

押江苏卷第 17 题

化学反应原理综合

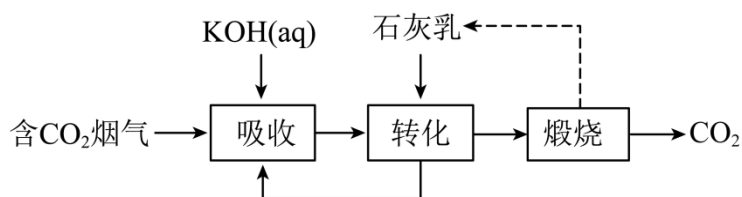
命题探究

核心考点	考情统计	考向预测	备考策略
化学反应原理 综合	2023·江苏卷, 17 2022·江苏卷, 17 2021·江苏卷, 18	结合脱硫、脱硝等环境问题为背景 综合考查化学反应速率与化学平衡、 盖斯定律、电化学、信息方程式的 书写以及相关图像分析和归因分析 等知识	1. 重点关注与元素化合物、化学计 算等其他模块交叉知识, 高考题经 常综合考查; 2. 难点为陌生图像的分析、归因分 析及反应机理分析

真题回顾

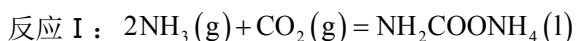
1. (2023·江苏卷, 17) 空气中 CO_2 含量的控制和 CO_2 资源利用具有重要意义。

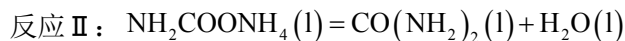
(1) 燃煤烟气中 CO_2 的捕集可通过如下所示的物质转化实现。



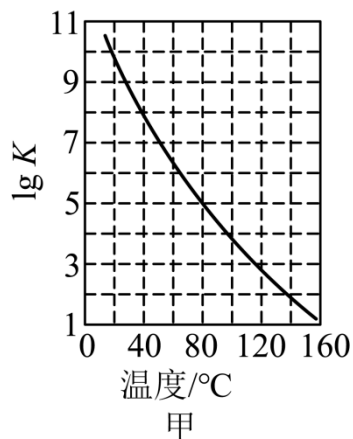
“吸收”后所得的 KHCO_3 溶液与石灰乳反应的化学方程式为_____；载人航天器内，常用 LiOH 固体而很少用 KOH 固体吸收空气中的 CO_2 ，其原因是_____。

(2) 合成尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 是利用 CO_2 的途径之一。尿素合成主要通过下列反应实现



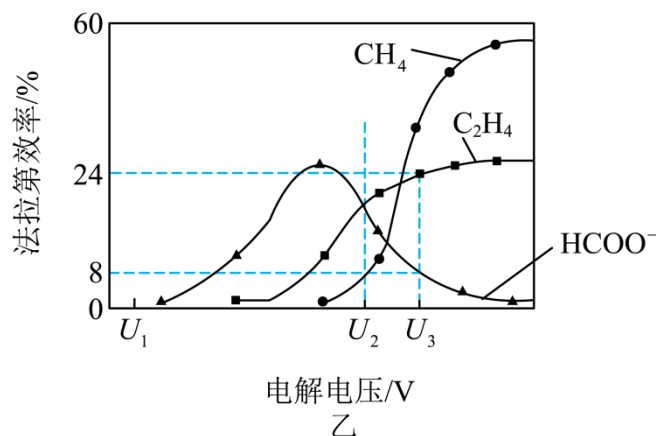


①密闭体系中反应Ⅰ的平衡常数(K)与温度的关系如图甲所示，反应Ⅰ的 ΔH _____(填“=0”或“>0”或“<0”)。



②反应体系中除发生反应Ⅰ、反应Ⅱ外，还发生尿素水解、尿素缩合生成缩二脲 $[(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}]$ 和尿素转化为氰酸铵 (NH_4OCN) 等副反应。尿素生产中实际投入 NH_3 和 CO_2 的物质的量之比为 $n(\text{NH}_3):n(\text{CO}_2)=4:1$ ，其实际投料比值远大于理论值的原因是_____。

(3)催化电解吸收 CO_2 的 KOH 溶液可将 CO_2 转化为有机物。在相同条件下，恒定通过电解池的电量，电解得到的部分还原产物的法拉第效率($FE\%$)随电解电压的变化如图乙所示。



$$FE\% = \frac{Q_x(\text{生成还原产物X所需要的电量})}{Q_{\text{总}}(\text{电解过程中通过的总电量})} \times 100\%$$

其中， $Q_x = nF$ ， n 表示电解生成还原产物X所转移电子的物质的量， F 表示法拉第常数。

①当电解电压为 $U_1\text{V}$ 时，电解过程中含碳还原产物的 $FE\%$ 为0，阴极主要还原产物为_____ (填化学式)。

②当电解电压为 $U_2\text{V}$ 时，阴极由 HCO_3^- 生成 CH_4 的电极反应式为_____。

③当电解电压为 $U_3\text{V}$ 时，电解生成的 C_2H_4 和 HCOO^- 的物质的量之比为_____(写出计算过程)。

【答案】(1) $\text{KHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ 相同质量的 LiOH 固体可吸收更多二氧化碳

(2) <0 适当抑制副反应的发生，尿素中氮碳比小于副产物中缩二脲的氮碳比，氨气与二氧化碳的投料比越大，二氧化碳转化率越高

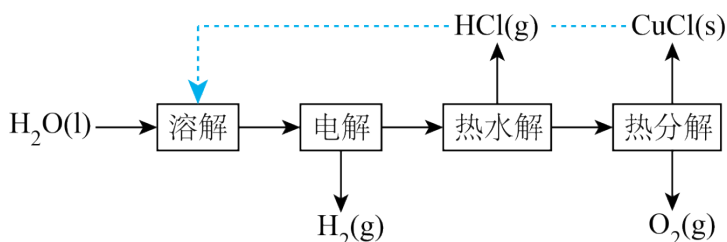
(3) H_2 $10\text{HCO}_3^- + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 \uparrow + 9\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 每生成 $1\text{mol C}_2\text{H}_4$ 转移 12mole^- ，每生成 1mol HCOO^- 转移 2mole^- ，故电解生成的 C_2H_4 和 HCOO^- 的物质的量之比为 $\frac{24\%}{12} : \frac{8\%}{2} = 1:2$

