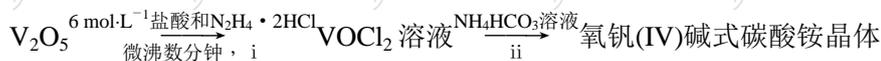


# 化学预测题

1. (13分) 氧钒(IV)碱式碳酸铵晶体的化学式为 $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，难溶于水，是制备热敏材料 $\text{VO}_2$ 的原料。实验室以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 为原料合成该晶体的流程如图：

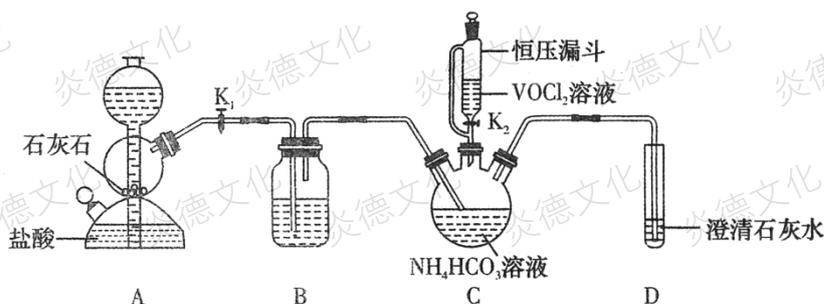


已知： $+4$ 价钒在弱酸性条件下具有还原性； $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是二元碱。

回答下列问题：

(1) 步骤 i 中  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  属于\_\_\_\_\_ (填“正盐”、“酸式盐”或“碱式盐”)。只用浓盐酸与  $\text{V}_2\text{O}_5$  反应也能制备  $\text{VOCl}_2$  溶液，但该法的缺点是\_\_\_\_\_。

(2) 步骤 ii 可在如图装置中进行。

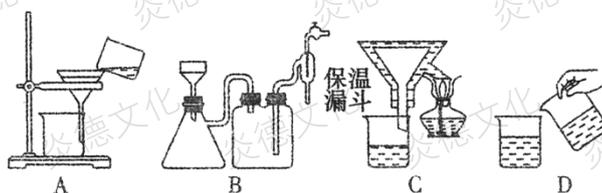


① B 装置盛装的试剂是\_\_\_\_\_ (填名称)。

② 实验时，先关闭  $\text{K}_2$ ，打开  $\text{K}_1$ ，当观察到\_\_\_\_\_ (填实验现象) 时，再关闭  $\text{K}_1$ ，打开  $\text{K}_2$ 。

③ 反应结束时，三颈烧瓶中会产生紫红色晶体，静置，采用最佳的\_\_\_\_\_ 过滤方式(见

下图，填写字母) 将之分离出来。



④ 然后依次用\_\_\_\_\_ 洗涤(填字母顺序)，干燥。

a. 饱和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液      b. 乙醚      c. 无水乙醇

(3) 称量  $m \text{ g}$  产品于锥形瓶中，先将产品中钒元素转化为  $\text{VO}_2^+$ ，消除其它干扰，再用  $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  标准溶液滴定至终点，消耗标准溶液的体积为  $V \text{ mL}$  (已知滴定反应

为  $\text{VO}_2^+ + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ = \text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 。则产品中钒的质量分数为\_\_\_\_\_ (以  $\text{VO}^{2+}$  的量进行计算, 列出计算式)。

【答案】(除标注外均 2 分, 共 13 分)

(1) 正盐(1 分) 有氯气生成, 污染空气

(2) ①饱和碳酸氢钠溶液 ②D 装置中出现白色浑浊 ③B ④abc

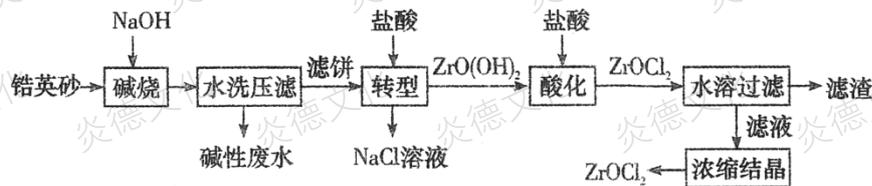
(3)  $\frac{67 \times 10^{-3} cV}{m}$

【解析】(1)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  是二元碱, 则  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  属于正盐; 只用浓盐酸与  $\text{V}_2\text{O}_5$  来制备  $\text{VOCl}_2$  溶液,  $\text{V}_2\text{O}_5$  被还原为  $\text{VOCl}_2$ , 则浓盐酸被氧化有氯气生成, 污染空气;

(2) 在装置 A 中用稀盐酸与  $\text{CaCO}_3$  反应制取  $\text{CO}_2$ , 在装置 B 中用饱和  $\text{NaHCO}_3$  除去  $\text{CO}_2$  中的杂质  $\text{HCl}$ , 然后通入装置排出装置中的空气, 防止空气中的氧气氧化 +4 价钒的化合物, 通过装置 D 检验  $\text{CO}_2$  是否充满整个实验装置。由于氧钒(IV)碱式碳酸铵晶体易被氧化, 所以快速过滤可以减少与空气的接触时间, B 装置是抽滤, 能解决这个问题。装置 C 适用于趁热过滤。洗涤产品时, 用饱和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液洗涤除去  $\text{Cl}^-$ , 用乙醇洗去残留的水和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 最后用乙醚除去晶体表面的乙醇, 便于快速干燥。

