2023 北京大兴高三（上）期末

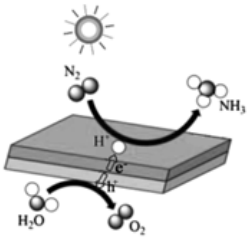
化　　学

可能用到的相对原子质量：O　16　　Zn　65

第一部分　选择题(共 42 分)

本部分每小题只有一个选项符合题意，每小题 3 分

1. 科学家研究发现 N_2 分子在半导体光催化的作用下可被捕获转化为 NH_3(过程如图所示)。下列说法不正确的是



A. NH_3 分子中 N 原子杂化方式为 sp^3

B. NH_3 和 H_2O 的空间结构相同

C. 反应的化学方程式：$2N_2+6H_2O\overset{催化剂}{=\!=\!=}4NH_3+3O_2$

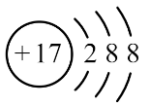
D. 该过程可以实现太阳能向化学能的转化

2. 下列化学用语或图示表达不正确的是

A. NaOH 的电子式：$Na^+[:\ddot{O}:H]^-$

B. 中子数为 1 的氢原子 ${}^2_1H$

C. 乙醇的分子式：C_2H_5OH

D. 氯离子的结构示意图：

3. 下列有关物质性质(或用途)的描述中，不涉及氧化还原反应的是

A. Cu 片遇稀 HNO_3 生成无色气体

B. 新制氯水久置变为无色

C　常温下，铝制容器盛装浓硫酸

D. 明矾 $\left[KAI(SO_4)_2\cdot 12H_2O\right]$ 作净水剂

4. 下列方程式与所给事实不相符的是

A. Na_2O_2 吸收 CO_2 作供氧剂：$2Na_2O_2+2CO_2=2Na_2CO_3+O_2$

B. H_2S 溶液中通入 Cl_2，生成黄色沉淀：$H_2S+Cl_2=S\downarrow+2HCl$

C. $Mg(OH)_2$ 悬浊液中滴加足量 $FeCl_3$ 溶液，出现红褐色沉淀：

$3Mg(OH)_2+2Fe^{3+}=2Fe(OH)_3+3Mg^{2+}$

D. $NaHCO_3$ 溶液中滴加少量 $Ca(OH)_2$ 溶液，出现白色沉淀：$HCO_3^-+Ca^{2+}+OH^-=CaCO_3\downarrow+H_2O$

5. 已知：$NaClO_3+H_2O_2+H_2SO_4\rightarrow ClO_2\uparrow+Na_2SO_4+H_2O+O_2\uparrow$(未配平)。下列说法不正确的是

A. 氯酸钠是强电解质

B. H_2O_2中含有极性键和非极性键

C. 产物中ClO_2与O_2的物质的量之比为2：1

D. 每转移$1mol$电子，生成标准状况下$5.6LO_2$

6. X、Y、Z、W四种短周期元素在周期表中的位置如图所示，X元素基态原子的最外层电子排布式为$2s^22p^4$。下列说法不正确的是

	X	
Y	Z	W

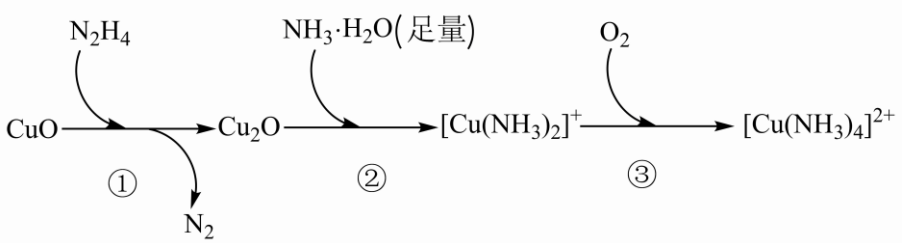
A. 离子半径：$Z^{2-}<W^-$

B. 还原性：$Z^{2-}>W^-$

C. 酸性：$H_3YO_4<H_2ZO_4$

D. 氢化物稳定性：$H_2X>H_2Z$

7. 联氨(N_2H_4)可用于处理水中的溶解氧，其反应机理如下图所示：



下列说法不正确的是

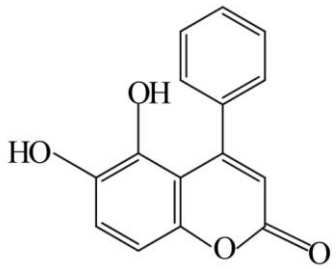
A. N_2H_4分子的共价键只有$s-p\sigma$键

B. N_2H_4具有还原性，在一定条件下可被O_2氧化

C. ②中反应产物是$\left[Cu\left(NH_3\right)_2\right]^+$而不是$\left[Cu\left(NH_3\right)_4\right]^+$，说明$\left[Cu\left(NH_3\right)_2\right]^+$相对较稳定