【解析】(1) 由图可知“吸收”后所得的 KHCO_3 溶液与石灰乳反应生成碳酸钙用于煅烧产生二氧化碳，产物 KOH 可回收利用，故化学方程式为 $\text{KHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ 。载人航天器内，常用 LiOH 固体而很少用 KOH 固体吸收空气中的 CO_2 的原因为相同质量的 LiOH 固体可吸收更多二氧化碳。(2) 由图可知升高温度反应I的 $\lg K$ 减小，说明温度升高平衡逆向移动，故正反应为放热反应，其 $\Delta H < 0$ 。实际投料比值远大于理论值的原因是适当抑制副反应的发生，尿素中氮碳比小于副产物中缩二脲的氮碳比，氨气与二氧化碳的投料比越大，二氧化碳转化率越高。(3) 当电解电压为 $U_1\text{V}$ 时，电解过程中含碳还原产物的 $FE\%$ 为0，说明二氧化碳为得电子，为氢离子得电子变成氢气。当电解电压为 $U_2\text{V}$ 时，根据得失电子守恒、原子守恒和电荷守恒可知碱性条件下阴极由 HCO_3^- 生成 CH_4 的电极反应式为

$10\text{HCO}_3^- + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 \uparrow + 9\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。当电解电压为 $U_3\text{V}$ 时，电解过程中还原产物 C_2H_4 的 $FE\%$ 为24%，还原产物 HCOO^- 的 $FE\%$ 为8%，每生成 $1\text{mol C}_2\text{H}_4$ 转移 12mole^- ，每生成 1mol HCOO^- 转移 2mole^- ，故电解生成的 C_2H_4 和 HCOO^- 的物质的量之比为 $\frac{24\%}{12} : \frac{8\%}{2} = 1:2$ 。

2. (2022·江苏卷，17) 氢气是一种清洁能源，绿色环保制氢技术研究具有重要意义。

(1) “ $\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$ 热电循环制氢”经过溶解、电解、热水解和热分解4个步骤，其过程如图所示。



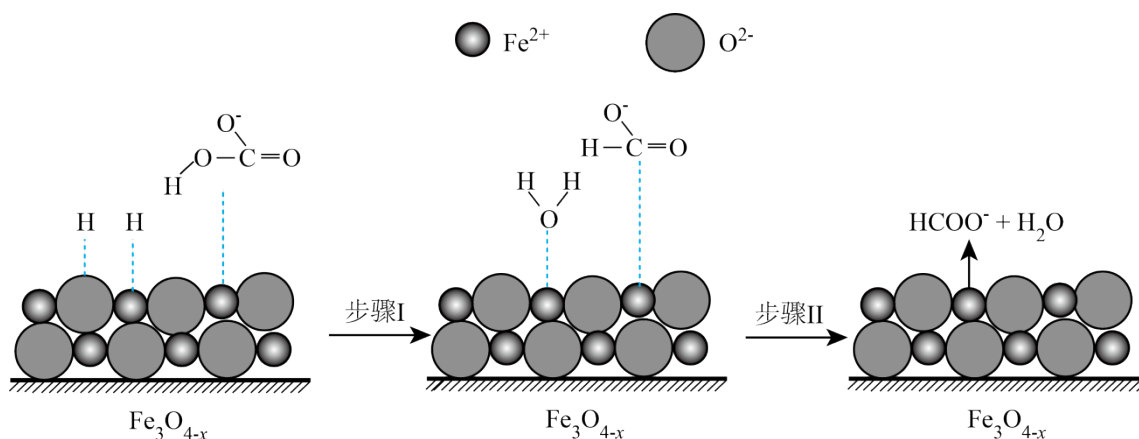
①电解在质子交换膜电解池中进行。阳极区为酸性 CuCl_2 溶液，阴极区为盐酸，电解过程中 CuCl_2 转化为 CuCl_4^{2-} 。电解时阳极发生的主要电极反应为_____ (用电极反应式表示)。

②电解后，经热水解和热分解的物质可循环使用。在热水解和热分解过程中，发生化合价变化的元素有_____ (填元素符号)。

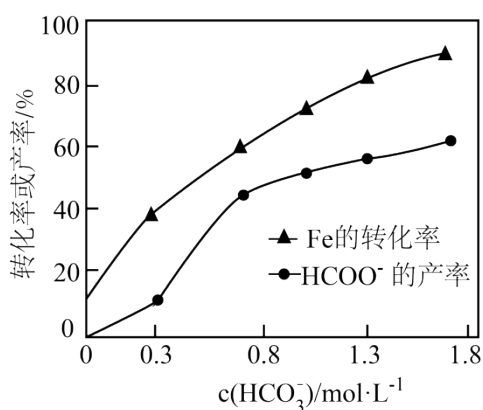
(2)“ $\text{Fe-HCO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热循环制氢和甲酸”的原理为：在密闭容器中，铁粉与吸收 CO_2 制得的 NaHCO_3 溶液反应，生成 H_2 、 HCOONa 和 Fe_3O_4 ； Fe_3O_4 再经生物柴油副产品转化为 Fe 。

①实验中发现，在 300°C 时，密闭容器中 NaHCO_3 溶液与铁粉反应，反应初期有 FeCO_3 生成并放出 H_2 ，该反应的离子方程式为_____。

②随着反应进行， FeCO_3 迅速转化为活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ ，活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ 是 HCO_3^- 转化为 HCOO^- 的催化剂，其可能反应机理如图所示。根据元素电负性的变化规律。如图所示的反应步骤 I 可描述为_____。