(3) 由滴定反应为  $\text{VO}_2^+ + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ = \text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$  可知  $n(\text{VO}^{2+}) = n(\text{Fe}^{2+}) = cV \times 10^{-3} \text{ mol}$ , 则  $\text{VO}^{2+}$  质量为  $67 cV \times 10^{-3} \text{ g}$ , 所以产品中钒的质量分数为  $\frac{67 \times 10^{-3} cV}{m} \times 100\%$ 。

2. (13 分) 氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2$ ) 可溶于水, 微溶于盐酸, 可用作橡胶添加剂、涂料干燥剂、耐火材料等, 全球 90% 的氧氯化锆来源于中国。用锆英砂(主要成分  $\text{ZrSiO}_4$ ) 制备氧氯化锆有多种方法, 目前使用较多的是“一酸一碱法”。

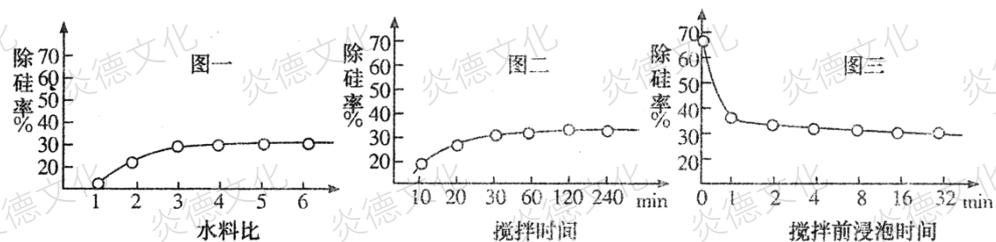


已知: 碱金属的锆酸盐在水中溶解度很小, 可在酸性条件下水解。

(1) 高温碱烧过程生成了  $\text{Na}_2\text{ZiO}_3$  和另一种钠盐, “另一种钠盐”的用途是\_\_\_\_\_。

(2) “水洗压滤”工艺可以将 30%~70% 的硅除去, 如图表示的是各种工艺变化对水洗除硅率的影响, 则为了提高除硅率应采取的措施有 a. 水料比在 3:1~4:1 之间均可;

b. \_\_\_\_\_; c. \_\_\_\_\_。



(3) “转型”时发生反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(4) “水溶过滤”操作后要对滤渣进行洗涤，洗涤液与滤液合并浓缩结晶，检查滤渣已经洗涤干净的实验是\_\_\_\_\_。

(5) “沸腾氯化法”是另一种生产  $ZrOCl_2$  的方法，该方法先将锆英砂和焦炭研磨成粉并混合，在高温的沸腾炉中用氯气将粉末吹起并充分反应生成  $ZrCl_4$ 、 $SiCl_4$  和  $CO$ ，分离出的  $ZrCl_4$  水解即可得到  $ZrOCl_2$  和盐酸。

①在沸腾炉中用氯气把粉末吹起的目的是\_\_\_\_\_。

②“沸腾氯化法”与“一酸一碱法”相比，优点是\_\_\_\_\_。

【答案】(除标注外均 2 分)

(1)制备硅胶(或作木材防火剂等)(1 分)

(2)搅拌时间 30~60 分钟均可 混合后立即搅拌

(3) $Na_2ZrO_3 + 2H^+ = ZrO(OH)_2 + 2Na^+$

(4)取最后一次洗涤液，加入硝酸酸化的  $AgNO_3$  溶液，若没有产生白色沉淀，证明滤渣已洗涤干净

(5)①增大反应物的接触面积，加快反应速率，使反应更充分

②流程短，操作简便；不产生大量的废水、废渣；可得到  $SiCl_4$ 、盐酸等价值较高的副产品(任写两点)

【解析】 $ZrSiO_4$  与  $NaOH$  碱烧反应生成  $Na_2ZrO_3$ 、 $Na_2SiO_3$  和  $H_2O$ ，用水洗涤并过滤得到溶液主要是硅酸钠溶液，滤饼主要是  $Na_2ZrO_3$ ， $Na_2ZrO_3$  和盐酸反应生成  $ZrO(OH)_2$ ， $ZrO(OH)_2$  和过量盐酸反应生成  $ZrOCl_2$ ， $ZrOCl_2$  水溶并过滤、浓缩结晶得到  $ZrOCl_2$ 。

(1)另一种钠盐是  $Na_2SiO_3$ ，其用途是制备硅胶(或作木材防火剂等)。

(2)由图可知：提高除硅率应采取的措施还有：搅拌时间 30~60 分钟均可；混合后立即搅拌。

(3)根据前面信息得到过滤后的物质为  $Na_2ZrO_3$ ，因此“转型”时发生反应的离子方程式

为  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ 。

(4) 检查滤渣已经洗涤干净，主要是检验洗涤液中是否还含有氯离子，其实验方案为：取最后一次洗涤液，加入硝酸酸化的  $\text{AgNO}_3$  溶液，若没有产生白色沉淀，证明滤渣已洗涤干净。

