

化学参考答案

一、选择题

1. B 【解析】该反应为可逆反应，将 0.5mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 0.5mol $\text{I}_2(\text{g})$ 置于密闭容器中充分反应生成 $\text{HI}(\text{g})$ 放出热量 $a \text{ kJ}$ ，则 $\text{I}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 1mol $\text{HI}(\text{g})$ 时放出热量大于 $a \text{ kJ}$ ，放热焓变为负值，则其热化学方程式为 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) \quad \Delta H < -2a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，A 错误；燃烧热是指在一定压强下，1mol 可燃物完全燃烧生成指定产物时所放出的热量，在 101kPa 时，2g $\text{H}_2(\text{g})$ 完全燃烧生成液态水，放出 285.8kJ 热量，氢气燃烧热的热化学方程式表示为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，B 正确；硫蒸气的能量比等质量的固态硫能量高，则硫蒸气燃烧生成二氧化硫气体比等质量的固态硫燃烧放出的热量多，焓变为负值时，放出热量越多，焓变越小，则 $\Delta H_1 < \Delta H_2$ ，C 错误；HCl 与 NaOH 中和反应的反应热 $\Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，硫酸与足量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应生成硫酸钡沉淀和水，由于生成沉淀也要放热，则 0.5mol H_2SO_4 与足量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应放出的热量大于 57.3kJ，则该反应的 $\Delta H < -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，D 错误。
2. B 【解析】负极是铁失去电子，正极分别是氢离子和氧气得到电子，A 正确；镀锌铁皮破损后形成原电池，锌为负极保护铁，而镀锡铁皮破损后，铁为负极，锡为正极，铁腐蚀加速，B 错误；铁件与电源的负极相连，作电解池阴极，被保护，C 正确；插入海水中的铁棒靠近水面的位置与氧气接触，易发生吸氧腐蚀，腐蚀最严重，正确。
3. D 【解析】向甲的试管 A 中加入某一固体和液体，若注射器的活塞右移，说明气体受热膨胀，A 中发生了放热反应或溶解过程放热，A 错误；将甲虚线框中的装置换为乙装置，由于锌粒与稀硫酸反应生成 H_2 ，生成的 H_2 可使注射器的活塞右移，不能说明锌粒和稀硫酸的反应为放热反应，B 错误；用丙装置进行中和反应热的测定实验时，为了减少热量损失，NaOH 要迅速倒入稀硫酸中，C 错误；进行中和反应热的测定实验时，每次实验要测量并记录酸溶液的温度、碱溶液的温度、酸碱混合后溶液的最高温度，D 正确。
4. C 【解析】根据盖斯定律，②-2×③可得反应 $2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_4 = -210.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，A 正确；根据盖斯定律，①+③可得反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{g}) \quad \Delta H_5 = -31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，B 正确；HCOOH 的氧化反应为 $2\text{HCOOH}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，由反应①无法判断其是否为吸热反应，C 错误；

$\Delta H = \text{正反应的活化能} - \text{逆反应的活化能}$, $\Delta H_3 = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 故反应③的正反应活化能大于逆反应的活化能, D 正确。

5. B 【解析】该装置的目的是电解精炼 Ga, 则溶液中应该有 Ga^{3+} , 在阴极被还原生成 Ga, 所以高纯 Ga 为阴极, 粗 Ga 为阳极, 由于活泼性 $\text{Zn} > \text{Ga} > \text{Fe}$, 所以 Zn 会先于 Ga 放电, 而 Fe、Cu 会形成阳极泥。A 项, 电解精炼时, 粗镓作阳极, 活泼的锌和镓优先失去电子被氧化溶解, 杂质中的铁和铜沉积下来形成阳极泥, 正确; B 项, 镓的化学性质与铝相似, 具有两性, 阳极镓失去电子在强碱性溶液中被氧化为 GaO_2^- , 阴极生成镓的反应为 $\text{GaO}_2^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ga} + 4\text{OH}^-$, 错误; C 项, 若电压过高, 溶液中的氢离子可能在阴极得到电子生成氢气, 从而导致电解效率下降, 正确; D 项, 电流方向与电子流向相反, 所以电流由直流电源正极, 经电解池阳极、电解质溶液、电解池阴极到直流电源负极, 正确。