③在其他条件相同时，测得 Fe 的转化率、 HCOO^- 的产率随 $c(\text{HCO}_3^-)$ 变化如题图所示。 HCOO^- 的产率随 $c(\text{HCO}_3^-)$ 增加而增大的可能原因是_____。



(3)从物质转化与资源综合利用角度分析，“ $\text{Fe-HCO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热循环制氢和甲酸”的优点是_____。

【答案】(1) $\text{CuCl}_2 + 2\text{Cl}^- - \text{e}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$ Cu、O

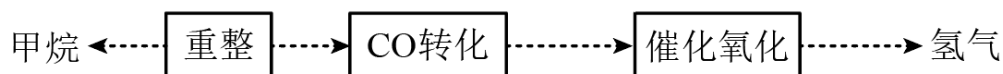
(2) $\text{Fe} + 2\text{HCO}_3^- \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2 \uparrow$ H 的电负性大于 Fe，小于 O，在活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ 表面， H_2 断裂为 H 原子，一个吸附在催化剂的铁离子上，略带负电，一个吸附在催化剂的氧离子上，略带正电，前者与 HCO_3^- 中略带正电的碳结合，后者与 HCO_3^- 中略带负电的羟基氧结合生成 H_2O ， HCO_3^- 转化为 HCOO^- 随 $c(\text{HCO}_3^-)$ 增加，生成 FeCO_3 和 H_2 的速率更快、产量增大，生成 HCOO^- 的速率更快、产率也增大

(3) 高效、经济、原子利用率高、无污染

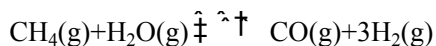
【解析】

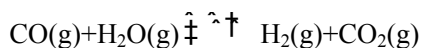
(1) ① 电解在质子交换膜电解池中进行， H^+ 可自由通过，阳极区为酸性 CuCl_2 溶液，电解过程中 CuCl_2 转化为 CuCl_4^{2-} ，电解时阳极发生的主要电极反应为： $\text{CuCl}_2 + 2\text{Cl}^- - \text{e}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$ ；② 电解后，经热水解得到的 HCl 和热分解得到的 CuCl 等物质可循环使用，从图中可知，热分解产物还有 O_2 ，从详解①中得知，进入热水解的物质有 CuCl_4^{2-} ，故发生化合价变化的元素有 Cu、O。(2) ① 在 300°C 时，密闭容器中 NaHCO_3 溶液与铁粉反应，反应初期有 FeCO_3 生成并放出 H_2 ，离子方程式为： $\text{Fe} + 2\text{HCO}_3^- \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$ ；② H 的电负性大于 Fe，小于 O，在活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ 表面， H_2 断裂为 H 原子，一个吸附在催化剂的铁离子上，略带负电，一个吸附在催化剂的氧离子上，略带正电，前者与 HCO_3^- 中略带正电的碳结合，后者与 HCO_3^- 中略带负电的羟基氧结合生成 H_2O ， HCO_3^- 转化为 HCOO^- ；③ 在其他条件相同时，随 $c(\text{HCO}_3^-)$ 增加，其与铁粉反应加快，从图中得知 Fe 的转化率也增大，即生成 FeCO_3 和 H_2 的速率更快，量更大，则得到活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ 的速度更快，量也更多，生成 HCOO^- 的速率更快，产率也更大。(3) “Fe- HCO_3^- - H_2O 热循环制氢和甲酸”系统将 HCO_3^- 转化为 HCOO^- 和生成 H_2 的速率快，原子利用率高，不产生污染物，Fe 初期生成 FeCO_3 后迅速转化为活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ 氧化为 Fe_3O_4 再经生物柴油副产品转化为 Fe，得到循环利用，故该原理的优点是：高效、经济、原子利用率高、无污染。

3. (2021·江苏卷，18) 甲烷是重要的资源，通过下列过程可实现由甲烷到氢气的转化。



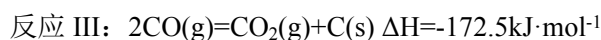
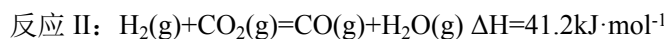
(1) 500°C 时， CH_4 与 H_2O 重整主要发生下列反应：



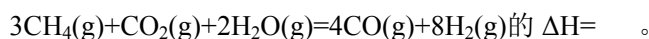


已知 $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} = \text{CaCO}_3\text{(s)}$ $\Delta H = -178.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。向重整反应体系中加入适量多孔 CaO ，其优点是_____。

(2) CH_4 与 CO_2 重整的主要反应的热化学方程式为



①在 CH_4 与 CO_2 重整体系中通入适量 $\text{H}_2\text{O(g)}$ ，可减少 C(s) 的生成，反应



② $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下，将 $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2) : n_{\text{起始}}(\text{CH}_4) = 1 : 1$ 的混合气体置于密闭容器中，不同温度下重整体系中 CH_4 和 CO_2 的平衡转化率如图 1 所示。800℃ 下 CO_2 平衡转化率远大于 600℃ 下 CO_2 平衡转化率，其原因是_____。

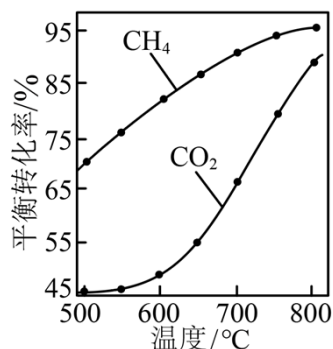


图-1

(3) 利用铜—铈氧化物 ($x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$, Ce 是活泼金属) 催化氧化可除去 H_2 中少量 CO ，催化氧化过程中 Cu 、 Ce 的化合价均发生变化，可能机理如图 2 所示。将 $n(\text{CO}) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{N}_2) = 1 : 1 : 49 : 49$ 的混合气体以一定流速通过装有 $x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$ 催化剂的反应器， CO 的转化率随温度变化的曲线如图 3 所示。