D. ③中发生反应：$4\left[Cu\left(NH_3\right)_2\right]^++O_2+8NH_3\cdot H_2O=4\left[Cu\left(NH_3\right)_4\right]^{2+}+4OH^-+6H_2O$

8. 我国科技工作者发现某“小分子胶水”(结构如图所示)能助力自噬细胞“吞没”致病蛋白。下列说法正确的是



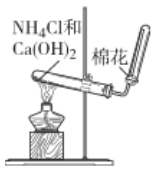
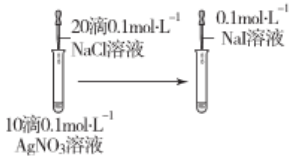
A. 分子式为$C_{15}H_8O_4$

B. 分子中所有碳原子一定共平面

C. 1mol 该物质最多能与 7mol H_2 发生加成反应

D. 1mol 该物质最多可与 2mol Br_2 反应

9. 下列实验中，不能达到实验目的的是

实验室制取氨气	检验产物乙炔	检验浓硫酸与铜反应产生的二氧化硫	证明溶解度：AgCl>AgI
			
A	B	C	D

A. A　　B. B　　C. C　　D. D

10. 已知：$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)\ \Delta H<0$ 现将三个相同容积的密闭容器中按不同方式投入反应物发生反应。相关数据见下表：

	容器 1	容器 2	容器 3
反应温度(°C)	400	400	500
起始量	lmol H_2、1mol I_2 (g)	2mol HI	lmol H_2、1mol I_2 (g)
平衡浓度 $c(HI)/mol\cdot L^{-1}$	c_1	c_2	c_3
平衡转化率 α	$\alpha_1(H_2)$	$\alpha_2(HI)$	$\alpha_3(H)_2$
平衡常数	K_1	K_2	K_3

下列各项关系不正确的是

A. $c_1=c_2>c_3$　　B. $K_1=K_2<K_3$

C. $\alpha_1(H_2)>\alpha_3(H_2)$　　D. $\alpha_1(H_2)+\alpha_2(HI)=1$

11. 一种 3D 打印机的柔性电池以碳纳米管作电极材料，以吸收 $ZnSO_4$ 溶液的有机高聚物为固态电解质，电池总反应为：

$MnO_2+\frac{1}{2}Zn+\left(1+\frac{x}{6}\right)H_2O+\frac{1}{6}ZnSO_4\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}MnOOH+\frac{1}{6}[ZnSO_4\cdot 3Zn(OH)_2\cdot xH_2O]$。下列说法不正确的是

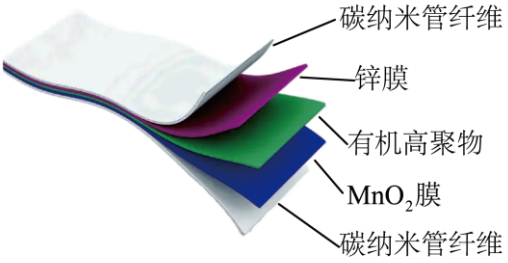


图1 电池结构

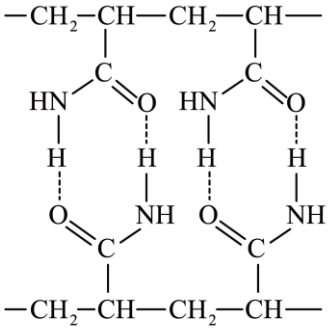
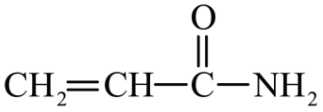


