2022 北京海淀高三（上）期末

化　　学

一、选择题（共 14 小题，每小题 3 分，满分 42 分）

1．（3 分）氯吡格雷（$C_{16}H_{16}ClNO_2S$）可用于防治动脉硬化。下列关于该有机物的说法正确的是（　　）



氯吡格雷

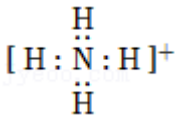
A．属于烃类

B．可以生加成反应

C．分子中含有 3 个苯环

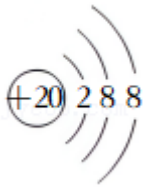
D．能在碱性条件下稳定存在

2．（3 分）下列化学用语或图示表达不正确的是（　　）

A．NH_4^+的电子式： 

B．CO_2的结构式：O═C═O

C．甲苯的空间填充模型： 

D．Ca^{2+}的结构示意图： 

3．（3 分）下列方程式与所给事实不相符的是（　　）

A．浓硝酸用棕色瓶保存：$4HNO_3 \xlongequal{光照} 4NO_2\uparrow+O_2\uparrow+2H_2O$

B．过量碳酸氢钠与氢氧化钡溶液反应：$2HCO_3^-+Ba^{2+}+2OH^-═BaCO_3\downarrow+CO_3^{2-}+2H_2O$

C．硫酸铵溶液显酸性：$NH_4^++H_2O⇌NH_3•H_2O+H^+$

D．电解精炼铜的阳极反应：$Cu^{2+}+2e^-═Cu$

4．（3 分）下列说法正确的是（　　）

A．标准状况下，5.6LCH_4中所含 C﹣H 键的数目为 6.02×10^{23}

B．室温下，1L0.1mol•$L^{-1}CH_3COOH$溶液中 CH_3COO^-的数目为 6.02×10^{22}

C．质量相同的 H_2O和 D_2O（重水）所含的原子数相同

D．室温下，pH＝12 的氨水中，OH^-的物质的量为 0.01mol

5．（3 分）元素 X、Y、Z 和 R 在周期表中的位置如图所示。R 位于第四周期，X、Y、Z 原子的最外层电子数之和为 17。下列说法正确的是（　　）

X			
		Y	Z
	R		

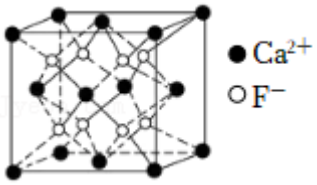
A．X 基态原子的核外电子排布式为 $2s^22p^2$

B．电负性：R＞Y

C．0.033mol•L^{-1}的 H_3RO_4 溶液的 pH 约等于 1

D．还原性：Y^{2-}＞Z^-

6．（3 分）萤石是制作光学玻璃的原料之一其主要成分氟化钙的晶胞结构如图所示。下列说法正确的是（　　）



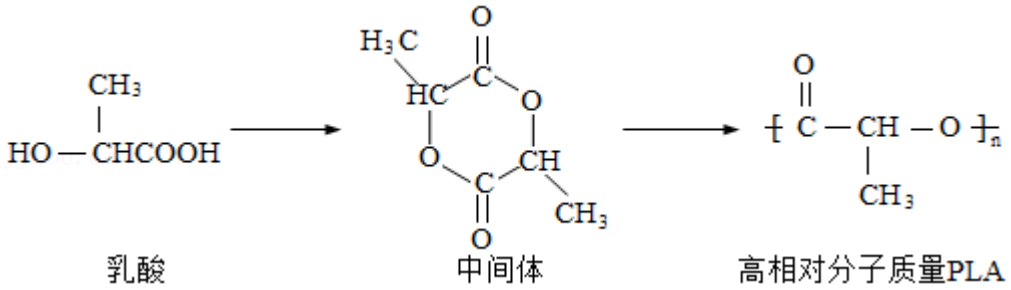
A．氟化钙的化学式为 CaF

B．每个晶胞中含有 14 个 Ca^{2+}

C．氟化钙中只含有离子键

D．每个 Ca^{2+}周围距离最近且等距的 F^-有 4 个

7．（3 分）聚乳酸（PLA）是一种生物可降解材料。低相对分子质量 PLA 可由乳酸直接聚合而成，高相对分子质量 PLA 的制备过程如图所示。



下列说法正确的是（　　）

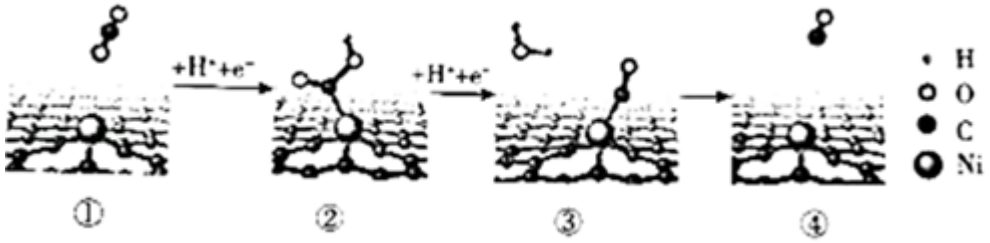
A．PLA 易溶于水

B．乳酸生产中间体时，原子利用率能达到 100%

C．由乳酸直接生成低相对分子质量 PLA 的反应属于缩聚反应

D．1molPLA 完全水解，消耗 1molNaOH

8．（3 分）Ni 单原子催化剂具有良好的电催化性能，催化转化 CO_2 的历程如图。



下列说法不正确的是（　　）

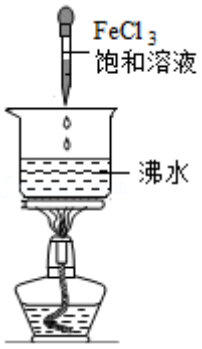
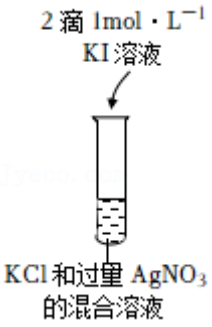
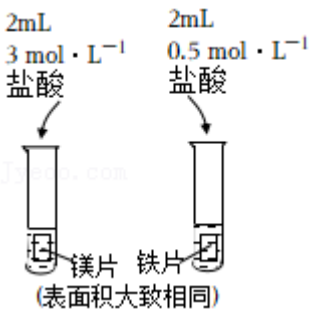
A．CO_2 催化转化的产物是 CO 和 H_2O

B．过程②→③涉及化学键的断裂与生成

C．反应过程中，C 的杂化方式未发生改变

D．生成 1molCO，需要 2mol 电子

9．（3 分）下列实验方案能达到实验目的的是（　　）

选项	A	B	C	D
目的	制备并收集乙酸乙酯	制备氢氧化铁胶体	证明 AgI 的溶解度小于 AgCl	探究化学反应速率的影响因素
实验方案				

A．A　　B．B　　C．C　　D．D

10．（3 分）测定 0.1mol•L^{-1} Na_2CO_3 溶液升温过程中的 pH（不考虑水的蒸发），数据如下。

温度/℃	20	40	60	80
pH	11.80	11.68	11.54	11.42

下列说法正确的是（　　）

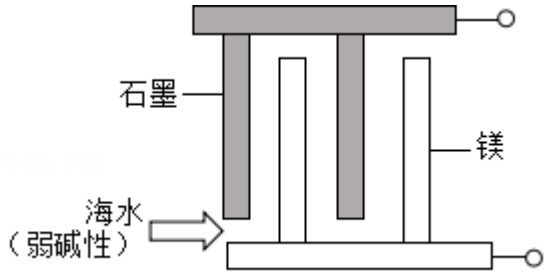
A．温度升高，Na_2CO_3 溶液中 c（OH^-）降低

B．温度升高时溶液 pH 降低，原因是 CO_3^{2-} 水解生成少量 H_2CO_3

C．Na_2CO_3 溶液 pH 的变化是 K_w 改变与水解平衡移动共同作用的结果

D．溶液中 c（CO_3^{2-}）+c（HCO_3^-）始终等于 0.1mol•L^{-1}

11．（3 分）镁、海水、溶解氧可构成原电池。为小功率水下设备长时间供电，结构示意图如图所示。但该电池存在析氢副反应和负极活性衰减等问题。下列说法不正确的是（　　）