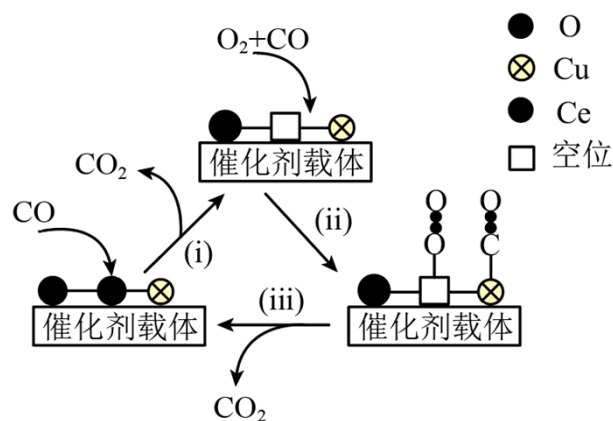


图-2

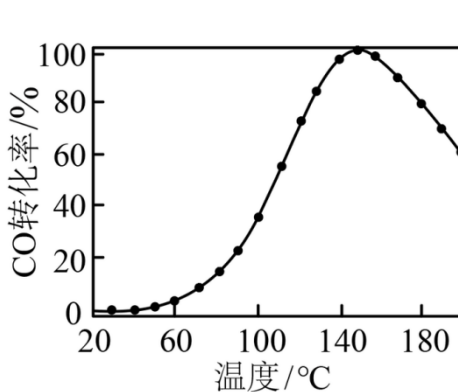


图-3

① Ce 基态原子核外电子排布式为 $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$ ，图 2 所示机理的步骤 (i) 中，元素 Cu 、 Ce 化合价发生的变化为_____。

②当催化氧化温度超过 150℃时，催化剂的催化活性下降，其可能原因是_____。

【答案】(1)吸收 CO₂，提高 H₂ 的产率，提供热量

(2) 657.1kJ·mol⁻¹ 反应Ⅰ和反应Ⅱ的 ΔH>0，高温下反应的平衡常数大(反应正向进行程度大)，CO₂ 的消耗量大，反应Ⅲ的 ΔH<0，高温下反应的平衡常数小(反应正向进行程度小)，CO₂ 的生成量小

(3) 铜的化合价由+2 变为+1 价，铈的化合价由+4 价变为+3 价 高温下，Cu(+2 价)或 Cu(+1 价)被 H₂ 还原为金属 Cu

【解析】(1)已知 CaO(s)+CO₂(g)=CaCO₃(s) ΔH=-178.8kJ·mol⁻¹，因此向重整反应体系中加入适量多孔 CaO 的优点是吸收 CO₂，使平衡正向移动，提高 H₂ 的产率，同时提供热量。(2)

①反应Ⅰ: CH₄(g)+CO₂(g)=2CO(g)+2H₂(g) ΔH=246.5kJ·mol⁻¹

反应Ⅱ: H₂(g)+CO₂(g)=CO(g)+H₂O(g) ΔH=41.2kJ·mol⁻¹

依据盖斯定律可知 I×3-Ⅱ×2 即得到反应 3CH₄(g)+CO₂(g)+2H₂O(g)=4CO(g)+8H₂(g)的 ΔH=657.1kJ·mol⁻¹。②

由于反应Ⅰ和反应Ⅱ的 ΔH>0，高温下反应的平衡常数大(反应正向进行程度大)，CO₂ 的消耗量大，反应Ⅲ的 ΔH<0，高温下反应的平衡常数小(反应正向进行程度小)，CO₂ 的生成量小，所以 800℃下 CO₂ 平衡转化率远大于 600℃下 CO₂ 平衡转化率。(3)①图 2 所示机理的步骤(i)中 CO 结合氧元素转化为二氧化碳，根据

Cu、Ce 两种元素的核外电子排布式可判断元素 Cu、Ce 化合价发生的变化为铜的化合价由+2 变为+1 价，铈的化合价由+4 价变为+3 价。②由于高温下，Cu(+2 价)或 Cu(+1 价)被 H₂ 还原为金属 Cu，所以当催化氧化温度超过 150℃时，催化剂的催化活性下降。



1. 利用盖斯定律书写热化学方程式的步骤和方法

(1)步骤

①对比：对比分析目标热化学方程式和已知热化学方程式，调整已知热化学方程式的化学计量系数与目标热化学方程式的化学计量系数一致

②叠加：根据目标热化学方程式中的反应物和生成物加减所调整的热化学方程式

③计算：按照“叠加”步骤中的调整方法，焓变也随之作相应变化

(2)方法

①倒：为了将热化学方程式相加得到目标热化学方程式，可将热化学方程式颠倒过来，反应热的数值不变，但符号相反。这样，就不用再做减法运算了，实践证明，方程式相减时往往容易出错

②乘：为了将热化学方程式相加得到目标热化学方程式，可将方程式乘以某个倍数，反应热也要相乘

③加：上面的两个步骤做好了，只要将热化学方程式相加即可得目标热化学方程式，反应热也要相加

2. 化工生产适宜条件选择的一般原则

化工生产适宜条件选择的一般原则	
条件	原则
从化学反应速率分析	既不能过快，又不能太慢
从化学平衡移动分析	既要注意外界条件对速率和平衡影响的一致性，又要注意二者影响的矛盾性
从原料的利用率分析	增加易得廉价原料，提高难得高价原料的利用率，从而降低生产成本
从实际生产能力分析	如设备承受高温、高压能力等
从催化剂的使用活性分析	注意催化剂的活性对温度的限制

3. 化学反应速率常数及应用

(1)速率常数含义：反应速率常数(k)是指在给定温度下，反应物浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率。在相同的浓度条件下，可用反应速率常数大小来比较化学反应的反应速率

(2)速率常数的影响因素：与浓度无关，但受温度、催化剂、固体表面性质等因素的影响，但温度对化学反应速率的影响是显著的，速率常数是温度的函数，同一反应，温度不同，速率常数将有不同的值，一般温度越高，反应速率常数越大。通常反应速率常数越大，反应进行得越快。不同反应有不同的速率常数