6. C 【解析】由图可知该装置为原电池, 主要将化学能转化为电能, 则 a 作负极, 电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$, b 作正极, 电极反应为 $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 原电池中阳离子向正极移动, 阴离子向负极移动, 据此解答。原电池工作时化学能转化为电能, A 错误; 放电过程中 a 电极区反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$, 消耗氢氧根, pH 变小, B 错误; SO_4^{2-} 向负极移动, K^+ 向正极移动, 因为存在阴、阳离子交换膜, 致使 K^+ 、 SO_4^{2-} 留在两个交换膜之间, 电池工作一段时间后 K_2SO_4 浓度增大, C 正确; 根据分析可知, D 错误。

7. C 【解析】由装置图可知, 左侧有氮气参与反应, 因为目标产物是氨, 氮元素的化合价由 0 价降为 -3 价, 故其应该得到电子, 故 a 电极为阴极, 则 b 为阳极, 阴极反应式为 $2\text{N}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{NH}_3$, 阳极反应式为 $6\text{H}_2\text{O} - 12\text{e}^- \longrightarrow 12\text{H}^+ + 3\text{O}_2 \uparrow$, 据此分析解题, 根据分析可知, a 极为阴极, A 正确; 催化剂可以加快反应速率, 也就是加快单位时间内电子转移的速率, B 正确; 根据分析可知, 每转移 12mol 电子, 阴极会生成 4mol 氨, 阳极会产生 3mol 氧气, 两极上产生气体的物质的量之比并不是 1:1, C 错误; 标准状况下, 生成 1.12L 氨, 其物质的量为 0.05mol, 转移 0.15mol 电子, 阳极 (b 极) 会产生 0.15mol H^+ , 这些 H^+ 会全部转移到阴极 (a 极), D 正确。

8. C 【解析】从电池总反应式可以分析出，放电时 LiC_6 变为 Li^+ 和 6C ，Li 元素化合价升高，所以石墨电极是负极，另一侧磷酸铁锂电极为正极，放电过程电解质中的 Li^+ 向磷酸铁锂电极方向移动。根据分析，石墨电极为负极，电势更低，A 错误；根据分析，放电时 Li^+ 移向磷酸铁锂电极，而充电时离子移动方向相反，向石墨电极移动，B 错误；放电时，磷酸铁锂电极是正极，电子流入，充电时，该极需输出电子，应与电源正极相连，C 正确；根据题图可知，放电时正极电极反应式应是 $\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4 + \text{e}^- + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ，D 错误。

9. A 【解析】依据电池放电时总反应为 $\text{V}^{2+} + \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ，则放电时，负极： $\text{V}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+}$ ，正极： $\text{VO}_2^+ + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ，电极 B 为负极，电极 A 为正极；充电时，阴极： $\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$ ，阳极： $\text{VO}^{2+} - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+$ ，电极 B 为阴极，电极 A 为阳极，太阳能电池的 N 电极流出电子，为负极，则 P 电极为正极；所以储能时，电极 A（阳极）接太阳能电池的 P 电极（正极），电极 B（阴极）接 N 电极（负极），故 A 错误；根据 A 选项分析，放电时，电极 B 的电极反应式为 $\text{V}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+}$ ，故 B 正确；根据 A 选项分析，储能时，电极 A 的电极反应式为 $\text{VO}^{2+} - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+$ ，故 C 正确；放电时， H^+ 向正极迁移、每转移 1mol e^- ，负极将有 1mol V^{2+} 转化为 V^{3+} （增加 1mol 正电荷），为保持电荷守恒，就有 1mol H^+ 通过质子交换膜进入 A 板区（正极区消耗的 2mol H^+ 有二分之一来自 B 极区），故 D 正确。