(5) ①在沸腾炉中用氯气把粉末吹起的目的是增大反应物的接触面积，加快反应速率，使反应更充分。

②“沸腾氯化法”与“一酸一碱法”相比优点是沸腾法只有两步，流程短，操作简便；不产生大量的废水、废渣或者可得到  $\text{SiCl}_4$ 、盐酸等价值较高的副产品。

3. (14 分)  $\text{FeCO}_3$  可用于制备补血剂。某研究小组制备  $\text{FeCO}_3$ ，并对  $\text{FeCO}_3$  的性质和应用进行探究。

已知：①  $\text{FeCO}_3$  是白色固体，难溶于水

②  $\text{Fe}^{2+} + 6\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$  (无色)

I.  $\text{FeCO}_3$  的制取 (夹持装置略)

实验 i



装置 C 中，向  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 ( $\text{pH} = 11.9$ ) 通入一段时间  $\text{CO}_2$  至其  $\text{pH}$  为 7，滴加一定量  $\text{FeSO}_4$  溶液，产生白色沉淀，过滤、洗涤、干燥，得到  $\text{FeCO}_3$  固体。

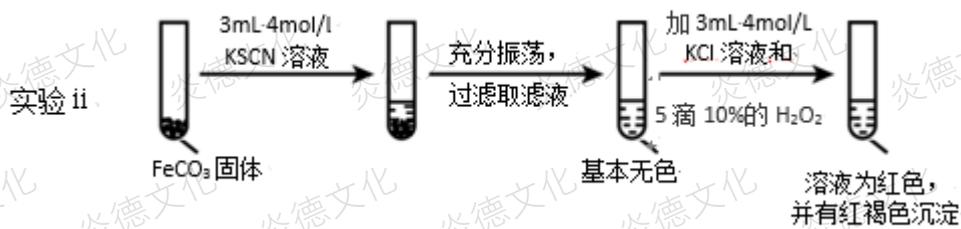
(1) 试剂 a 是\_\_\_\_\_。

(2) 向  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液通入  $\text{CO}_2$  的目的是\_\_\_\_\_。

(3) C 装置中制取  $\text{FeCO}_3$  的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(4) 有同学认为 C 中出现白色沉淀之后应继续通  $\text{CO}_2$ ，你认为是否合理？说明理由

II.  $\text{FeCO}_3$  的性质探究





(5) 对比实验 ii 和 iii，得出的实验结论是\_\_\_\_\_。

(6) 依据实验 ii 的现象，写出加入 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液的离子方程式\_\_\_\_\_。

### III. FeCO<sub>3</sub> 的应用

(7) FeCO<sub>3</sub> 溶于乳酸 [CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH] 能制得可溶性乳酸亚铁补血剂。该实验小组用 KMnO<sub>4</sub> 测定补血剂中亚铁含量进而计算乳酸亚铁的质量分数，发现乳酸亚铁的质量分数总是大于 100%，其原因是\_\_\_\_\_ (不考虑操作不当引起的误差)。

【答案】(1) 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液

(2) 降低溶液中 OH<sup>-</sup> 浓度，防止生成 Fe(OH)<sub>2</sub>

(3) 2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + Fe<sup>2+</sup> === FeCO<sub>3</sub> ↓ + CO<sub>2</sub> ↑ + H<sub>2</sub>O

(4) 不合理，CO<sub>2</sub> 会和 FeCO<sub>3</sub> 反应生成 Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(5) Fe<sup>2+</sup> 与 SCN<sup>-</sup> 的络合会促进 FeCO<sub>3</sub> 的溶解；FeCO<sub>3</sub> 固体在 KSCN 溶液中溶解度比 KCl 溶液中  
大

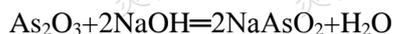
(6) 6Fe(SCN)<sub>6</sub><sup>4+</sup> + 3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> === 2Fe(OH)<sub>3</sub> ↓ + 4Fe(SCN)<sub>3</sub> + 24SCN<sup>-</sup>

(7) 乳酸根中的羟基被 KMnO<sub>4</sub> 氧化，也消耗了 KMnO<sub>4</sub>

4. (14 分) 锗是重要的半导体材料，应用于航空航天测控、光纤通讯等领域。一种提纯二氧化锗粗品 (主要含 GeO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的工艺如下：



已知：①“碱浸”过程中的反应为：



②“蒸馏”过程中的反应为：Na<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> + 6HCl = 2NaCl + GeCl<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O

③GeCl<sub>4</sub> 的熔点为 -49.5℃，AsCl<sub>3</sub> 与 GeCl<sub>4</sub> 的沸点分别为 130.2℃、84℃