(3)速率方程

①定义：一定温度下，化学反应速率与反应物浓度以其计量数为指数的幂的乘积成正比

②表达式：对于反应： $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons gG(g) + hH(g)$ ，则 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$ (其中 $k_{\text{正}}$ 为正反应的反应速率常数)， $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^g(G) \cdot c^h(H)$ (其中 $k_{\text{逆}}$ 为逆反应的反应速率常数)

如：反应： $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$ ， $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$ ， $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ 。

(4)速率常数与化学平衡常数之间的关系

① K 与 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 的关系

对于反应： $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons pC(g) + qD(g)$ ，

则： $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$ ($k_{\text{正}}$ 为正反应速率常数)

$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^p(C) \cdot c^q(D)$ ($k_{\text{逆}}$ 为逆反应速率常数)

反应达到平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，此时： $k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = k_{\text{逆}} \cdot c^p(C) \cdot c^q(D) \Rightarrow \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K$ ，即： $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$

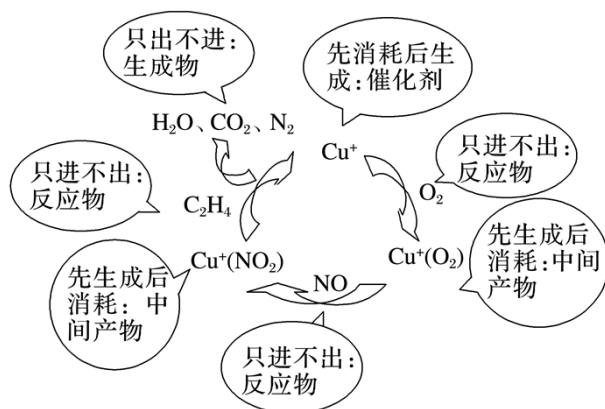
② K_p 与 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 的关系

以 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 为例， $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot p^2(\text{NO}_2)$ ， $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4)$

反应达到平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，此时： $k_{\text{正}} \cdot p^2(\text{NO}_2) = k_{\text{逆}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4) \Rightarrow \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)} = K_p$ ，即： $K_p = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$

4. 催化机理循环图

在机理图中，先找到确定的反应物，反应物一般是通过一个箭头进入整个历程的物质(产物一般多是通过一个箭头最终脱离这个历程的物质)，与之同时反应的就是催化剂，并且经过一个完整循环之后又会生成；中间产物则是这个循环中的任何一个环节。如下图所示：

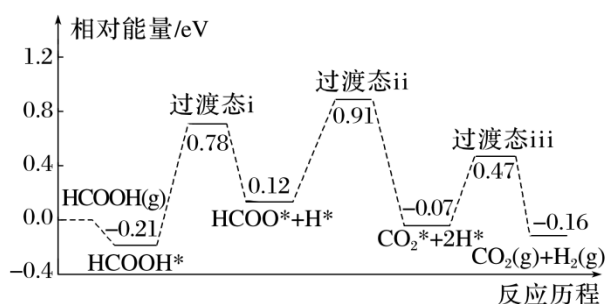


5. 催化机理能垒图

(1)在催化机理能垒图中，有几个活化状态，就有几个基元反应。可以用图中每步基元反应前后的活性物质，写出其热化学方程式。注意：如果纵坐标相对能量的单位是电子伏特(eV)，焓变应转化成每摩尔。

(2)每步基元反应的快慢取决于其能垒的大小，能垒越大，反应速率越慢。

例如：在 Rh 催化下，甲酸分解制 H₂ 反应的过程如图所示。



其中带“*”的物种表示吸附在 Rh 表面，该反应过程中决定反应速率步骤的化学方程式为 $\text{HCOOH}^* \rightleftharpoons \text{HCOO}^* + \text{H}^*$ ；甲酸分解制 H₂ 的热化学方程式可表示为 $\text{HCOOH}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -0.16 N_A \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ (阿伏加德罗常数的值用 N_A 表示)。

6. 电解反应方程式的书写

(1)基本电极反应式的书写

用惰性电极电解 NaCl 溶液	总反应: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$	
	阳极	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$
	阴极	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ (或 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$)
用惰性电极电解 CuSO ₄ 溶液	总反应: $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	
	阳极	$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ (或 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$)

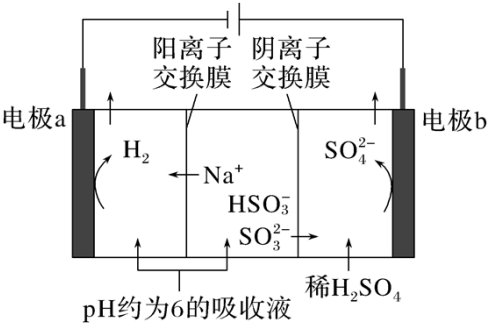
	阴极	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cu}$
--	----	---

用惰性电极电解熔融 MgCl_2	总反应: $\text{MgCl}_2(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg} + \text{Cl}_2\uparrow$	
	阳极	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$
	阴极	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$

(2)提取“信息”书写电极反应式

铝材为阳极，在 H_2SO_4 溶液中电解，铝材表面形成氧化膜	总反应: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$	
	阳极	$2\text{Al} - 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$
	阴极	$6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2\uparrow$
用惰性电极电解 K_2MnO_4 溶液能得到化合物 KMnO_4	总反应: $2\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\uparrow$	
	阳极	$2\text{MnO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = 2\text{MnO}_4^-$
	阴极	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$
有机阳离子、 Al_2Cl_7^- 和 AlCl_4^- 组成的离子液体作电解液时，可在钢制品上电镀铝	阳极	$\text{Al} - 3\text{e}^- + 7\text{AlCl}_4^- = 4\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$
	阴极	$4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3\text{e}^- = \text{Al} + 7\text{AlCl}_4^-$

(3)多膜电解池方程式书写[双膜三室吸收液(吸收了烟气中的 SO_2)]



