密度为  $\frac{2 \times 925}{a \times a \times 2a \times 10^{-30} \times N_A} = \frac{925}{a^3 N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

17.(12 分)

(1) 醚键、硝基 (2 分) NaOH 溶液、 $HNO_3$  溶液、 $AgNO_3$  溶液 (1 分)

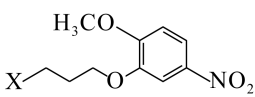
(2)  (2 分) 取代反应 (1 分)

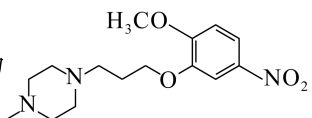
(3)  + HBr (2 分)

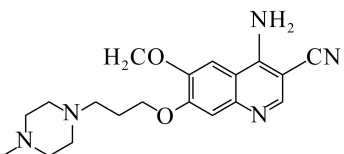
(4)  (2 分; 写对一个得 1 分, 全对得 2 分, 有错得 0 分)

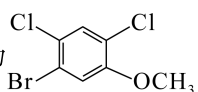
(5)3(1分) 1(1分)

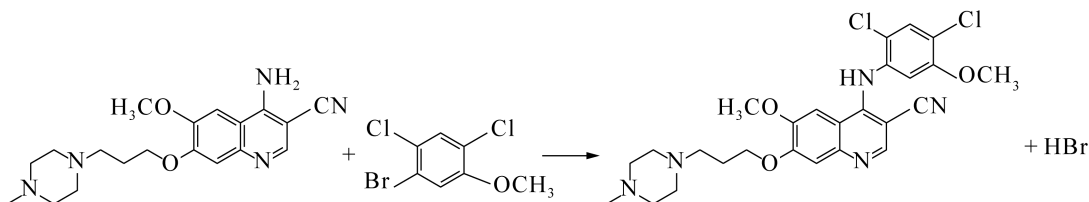
【解析】(1)通过观察 A 和 E 的结构简式,对物质 E 进行碎片切割,可知第一步通过取代反应引入基团

—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X,故 B 的结构简式是 , B 中的含氧官能团的名称为醚键和硝基, B 中的卤素种类不确定,所以应该先加氢氧化钠溶液将其水解,再加硝酸中和过量的氢氧化钠,最后加硝酸银溶液,通过观察沉淀的颜色确定卤素种类。

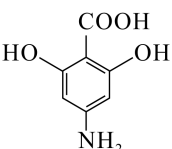
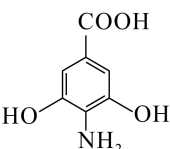
(2)B 与物质 C 通过取代反应生成 D, D 的结构简式为 ,故 B→D 为取代反应。

(3)通过已知信息进行迁移应用,可得 G 的结构简式为 ,把物质 G 和物质 I 的结构

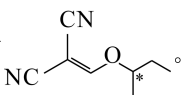
简式进行对比,再结合 H 的分子式,可得 H 的结构简式为 ,故反应的化学方程式为



(4)A 的分子式是 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>,不饱和度是 5, A 的一种芳香族同分异构体只有四种环境氢,所以含有苯环,而且结构相对对称,又能与 NaHCO<sub>3</sub> 溶液反应放出气体,故含有羧基,苯环加羧基,不饱和度为 5,已有 7 个碳原子,

根据分子式判断还应该有一个氨基和两个羟基,结构对称,故结构简式为 、

(5)F 中氰基中的碳原子是 sp 杂化,双键碳原子是 sp<sup>2</sup> 杂化,饱和碳原子是 sp<sup>3</sup> 杂化,故碳原子的杂化方式有 3

种, F 中的手性碳原子只有 1 个,如图 

18.(12分)

(1)3 : 2(1分) S(1分)

(2)2Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2CaCO<sub>3</sub> = 2FeOOH + 2Ca<sup>2+</sup> + 2CO<sub>2</sub> ↑ (2分)

(3)不能(1分)

(4)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + MnSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O = MnO<sub>2</sub> ↓ + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2分)

(5)向有机相中加入稀硫酸,充分振荡、静置、分液,收集有机层(2分)

快速降温至温度略低于 30.8℃ 结晶(1分)

(6) $\frac{3.1b}{a}\%$  (2分;答案合理即可)