10. A 【解析】化合物 $(\text{YX}_4)_2\text{W}_2\text{Z}_4$ 常用作沉淀滴定分析试剂，X 是原子半径最小的元素，则 X 为 H，Y 的基态原子中单电子与成对电子个数比为 3:4，即电子排布式为 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^3$ ，则 Y 为 N，Z 元素的电负性仅次于氟元素，则 Z 为 O，W 原子电子总数与 Z 原子的最外层电子数相同，则 W 为 C，化合物 $(\text{YX}_4)_2\text{W}_2\text{Z}_4$ 为 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，据此分析解题。由分析可知，Y、Z 分别为 N、O，O 的非金属性强于 N，故简单氢化物的还原性： $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ ，即 $\text{Y} > \text{Z}$ ，A 正确；已知主族元素的最高正价等于其最外层电子数，但 O、F 除外，B 错误；N、O、C 为同一周期元素，从左到右第一电离能呈增大趋势，但 II A 族、VA 族价电子为全充满，半充满稳定结构，第一电离能反常，故第一电离能： $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ ，即 $\text{Y} > \text{Z} > \text{W}$ ，C 错误；该化合物即 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中，C 原子与氧原子形成了 $\text{C}=\text{O}$ 键，故 C 为 sp^2 杂化，而 NH_4^+ 中 N 原子的价层电子对数为 4，其杂化方式为 sp^3 ，二者的杂化方式不相同，D

错误。

11. C **【解析】**由题图可知,原电池工作时,Al 为负极,被氧化生成 AlO_2^- , PbO_2 为正极,发生还原反应,电解质溶液 M 区为 KOH, R 区为 K_2SO_4 , N 区为 H_2SO_4 ,原电池工作时,负极反应为 $\text{Al}-3\text{e}^-+4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^-+2\text{H}_2\text{O}$,则消耗 OH^- ,钾离子向正极移动,正极反应式为 $\text{PbO}_2+\text{SO}_4^{2-}+2\text{e}^-+4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PbSO}_4+2\text{H}_2\text{O}$,正极消耗氢离子,阴离子向负极移动,则 y 是阴离子交换膜, x 是阳离子交换膜,以此解答该题。由分析可知,Al 为负极, M 区为负极区,阳离子流向正极区,故 K^+ 通过 x 膜移向 R 区, A 错误; K^+ 通过 x 膜移向 R 区, SO_4^{2-} 通过 y 膜移向 R 区, R 区的 K_2SO_4 浓度逐渐增大, B 错误;由分析可知,原电池工作时,Al 作负极,负极反应为 $\text{Al}-3\text{e}^-+4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^-+2\text{H}_2\text{O}$, C 正确;消耗 1.8g Al 时电路中转移的电子的物质的量为 $\frac{1.8\text{g}}{27\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 3=0.20\text{mol}$,根据电子转移数目相等,则由 N 区有 0.1mol SO_4^{2-} 经过 y 膜进入 R 区,根据 $\text{PbO}_2+\text{SO}_4^{2-}+2\text{e}^-+4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PbSO}_4+2\text{H}_2\text{O}$,正极消耗 0.1mol SO_4^{2-} ,同时流出 0.1mol SO_4^{2-} ,故相当于 N 区消耗了 0.2mol H_2SO_4 同时生成了 0.2mol H_2O ,故 N 区电解质溶液质量减少了 $0.2\text{mol}\times 98\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}-0.2\text{mol}\times 18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=16.0\text{g}$, D 错误。
12. A **【解析】**A 项,由图可知 CO 在 Pd_2 催化作用下与氧气反应产生 CO_2 ,化学方程式为 $2\text{CO}+\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{CO}_2$,反应过程中 CO 中 $\text{C}\equiv\text{O}$ 极性键、 O_2 中 $\text{O}=\text{O}$ 非极性键断裂, CO_2 中 $\text{C}=\text{O}$ 极性键生成,没有非极性键的生成, A 错误; B 项,由图可知,反应路径 2 所需的活化能比反应路径 1 低,故反应路径 2 的催化效果更好, B 正确; C 项,反应的 ΔH 只与反应物和生成物的能量有关,催化剂不会改变整个反应的 ΔH , C 正确; D 项,路径 1 的最大能垒(活化能) $E_{\text{正}}=-3.96\text{eV}-(-5.73\text{eV})=1.77\text{eV}$, D 正确。
13. C **【解析】**该原电池中,还原剂 CH_3COOH 在负极失去电子发生氧化反应转化为 CO_2 ,电子从负极流出,电子沿着导线流向正极,正极上 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 作氧化剂得到电子发生还原反应生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,内电路中阳离子移向正极,据此回答。工作时, a 极区为负极区, b 极区为正极区, H^+ 由 a 极区移向 b 极区, A 错误;正极反应为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}+\text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, B 错误;负极电极反应为 $\text{CH}_3\text{COOH}-8\text{e}^-+2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\uparrow+8\text{H}^+$,每消耗 1mol CH_3COOH , a 板区释放 2mol CO_2 气体、8mol H^+