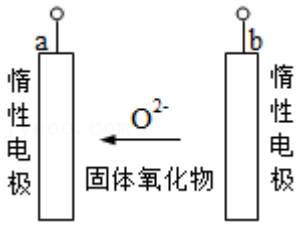
A．由于溶解氧浓度低，故需增大电极与海水的接触面积

B．该电池使用时，需要定期补充正极反应物

C．负极活性衰减的可能原因是生成的 Mg（OH）$_2$ 覆盖了电极

D．析氢副反应可以表示为 $2H_2O+Mg═Mg(OH)_2+H_2↑$

12．（3 分）利用固体氧化物电解池可将 CO_2 转化为 CO 并存储，装置示意图如图所示。下列说法不正确的是（　　）



A．a 极连接电源的正极

B．a 极上的电极反应为 $O_2+4e^-=2O^{2-}$

C．b 极上的电极反应为 $CO_2+2e^-=CO+O^{2-}$

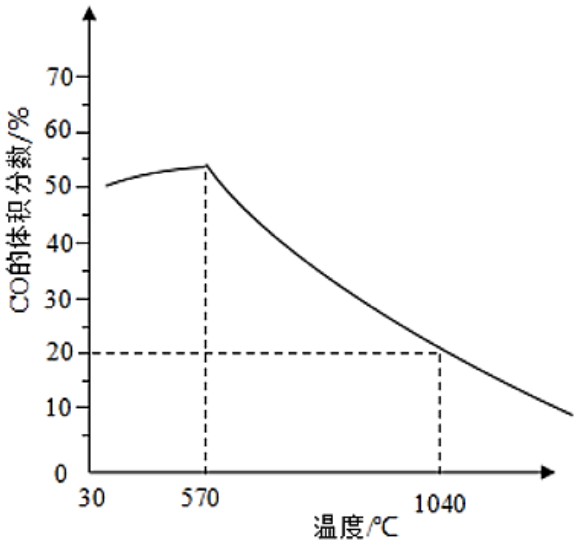
D．通过该过程可以实现储能

13．（3 分）Fe_3O_4（s）与 CO（g）主要发生如下反应。

①Fe_3O_4（s）+CO（g）⇌3FeO（s）+CO_2（g）$\triangle H_1=+19.3kJ\cdot mol^{-1}$

②Fe_3O_4（s）+4CO（g）⇌3Fe（s）+4CO_2（g）ΔH_2

反应的还原产物与温度密切相关。其他条件一定，Fe_3O_4（s）和 CO（g）反应达平衡时，CO（g）的体积分数随温度的变化关系如图所示。下列说法不正确的是（　　）



A．反应 FeO（s）+CO（g）⇌Fe（s）+CO_2（g）的焓变为$\frac{1}{3}$（ΔH_2 - ΔH_1）

B．根据图象推测，ΔH_2 应当小于 0

C．反应温度越高，Fe_3O_4 主要还原产物中铁元素的价态越低

D．温度高于 1040℃时，Fe_3O_4（s）和 CO（g）发生的主要反应的化学平衡常数 K＞4

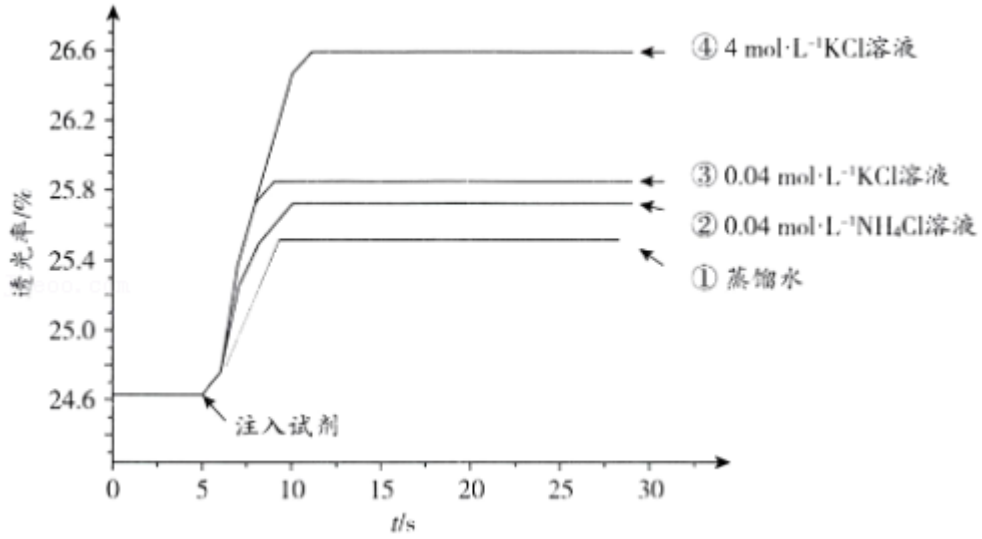
14．（3 分）小组同学探究盐溶液对 $Fe^{3+}+SCN^-$⇌[Fe（SCN）]$^{2+}$（血红色）的影响。将 2mL 0.01mol•$L^{-1}$$FeCl_3$ 溶液与 2mL 0.02mol•L^{-1}KSCN 溶液混合，分别加入等量的试剂①～④，测得平衡后体系的透光率如图所示。

已知：

i．溶液的血红色越深，透光率越小，其他颜色对透光率的影响可忽略；

ii．$Fe^{3+}+4Cl^-$⇌$[FeCl_4]^-$（黄色）。

下列说法不正确的是（　　）



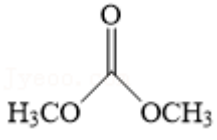
A．注入试剂①后溶液透光率升高，证明 $Fe^{3+}+SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$ 逆向移动

B．透光率③比②高，可能是阳离子种类或溶液 pH 导致的

C．透光率④比③高，可能发生了反应 $Fe(SCN)^{2+}+4Cl^- \rightleftharpoons [FeCl_4]^- +SCN^-$

D．若要证明试剂③中 Cl^- 对平衡体系有影响，还应使用 $0.04mol•L^{-1}$ 的 KNO_3 溶液进行实验

二、解答题（共 5 小题，满分 58 分）

15．（9 分）碳酸二甲酯（  ）是一种绿色化工原料，用于汽车、医疗器械等领域。以甲醇为原料制备碳酸二甲酯的反应过程如下。

i．$4CuCl+4CH_3OH+O_2=4Cu(OCH_3)Cl+2H_2O$

ii．$2Cu(OCH_3)Cl+CO=(CH_3O)_2CO+2CuCl$

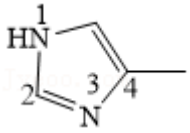
（1）碳酸二甲酯分子中羰基碳原子的杂化类型是 _____。

（2）CuCl 中，基态 Cu^+ 的价电子排布式为 _____，CuCl 在生产碳酸二甲酯的反应过程中所起的作用是 _____。

（3）上述方法中，甲醇单位时间内的转化率较低。为分析原因，查阅如下资料。

i 甲醇单位时间内的转化率主要受 Cu（I）（+1 价铜元素）浓度的影响。

ii．CuCl 在甲醇中溶解度小，且其中的 Cu^+ 易被氧化为难溶的 CuO。

iii．加入 4﹣甲基咪唑（  ）可与 Cu 形成配合物，可提高甲醇的转化率。4﹣甲基咪唑中，1 号 N 原子的孤电子对因参与形成大 π 键，电子云密度降低。

请结合信息回答以下问题：

①4﹣甲基咪唑中，1～4 号原子 _____（填“在”或“不在”）同一平面上，_____（填“1”或“3”）号 N 原子更容易与 Cu^+ 形成配位键。

②加入 4﹣甲基基咪唑后，甲醇转化率提高，可能的原因是 _____（填序号）。

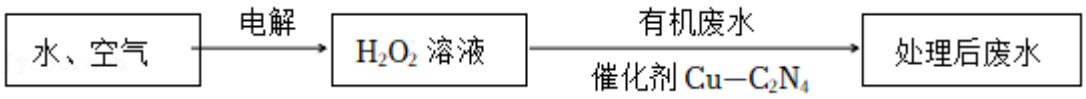
a．Cu（I）配合物中的﹣NH 结构可增大其在甲醇中的溶解度

b．通过形成配合物，避免 Cu^+ 被氧化为难溶的 CuO

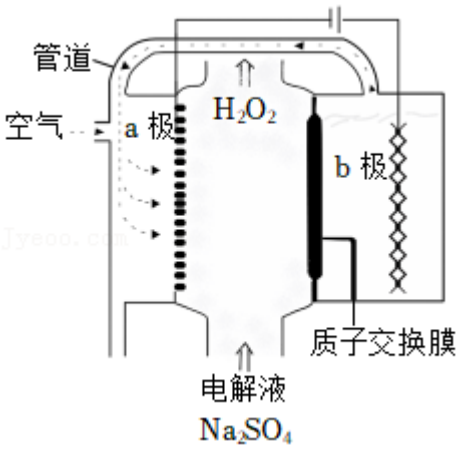
c．形成的 Cu（I）配合物能增大反应的限度

（4）原子提供孤电子对的能力是影响配体与 Cu^+之间配位键强度的重要因素。若用某结构相似的含 O 配体与 Cu^+配位，所得配合物的稳定性比含 N 配体低，可能的原因是 _____。

16．（12 分）传统方法制备 H_2O_2 会产生大量副产物，研究者通过更环保的电解法，使用空气和水制备 H_2O_2，并用其处理有机废水，过程如图。



（1）电解制备 H_2O_2，装置示意图如图所示。

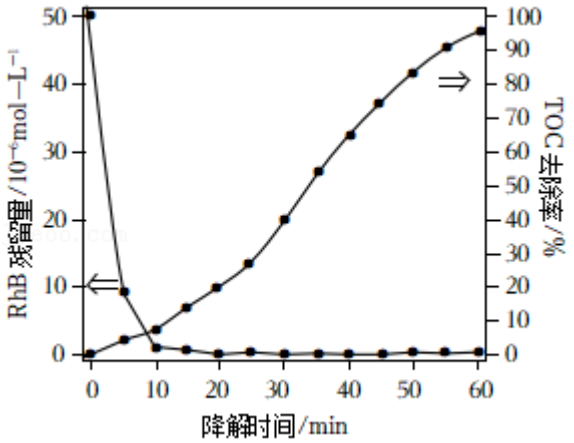


①a 极的电极反应式为 _____。

②通过管道将 b 极产生的气体送至 a 极，目的是 _____。

③pH 过高时 H_2O_2 会分解。但电解一段时间后，a 极附近溶液 pH 基本不变，原因是 _____。

④测定生成的 H_2O_2 浓度。取 xmLH_2O_2 溶液，用 amol·L^{-1} Ce（SO_4）$_2$ 溶液滴定 H_2O_2，完全反应转化为 Ce_2（SO_4）$_3$ 时，消耗 bmLCe（SO_4）$_2$ 溶液，则 H_2O_2 溶液的浓度为 _____mol/L。