【解析】(1)加入混酸,只考虑单质 Ni 与混酸反应生成 NiSO<sub>4</sub>,则发生反应

3Ni + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2HNO<sub>3</sub> = 3NiSO<sub>4</sub> + 2NO ↑ + 4H<sub>2</sub>O,应控制混合酸中硫酸与硝酸的物质的量之比为 3 : 2。

加入  $\text{Na}_2\text{S}$  除铜后滤液主要含金属离子  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ，因为发生了反应

$2\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} \downarrow$ ，滤渣 2 的主要成分为  $\text{CuS}$ 、 $\text{S}$ 。

(2) 加入双氧水将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ，加入  $\text{CaCO}_3$  调节溶液 pH，使  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{FeOOH}$  沉淀除去，发生反应的离子方程式为： $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CaCO}_3 = 2\text{FeOOH} + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ 。

(3) 因  $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) < K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)$ ，故加入  $\text{NH}_4\text{F}$ ， $\text{Mg}^{2+}$  先沉淀；当  $\text{Ca}^{2+}$  开始沉淀时满足：

$$c^2(\text{F}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{5.3 \times 10^{-9}}{0.01} = 5.3 \times 10^{-7}$$
，此时溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度为：

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c^2(\text{F}^-)} = \frac{6.5 \times 10^{-11}}{5.3 \times 10^{-7}} \approx 1.2 \times 10^{-4} > 1.0 \times 10^{-5}$$
，所以  $\text{Mg}^{2+}$  没有沉淀完全。

(4) 加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化除去  $\text{Mn}^{2+}$ ，产物中含锰元素的黑色不溶物为  $\text{MnO}_2$ ，确定反应物及产物后，即

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{MnSO}_4 \longrightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ，配平后的化学方程式为

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

(5) “萃取”中用有机萃取剂除去  $\text{Zn}^{2+}$ ，发生反应  $\text{Zn}^{2+} + 4\text{HA} \rightleftharpoons \text{ZnA}_2 \cdot 2\text{HA} + 2\text{H}^+$ ，为使萃取剂  $\text{HA}$  再生并回收，使平衡逆向移动生成  $\text{HA}$ ，可采取的操作为向“萃取”步骤所得的有机相中加入适量的稀硫酸，充分振荡、静置、分液，收集有机层即可。由图像可知，迅速降低温度在  $30.8^\circ\text{C}$  以下结晶可得  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体，但注意温度过低可能会导致  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  晶体析出。

(6) 根据反应  $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{NiY}^{2-} + 2\text{H}^+$  得：

25 mL 硫酸镍溶液中  $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{EDTA}) = 0.05b \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，

则 100 mL 硫酸镍溶液中  $m(\text{NiSO}_4) = 155 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.05b \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 31b \times 10^{-3} \text{ g}$ ，

$$\text{NiSO}_4 \text{ 的质量分数} = \frac{31b \times 10^{-3} \text{ g}}{a \text{ g}} \times 100\% = \frac{3.1b}{a} \%$$

19. (12 分)

(1) BD (2 分；选对 1 个得 1 分，选对 2 个得 2 分，有错得 0 分)

(2) 提高溶解(反应)速率，减少浓盐酸的挥发和氯化铁的升华 (2 分)

(3)  $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  (2 分)

(4)  $\frac{33.6cV}{m} \%$  (2 分)

(5) 偏大 (1 分)  $\text{Fe}^{2+}$  易被空气中的  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  (1 分)

(6) CD (2 分；选对 1 个得 1 分，选对 2 个得 2 分，有错得 0 分)

**【解析】**浓盐酸与试样反应，使得试样中 Fe 元素以离子形式存在，滴加稍过量的  $\text{SnCl}_2$  使  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，冷却后滴加  $\text{HgCl}_2$ ，将多余的  $\text{Sn}^{2+}$  氧化为  $\text{Sn}^{4+}$ ，加入硫酸和磷酸混合液后，滴加指示剂，用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液进行滴定，将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ，化学方程式为  $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。

(1) 配制溶液不用烧瓶，用烧杯和胶头滴管，需要用到 1 000 mL 容量瓶，图中的规格是 250 mL，因此选 BD。

(2) “微热”是为了提高试样中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与浓盐酸的反应速率，微热可以减少浓盐酸的挥发和氯化铁的升华。