图2 有机高聚物的结构片段

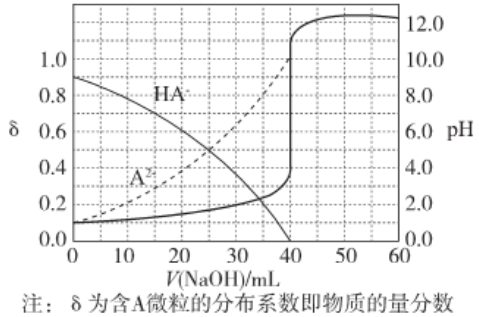
A. 放电时，含有锌膜的碳纳米管纤维作电池负极

B. 充电时，阴极反应：$MnO_2 + e^- + H_2O = MnOOH + OH^-$

C. 有机高聚物中含有极性键、非极性键和氢键

D. 合成有机高聚物的单体：

12. 常温下，以酚酞作指示剂，用$0.1mol \cdot L^{-1}$的NaOH溶液滴定$20.00mL 0.1mol \cdot L^{-1}$的二元酸$H_2A$溶液(变化关系如图所示)。下列说法不正确的是



注：δ为含A微粒的分布系数即物质的量分数

A. H_2A的电离方程式为：$H_2A = HA^- + H^+$；$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$

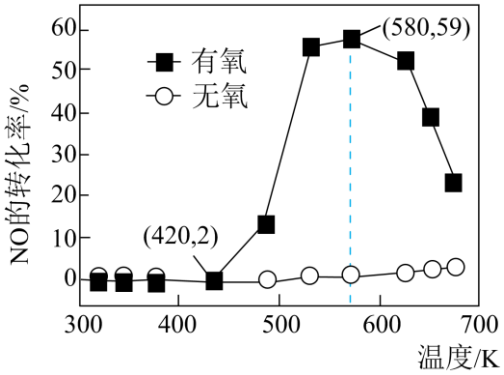
B. 当$V(NaOH) = 0mL$时，$c(HA^-) + c(A^{2-}) = 0.1mol \cdot L^{-1}$

C. 当$V(NaOH) = 20.00mL$时，$c(Na^+) = c(HA^-) + 2c(A^{2-})$

D. 当$V(NaOH) = 30.00mL$时，$c(Na^+) < 2c(A^{2-}) + c(HA^-)$

13. 利用NH_3可以消除氮氧化物对环境的污染。除去NO的主要反应为：

$4NH_3(g) + 6NO(g) \rightleftharpoons 5N_2(g) + 6H_2O(l) \Delta H < 0$。某研究小组将4mol$NH_3$和6molNO充入2L密闭容器中，在有氧和无氧条件下，分别测得NO的转化率随温度变化的情况如图所示。下列说法不正确的是



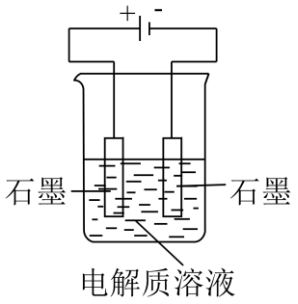
A. 在5min内，温度由420K升高到580K，该段时间内化学反应速率$v(\mathrm{NO})=0.342\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1}$

B. 相同条件下，O_2的存在有利于NO的去除

C. 在有氧条件下，温度升高到580K之后，NO转化率降低的原因可能是平衡逆向移动

D. 在无氧条件下，温度由420K升高到580K时，平衡逆向移动

14. 某实验小组同学做电解CuCl_2溶液实验，发现电解后(电极未从溶液中取出)阴极上析出的铜会消失。为探究铜“消失”的原因，该小组同学用不同电解质溶液(足量)、在相同时间内进行如下实验。

装置	序号	电解质溶液	实验现象(电解后)
	I	CuSO_4溶液	溶液仍呈蓝色，附着的铜层无明显变化
	II	稀CuCl_2溶液	溶液由蓝色开始变为浅黄绿色，2min后溶液变浑浊
	III	浓CuCl_2溶液	溶液由绿色逐渐变为深黄绿色(略黑)，附着的铜层变薄

已知：①$\mathrm{Cu}+\mathrm{Cu}^{2+}+2\mathrm{Cl}^-=2\mathrm{CuCl}\downarrow$②$\mathrm{CuCl}+\mathrm{Cl}^-=\left[\mathrm{CuCl}_2\right]^-$(无色)③$\left[\mathrm{CuCl}_4\right]^{2-}$；黄色