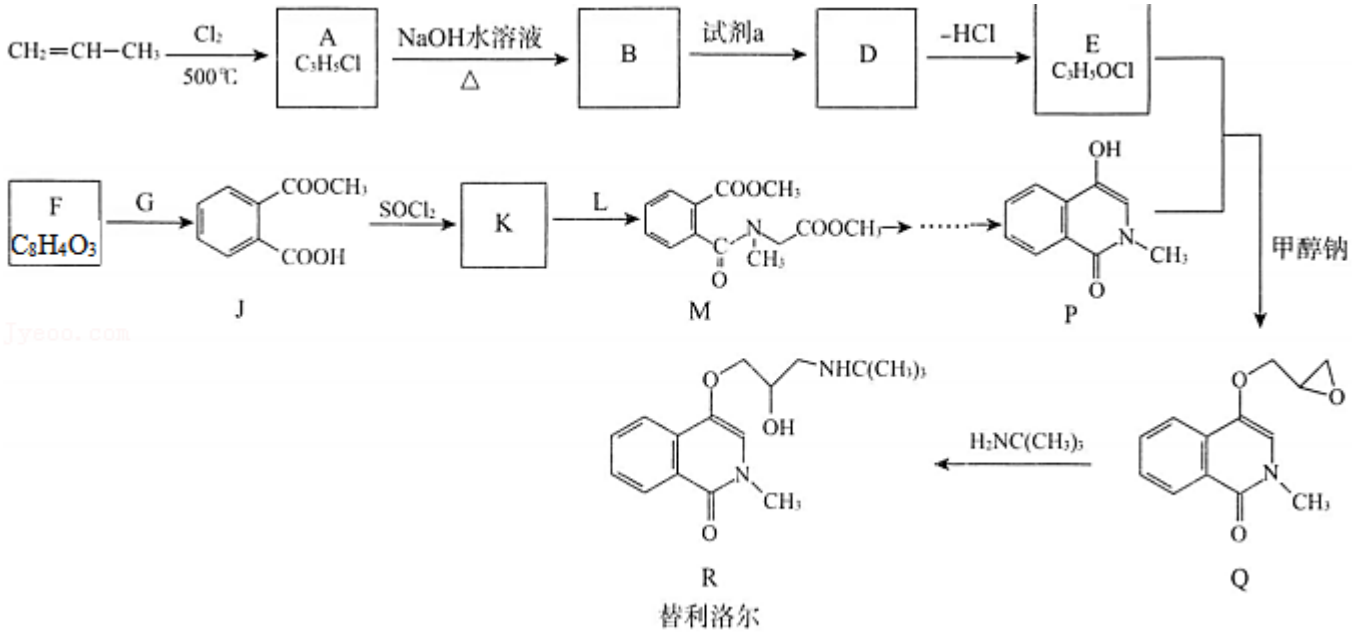


（2）用 H_2O_2 氧化含有机物 RhB 的废水，将其降解为无机物，结果如图所示。溶液中的总有机碳（TOC）去除率越高，降解效果越好。

①20min 时，RhB 残留量已接近 0。这段时间内 RhB 的平均降解速率＝_____。

②降解过程中，随着 TOC 去除率接近 100%，溶液的 pH 降至 5.6，请结合化学用语解释原因：_____。

17．（12 分）治疗高血压的药物替利洛尔的一种合成路线如图所示。



已知：$RCOOH\xrightarrow{SOCl_2}RCOCl\xrightarrow{R'NH_2}RCONHR'$

（1）A 分子含有的官能团是氯原子和 _____。

（2）A→B 的化学方程式是 _____。

（3）下列有关 D 的说法正确的是 _____（填序号）。

a．由 B 制备 D 的反应类型为加成反应

b．试剂 a 为 Cl_2

c．适当的碱性条件，有利于 D→E 反应的进行

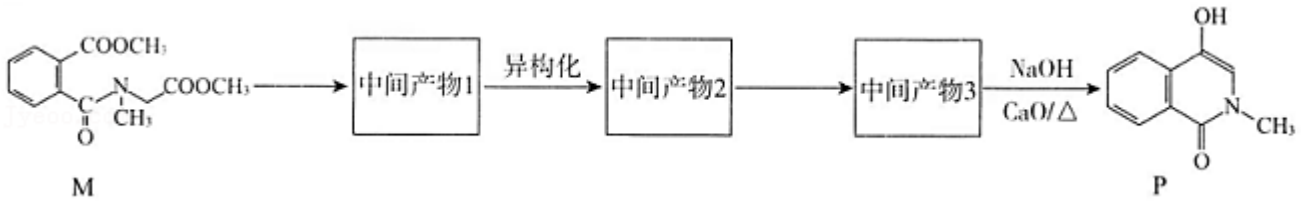
（4）F 分子中有 2 种不同化学环境的氢，则 F 的结构简式 _____。

（5）K 与 L 反应的化学方程式为 _____。

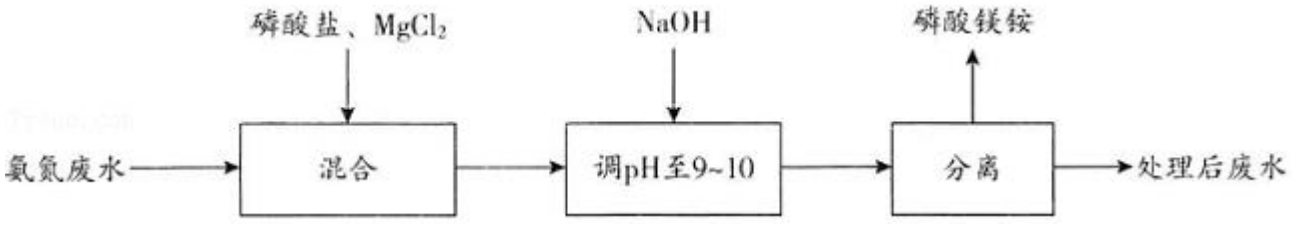
（6）Q 反应生成 R 的过程中，可能生成一种与 R 互为同分异构体的副产物，该副产物的结构简式为 _____。

（7）已知：$RCOOCH_3+R'CHCOOCH_3\xrightarrow{一定条件}RCOCHCOOCH_3+CH_3OH$；$RCOONa+NaOH\xrightarrow[\triangle]{CaO}RH+Na_2CO_3$

写出由 M 制备 P 时中间产物 1、3 的结构简式 _____（中间产物 1、2 互为同分异构体，部分试剂及反应条件已省略）。



18．（12 分）氨氮废水会造成水体富营养化。可用沉淀法处理氨氮废水并获利缓释肥料磷酸镁铵（$MgNH_4PO_4$），过程如图所示。



资料：

i．氧氮废水中氮元素主要以 NH_4^+形式存在；

ii．$Mg_3(PO_4)_2$、$MgNH_4PO_4$，难溶于水；

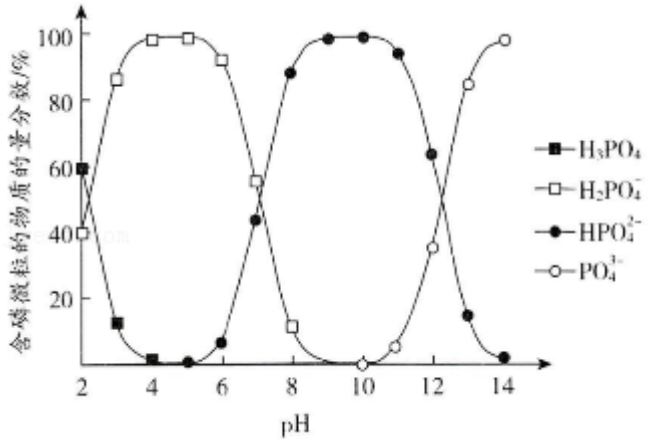
iii．当 c（Mg^{2+}）和 c（NH_4^+）为 $1mol\cdot L^{-1}$时，生成 $Mg_3(PO_4)_2$沉淀所需的 c（PO_4^{3-}）约为 $1\times10^{-12}mol\cdot L^{-1}$，生成 $MgNH_4PO_4$沉淀所需的 c（PO_4^{3-}）约为 $1\times10^{-13}mol\cdot L^{-1}$。

（1）检验溶液中 NH_4^+的操作是 _____。

（2）经处理后，分离磷酸镁铵所用的方法是 _____。

（3）磷酸盐若选择 Na_3PO_4混合后会产生大量 $Mg_3(PO_4)_2$沉淀，反应的离子方程式为 _____，氨氮去除率将（填“提高”“降低”或“不变”）。

（4）含磷微粒的物质的量分数与 pH 的关系如图所示。



下列说法正确的是 _____（填序号）。

a．Na_2HPO_4溶液呈酸性

b．Na_3PO_4和 Na_2HPO_4溶液中，微粒的种类相同

c．等浓度的 Na_3PO_4和 Na_2HPO_4溶液中，[c（H_3PO_4）+c（$H_2PO_4^-$）+c（HPO_4^{2-}）+c（PO_4^{3-}）]相等

（5）处理氨氮废水时，磷酸盐可选用 Na_2HPO_4。

①pH 在 9～10 之间，主要生成 $MgNH_4PO_4$沉淀，反应的离子方程式为 _____。

②pH 过大会降低废水中氨氮的去除率，可能的原因是 _____。

③对于 c（NH_4^+）较低的氨氮废水，上述磷酸铵镁沉淀法的处理效果不佳，且无法通过地加 Na_2HPO_4和 $MgCl_2$的用量来改善，原因是 _____。