(1) 锗的原子序数为 32，锗在元素周期表中的位置为第\_\_\_\_\_周期\_\_\_\_\_族。

(2) “氧化除砷”的过程是将 NaAsO<sub>2</sub> 氧化为 Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>，其化学反应方程式为：\_\_\_\_\_

(3) 传统的提纯方法是將粗品直接加入盐酸中蒸馏，其缺点是\_\_\_\_\_。

(4) 工业上与蒸馏操作相关的设备有\_\_\_\_\_。

A. 蒸馏釜 B. 离心萃取机 C. 冷凝塔 D. 加压过滤机

(5) “水解”操作时发生的化学反应方程式为\_\_\_\_\_，“水解”操作时保持较低温度有利于提高产率，其最可能的原因是\_\_\_\_\_（答一条即可）。

(6) 若 1 吨二氧化锗粗品（含杂质 30%）经提纯得 0.745 吨的高纯二氧化锗产品，则杂质脱除率为\_\_\_\_\_。

【答案】（14 分）（1）四（1 分） IVA（1 分）

（2） $3\text{NaAsO}_2 + \text{NaClO}_3 + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ （2 分）

（3）馏出物中将会含有  $\text{AsCl}_3$ ，降低了产品纯度（2 分）

（4）AC（2 分）（选对 1 个 1 分，多选、错选 0 分）

（5） $\text{GeCl}_4 + (n+2)\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{HCl}$ （2 分） 该水解反应为放热反应，温度较低时反应平衡常数较大，反应物平衡转化率更高；或温度高时  $\text{GeCl}_4$  易挥发降低产率（2 分）

（6）85%（2 分）

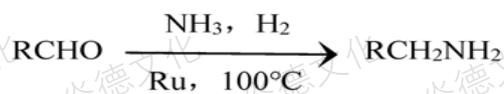
【解析】二氧化锗粗品碱浸，发生的反应为  $\text{GeO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{GeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ；氧化除砷，发生的反应为  $3\text{NaAsO}_2 + \text{NaClO}_3 + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ；“蒸馏”过程中的反应为： $\text{Na}_2\text{GeO}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{GeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ，所以得到  $\text{GeCl}_4$ ，向  $\text{GeCl}_4$  中加入高纯水，发生的水解反应为  $\text{GeCl}_4 +$

$(n+2)\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{HCl}$ ，然后过滤得到母液和  $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，将  $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  烘干得到高纯的  $\text{GeO}_2$ 。

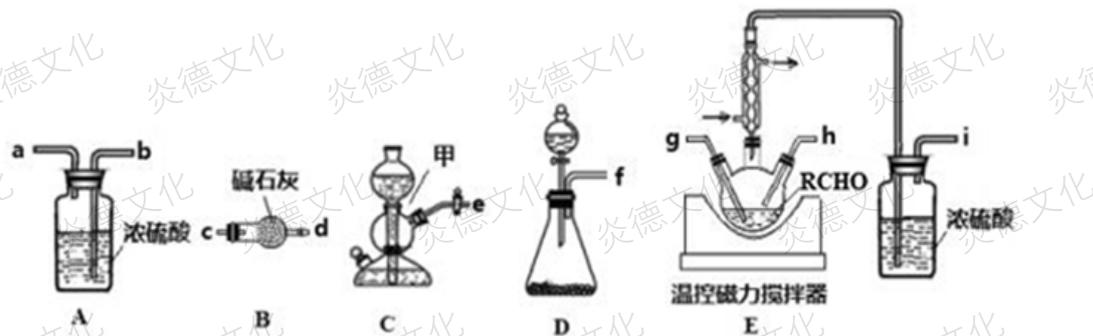
(6) 去除杂质质量 =  $(1 - 0.745)\text{t}$ ，杂质质量一共 =  $1\text{t} \times 30\% = 0.3\text{t}$ ，

杂质去除率 =  $\frac{(1 - 0.745)\text{t}}{0.3\text{t}} \times 100\% = 85\%$ 。

5.（14 分）“单原子催化”已经成为催化领域的研究前沿。一种 Ru 单原子催化剂用于生物质醛/酮的还原胺化反应如下：



实验装置如图所示：



- (1) 仪器甲的名称是\_\_\_\_\_，使用前，检查仪器甲气密性的操作是：\_\_\_\_\_；
- (2) 装置C中反应的离子方程式\_\_\_\_\_；
- (3) 以上各仪器接口的连接顺序是\_\_\_\_\_→\_\_\_\_\_→gh←\_\_\_\_\_←\_\_\_\_\_；
- (4) 装置E中反应温度为100℃，加热方式不宜使用水浴加热，原因是\_\_\_\_\_；
- 加热E装置前，须先通入一段时间的H<sub>2</sub>，目的是\_\_\_\_\_；
- (5) 从绿色化学角度考虑，该装置不足之处是\_\_\_\_\_；
- (6) 与Ru纳米催化剂相比，Ru单原子催化剂的优点有：\_\_\_\_\_（写一条即可）。