(3) 根据氧化还原反应配平得： $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

(4) 根据上述方程式得： $n(\text{Fe}^{2+}) = 6 \times n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6 \times 10^{-3}cV \text{ mol}$

则  $m \text{ g}$  试样中 Fe 的质量为  $6 \times 10^{-3}cV \text{ mol} \times 56 \text{ g/mol} = 0.336cV \text{ g}$ ，质量分数为  $\frac{33.6cV}{m} \%$

(5)冷却后滴加  $\text{HgCl}_2$  溶液,将多余的  $\text{Sn}^{2+}$  氧化为  $\text{Sn}^{4+}$ ,若未加入  $\text{HgCl}_2$  溶液,则  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  会与  $\text{Sn}^{2+}$  反应,导致结果偏大;若未“立即滴定”, $\text{Fe}^{2+}$  易被空气中的  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,导致测定的铁含量偏小。

(6)聚四氟乙烯滴定管耐强酸、强碱和强氧化剂腐蚀,A 正确;滴定过程中,待测液有可能会溅到锥形瓶内壁,滴定近终点时,为了使结果更精确,可用蒸馏水冲洗锥形瓶内壁,B 正确;滴定时右手握持锥形瓶,边滴边摇动,向一个方向作圆周旋转,不能上下振动,以免液体溅出,C 错误;锥形瓶内溶液变色后,应等待 30 s,溶液不再恢复原色后,才能记录滴定管液面刻度,D 错误。

20.(12 分)

(1)>(1 分)  $b$ (1 分)

(2)CO(1 分)

达平衡后无固体剩余,则只存在反应Ⅱ,由于反应放热,温度升高,平衡逆向进行,CO 的物质的量分数增大(2 分)

(3)①  $\frac{1}{16}$ (2 分)

②  $4b$ (2 分)  $\frac{a-45b}{a-5b} \times 100\%$ (2 分)

③不变(1 分)

**【解析】**(1)依据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,反应 I 为熵增过程, $\Delta S > 0$ ,低温下不能自发进行,则  $\Delta H_1 > 0$ ;升高温度,反应 I 正向进行则  $K_p$  增大,由图可知  $a$  为反应 I 的  $K_p$  变化曲线,则  $b$  为反应 II 的  $K_p$  变化曲线。

(2)该过程中无固体剩余,则仅发生反应 II,随温度升高,反应 II 的平衡逆向进行, $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  的量均减少,CO 的量增多,由图可知,曲线  $b$  升高,则表示 CO 的变化曲线。

(3)①反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CaCO}_3(\text{s})$  前后气体分子数不变,则  $K_p = K_c = K_n$

$a$  mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的转化率为 20%,则生成  $\text{H}_2$  的物质的量为  $0.2a$  mol,剩余  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的物质的量为  $0.8a$  mol,

$$K_p = \frac{(0.2a)^2}{(0.8a)^2} = \frac{1}{16}$$

②反应 II:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ,达平衡时,

$n(\text{CO}) = b$  mol,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.8a$  mol,  $n(\text{H}_2) = 0.2a$  mol,

$$\text{则 } K_p = \frac{n(\text{CO}_2) \cdot n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n(\text{CO}_2) \times 0.2a \text{ mol}}{b \text{ mol} \times 0.8a \text{ mol}} = 1, \text{解得: } n(\text{CO}_2) = 4b \text{ mol}.$$

反应 I  $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$       反应 II  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$\Delta n$                        $x$                        $x$                        $x$                        $\Delta n$                        $y$                        $y$                        $y$                        $y$

$$\begin{cases} n(\text{H}_2\text{O}) = x + y = 0.2a \\ n(\text{CO}) = x - y = b \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0.1a + 0.5b \\ y = 0.1a - 0.5b \end{cases}$$

即生成  $\text{CO}_2$  的总量为  $0.1a - 0.5b$ ,则二氧化碳的吸收量为  $0.1a - 0.5b - 4b = 0.1a - 4.5b$ ,

$$\text{CO}_2 \text{ 的吸收率为 } \frac{0.1a - 4.5b}{0.1a - 0.5b} \times 100\% = \frac{a - 45b}{a - 5b} \times 100\%$$

③反应 III 的  $K_{p3} = \frac{1}{p(\text{CO}_2)}$ ,温度不变, $K_{p3}$  不变,则  $\text{CO}_2$  的分压不变。