19．（13 分）某小组探究 Fe_2S_3的制备。配制 $0.1mol\cdot L^{-1}$的 $FeCl_3$溶液和 $0.1mol\cdot L^{-1}$的 Na_2S 溶液备用。

【查阅资料】

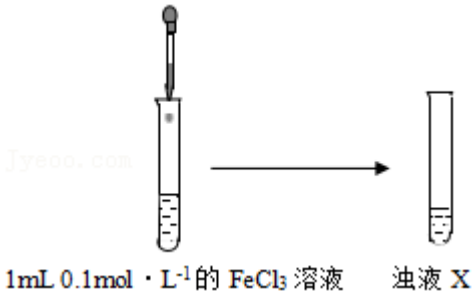
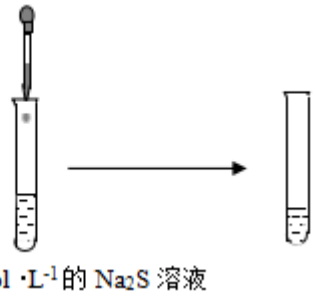
i．FeS、Fe_2S_3均为黑色固体，难溶于水。

ii．$Fe^{3+}+6F^-\rightleftharpoons[FeF_6]^{3-}$，$[FeF_6]^{3-}$为无色离子。

iii．硫单质微溶于乙醇，难溶于水。

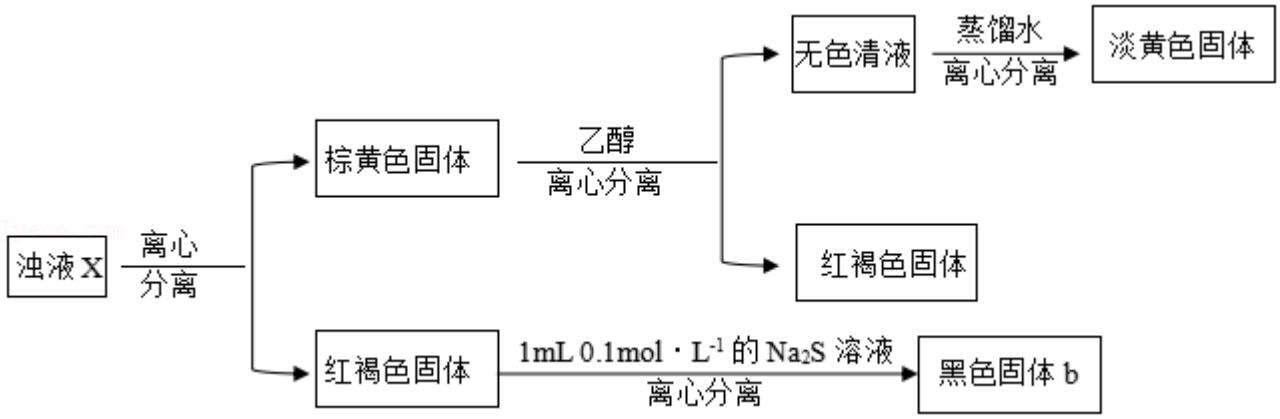
【设计并实施实验】

编号	实验一	实验二

操作	1.0mL0.1mol•L^{-1}Na_2S 溶液  	0.5mL0.1mol•L^{-1}$FeCl_3$ 溶液 
现象	迅速产生黑色沉淀 a，振荡后黑色沉淀溶解，并产生臭鸡蛋气味的气体，最终得到棕黄色浊液 X	产生棕黑色沉淀

（1）实验一中，根据复分解反应规律推测，生产黑色沉淀 a 的离子方程式为 _____。

（2）进一步检验浊液 X 的组成，过程如图 1 所示。



①通过对浊液 X 组成的检验，推测实验一的黑色沉淀 a 溶解过程中有氧化还原反应发生，实验证据是 _____。

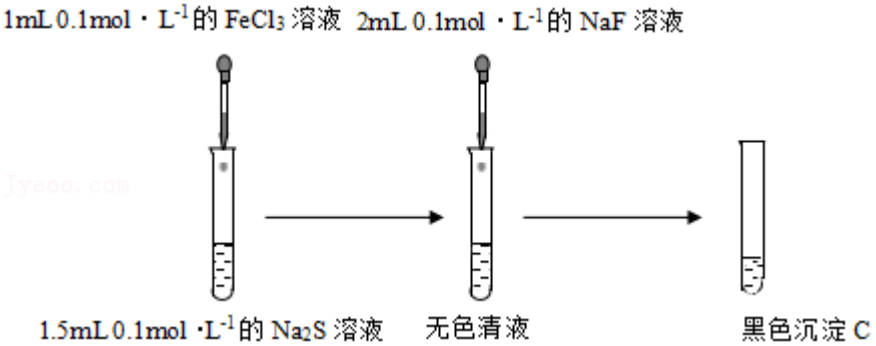
②经检测，黑色固体 b 的主要成分为 FeS。甲同学认为，FeS 是由红褐色清液中的 Fe^{2+}与加入的 S^{2-} 反应产生的。乙同学认为该解释不严谨，理由是 _____。

（3）实验二制得了 Fe_2S_3，但其中含少量 $Fe(OH)_3$。

①生成 $Fe(OH)_3$ 的离子方程式为 _____。

②从化学反应速率角度推测实验二的棕黑色沉淀中不含 S 的原因：_____。

实验三小组同学进行如图 2 所示的改进实验。经检验，黑色沉淀 c 为纯净的 Fe_2S_3。



（4）实验三中，由无色清液生成 Fe_2S_3 的离子方程式为 _____。

【反思评价】

（5）对比三个实验，实验三能成功制备 Fe_2S_3 的原因是 _____。

参考答案

一、选择题（共 14 小题，每小题 3 分，满分 42 分）

1．【分析】A.烃只含 C、H 元素；

B.含苯环及碳碳双键；

C.分子只有 1 个苯环；

D.含酯基。

【解答】解：A.烃只含 C、H 元素，该物质含 Cl、N、O、S 元素，不属于烃，故 A 错误；

B.含苯环及碳碳双键，均可发生加成反应，故 B 正确；

C.分子只有 1 个苯环，与 Cl 相连的为苯环，其它 2 个环不是苯环，故 C 错误；

D.含酯基，在碱性条件下发生水解反应，不能稳定存在，故 D 错误；

故选：B。

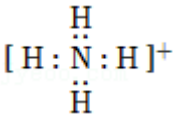
【点评】本题考查有机物的结构与性质，为高频考点，把握有机物的组成、官能团、性质为解答的关键，侧重分析与应用能力的考查，注意烯烃、酯的性质，题目难度不大。

2．【分析】A．NH_4^+为复杂阳离子，书写电子式时要标出各原子的最外层电子，并用[]括起来；

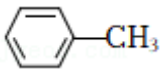
B．CO_2的中心原子是 C，含有 C＝O 双键；

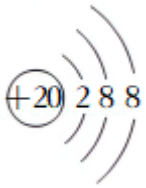
C．  是苯的空间填充模型；

D．Ca^{2+}的质子数为 20，核外电子数为 18，核外电子分层排布。

【解答】解：A．NH_4^+的中心原子为 N，带一个单位的正电荷，N 原子与每个 H 原子共用 1 对电子，属于原子团，其电子式为  ，故 A 正确；

B．CO_2是共价化合物，直线形分子，中心原子是 C，含有 C＝O 双键，其结构式为 O＝C＝O，故 B 正确；

C．甲苯的结构简式为  ，C 原子半径大于 H，则甲苯的空间填充模型为  ，故 C 错误；

D．Ca^{2+}的质子数为 20，核外电子数为 18，核外各层上电子数分别为 2、8、8，其结构示意图为  ，故 D 正确；

故选：C。

【点评】本题考查常见化学用语的表示方法，涉及电子式、离子结构示意图、结构简式和充填模型等知识，明确常见化学用语的书写原则为解答关键，试题有利于提高学生的分析能力及规范答题能力，题目难度不大。

3．【分析】A．浓硝酸见光易分解，用棕色瓶保存；

B．碳酸氢钠过量，氢氧化钡全部反应；

C．硫酸铵溶液显酸性是溶液中铵根离子水解促进水电离，溶液显酸性；

D．电解精炼铜的阳极反应是铜失电子发生氧化反应，杂质铁、锌、镍等，也失电子发生氧化反应。

【解答】解：A．浓硝酸见光易分解，用棕色瓶保存，反应的化学方程式为：$4HNO_3\xlongequal{光照}4NO_2\uparrow+O_2\uparrow+2H_2O$，故 A 正确；

B．Ba（OH）$_2$少，可设氢氧化钡的量为 1，则钡离子为 1 和氢氧根离子为 2，碳酸氢钠过量，则反应离子方程式为：$2HCO_3^-+2OH^-+Ba^{2+}=2H_2O+BaCO_3\downarrow+CO_3^{2-}$，故 B 正确；

C．硫酸铵溶液显酸性的原因是铵根离子发生了水解，水解离子方程式为：$NH_4^++H_2O\rightleftharpoons NH_3\cdot H_2O+H^+$，故 C 正确；

D．电解精炼铜的阳极反应是铜失电子发生氧化反应，杂质铁、锌、镍等，也失电子发生氧化反应，阳极电极反应为 $Cu-2e^-=Cu^{2+}$、$Fe-2e^-=Fe^{2+}$、$Zn-2e^-=Zn^{2+}$等，故 D 错误；