**【答案】（14分）**

- (1) 启普发生器（1分） 关闭导气管上的旋塞，向球形漏斗中加水，将球形漏斗的下端浸没在水中，继续加水；待球形漏斗中的水，与容器中的水面形成一段液面差后，停止加水，若一段时间内液面不发生变化，说明气密性良好（2分）
- (2)  $Zn+2H^+===Zn^{2+}+H_2\uparrow$  或  $Fe+2H^+===Fe^{2+}+H_2\uparrow$ （1分，写其中1个就给1分）
- (3) e→ba→gh←dc←f（2分）
- (4) 易产生大量水蒸气（2分）
- 排尽装置内的空气，防止加热时发生爆炸（2分）
- (5) 应在i处加一个燃着的酒精灯（或未对可燃性气体H<sub>2</sub>进行尾气处理）（2分）
- (6) Ru单原子催化剂活性更高、优异的底物普适性和抗CO、S毒化以及耐高温氢气还原稳定性（2分，答到其中任一条均给2分）

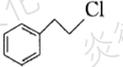
6.

(14分)

乙苯(EB)是一种重要的化工原料,在工业上可用于生产多种化学物质,如苯乙烯(STY)、氯代乙苯等。

回答下列问题:

(1)在一恒容密闭容器中,乙苯(g)和氯气在光照条件下发生取代反应,主要生成X和Y两种一氯代物。

符号	结构简式	反应速率方程	$t$ min后产物的浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )
X		$v(X) = k_1 c(\text{乙苯})c(\text{Cl}_2)$	$a$
Y		$v(Y) = k_2 c(\text{乙苯})c(\text{Cl}_2)$	$b$

① $t$  min内乙苯的反应速率为\_\_\_\_\_ (用含 $a, b$ 的式子表示)。

②已知以上反应速率常数( $k_1, k_2$ )与温度的关系如图1所示。若升高温度,产物中Y的百分含量增大,则生成X的活化能( $E_a$ )\_\_\_\_\_ (填“大于”、“小于”或“无法判断”)生成Y的活化能( $E_a$ )。

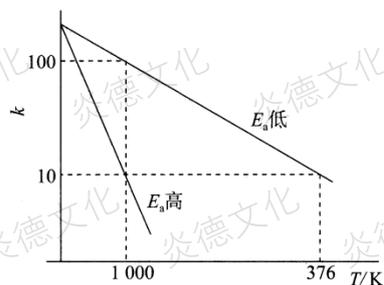


图1

(2)工业上采用乙苯脱氢制取苯乙烯,最新研究得出乙苯脱氢有两种路径(如图2所示)。一种是先脱亚甲基上的H原子,再脱甲基上的H原子,中间产物为1-苯乙基,如图PATH(I)。另一种是先脱甲基上的H原子,再脱亚甲基上的H原子,中间产物为2-苯乙基,如图PATH(II)。

①由能量变化图可知乙苯中\_\_\_\_\_ (填“甲基”或“亚甲基”)的H原子活性更强。

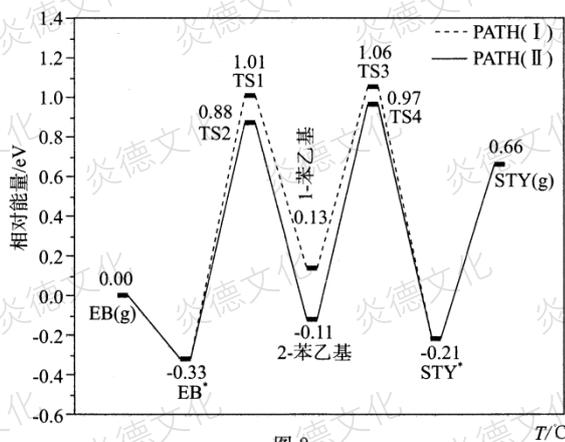
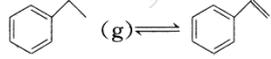
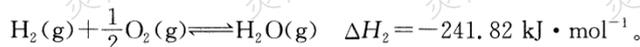


图2

②工业上在恒容容器中进行反应   $\Delta H > 0$ ,加入高温水蒸气的目的是\_\_\_\_\_ ,若在恒压容器中进行该反应,加入高温水蒸气还可以起到的作用是\_\_\_\_\_ 。

③查资料可知: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;



为在制取苯乙烯的过程中有效降低能耗,同时增大产率,可向体系中加入适量\_\_\_\_\_ (填标号)。

A.  $\text{CO}_2$       B.  $\text{O}_2$       C.  $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  皆可

④加热碳酸钙固体时, $\text{CaCO}_3$  部分分解为  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ ,  $500^\circ\text{C}$  时该反应的平衡常数  $K_p$  为  $P$  Pa,在一恒容密闭容器中加入过量碳酸钙,充入一定量乙苯(g),在  $500^\circ\text{C}$  下发生反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{乙苯}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{苯乙烯}(\text{g})$ ,乙苯初始压强为  $P_1$  Pa,平衡时容器内压强为  $P_2$  Pa,则平衡时苯乙烯的分压为\_\_\_\_\_ 。