下列分析不正确的是

A. 电解后CuSO_4溶液的pH减小，原因是$\mathrm{Cu}^{2+}+2\mathrm{H}_2\mathrm{O}\rightleftharpoons\mathrm{Cu(OH)}_2+2\mathrm{H}^+$

B. 浓CuCl_2溶液呈绿色原因是$c\left(\mathrm{Cl}^-\right)$增大，$\left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{H}_2\mathrm{O}\right)_4\right]^{2+}+4\mathrm{Cl}^-\rightleftharpoons\left[\mathrm{CuCl}_4\right]^{2-}+4\mathrm{H}_2\mathrm{O}$平衡正向移动

C. II中溶液变浑浊，推测难溶物为CuCl

D. III中溶液变为深黄绿色，推测原因是$\left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{H}_2\mathrm{O}\right)_4\right]^{2+}\rightarrow\left[\mathrm{CuCl}_2\right]^-\rightarrow\left[\mathrm{CuCl}_4\right]^{2-}$，溶液中$c\left(\left[\mathrm{CuCl}_4\right]^{2-}\right)$增大

第二部分 非选择题(共58分)

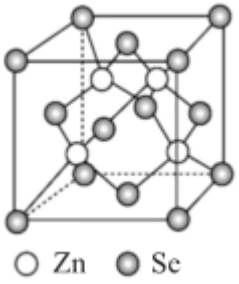
15. 锌及其化合物在材料和药物领域具有重要应用。回答下列问题：

（1）写出基态 Zn^{2+} 的价层电子排布式_____。

（2）黄铜是人类最早使用的合金之一，主要由 Zn 和 Cu 组成。已知第一电离能 $I_1(Zn)$ 大于 $I_1(Cu)$，从原子结构的角度分析原因：_____。

（3）硫酸锌溶于过量的氨水，可形成配合物 $\left[Zn\left(NH_3\right)_4\right]SO_4$，写出反应的离子方程式_____。$SO_4^{2-}$ 的空间结构是_____。

（4）硒化锌(ZnSe)晶体是一种常用的红外材料，其晶胞形状为立方体，结构如图。



已知：阿伏加德罗常数为 N_A，$1nm=10^{-9}m$，硒化锌的摩尔质量为 $Mg\cdot mol^{-1}$，该晶胞密度为 $\rho g\cdot cm^{-3}$，计算该晶胞的边长为_____ nm。(列出计算式)

16. 二氧化碳的综合利用是实现碳达峰、碳中和的关键。

I.利用 CO_2 和 H_2 合成甲醇，涉及　主要反应如下：

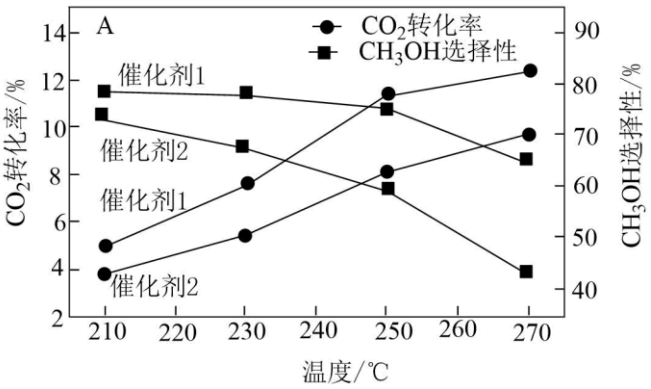
已知：a. $CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)\Delta H_1=-49.5kJ\cdot mol^{-1}$

b. $CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)\Delta H_2=-90.4kJ\cdot mol^{-1}$

c. $CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)\Delta H_3$

（1）计算 $\Delta H_3=$_____。

（2）一定条件下，向密闭容器中充入物质的量之比为 1：3 的 CO_2 和 H_2 发生上述反应，使用不同催化剂经相同反应时间，CO_2 的转化率和甲醇的选择性随温度的变化如图所示：



甲醇的选择性 $=\dfrac{n\left(CH_3OH\right)}{n(CO)+n\left(CH_3OH\right)}\times100\%$

①210-270℃间，在甲醇的选择性上，催化效果较好的是_____。

②210-270℃间，催化剂 2 条件下CO_2的转化率随温度的升高而增大，可能原因为_____。

II.工业上用CO_2和NH_3通过如下反应合成尿素$\left[CO\left(NH_2\right)_2\right]$：

$2NH_3(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons CO\left(NH_2\right)_2(s)+H_2O(g)$。t℃时，向容积恒定为$2L$的密闭容器中充入$2.0molNH_3$和$1.6molCO_2$发生反应。