故选：D。

【点评】本题考查了化学方程式和离子方程式的书写，明确物质的性质及反应实质是解题关键，题目难度中等。

4．【分析】A．求出甲烷的物质的量，然后根据甲烷中含有的 4 条 C－H 键来分析；

B．醋酸为弱电解质，溶液中只能部分电离出 CH_3COO^-；

C．H_2O 和 D_2O（重水）的摩尔质量分别为 18g/mol 和 20g/mol，所以质量相同时，两者物质的量不同；

D．溶液的体积未知。

【解答】解：A．标准状况下，5.6LCH_4的物质的量为$\frac{5.6L}{22.4L/mol}=0.25mol$，而甲烷中含有的 4 条 C－H 键，故 0.25mol 甲烷中含 6.02×10^{23}条 C－H 键，故 A 正确；

B．1L 1mol•L^{-1}的 CH_3COOH 溶液中含有 1mol 溶质醋酸，由于醋酸部分电离，所以溶液中含有的 CH_3COO^-小于 1mol，含有 CH_3COO^-数目小于 N_A，故 B 错误；

C．质量相同的 H_2O 和 D_2O（重水）的物质的量之比为 20：18，分子中均含有 3 个原子，则所含的原子数之比为 20：18，不相同，故 C 错误；

D．溶液的体积未知，故不能计算 OH^-的物质的量，故 D 错误；

故选：A。

【点评】本题考查了阿伏加德罗常数的有关计算，掌握物质的量的计算公式和物质结构是解题关键，题目难度中等。

5．【分析】由元素 X、Y、Z 和 R 在周期表中的位置可知，X 位于第二周期，Y、Z 位于第三周期，设 X 的最外层电子数为 x，X、Y、Z 原子的最外层电子数之和为 17，则 x+x+2+x+3＝17，解得 x＝4，可知 X 为 C、Y 为 S、Z 为 Cl，R 位于第四周期 VA 族，R 为 As，以此来解答。

【解答】解：由上述分析可知，X 为 C、Y 为 S、Z 为 Cl、R 为 As，

A.X 基态原子的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^2$，故 A 错误；

B.同主族从上到下电负性减小，同周期主族元素从左向右电负性增大，则电负性：R＜Y，故 B 错误；

C.H_3AsO_4为弱酸，不能完全电离，则 0.033mol•L^{-1}的 H_3RO_4 溶液的 pH 一定大于 1，故 C 错误；

D.同周期主族元素从左向右非金属性增强，非金属性越强，对应简单阴离子的还原性越弱，则还原性：$Y^{2-}>Z^{-}$，故 D 正确；

故选：D。

【点评】本题考查位置、结构与性质，为高频考点，把握元素的位置、最外层电子数关系来推断元素为解答的关键，侧重分析与应用能力的考查，注意选项 C 为解答的难点，题目难度不大。

6．【分析】A.由图可知，Ca^{2+}位于顶点和面心，F^-位于体内；

B.Ca^{2+}位于顶点和面心，结合均摊法计算；

C.Ca^{2+}与 2 个 F^-形成离子键；

D.由面心的 Ca^{2+}判断距离最近且等距的 F^-个数。

【解答】解：A.由图可知，Ca^{2+}位于顶点和面心，个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，$F^-$位于体内，个数为 8，则氟化钙的化学式为 CaF_2，故 A 错误；

B.Ca^{2+}位于顶点和面心，个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，即每个晶胞中含有 4 个 Ca^{2+}，故 B 错误；

C.Ca^{2+}与 2 个 F^-形成离子键，则只含离子键，故 C 正确；

D.由面心的 Ca^{2+}可知距离最近且等距的 F^-个数为 8 个，故 D 错误；

故选：C。

【点评】本题考查晶胞计算，为高频考点，把握离子的位置、均摊法计算、化学键为解答的关键，侧重分析与应用能力的考查，注意选项 D 为解答的难点，题目难度不大。

7．【分析】A．PLA 中不含亲水基，只含憎水基；

B．乳酸生产中间体时，除了生成中间体外还生成水；

C．乳酸中含有羧基和醇羟基，能发生缩聚反应生成高分子化合物；

D．1molPLA 完全水解时生成（n﹣1）mol 羧基，﹣COOH 和 NaOH 以 1：1 反应。

【解答】解：A．PLA 中不含亲水基，只含憎水基，所以 PLA 不易溶于水，故 A 错误；

B．乳酸生产中间体时，除了生成中间体外还生成水，所以乳酸生产中间体时，原子利用率不能达到 100%，故 B 错误；

C．乳酸中含有羧基和醇羟基，能发生缩聚反应生成高分子化合物，所以由乳酸直接生成低相对分子质量 PLA 的反应属于缩聚反应，故 C 正确；

D．1molPLA 完全水解时生成（n﹣1）mol 羧基，﹣COOH 和 NaOH 以 1：1 反应，所以消耗（n﹣1）molNaOH，故 D 错误；

故选：C。

【点评】本题考查有机物的结构和性质，侧重考查基础知识的掌握和灵活运用能力，明确官能团及其性质的关系、缩聚反应特点、物质的溶解性等知识点是解本题关键，题目难度不大。

8．【分析】A．根据图示信息，酸性条件下，CO_2 催化转化的产物是 CO 和 H_2O；

B．过程②→③涉及 C＝O 键的断裂和 H﹣O 键的形成；

C．CO_2 为 sp 杂化，CO 是 sp^2 杂化；

D．根据 CO_2 化合价由+4 降低为+2 计算。

【解答】解：A．结合图示信息，酸性条件下，CO_2催化转化的产物是CO和H_2O，故A正确；

B．过程②→③存在C＝O键的断裂和H﹣O键的形成，则涉及化学键的断裂与生成，故B正确；

C．CO_2催化转化的产物是CO，CO_2中的C采取sp杂化，CO中的C形成C≡O，为sp^2杂化，故C错误；

D．生成1molCO，碳元素化合价由+4降低为+2，则需要2mol电子，故D正确；

故选：C。

【点评】本题考查化学键的有关知识，难度不大，涉及反应实质的分析判断，化学键的杂化，电子转移，注意基础知识的掌握和应用。

9．【分析】A.乙醇、乙酸在浓硫酸作用下发生酯化反应；

B.沸水中氯化铁水解可制备胶体；

C.硝酸银过量，分别与KCl、KI反应生成沉淀；

D.盐酸的浓度不同、金属不同。

【解答】解：A.乙醇、乙酸在浓硫酸作用下发生酯化反应，图中缺少浓硫酸，且缺少碎瓷片防止暴沸，故A错误；

B.沸水中氯化铁水解可制备胶体，图中装置合理，故B正确；

C.硝酸银过量，分别与KCl、KI反应生成沉淀，不能证明AgI的溶解度小于AgCl，故C错误；

D.盐酸的浓度不同、金属不同，两个变量，不能探究速率的影响因素，故D错误；

故选：B。

【点评】本题考查化学实验方案的评价，为高频考点，把握物质的性质、物质的制备、反应速率、难溶电解质、实验技能为解答的关键，侧重分析与实验能力的考查，注意实验的评价性分析，题目难度不大。

10．【分析】由表格中的数据得出温度升高，Na_2CO_3溶液中c（OH^-）变化；加热促进碳酸根离子水解，且水的离子积增大；依据溶液中物料守恒得到：c（CO_3^{2-}）+c（HCO_3^-）+c（H_2CO_3）＝0.1mol•L^{-1}，据此分析解答。

【解答】解：A．由表格中的数据得出，温度升高促进碳酸根水解，c（OH^-）升高，故A错误；

B．温度升高时溶液pH降低，加热促进碳酸根离子水解，且水的离子积增大，不是因为CO_3^{2-}水解生成少量H_2CO_3，故B错误；

C．加热促进碳酸根离子水解，且水的离子积增大，则溶液的pH减小是K_w改变与水解平衡移动共同作用的结果，故C正确；

D．CO_3^{2-}离子水解，生成CO_3^{2-}、HCO_3^-和H_2CO_3，依据溶液中物料守恒得到：c（CO_3^{2-}）+c（HCO_3^-）+c（H_2CO_3）＝0.1mol•L^{-1}，c（CO_3^{2-}）+c（HCO_3^-）＜0.1mol•L^{-1}，故D错误；

故选：C。

【点评】本题考查盐类水解，为高频考点，把握水解原理及应用为解答的关键，侧重分析与应用能力的考查，题目难度不大。

11．【分析】A.由于溶解氧浓度低，反应速率低；

B.正极反应电极反应为$O_2+4e^-+2H_2O＝4OH^-$，所以正极反应物为溶解氧；

C.负极电极反应式为$Mg﹣2e^-+2OH^-＝Mg(OH)_2$，生成的氢氧化镁覆盖在电极表面；

D.Mg较活泼，可直接与水反应：$2H_2O+Mg═Mg(OH)_2+H_2↑$。

【解答】解：A.由于溶解氧浓度低，反应速率低，故可用增大电极与海水的接触面积来提高反应速率，故A正确；

B.正极反应电极反应为 $O_2+4e^-+2H_2O=4OH^-$，所以正极反应物为溶解氧，但海水中含有足量的溶解氧，不需要定期补充，故 B 错误；

C.负极电极反应式为 $Mg-2e^-+2OH^-=Mg(OH)_2$，生成的氢氧化镁覆盖在电极表面，阻隔电极与海水的接触，致使负极活性衰减，故 C 正确；

D.Mg 较活泼，可直接与水反应：$2H_2O+Mg=Mg(OH)_2+H_2\uparrow$，故 D 正确；

故选：B。

【点评】本题综合考查了原电池的内容，涉及电极判断与电极反应式书写等问题，做题时注意从氧化还原的角度判断原电池的正负极以及电极方程式的书写，注意电子守恒的计算应用，题目难度中等。