阳极室	$\text{HSO}_3^- - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ 或 $\text{SO}_3^{2-} - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
吸收液	Na^+ 穿过阳膜进入阴极室(左室); HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 穿过阴膜进入阳极室(右室)
阴极室	$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ $\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
产品	阳极室 较浓的硫酸; 阴极室 左室亚硫酸钠

7. 关于归因分析题答题角度

- (1) 化学反应速率：物质结构、反应机理、浓度、温度、催化剂、接触面积、形成原电池等。
- (2) 化学平衡：浓度、温度、压强对平衡移动的影响。
- (3) 物质的性质：氧化或还原能力强弱、稳定性、挥发性、溶解性、酸碱性、吸附性等。
- (4) 双重归因：若两种因素影响不一致，抓矛盾主要方面。要有主语，两个因素影响结果都要交代，最后要有总结性评价。



1. (2024·江苏连云港五校高三 12 月联考, 17) 氮元素是一种重要元素, 其单质及化合物在化工、生产等领域应用非常广泛。请回答下列问题:

(1) 氮元素的常见单质有 N_2 、 N_4 、 N_8 , 在三种分子中的每个氮原子均为 8 电子稳定结构, 则 N_4 的结构简式为_____。

(2) 碘蒸气的存在能大幅度提高 N_2O 的分解速率, 反应历程为:

第一步: $I_2(g) \rightarrow 2I(g)$ (快反应)

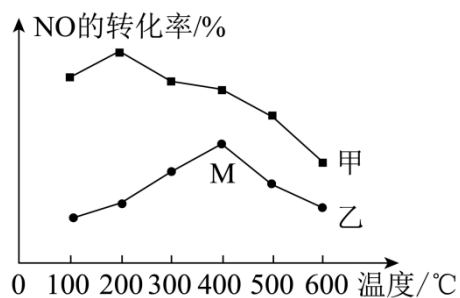
第二步: $I(g) + N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + IO(g)$ (慢反应)

第三步: $IO(g) + N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g) + I_2(g)$ (快反应)

实验表明, 含碘时 N_2O 分解速率方程 $v = k \cdot c(N_2O) \cdot [c(I_2)]^{0.5}$ (k 为速率常数)。下列表述正确的是_____。

- A. 升高温度, 第一步向右进行的程度变大
- B. 第二步的活化能比第三步小
- C. IO 为反应的催化剂
- D. N_2O 分解反应的速率与是否含碘蒸气有关

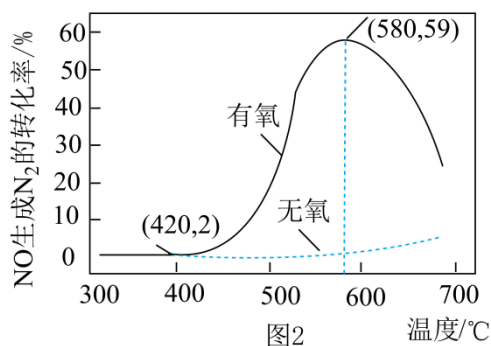
(3) 为探究温度及不同催化剂对反应 $2NO(g) + 2CO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2CO_2(g)$ $\Delta H = -746.5 \text{ kJ/mol}$ 的影响, 分别在不同温度、不同催化剂下, 保持其它初始条件不变重复实验, 在相同时间内测得 NO 转化率与温度的关系如图所示。在催化剂乙作用下, 图中 M 点对应的速率(对应温度 400°C) $v(\text{正})$ _____ $v(\text{逆})$ (填“>”、“<”或“=”), 温度升高后, 两种催化剂条件下 NO 转化效率均明显降低, 原因可能是_____。



(4) NH_3 催化还原 NO 是重要的烟气脱硝技术。

某研究小组将 2molNH_3 、 3molNO 和一定量的 O_2 充入 2L 密闭容器中，在 Ag_2O 催化剂表面发生反应

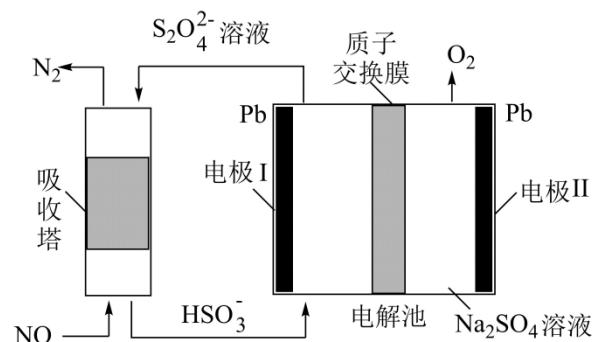
$4\text{NH}_3(\text{g}) + 6\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 5\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ ，NO 的转化率随温度变化的情况如图所示：



①在 15min 内将温度从 420°C 升高到 580°C ，此时间段内 NO 的平均反应速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

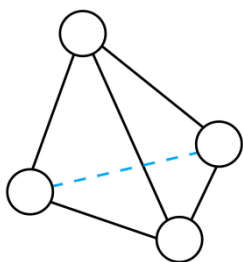
②在有氧条件下，温度 580°C 之后 NO 生成 N_2 的转化率降低的原因可能是_____。

(5)利用如图所示原理去除 NO：



电解池中阳极发生的反应式为_____，通过将甲酸与溶于甲醇和水混合溶剂里的 NaOH 混合，再通入 SO_2 气体的方法可制得 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ；每产生 224mL O_2 (体积已换算成标准状况，不考虑 O_2 的溶解)，可处理 NO 的物质的量为_____ mol。

【答案】(1)