（3）下列能说明反应达到化学平衡状态的是_____(填字母)。

a.相同时间内，$6molN-H$键断裂，同时有$2molH-O$键形成

b.容器内气体总压强不再变化

c.$2v_{正}\left(NH\right)_3=v_{逆}\left(CO\right)_2$

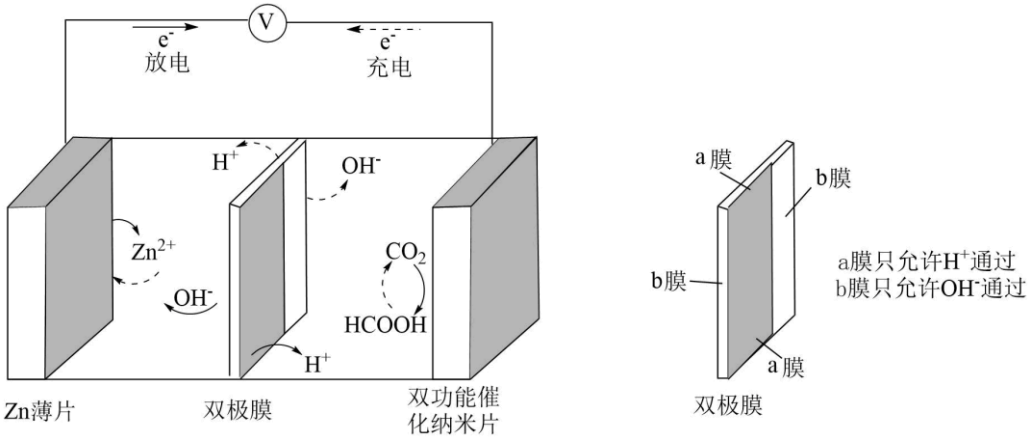
d.容器内气体的密度不再改变

（4）CO_2的物质的量随时间的变化如下表所示：

时间/min	0	30	70	80	100
$n\left(CO\right)_2$ / mol	1 6	l. 0	0.8	0.8	0.8

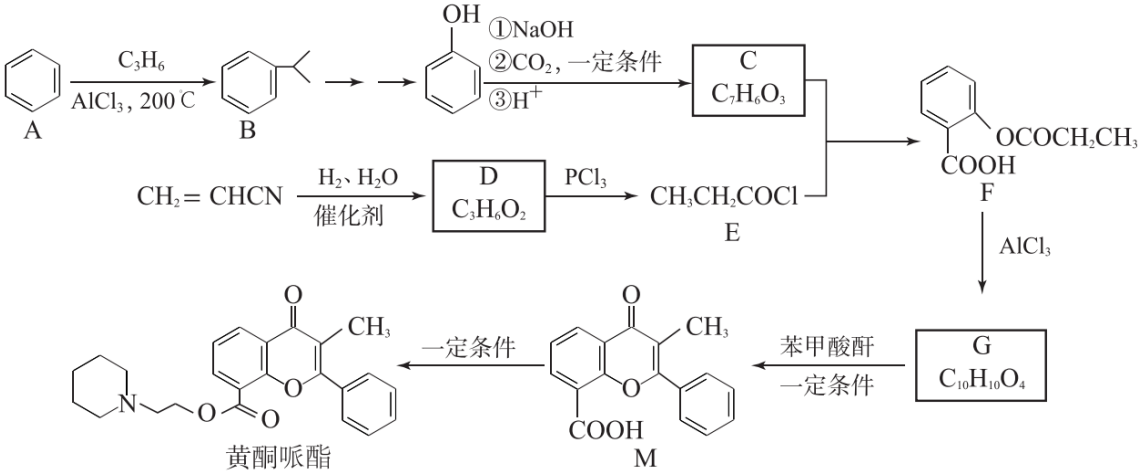
CO_2的平衡转化率为_____；t°C 时，该反应的平衡常数 K=_____。