12．【分析】根据电解池中 O^{2-} 移动方向可知，a 电极为阳极，b 电极为阴极，阳极与电源正极相接、阴极与电源负极相接，阳极上 O^{2-} 失电子生成 O_2，阳极反应式为 $2O^{2-}-4e^-=O_2\uparrow$，阴极上 CO_2 得电子生成 CO，阴极反应式为 $CO_2+2e^-=CO+O^{2-}$，该装置将电能转化为化学能储存，据此分析解答。

【解答】解：A．据电解池中 O^{2-} 移动方向可知，a 电极为阳极，阳极与电源正极相接，故 A 正确；

B．由上述分析可知，a 电极为阳极，阳极上 O^{2-} 失电子生成 O_2，阳极反应式为 $2O^{2-}-4e^-=O_2\uparrow$，故 B 错误；

C．由上述分析可知，b 电极为阴极，阴极上 CO_2 得电子生成 CO，阴极反应式为 $CO_2+2e^-=CO+O^{2-}$，故 C 正确；

D．该装置为电解池，将电能转化为化学能储存，即通过该过程可以实现储能，故 D 正确；

故选：B。

【点评】题考查电解原理的应用，为高频考点，把握电极的判断、电极反应及电极反应式的书写是解题关键，注意电极的判断和电极反应式的书写，题目难度不大。

13．【分析】A．根据盖斯定律：$\frac{1}{3}$（②－①）得 $FeO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g)$；

B．由图可知，当温 300～570℃，随着温度的升高，CO 的体积分数增大，而反应①是吸热反应，随着温度的升高，平衡正向移动；

C．由图可知，温度高于 570℃，随着温度的升高，CO 的体积分数减小，说明反应以①为主；

D．温度高于 1040℃时，Fe_3O_4（s）和 CO（g）发生的主要反应为①，结合 $K=\frac{c(CO_2)}{c(CO)}$计算。

【解答】解：A．根据盖斯定律：$\frac{1}{3}$（②－①）得 $FeO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g)$ $\Delta H=\frac{1}{3}(\Delta H_2-\Delta H_1)$，故 A 正确；

B．由图可知，300℃～570℃，随着温度的升高，CO 的体积分数增大，而反应①是吸热反应，随着温度的升高，平衡正向移动，CO 体积分数减小，说明 300℃～570℃，Fe_3O_4（s）和 CO（g）发生的主要反应为②，即反应②是放热反应，ΔH_2 小于 0，故 B 正确；

C．由图可知，温度高于 570℃，随着温度的升高，CO 的体积分数减小，说明反应以①为主，即反应温度越高，Fe_3O_4 主要还原产物中铁元素的价态越高，故 C 错误；

D．1040℃时，Fe_3O_4（s）和 CO（g）发生的主要反应为①，$K=\frac{c(CO_2)}{c(CO)}=\frac{1-20\%}{20\%}=4$，反应①是吸热反应，随着温度的升高，平衡正向移动，K 值增大，所以温度高于 1040℃时，Fe_3O_4（s）和 CO（g）发生的主要反应的化学平衡常数 $K>4$，故 D 正确；

故选：C。

【点评】本题考查化学平衡的影响因素，为高频考点，侧重考查学生分析能力和识图能力，根据题目信息结合勒夏特列原理知识解答，此题难度中等。

14．【分析】A．溶液的血红色越深，透光率越小；

B．③为 KCl 溶液，②为 NH_4Cl 溶液，根据是否水解或离子不同分析；

C．③为 0.04mol•L^{-1}的 KCl 溶液，②为 4mol•L^{-1}的 KCl 溶液，两者浓度不同；

D．引入硝酸根，可能会影响实验结果的验证。

【解答】解：A．溶液的血红色越深，透光率越小；注入试剂①后溶液透光率升高，说明血红色变浅，则证明 $Fe^{3+}+SCN^-\rightleftharpoons[Fe（SCN）]^{2+}$逆向移动，故 A 正确；

B．③KCl 溶液为含有钾离子的中性溶液，②NH_4Cl 溶液为含有铵根离子的水解显酸性的溶液，根据是否水解或离子不同，则说明透光率③比②高，可能是阳离子种类或溶液 pH 导致的，故 B 正确；

C．③为 0.04mol•L^{-1}的 KCl 溶液，④为 4mol•L^{-1}的 KCl 溶液，④的浓度大于③的浓度；透光率④比③高，说明血红色变浅，发生了反应 $Fe（SCN）^{2+}+4Cl^-\rightleftharpoons[FeCl_4]^-+SCN^-$，故 C 正确；

D．若要证明试剂③为 0.04mol•L^{-1}的 KCl 溶液，Cl^-对平衡体系有影响，排除钾离子的干扰，作空白对照实验，不能使用 0.04mol•L^{-1}的 KNO_3 溶液进行实验，因为溶液中有硝酸根离子，可能会影响实验结果的验证，故 D 错误；

故选：D。

【点评】本题考查化学平衡的影响因素，为高频考点，把握物质的性质、化学反应速率及化学平衡为解答的关键，侧重分析与理解能力的考查，题目难度中等。

二、解答题（共 5 小题，满分 58 分）

15．【分析】（1）根据杂化轨道数目＝原子价层电子对数＝σ 键数+孤电子对数分析；

（2）亚铜离子核外有 28 个电子，3d 电子为其价电子，根据构造原理书写其价电子排布式；根据两步方程式，CuCl 先反应后生成；

（3）①4﹣甲基咪唑中有 2 个双键结构，与 1 号 N 原子的孤电子对，形成大 π 键结构，大 π 键结构形成平面结构；1 号 N 原子的孤电子对形成大 π 键结构；

②甲醇单位时间内的转化率主要受 Cu（I）（+1 价铜元素）浓度的影响，避免 Cu^+被氧化为难溶的 CuO；

（4）原子提供孤电子对的能力是影响配体与 Cu^+之间配位键强度的重要因素。

【解答】解：（1）S 原子形成 3 个 σ 键，不含有孤对电子，杂化轨道数目＝3+0＝3，所以 S 原子采取 sp^2 杂化，故答案为：sp^2；

（2）铜是 29 号元素，铜原子失去一个电子变成亚铜离子，所以亚铜离子核外有 28 个电子，基态铜离子（Cu^+）的价电子排布式为：$3d^{10}$；观察 i 和 ii 两步方程式得出，CuCl 在 i 方程式中先反应，在 ii 方程式中又生成，为催化剂，

故答案为：$3d^{10}$；催化剂；

（3）①4﹣甲基咪唑中有 2 个双键结构，与 1 号 N 原子的孤电子对，形成大 π 键结构，大 π 键结构为平面结构；1 号 N 原子的孤电子对形成大 π 键结构，所以 3 号 N 原子提供孤电子对，与具有空轨道的 Cu^+形成配位键，故答案为：在；3；

②甲醇单位时间内的转化率主要受 Cu（I）（+1 价铜元素）浓度的影响，加入 4﹣甲基咪唑可与 Cu 形成配合物，避免 Cu^+被氧化为难溶的 CuO，提高甲醇的转化率，可能的原因为 ab，

故答案为：ab；

（4）原子提供孤电子对的能力是影响配体与 Cu^+之间配位键强度，O 原子的电负性比 N 原子强，O 原子提供孤电子对的能力弱，所以结构相似的含 O 配体与 Cu^+配位，所得配合物的稳定性比含 N 配体低，

故答案为：O 原子的电负性比 N 原子强，O 原子提供孤电子对的能力弱。

【点评】本题考查考查杂化方式、电子排布式、配位键等的应用，为高频考点，把握价层电子对数的计算、原子核外电子排布规律等为解答的关键，侧重分析与应用能力的考查，题目难度中等。

16. 【分析】（1）根据试题所给的制取 H_2O_2 的电解装置可以得知，氧气在 a 极得电子和水生成 H_2O_2，a 极为阴极，电极反应式为：$O_2+4e^-+2H_2O=H_2O_2+2OH^-$，b 极为阳极，水中 OH^- 失电子生成 O_2，电极反应式为：$2H_2O-4e^-=O_2+4H^+$；将 b 极的氧气通过管道送至 a 极，能够使氧气得到循环使用；b 极的氢离子通过质子交换膜移动的 a 极，中和 OH^-，保持溶液的 pH 基本不变；根据所给信息，H_2O_2 与 $Ce(SO_4)_2$ 反应，$Ce(SO_4)_2$ 转化为 $Ce_2(SO_4)_3$ 时，则 $Ce(SO_4)_2$ 化合价降低作氧化剂，则 H_2O_2 化合价升高作还原剂，生成 O_2，根据电子守恒有如下关系，$H_2O_2\sim 2Ce(SO_4)_2$，根据消耗 $Ce(SO_4)_2$ 的量可以计算出 H_2O_2 的浓度；

（2）观察所给废水中有机物 RhB 浓度随着降解时间的变化，可以计算出 20min 内 RhB 平均降解速率；双氧水氧化含碳有机物会生成二氧化碳，二氧化碳溶于水生成碳酸，饱和 H_2CO_3 溶液的 pH 约为 5.6；据此解答。