(2)AD

(3) > 温度升高，催化剂活性降低

(4) 0.057 该反应为放热反应，温度升高，平衡逆向移动，NO 转化率降低；

(5) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ 0.02

【解析】(1) N_4 中每个 N 为 8 电子稳定， N_4 为四面体结构。(2) 断键吸热，所以升高温度，第一步向右进行的程度变大，A 正确；第二步的慢反应，其活化能比第三步大，B 错误；IO 为中间产物， I_2 是反应的催化剂，C 错误；根据含碘时分解速率方程 $v = k \cdot c(\text{N}_2\text{O}) \cdot [c(\text{I}_2)]^{0.5}$ (k 为速率常数)，可判断 N_2O 分解反应的速率与是否含碘蒸气有关，D 正确。(3) 由于在催化剂乙作用下，图中 M 点对应的转化率低于催化剂甲时对应的转化率，因此反应没有达到平衡状态，反应向正反应方向进行，则速率(对应温度 400°C) $v(\text{正}) > v(\text{逆})$ ；温度高于 400°C ，NO 转化率降低的原因可能是温度升高催化剂活性降低。(4) ① 420°C NO 的转化率 2%，此时消耗的 NO 为 $3\text{mol} \times 2\% = 0.06\text{mol}$ ， 580°C NO 的转化率 59%，此时消耗 NO 为 $3\text{mol} \times 59\% = 1.77\text{mol}$ ，故在

$420\text{--}580^\circ\text{C}$ ，NO 的改变量为 $1.77\text{mol} - 0.06\text{mol} = 1.71\text{mol}$ ，速率为 $v = \frac{\Delta c}{t} = \frac{\frac{\Delta n}{V}}{t} = \frac{1.71\text{mol}}{2\text{L} \times 15\text{min}} = 0.057\text{mol/L} \cdot \text{min}$ ；

② 该反应为放热反应，温度升高，平衡逆向移动，NO 转化率降低。(5) 由图可知，电解池中阴极的亚硫酸氢根离子得到电子发生还原反应生成 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ，反应式为 $2\text{HSO}_3^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ；阳极反应为，

$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ ； $2\text{NO} + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{HSO}_3^-$ ，则 $2\text{NO} \sim 4\text{e}^- \sim \text{O}_2$ ，当 224mL O_2 ，

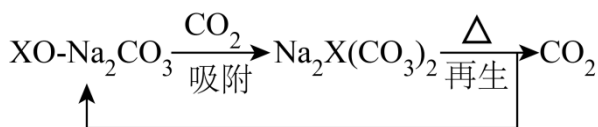
$n(\text{O}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{224 \times 10^{-3}\text{L}}{22.4\text{mol/L}} = 0.01\text{mol}$ ，则可处理 NO 的物质的量为 0.02mol 。

2. (2024·江苏南京、盐城高三第一次模拟，17) “碳中和”目标如期实现的关键技术之一是 CO_2 的再资源化利用。

(1) 氨的饱和食盐水捕获 CO_2 是其利用的方法之一，反应原理为：

$\text{NaCl}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ 。该反应常温下能自发进行的原因是_____。

(2) XO 基掺杂 Na_2CO_3 形成 $\text{XO}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{X}=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Cd 等), 能用于捕获 CO_2 , 原理如下图所示。已知阳离子电荷数越高、半径越小, 阴离子越易受其影响而分解。



① $\text{X}=\text{Ca}$ 时, 再生的化学方程式为_____。

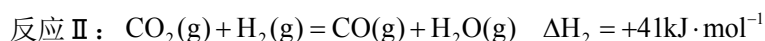
② $\text{X}=\text{Mg}$ 相比 $\text{X}=\text{Ca}$, 其优点有_____。

(3) 催化电解吸收 CO_2 的 KOH 溶液可将 CO_2 转化为有机物。

① HCO_3^- 在阴极放电生成 CH_3COO^- 的电极反应式为_____。

② 碱性溶液有利于抑制阴极上副产物的产生, 该副产物的化学式为_____。

(4) 在催化剂作用下, 以 CO_2 和 H_2 为原料合成 CH_3OH , 主要反应为:



保持压强 3MPa , 将起始 $n(\text{CO}_2):n(\text{H}_2)=1:3$ 的混合气体匀速通过装有催化剂的反应管, 测得出口处 CO_2 的

转化率和甲醇的选择性 $\left[\frac{n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{OH})}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\% \right]$ 与温度的关系如题图 1、题图 2 所示。

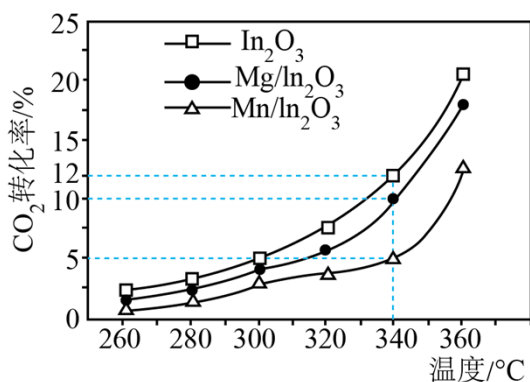


图1

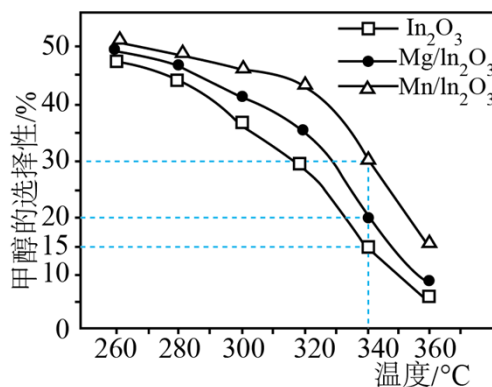


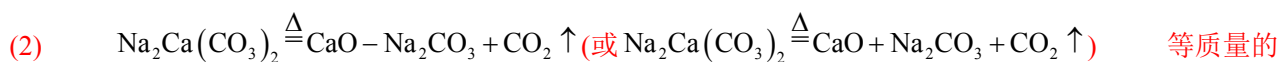
图2

① 随着温度的升高, CO_2 转化率增大、但甲醇选择性降低的原因是_____。

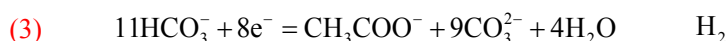
② 假设定义催化剂催化效率 $\eta = \frac{n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{OH})}{n_{\text{投入}}(\text{CO}_2)} \times 100\%$, 计算 340°C 时三种催化剂的催化效率之比