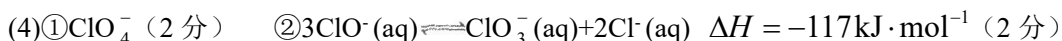
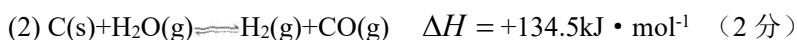
从 a 极区移向 b 极区, a 极区质量减小 $2\text{mol} \times 44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + 8\text{mol} \times 1\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 96\text{g}$, 则消耗 $0.1\text{mol CH}_3\text{COOH}$, a 极区质量减小 9.6g , C 正确; 由以上分析可知, 放电过程中, b 极附近溶液的氢离子浓度增大, pH 变小, D 错误。

14. B 【解析】次氯酸的氧化性强于次氯酸根离子, 由题给信息可知, x 的值小于 1.49V , 故 A 正确; 由信息可知, 四氧化三钴与浓盐酸反应生成氯化亚钴、氯气和水, 反应的离子方程式为 $\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 3\text{Co}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 故 B 错误; 由信息可知, 若 $x = 0.81\text{V}$, 碱性条件下发生的反应为氢氧化亚钴与次氯酸钠溶液反应生成氢氧化钴和氯化钠, 反应的化学方程式为 $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$, 故 C 正确; 由表格数据可知, 氧化型物质的氧化性与溶液的酸碱性有关, 溶液的酸性增强, 物质的氧化性增强, 故 D 正确。

15. C 【解析】氯化铵溶液中加入盐酸电解, 阴极为氢离子得电子生成氢气, 因 NCl_3 中 N 为 -3 价, 故阳极为 Cl^- 失电子生成 $+1$ 价氯, 电解池中总反应的化学方程式为 $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl} \xrightarrow{\text{电解}} \text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$; 在 NCl_3 溶液中加入 NaClO_2 溶液可发生氧化还原反应 $6\text{NaClO}_2 + \text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{ClO}_2\uparrow + \text{NH}_3\uparrow + 3\text{NaOH} + 3\text{NaCl}$, X 溶液中有 NaCl 和 NaOH , 据此分析解答。 NCl_3 中 N 原子的价层电子对数为 4, 空间构型为三角锥形, A 正确; 根据分析, B 正确; 根据分析, X 溶液中主要存在的离子有 OH^- 、 Na^+ 、 Cl^- , C 错误; ClO_2 具有强氧化性, 可与亚铁离子发生氧化还原反应, 故可用适量 FeSO_4 溶液去除, D 正确。

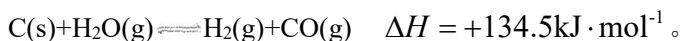
二、非选择题

16. (1) $\Delta H_3 > \Delta H_2 > \Delta H_1$ (2 分)



【解析】(1) 反应中放出热量越多, ΔH 越小, 与 $1\text{L } 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液反应时, 与稀硝酸相比, 浓硫酸稀释时放出大量热, 醋酸电离时吸收热量, 故 $\Delta H_3 > \Delta H_2 > \Delta H_1$ 。

(2) 根据盖斯定律, ①+②+③得碳与水制氢气的总反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, 则 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = +134.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故热化学方程式为



(3) 由题图可知，CO 与 H₂ 合成 CH₃OH 的反应热 $\Delta H = -(510 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设甲醇中 C—H 键的键能为 $x \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 $\Delta H = 1084 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3x \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 465 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 343 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，解得 $x = 413$ 。

(4)①由题图可知，D 点对应氯元素的化合价为 +7 价，则 D 为 ClO_4^- ，②由题图可知，A 为 Cl^- 、B 为 ClO^- 、C 为 ClO_3^- ，则 ClO^- 转化为 ClO_3^- 和 Cl^- 的方程式为 $3\text{ClO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ $\Delta H = (63 \times 1 + 0 \times 2 - 60 \times 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，即热化学方程式为 $3\text{ClO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5)由题图可知，该反应的 $\Delta H = (945 + 498) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 630 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故其热化学方程式为 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H = +183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