【答案】(1)①  $\frac{a+b}{t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  (2分); ② 小于 (2分)

(2)① 甲基 (2分); ② 升高温度, 增大反应速率和平衡正向移动, 可以提高产率 (2分); 若在恒压容器中进行该反应, 加入高温水蒸气, 各组分浓度减小, 相当于减压, 促进平衡正向移动, 可以提高产率 (2分); ③ C (2分); ④  $\frac{P_2 - P - P_1}{2} \text{ Pa}$  (2分)。

【解析】(1) 反应速率  $v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{a+b}{t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 升高温度, Y 的百分含量增大, 说明 Y 的速率常数增大得更多, 则生成 Y 的速率常数变化更大, 即生成 Y 的活化能更高。

(2)① 根据图示可知 PATH(II) 活化能较低, 所以甲基的 H 原子更易活化; ② 恒容时, 高温水蒸气作用是升高温度, 增大反应速率和促使平衡正向移动, 可以提高产率; 恒压时, 加入高温蒸气使得容器体积增大, 相当于减压; ③ 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的逆反应为放热反应,  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  为放热反应, 所以加入  $\text{CO}_2$  或  $\text{O}_2$  都可以利用反应放热降低能耗, 又可消耗减小  $\text{H}_2$  的浓度, 促进平衡向右移动。

④ 设乙苯转化  $x \text{ Pa}$ ; 列“三段式”有:

	$\text{CO}_2(\text{g}) +$		$(\text{g}) \rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) +$		$(\text{g})$
起始量 / Pa	$P_1$	0	0	0	0	
转化量 / Pa	$x$	$x$	$x$	$x$	$x$	
平衡量 / Pa	$P_1 - x$	$x$	$x$	$x$	$x$	

根据“三段式”有  $P + P_1 - x + x + x + x = P_2$ , 解得  $x = \frac{P_2 - P - P_1}{2} \text{ Pa}$ 。

7. (14分) 2021年10月16日中国空间站开启有人长期驻留时代。空间站的水气整合系统利

用“萨巴蒂尔反应”, 将  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{CH}_4$  和水蒸气, 配合  $\text{O}_2$  生成系统可实现  $\text{O}_2$  的再生。回答下列问题:

I. 萨巴蒂尔反应为:  $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1$

(1) 常温常压下, 已知: ①  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  的燃烧热 ( $\Delta H$ ) 分别为  $-285.5 \text{ kJ/mol}$  和  $-890.0 \text{ kJ/mol}$ ;

②  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +44.0 \text{ kJ/mol}$ 。则  $\Delta H_1 =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ/mol}$ 。

(2) 在某一恒容密闭容器中加入  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ , 其分压分别为  $15 \text{ kPa}$ 、 $30 \text{ kPa}$ , 加入催化剂并加热使其发生萨巴蒂尔反应。研究表明  $\text{CH}_4$  的反应速率  $v(\text{CH}_4) = 1.2 \times 10^{-6} p(\text{CO}_2) p^4(\text{H}_2) (\text{kPa} \cdot \text{s}^{-1})$ , 某时刻测得  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的分压为  $10 \text{ kPa}$ , 则该时刻  $v(\text{H}_2) =$  \_\_\_\_\_。

(3) 研究发现萨巴蒂尔反应前三步历程如图1所示。其中吸附在  $\text{Pt/SiO}_2$  催化剂表面用“·”标注,  $\text{Ts}$  表示过渡态。从物质吸附在催化剂表面到形成过渡态的过程会 \_\_\_\_\_ (填“放出热量”或“吸收热量”); 反应历程中最小能垒(活化能)步骤的化学方程式为 \_\_\_\_\_。