$\eta(\text{In}_2\text{O}_3) : \eta(\text{Mg} / \text{In}_2\text{O}_3) : \eta(\text{Mn} / \text{In}_2\text{O}_3) = \text{_____}$ (写出计算过程)。

【答案】(1)反应 $\Delta H < 0$



MgO 和 CaO 相比, MgO 吸收的 CO_2 的量多; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 电荷数相等、 Mg^{2+} 半径小, 再生时 MgCO_3 分解温度低, 更节能



(4) 随着温度升高, 反应 I 和反应 II 速率加快, 消耗的 CO_2 增多。反应 I 的 $\Delta H < 0$, 反应 II 的 $\Delta H > 0$,

随着温度升高, 反应 I 正向进行程度小, 反应 II 正向进行程度大, CO_2 转化率升高、但 CH_3OH 选择性降低

18:20:15

【解析】(1) 反应 $\text{NaCl}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ 为熵减的反应, 该反应常温下能自发进行, 反应 $\Delta H < 0$ 。(2) ① $\text{X}=\text{Ca}$ 时, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 加热生成 $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 CO_2 , 再生的化学方程式为 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} - \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$; ② 已知阳离子电荷数越高、半径越小, 阴离子越易受

其影响而分解, 所以 $\text{X}=\text{Mg}$ 相比 $\text{X}=\text{Ca}$, 其优点有等质量的 MgO 和 CaO 相比, MgO 吸收的 CO_2 的量多; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 电荷数相等、 Mg^{2+} 半径小, 再生时 MgCO_3 分解温度低, 更节能。(3) ① 催化电解吸收 CO_2 的 KOH 溶液可将 CO_2 转化为有机物, HCO_3^- 在阴极放电生成 CH_3COO^- , 电极反应式为

$11\text{HCO}_3^- + 8\text{e}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + 9\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$; ② 电解时, H^+ 可在阴极得到电子生成 H_2 , 碱性溶液有利于抑制 H_2 的产生, 故答案为 H_2 。(4) ① 随着温度的升高, 随着温度升高, 反应 I 和反应 II 速率加快, 消耗的 CO_2 增多。反应 I 的 $\Delta H < 0$, 反应 II 的 $\Delta H > 0$, 随着温度升高, 反应 I 正向进行程度小, 反应 II 正向进行程度大, CO_2 转化率升高、但 CH_3OH 选择性降低, 导致 CO_2 转化率增大、但甲醇选择性降低; ② 由图可知,

340°C 时 In_2O_3 、 $\text{Mg}/\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}/\text{In}_2\text{O}_3$ 的 CO_2 的转化率分别为 12%、10% 和 5%, In_2O_3 、 $\text{Mg}/\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}/\text{In}_2\text{O}_3$ 甲醇的选择性分别为 15%、20% 和 30%, 所以

$\eta(\text{In}_2\text{O}_3) : \eta(\text{Mg} / \text{In}_2\text{O}_3) : \eta(\text{Mn} / \text{In}_2\text{O}_3) = (12\% \times 15\%) : (10\% \times 20\%) : (5\% \times 30\%) = 18 : 20 : 15$ 。

3. (2024·江苏镇江丹阳高级中学 3 月月考, 17) 氢气的制取、 CO_2 的减排和 CO_2 资源利用是当前研究的热点。

(1) H_2S 热解制氢的反应原理为: $2\text{H}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$

。常压下，按 $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{CH}_4)=1:2$ 投料，并用 N_2 稀释，将混合气以一定流速通过石英管反应器，测得不同温度下 H_2 和 CS_2 体积分数如下：

温度/ $^{\circ}\text{C}$	950	1000	1050	1100	1150
H_2 体积分数	0.5	1.5	3.6	5.5	8.5
CS_2 体积分数	0.0	0.0	0.1	0.4	1.8

在 $950\text{--}1150^{\circ}\text{C}$ 范围内(保持其他条件不变)， $\text{S}_2(\text{g})$ 的体积分数随温度升高的变化是_____ (填“先升高后降低”、“先降低后升高”或“不变”)，其原因是_____。

(2)水煤气变换制氢反应 $\text{CO}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})\rightleftharpoons\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ 是放热的可逆反应，需在多个催化剂反应层间进行降温操作以“去除”反应过程中的余热(如图 1 所示)，保证反应在最适宜温度附近进行。在催化剂活性温度范围内，图 2 中 $b\text{--}c$ 段对应降温操作的过程，实现该过程的一种操作方法是_____。若采用喷入冷水(蒸气)的方式降温，在图 3 中作出平衡转化率随温度变化的曲线_____。



图-1

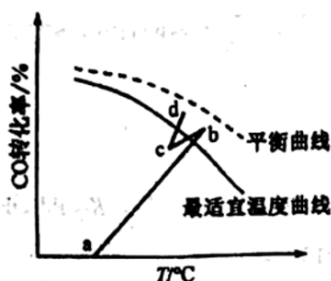


图-2

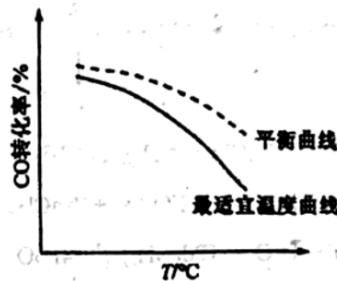
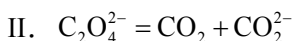
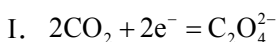
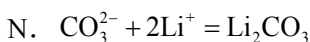


图-3

(3) LiCO_2 电池是固定 CO_2 的路径之一、 LiCO_2 电池以单质 Li 为负极，电池反应的产物为 Li_2CO_3 和单质碳，研究表明，该电池中 CO_2 通过 4 步形成 Li_2CO_3 ；



III. _____



则步骤 III 反应式为_____。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/656144014122010223>