【解答】解：（1）①氧气在 a 极得电子和水生成 H_2O_2，a 极电极反应式为 $O_2+4e^-+2H_2O=H_2O_2+2OH^-$，

故答案为：$O_2+4e^-+2H_2O=H_2O_2+2OH^-$；

②a 极电极反应式为 $O_2+4e^-+2H_2O=H_2O_2+2OH^-$，b 极电极反应式为：$2H_2O-4e^-=O_2+4H^+$，将 b 极 O_2 输送到 a 极，可以实现产物的循环使用，提高 O_2 的利用率，

故答案为：可以实现产物的循环使用，提高 O_2 的利用率；

③由上面分析可知，电解时 a 极生成 OH^-，pH 升高，b 极生成 H^+，pH 降低，H^+能够通过质子交换膜移动到 a 极，中和 OH^-，保持 a 极附近溶液的 pH 基本不变，

故答案为：b 极生成的 H^+能够通过质子交换膜移动到 a 极，中和 a 极附近溶液的 OH^-；

④H_2O_2 与 $Ce(SO_4)_2$ 反应，$Ce(SO_4)_2$ 作氧化剂，H_2O_2 作还原剂，根据电子守恒有如下关系，$H_2O_2\sim 2Ce(SO_4)_2$，则 H_2O_2 的浓度为$\frac{amol/L\times bmL}{2\times xmL}=\frac{ab}{2x}mol/L$，

故答案为：$\frac{ab}{2x}mol/L$；

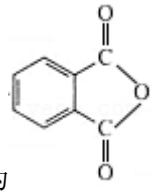
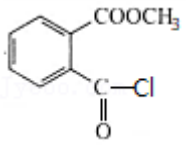
（2）①根据速率的公式，计算出 RhB 平均降解速率为$v=\frac{\triangle c}{\triangle t}=\frac{50\times 10^{-6}mol/L}{20min}=2.5\times 10^{-6}mol/$（L•min），

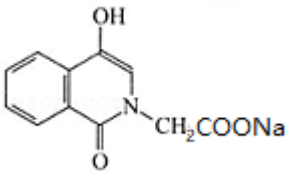
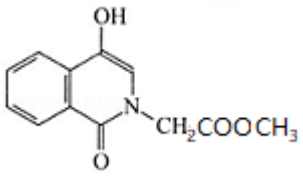
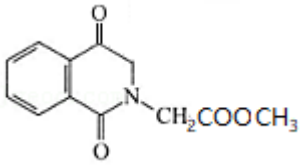
故答案为：$2.5\times 10^{-6}mol/$（L•min）；

②H_2O_2 氧化有机物时，生成的含碳无机物为 CO_2，$CO_2+H_2O=H_2CO_3$，$H_2CO_3\rightleftharpoons H^++HCO_3^-$，使溶液呈酸性，饱和 H_2CO_3 溶液的 pH 约为 5.6，

故答案为：H_2O_2 将有机物氧化为 CO_2，$CO_2+H_2O=H_2CO_3$，$H_2CO_3\rightleftharpoons H^++HCO_3^-$，饱和 H_2CO_3 溶液的 pH 约为 5.6。

【点评】本题主要考查了电解原理、氧化还原反应和反应速率的计算，掌握电解池的工作原理、电极反应方程式的书写、电子守恒法在计算中的应用及反应速率的计算是解答本题的关键。

17．【分析】E 的分子式为 C_3H_5OCl，对比 P、Q 的结构，可知 P 中羟基上氢原子被取代生成 Q，可推知 E 为  ，$CH_2=CHCH_3$ 与氯气在光照条件下发生取代反应生成 A 为 $CH_2=CHCH_2Cl$，A 发生水解反应生成 B 为 $CH_2=CHCH_2OH$，B 与试剂 a 反应生成 D，D 分子内脱去 1 分子 HCl 生成  ，故试剂 a 为 Cl_2、D 为 $ClCH_2CHClCH_2OH$，F 的分子式为 $C_8H_4O_3$，（4）中 F 分子中有 2 种不同化学环境的氢，结合 J 的结构简式可推知 F 为  ，故 G 为 CH_3OH，$J\xrightarrow{SOCl_2}K\xrightarrow{L}M$ 发生信息中取代反应，则 J 与 $SOCl_2$ 发生取代反应生成 K 为  ，结合 M 的结构简式可推知 L 为 $CH_3NHCH_2COOCH_3$，M 系列转化生成 P，P 与 E 发生取代反应生成 Q 和 HCl，Q 与 $H_2NC(CH_3)_2$ 发生开环加成生成 R；

（7）中间产物 3 信息中第 2 个反应生成 P，可知中间产物 3 种存在 - CH_2COONa 结构，故其结构简式为  ，结合 M 的结构特点，逆推可知中间产物 2 为  ，发生信息中第 1 个反应成环生成中间产物 1，再异构生成中间产物 2，中间产物 2 碱性条件下水解水解中间产物 3，可推知中间产物 1 为  。

【解答】解：（1）A 的结构简式为 $CH_2=CHCH_2Cl$，A 分子含有的官能团是氯原子和碳碳双键，

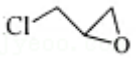
故答案为：碳碳双键；

（2）A→B 的化学方程式是 $CH_2=CHCH_2Cl+NaOH\xrightarrow[\triangle]{水}CH_2=CHCH_2OH+NaCl$，

故答案为：$CH_2=CHCH_2Cl+NaOH\xrightarrow[\triangle]{水}CH_2=CHCH_2OH+NaCl$；

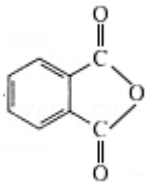
（3）a．B 为 $CH_2=CHCH_2OH$，D 的结构简式为 $ClCH_2CHClCH_2OH$，B 与氯气发生加成反应生成 D，故 a 正确；

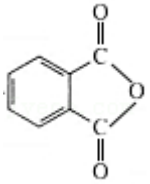
b．由分析可知，试剂 a 为 Cl_2，故 b 正确；

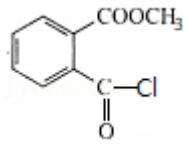
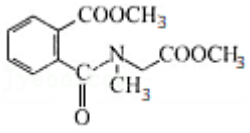
c．D→E 发生反应：$ClCH_2CHClCH_2OH\rightarrow$  $+HCl$，碱可以吸收生成的 HCl，有利于反应正向进行，提供产率，故 c 正确；

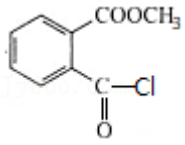
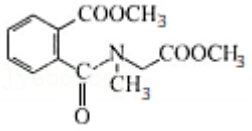
故答案为：abc；

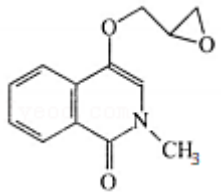
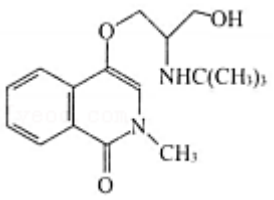
（4）F 的分子式为 $C_8H_4O_3$，F 分子中有 2 种不同化学环境的氢，结合 J 的结构简式，可推知 F 的结构简式为

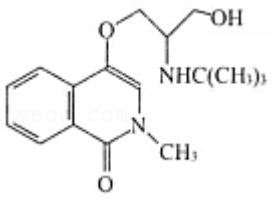

，

故答案为：  ；

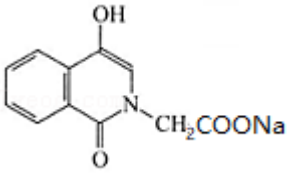
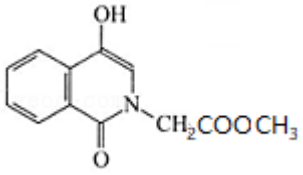
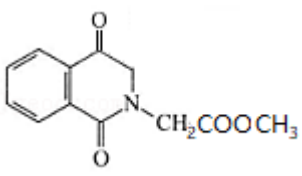
（5）K 与 L 反应的化学方程式为  $+CH_3NHCH_2COOCH_3\rightarrow$  +HCl，

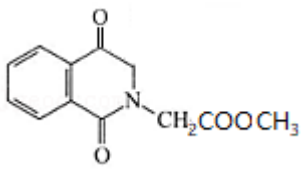
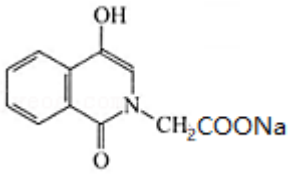
故答案为：  $+CH_3NHCH_2COOCH_3\rightarrow$  +HCl；

（6）  反应生成 R 的过程中，三元环与 $H_2NC(CH_3)_2$ 发生开环加成，碳氧键有 2 种断裂，生成一种与 R 互为同分异构体的副产物，该副产物的结构简式为  ，

故答案为：  ；

（7）中间产物 3 信息中第 2 个反应生成 P，可知中间产物 3 种存在 $-CH_2COONa$ 结构，故其结构简式为

 ，结合 M 的结构特点，逆推可知中间产物 2 为  ，发生信息中第 1 个反应成环生成中间产物 1，再异构生成中间产物 2，中间产物 2 碱性条件下水解水解中间产物 3，可推知中间产物 1 为  ，

故答案为：  、  。

【点评】本题考查有机物的推断与合成，涉及官能团识别、有机反应方程式的书写、有机物结构与性质等，对比分析有机物的结构进行推断，熟练掌握官能团性质与转化，题目侧重考查学生分析推理能力、自学能力、知识迁移运用能力，题目涉及有机物结构复杂，属于易错题目。