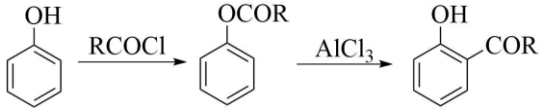
III.中科院研究所利用CO_2和甲酸(HCOOH)的相互转化设计并实现了一种可逆的水系金属二氧化碳电池，结构如图所示：



（5）放电时，正极上的电极反应为_____；若电池工作时产生 a 库仑的电量，则理论上消耗锌的质量为_____g。(已知：转移 1mol 电子所产生的电量为 96500 库仑)

17. 黄酮哌酯是一种解痉药，可通过如下路线合成：



已知：

回答问题：

（1）C_3H_6为链状结构，该分子中含有的官能团是_____。

（2）A→B 的反应类型为_____。

（3）D 的结构简式为_____。

（4）C＋E→F 的化学方程式是_____。

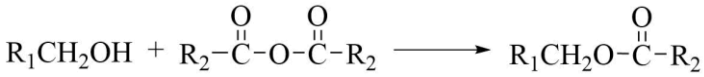
（5）下列关于 F 和 G 的说法正确的是_____。

a．F 和 G 互为同分异构体

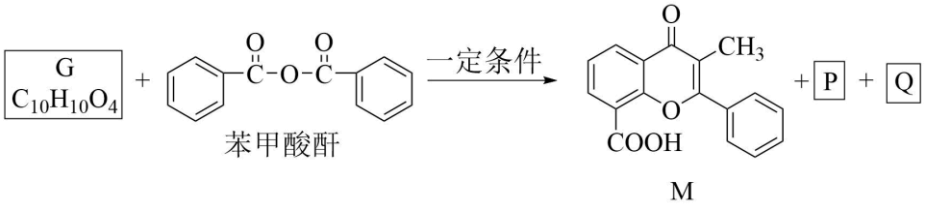
b．G 在空气中能稳定存在

c．F 和 G 可以利用$FeCl_3$溶液进行鉴别

d．1molF 与足量 NaOH 溶液反应，最多可消耗 2molNaOH

（6）已知：

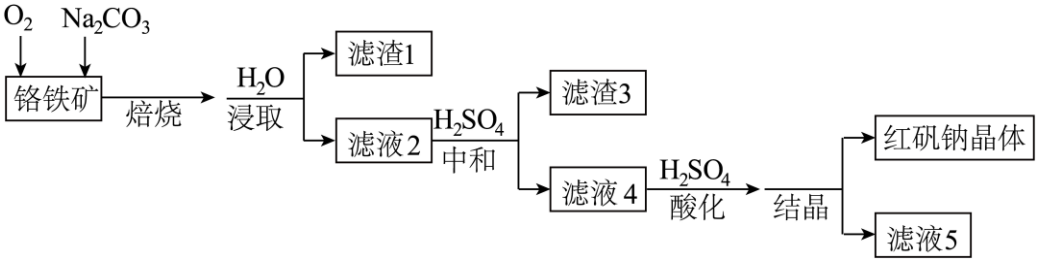
，G 制备 M 的过程如下：



P、Q 分别为_____、_____。

（7）写出 M 到黄酮哌酯的反应方程式_____。

18. 红矾钠$\left(Na_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O\right)$是重要的化工原料，工业上以铬铁矿($FeO\cdot Cr_2O_3$，含少量$Al_2O_3$、$SiO_2$)为主要原料制备红矾钠的工艺流程如下：



已知：i. $2CrO_4^{2-}+2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}+H_2O$　　ii. $AlO_2^-+H^++H_2O=Al(OH)_3\downarrow$