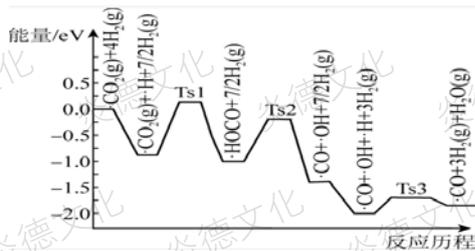


图1

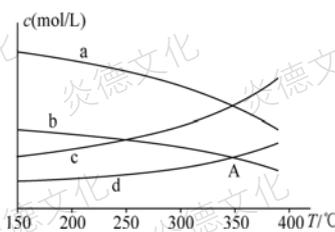
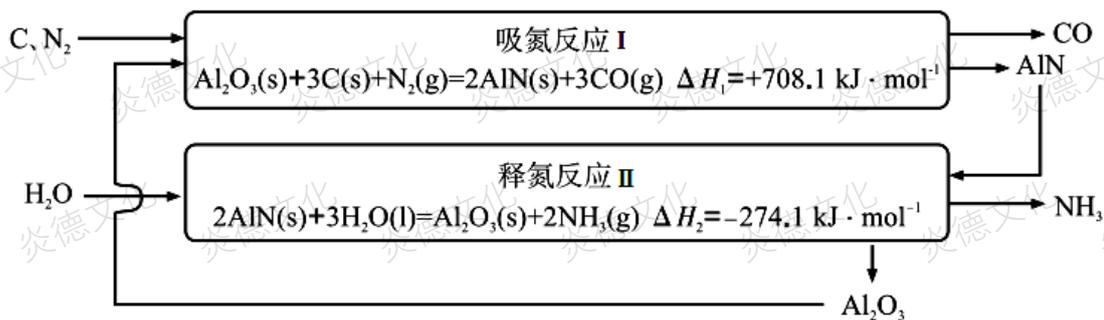
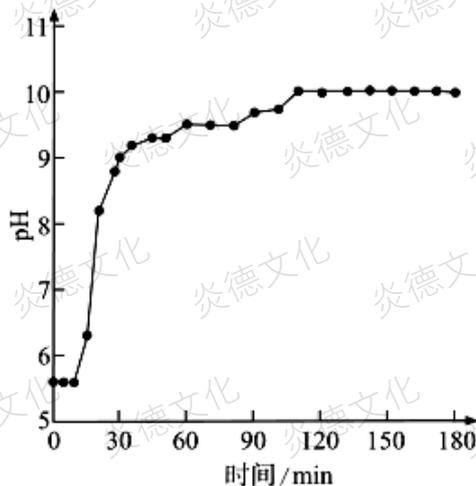


图2

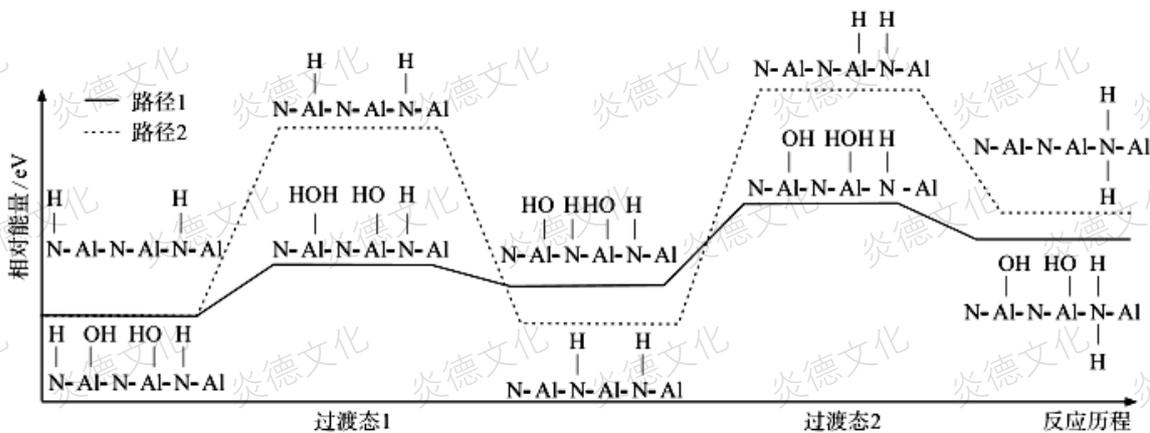




- (1) 总反应的热化学方程式为\_\_\_\_\_。
- (2) 有利于提高反应 II 平衡转化率的条件为\_\_\_\_\_(填标号)。  
 A. 高温高压 B. 高温低压 C. 低温高压 D. 低温低压
- (3) 在温度为  $T$ 、固定容积为  $V \text{ L}$ 、 $p_0 = 100 \text{ kPa}$  条件下进行反应 I，平衡时氮气转化率为 50%，则  $\text{N}_2$  压强为\_\_\_\_，分压平衡常数  $K_p =$ \_\_\_\_\_  $\text{kPa}^2$ 。
- (4)  $60^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ kPa}$  条件下，反应 II 中溶液 pH 随时间变化如图，120 min~180 min 持续收集到氨气，但溶液 pH 几乎不变的原因是\_\_\_\_\_。



- (5) 为探究反应 II 中 15min 时反应速率突然加快的原因，利用计算机模拟反应 II 的反应路径如下。



- ① 比较不同路径，路径 1 能垒较高的原因是\_\_\_\_\_的键能大于\_\_\_\_\_的键能。
- ② 15min 时反应速率突然加快的原因是\_\_\_\_\_。

- (6) 与传统的催化合成氨反应相比，碳基化学链合成氨的优势有\_\_\_\_\_ (填标号)。

- A. 能够规避  $N_2$  和  $H_2$  在催化剂表面竞争吸附的问题
- B. 原料成本低，能耗低，产物无需分离，可获得 CO 副产物
- C. 规避了催化合成氨的热力学和动力学矛盾，兼顾较高的反应速率和较大的反应限度
- D. 释氮反应对温度要求不高，相对低的温度能够缓解  $NH_3$  分解，有利于  $NH_3$  的收集

**【答案】** (13 分，除标注外，每空 1 分)



(2) D

(3) 50 kPa (2 分) 67 500 (或  $6.75 \times 10^4$ , 2 分)

(4) 溶液中氨水浓度达到饱和

(5) ① O—H Al—H

②  $NH_3 \cdot H_2O$  电离产生  $OH^-$  对反应 II 有催化作用 (2 分)