17. I. (1)还原 (1 分)

(2)①溶液呈浅紫色，说明酸性 KMnO_4 溶液过量， SO_3^{2-} 能被其继续氧化 (2 分) ②因为 KMnO_4 溶液是用 H_2SO_4 酸化的，溶液中本来就存在 SO_4^{2-} (2 分) ③ $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液 (H_2SO_4 酸化至 $\text{pH}=0$) (2 分) 取左侧烧杯中的溶液，用盐酸酸化后，滴加 BaCl_2 溶液，观察到有白色沉淀生成 (2 分)

II. (3)负 (1 分) $\text{CH}_3\text{OH} - 6\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}^+$ (2 分)

(4) $7.72 \times 10^3 \text{ C}$ (2 分) 13 (2 分)

【解析】I. (1)实验 I 中 KMnO_4 反应生成 MnO_2 ，Mn 元素化合价由 +7 价降到 +4 价， KMnO_4 被还原，体现了 Na_2S 的还原性。实验 II 中 KMnO_4 反应生成 MnS ，Mn 元素化合价由 +7 价降到 +2 价， KMnO_4 被还原，体现 Na_2S 的还原性。

(2)①反应 I，溶液紫色变浅，但紫色并未褪去，说明 KMnO_4 过量， KMnO_4 能与 SO_3^{2-} 反应，则甲的预测不合理。②检验到溶液中存在 SO_4^{2-} ，也不能说明 S^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} ，

因为 KMnO_4 溶液是用 H_2SO_4 酸化的，溶液中本来就存在 SO_4^{2-} 。

③要证明实验 I 中 MnO_4^- 将 S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} ，则要先排除酸性高锰酸钾溶液中 SO_4^{2-} 的

干扰。可以将 MnO_4^- 与 S^{2-} 的氧化还原反应设计成带盐桥的原电池，将 Na_2S 和酸性高

锰酸钾分开反应。如果能在左侧烧杯中检验到 SO_4^{2-} ，说明 S^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} 。由实验

I 图可知，右侧烧杯中应放 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液 (H_2SO_4 酸化至 $\text{pH}=0$)；根据上述

分析，取左侧烧杯中的溶液，用盐酸酸化后，滴加 BaCl_2 溶液，观察到有白色沉淀生成。

II. (3)燃料电池中，通入燃料的电极为负极，发生氧化反应。根据装置图可知左侧是电

子流出的一极，所以通入 a 物质的电极是原电池的负极。由于存在质子交换膜，所以甲

醇被氧化生成二氧化碳，电极反应式为 $\text{CH}_3\text{OH}-6\text{e}^-+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2\uparrow+6\text{H}^+$ 。

(4)串联电路电流处处相等，串联电路总电压等于各处电压之和，故题中两个相同的燃

料电池串联，电子的传递量只能用一个电池计算。根据反应 $\text{CH}_4+2\text{O}_2=\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$ 可

知，电池通过的电量为 $\frac{0.224\text{L}}{22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8 \times 9.65 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.72 \times 10^3 \text{C}$ ；电解氯

化钠溶液的化学方程式为 $2\text{NaCl}+2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH}+\text{H}_2\uparrow+\text{Cl}_2\uparrow$ 可知关系式 $1\text{mol CH}_4 \sim$

$8\text{mol e}^- \sim 8\text{mol NaOH}$ ，故若每个电池通入 0.224L (标准状况) 甲烷，生成 0.08mol NaOH ，

$c(\text{NaOH})=0.08\text{mol} \div 0.8\text{L}=0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=13$ 。

18. (1) $3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^5$ (1 分)

(2) 大于 (1 分) 大于 (1 分) 大于 (1 分) 四面体形 (1 分) 2 (2 分)

(3) $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8})$ (2 分) $\frac{M}{N_A a^3} \times 10^{30}$ (2 分)

【解析】(1) Br 是 35 号元素，基态 Br 原子的电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^5$ 。