回答下列问题：

（1）焙烧铬铁矿生成 Na_2CrO_4，并将 Al_2O_3 和 SiO_2 转化为可溶性钠盐。

①焙烧时为加快反应速率，可采取　措施是_____。

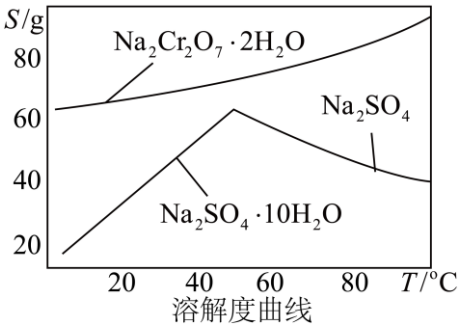
②生成 Na_2CrO_4 的化学方程式如下，将其补充完整：_____。

□ $FeO\cdot Cr_2O_3$ +□ $Na_2CO_3+7O_2=$□_____+□ Na_2CrO_4 +□ CO_2

（2）滤液 2 中含有的溶质有：Na_2CO_3、_____。

（3）中和时 pH 的理论范围为 4.5～9.3，调控 pH 不过高也不能过低的理由_____。

（4）酸化后所得溶液中主要含有 $Na_2Cr_2O_7$ 和 Na_2SO_4。

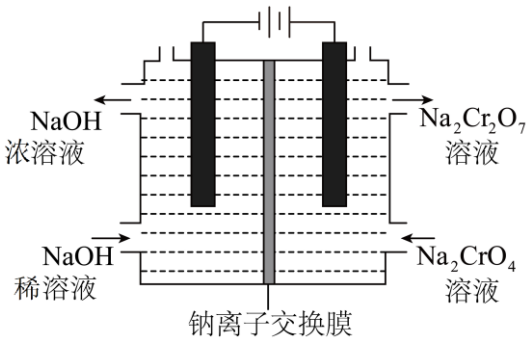


溶解度曲线

①结晶时，将混合溶液加热浓缩、_____(填操作)、冷却结晶、过滤得到红矾钠晶体。

②滤液 5 最适宜返回上述流程_____中，参与循环再利用。

（5）工业上还可用膜电解技术(装置如图所示)，以 Na_2CrO_4 为主要原料制备 $Na_2Cr_2O_7$，结合化学用语简述制备 $Na_2Cr_2O_7$ 的原理：_____。

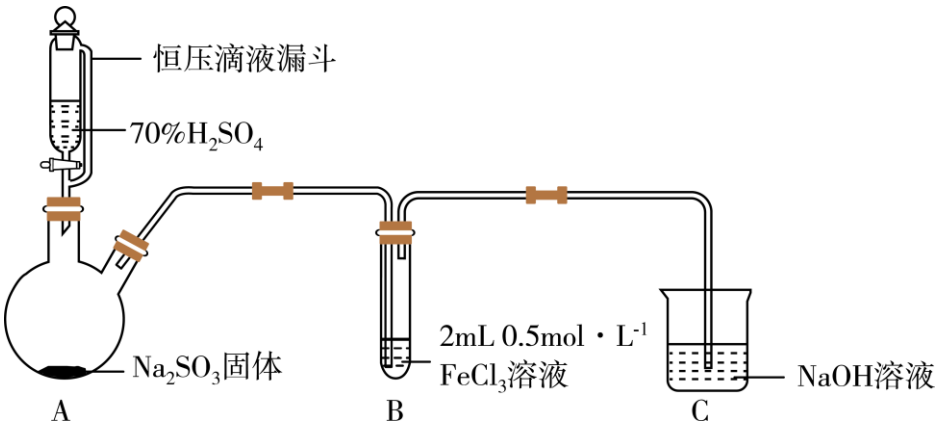


（6）$Na_2Cr_2O_7$ 可用于测定水体的 COD(COD 是指每升水样中还原性物质被氧化所需要 O_2 的质量)。现有某水样100.00mL，酸化后加入 $c_1 mol\cdot L^{-1}$ 的 $Na_2Cr_2O_7$ 溶液 V_1mL，使水样中的还原性物质完全被氧化；

再用$c_2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$的$FeSO_4$溶液滴定剩余的$Cr_2O_7^{2-}$，消耗$FeSO_4$溶液$V_2\text{mL}$，则该水样的COD为_____$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$。【$Cr_2O_7^{2-}$被还原为$Cr^{3+}$；换算关系：$1\text{mol}Na_2Cr_2O_7 \sim 4.8\times10^4\text{mg}O_2$】

19. 某校化学兴趣小组探究SO_2与$FeCl_3$溶液的反应。

资料：铁氰化钾$\left(K_3\left[Fe(CN)_6\right]\right)$可以与$Fe^{2+}$形成蓝色沉淀，常用于$Fe^{2+}$检验。



（1）实验室常用70%硫酸与亚硫酸钠固体制备SO_2，写出反应的化学方程式_____。

（2）该小组同学预测SO_2与$FeCl_3$溶液反应的现象为溶液由黄色变成浅绿色，写出相关反应的离子方程式_____。

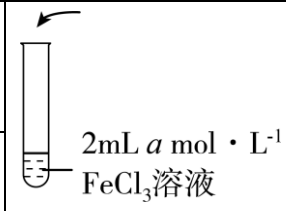
（3）向试管B中溶液通入SO_2至饱和，溶液变成红色，静置5min后，溶液的颜色从红色慢慢变回黄色。静置9h后，溶液慢慢由黄色变为浅绿色。