18．【分析】氨氮废水加入磷酸盐和氯化镁，获得磷酸镁沉淀，加入氢氧化钠调节 pH，废水中的铵根离子与磷酸根离子在碱性条件下生成磷酸镁铵，

（1）检验溶液中是否含有的 NH_4^+方法为取少量待测液于试管中，加入浓 NaOH 并加热，若产生使湿润的红色石蕊试纸变蓝的气体；

（2）经处理后，铵根离子转化为磷酸镁铵沉淀；

（3）磷酸盐若选择 Na_3PO_4 混合后会产生大量 $Mg_3(PO_4)_2$ 沉淀，$3Ma^{2+}+2PO_4^{3-}=Mg_3(PO_4)_2\downarrow$，若沉淀产生磷酸镁，会降低磷酸镁铵的产率；

（4）a.分析图像可知，磷酸的 K_{a2} 略小于 1.0×10^{-7}，$K_{h2}=\frac{K_w}{K_{a₂}}$略大于 10^{-7}，故以水解为主；

b.Na_3PO_4 和 Na_2HPO_4 溶液中，存在磷酸共轭体系中的四种微粒，钠离子，氢离子和氢氧根离子；

c.等浓度的 Na_3PO_4 和 Na_2HPO_4 溶液中磷酸共轭体系中的四种微粒的浓度值和相等；

（5）①pH 在 9～10 之间，主要生成 $MgNH_4PO_4$ 沉淀；

②pH 过大会降低废水中氨氮的去除率，可能的原因是镁离子与氢氧根离子结合产生氢氧化镁沉淀；

③对于 c（NH_4^+）较低的氨氮废水，上述磷酸铵镁沉淀法的处理效果不佳，且无法通过地加 Na_2HPO_4 和 $MgCl_2$ 的用量来改善，原因是当 c（Mg^{2+}）和 c（NH_4^+）为 $1mol\cdot L^{-1}$时，生成 $Mg_3(PO_4)_2$ 沉淀所需的 c（PO_4^{3-}）约为 $1\times10^{-12}mol\cdot L^{-1}$，生成 $MgNH_4PO_4$ 沉淀所需的 c（PO_4^{3-}）约为 $1\times10^{-13}mol\cdot L^{-1}$，两者需要的磷酸根离子的浓度仅仅相差十倍。

【解答】解：（1）检验溶液中是否含有的 NH_4^+方法为取少量待测液于试管中，加入浓 NaOH 并加热，若产生使湿润的红色石蕊试纸变蓝的气体，则证明含有 NH_4^+，

故答案为：取少量待测液于试管中，加入浓 NaOH 并加热，若产生使湿润的红色石蕊试纸变蓝的气体，则证明含有 NH_4^+；

（2）经处理后，铵根离子转化为磷酸镁铵沉淀，故分离磷酸镁铵所用的方法是过滤，

故答案为：过滤；

（3）磷酸盐若选择 Na_3PO_4 混合后会产生大量 $Mg_3(PO_4)_2$ 沉淀，$3Ma^{2+}+2PO_4^{3-}=Mg_3(PO_4)_2\downarrow$，若沉淀产生磷酸镁，会降低磷酸镁铵的产率，导致氨氮去除率将降低，

故答案为：$3Ma^{2+}+2PO_4^{3-}=Mg_3(PO_4)_2$；降低；

（4）a.分析图像可知，磷酸的 K_{a2} 略小于 1.0×10^{-7}，$K_{h2}=\frac{K_w}{K_{a2}}$略大于 10^{-7}，故以水解为主，溶液显碱性，故 a 错误；

b.Na_3PO_4和Na_2HPO_4溶液中，存在磷酸共轭体系中的四种微粒，钠离子，氢离子和氢氧根离子，故微粒的种类相同，故b正确；

c.等浓度的Na_3PO_4和Na_2HPO_4溶液中磷酸共轭体系中的四种微粒的浓度值和相等，故c正确；

故答案为：bc；

（5）①pH在9～10之间，主要生成$MgNH_4PO_4$沉淀，反应的离子方程式为$Mg^{2+}+NH_4^++HPO_4^{2-}+OH^-=MgNH_4PO_4\downarrow+H_2O$，

故答案为：$Mg^{2+}+NH_4^++HPO_4^{2-}+OH^-=MgNH_4PO_4\downarrow+H_2O$；

②pH过大会降低废水中氨氮的去除率，可能的原因是镁离子与氢氧根离子结合产生氢氧化镁沉淀，影响了磷酸镁铵沉淀的产生，

故答案为：镁离子与氢氧根离子结合产生氢氧化镁沉淀，影响了磷酸镁铵沉淀的产生；

③对于c（NH_4^+）较低的氨氮废水，上述磷酸铵镁沉淀法的处理效果不佳，且无法通过地加Na_2HPO_4和$MgCl_2$的用量来改善，原因是当c（Mg^{2+}）和c（NH_4^+）为$1mol\cdot L^{-1}$时，生成Mg_3（PO_4）$_2$沉淀所需的c（PO_4^{3-}）约为$1\times10^{-12}mol\cdot L^{-1}$，生成$MgNH_4PO_4$沉淀所需的c（$PO_4^{3-}$）约为$1\times10^{-13}mol\cdot L^{-1}$，两者需要的磷酸根离子的浓度仅仅相差十倍，c（$NH_4^+$）较低，首先析出磷酸镁沉淀，铵根离子无法沉淀除去，

故答案为：当c（Mg^{2+}）和c（NH_4^+）为$1mol\cdot L^{-1}$时，生成Mg_3（PO_4）$_2$沉淀所需的c（PO_4^{3-}）约为$1\times10^{-12}mol\cdot L^{-1}$，生成$MgNH_4PO_4$沉淀所需的c（$PO_4^{3-}$）约为$1\times10^{-13}mol\cdot L^{-1}$，两者需要的磷酸根离子的浓度仅仅相差十倍，c（$NH_4^+$）较低，首先析出磷酸镁沉淀，铵根离子无法沉淀除去。

【点评】本题考查物质的制备实验方案设计，为高考常见题型和高频考点，侧重考查学生知识综合应用、根据实验目的及物质的性质进行分析、实验基本操作能力及实验方案设计能力，综合性较强，注意把握物质性质以及对题目信息的获取于使用，难度中等。

19．【分析】（1）实验一中，根据复分解反应规律推测，生产黑色沉淀a为Fe_2S_3；

（2）①结合流程可知，离心后有黄色固体产生，该固体为S单质；

②经检测，黑色固体b的主要成分为FeS。甲同学认为，FeS是由红褐色清液中的Fe^{2+}与加入的S^{2-}反应产生的，乙同学认为该解释不严谨，理由是三价铁离子具有氧化性；

（3）①三价铁离子与硫离子相互促进，发生双水解反应；

②实验二的棕黑色沉淀中不含S，原因在于三价铁离子与硫离子迅速产生Fe_2S_3沉淀，导致铁离子浓度降低；

（4）实验三中，由无色清液生成Fe_2S_3，配离子脱离；

（5）铁离子浓度较大，易发生水解反应和氧化还原反应，故应始终保持铁离子浓度较低。

【解答】解：（1）实验一中，根据复分解反应规律推测，生产黑色沉淀a为Fe_2S_3，对应得离子方程式为$2Fe^{3+}+3S^{2-}=Fe_2S_3$，

故答案为：$2Fe^{3+}+3S^{2-}=Fe_2S_3$；

（2）①结合流程可知，离心后有黄色固体产生，该固体为S单质，说明存在氧化还原反应，

故答案为：离心后有黄色固体产生，该固体为S单质，说明存在氧化还原反应；

②经检测，黑色固体b的主要成分为FeS。甲同学认为，FeS是由红褐色清液中的Fe^{2+}与加入的S^{2-}反应产生的，乙同学认为该解释不严谨，理由是三价铁离子具有氧化性，少量的情况下被硫离子还原后，也会产生FeS，

故答案为：三价铁离子具有氧化性，少量的情况下被硫离子还原后，也会产生FeS；

（3）①三价铁离子与硫离子相互促进，发生双水解反应，离子方程式为$Fe^{3+}+3S^{2-}+3H_2O=Fe（OH）_3\downarrow+3HS^-$，

故答案为：$Fe^{3+}+3S^{2-}+3H_2O=Fe(OH)_3\downarrow+3HS^-$；

②实验二的棕黑色沉淀中不含 S，原因在于三价铁离子与硫离子迅速产生 Fe_2S_3 沉淀，导致铁离子浓度降低，氧化性降低，

故答案为：三价铁离子与硫离子迅速产生 Fe_2S_3 沉淀，导致铁离子浓度降低，氧化性降低；

（4）实验三中，由无色清液生成 Fe_2S_3，配离子脱离，离子反应方程式为 $2[FeF_6]^{3-}+3S^{2-}=Fe_2S_3+12F^-$，

故答案为：$2[FeF_6]^{3-}+3S^{2-}=Fe_2S_3+12F^-$；

（5）铁离子浓度较大，易发生水解反应和氧化还原反应，故应始终保持铁离子浓度较低，实验三形成$[FeF_6]^{3-}$，通过微弱电离提供铁离子，既可以保证用量，也可以降低浓度，

故答案为：实验三形成$[FeF_6]^{3-}$，通过微弱电离提供铁离子，既可以保证用量，也可以降低浓度。

【点评】本题考查了探究实验的相关内容，掌握相关物质的性质以及是解答关键，侧重学生实验能力和分析能力的考查，注意高频考点的掌握，题目难度中等。