(6) ABCD (2 分)

9. (14 分) 化学链燃烧技术的基本原理是将传统燃料与空气接触反应的燃烧借助载氧剂(如  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$  等)的作用分解为几个气固反应，燃料与空气无须接触，由载氧剂将空气中的氧气传递给燃料。回答下列问题：

(1) 已知： $3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$   $\Delta H = -151.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，  
 $\Delta S = -168 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。当  $\Delta G < 0$  时，正反应是自发的，此时的逆转温度为

\_\_\_\_\_ K；

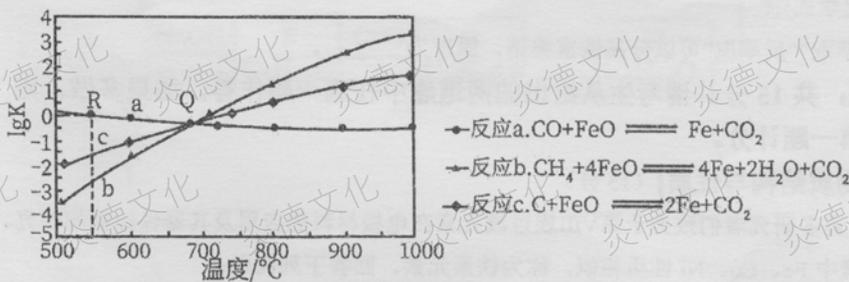
(2) 可逆反应  $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$  是炼铁工业中一个重要反应，其温度与平衡常数 K 的关系如下表：

T/K	938	1100
K	0.9	0.50

①写出该反应平衡常数的表达式\_\_\_\_\_；

②若该反应在体积固定的密闭容器中进行，在一定条件下达到平衡状态，若升高温度，混合气体的平均相对分子质量\_\_\_\_\_ (填“增大”“减小”或“不变”，下同)；若充入CO，混合气体的密度\_\_\_\_\_；

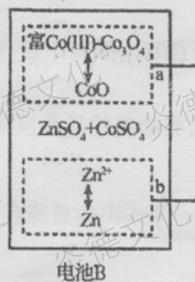
(3)用FeO作载氧剂，部分反应的lgK<sub>p</sub>与温度的关系如下图所示。[已知：平衡常数K<sub>p</sub>是用平衡分压代替平衡浓度(平衡分压=总压×物质的量分数)]



①图中涉及的反应中，属于放热反应的是反应\_\_\_\_\_ (填字母a、b或c)；

②R点对应温度下，向某恒容密闭容器中通入1.5 mol CO，并加入足量的FeO，只发生反应a: FeO(s)+CO(g) ⇌ Fe(s)+CO<sub>2</sub>(g)，则CO的平衡转化率为\_\_\_\_\_；

(4)香港城市大学研发的Zn/富Co(III)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电池B(如图)，采用ZnSO<sub>4</sub>和CoSO<sub>4</sub>为电解质溶液，充放电过程中a极发生CoO与Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>之间的转化，现利用甲烷燃料电池对其充电，充电时a极的电极反应为\_\_\_\_\_。



(每空 2 分, 共 14 分)

(1) 900K

(2) ①  $K = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})}$ ;      ② 减小;      增大

(3) ① a;      ② 50%

(4)  $4\text{CoO} - 2e^- = \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}^{2+}$

【解析】(1)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ,  $-151.2\text{kJ/mol} - T \times [0.168\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})] \leq 0$ , 解得  $T = 900\text{K}$ ;

(2) ① 该反应  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 平衡常数的表达式:  $K = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})}$ ;

② 若该反应在体积固定的密闭容器中进行, 在一定条件下达到平衡状态, 若升高温度, 平衡常数  $K$  减小, 平衡逆向移动, 气体总质量减小, 而气体的总物质的量不变, 混合气体的平均相对分子质量减小; 若充入  $\text{CO}$ , 该反应平衡正向移动, 气体总质量增大, 混合气体的密度增大;

(3) ①  $\lg K_p$  越大, 表明平衡向正反应方向进行的程度越大。图中随温度的升高,  $\lg K_p$  增大, 说明升高温度, 平衡正向移动, 才表明该反应是吸热反应, 属于吸热反应的是反应 bc; 放热反应式 a;

② R 点对应温度下,  $\lg K_p = 0$ ,  $K_p = 1$ ,

	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{FeO}(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{Fe}(\text{s})$	
起始量/mol	1.5				0			
转化量/mol	x				x			由 $K_p = 1$ 得 $1.5 - x = x$ 解得:
平衡量/mol	1.5-x				x			

$x = 0.75\text{mol}$ ,  $\text{CO}$  的平衡转化率 =  $\frac{0.75}{1.5} \times 100\% = 50\%$ ;

(4) 由题中图示可知,  $\text{Zn}/\text{富 Co(III)}-\text{Co}_3\text{O}_4$  电池放电时 a 是正极, b 是负极, 则充电时 a 为阳极, 失去电子发生氧化反应, 电极反应式为  $4\text{CoO} - 2e^- = \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}^{2+}$ 。