(2) F 原子的电负性大于 Cl 原子，HF 分子的极性大于 HCl，同一条件下，HF 在水中的

溶解度大于 HCl，HF 分子间能形成氢键，HF 的沸点大于 HCl。SOCl₂ 中心 S 原子的价

电子对数为 $3 + \frac{6-2-1 \times 2}{2} = 4$ ，VSEPR 模型为四面体形。氟硼酸铵中铵根离子有 1 个

配位键， BF_4^- 中有 1 个配位键，故 1mol 氟硼酸铵含有 2mol 配位键。

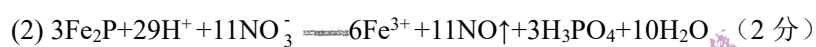
(3) n 点的原子分数坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ ，则 m 点原子在 x 轴的坐标为 $\frac{3}{4}$ ，y 轴坐标为

$\frac{3}{4}$ ，z 轴坐标为 $\frac{5}{8}$ ，所以 m 点原子的分数坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8})$ ；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 原子数为 $4 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$; A 原子
在晶胞内, 1 个晶胞含有 A 原子 8 个; A 是 1, B 是 Hg, C 是 Ag, 距离中心 Hg 最近
的 Ag 有 8 个 (4 个棱上和 4 个侧面上的 Ag)。Ag₂HgI₄ 的摩尔质量为 $M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该晶

$$\text{体的密度为 } \frac{2M}{a \times a \times 2a \times 10^{-30} \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{M}{N_A a^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

19. (1) 将磷铁渣粉碎或适当增大硝酸的浓度或进行搅拌 (2 分) 保持体系的酸度, 防止生
成 FePO₄, 同时充分利用硝酸的强氧化性 (2 分) SiO₂ (1 分)



(3) pH 增大, 促进 Fe³⁺ 水解, 生成了难溶性的氢氧化铁混入产品中 (2 分)



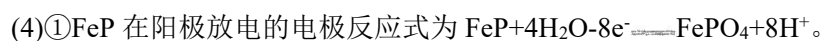
② 不变 (1 分) ③ 1.7 (2 分)

【解析】 将磷铁渣在 90℃ 时用硝酸和硫酸的混合酸浸泡, 硝酸具有强氧化性, 能将铁和
磷分别氧化为 Fe(NO₃)₃、Fe₂(SO₄)₃、H₃PO₄, 自身被还原为 NO, 加入硫酸是为了保持
体系的酸度, 防止生成 FePO₄, 同时充分利用硝酸的强氧化性; “过滤”得到滤液和滤渣,
滤渣的主要成分为 SiO₂, 在滤液中加磷酸, 调节铁和磷的含量比, 再加入氨水调 pH,
最终制得 FePO₄, 据此分析解答。

(1) 将磷铁渣粉碎以增大接触面积, 适当增大硝酸的浓度或者进行搅拌也可加速溶解;
由分析可知, 加入硫酸的目的是保持体系的酸度, 防止生成 FePO₄, 同时充分利用硝酸
的强氧化性; 滤渣的主要成分是 SiO₂。

(2) 由分析可知, Fe₂P 发生反应的离子方程式为 $3\text{Fe}_2\text{P} + 29\text{H}^+ + 11\text{NO}_3^- \rightleftharpoons 6\text{Fe}^{3+} + 11\text{NO} \uparrow + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 当 pH 范围在 1~1.5 时, 随着 pH 增大, Fe³⁺ 水解程度增大, 生成了难溶性的氢氧化
铁混入产品中, 使得 $n(\text{Fe})/n(\text{P})$ 明显增大。



② 电解过程中, 阳极反应式为 $\text{FeP} + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FePO}_4 + 8\text{H}^+$, 阴极反应式为
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 阳极上产生的 H⁺ 通过质子交换膜进入阴极区, H⁺
+ OH⁻ $\rightleftharpoons$ H₂O, 根据得失电子守恒可知, 阴极上消耗的水和生成的水相等, 故 NaOH 溶

液的浓度不变。

③常温电解一段时间，测得溶液中 Fe^{3+} 浓度约为 $0.32\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，为了避免生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

沉淀，应控制溶液的 $c(\text{OH}^-) \leq \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{0.32}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-13} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故

$c(\text{H}^+) \geq \frac{1 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-13}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，pH 不大于 $-\lg 0.02 = 2 - \lg 2 = 1.7$ 。