①甲同学认为溶液变红的原因是通入SO_2后，Fe^{3+}水解程度增大，形成$Fe(OH)_3$胶体。乙同学根据SO_2的性质否定了这一推论，原因是_____。

②丙同学取上述5min后的黄色溶液，滴加盐酸酸化的$BaCl_2$溶液，产生白色沉淀。该同学认为SO_2与Fe^{3+}发生氧化还原反应。丁同学认为该结论不严谨，重新设计并进行实验，证明两者发生了氧化还原反应，写出实验方案及现象_____。

（4）查阅资料：Fe^{3+}能与S(IV)微粒形成红色配合物。

该小组同学分析SO_2水溶液成分，猜想可能是其中含S(IV)微粒SO_2、H_2SO_3、_____与Fe^{3+}形成配合物而使溶液呈现红色。进行如下实验：

序号	实验	加入试剂	现象
I		2mL1mol/L$NaHSO_3$溶液；再滴加几滴盐酸	溶液变成红色，比(3)中溶液红色深；滴加盐酸后，溶液颜色由红色变成黄色
II		2mL1mol/LNa_2SO_3溶液	溶液变成红色，比I中溶液红色深

①a=_____。

②根据实验I现象，溶液中SO_2、H_2SO_3浓度增大，红色消失，说明红色物质可能与SO_2、H_2SO_3无关；_____，红色物质可能与SO_3^{2-}有关。

（5）通过上述实验可得结论：

①SO_2与$FeCl_3$溶液的反应，可以发生配位反应、氧化还原反应。

②_____。

参考答案

第一部分　选择题(共 42 分)

本部分每小题只有一个选项符合题意，每小题 3 分

1. 【答案】B

【解析】

【详解】A. NH_3 分子中，N 提供 5 个电子，3 个 H 共提供 3 个电子，所以 4 对价电子 sp^3 杂化，有 1 对孤对电子，分子构型三角锥形，A 正确；

B．由 A 可知 NH_3 分子的空间结构是三角锥形，H_2O 分子中的中心原子 O 为 sp^3 杂化，H_2O 的空间构型为 V 形，B 错误；

C．分析图片中反应过程可知，总反应的化学方程式为：$2N_2+6H_2O\overset{催化剂}{=\!=\!=}4NH_3+3O_2$，C 正确；

D．由题中图片可知，该过程可以将太阳能转化为化学能，D 正确；

故选 B。

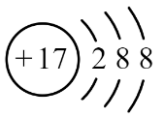
2. 【答案】C

【解析】

【详解】A. NaOH 的电子式为：$Na^+[:\ddot{O}:H]^-$，A 正确；

B．质量数=质子数+中子数，中子数为 1 的氢原子质量数为 2，表示为：${}^2_1H$，B 正确；

C．乙醇的分子式为：C_2H_6O，C 错误；

D．氯离子有三个电子层最外层 8 个电子，形成阴离子，结构示意图为：，D 正确；

故选 C。

3. 【答案】D

【解析】

【详解】A. Cu 与 HNO_3 反应的化学方程式为：$3Cu+8HNO_3(稀)=3Cu(NO_3)_2+2NO\uparrow+4H_2O$，元素的化合价发生改变是氧化还原反应，A 错误；

B．新制氯水久置变为无色的原因是：$Cl_2+H_2O=HCl+HClO$，元素的化合价发生改变是氧化还原反应，B 错误；

C．金属钝化的实质是金属被浓硫酸氧化，表面生成一层致密的氧化膜，这种氧化膜不溶于浓硫酸，利用的是浓硫酸的强氧化性，发生氧化还原反应，C 错误；

D．明矾一碰到水，就会发生化学变化生成硫酸铝和硫酸钾，硫酸铝和水发生化学反应，生成白色的絮状沉淀氢氧化铝，元素和化合价没有发生改变，不属于氧化还原反应，D 正确；

故选 D。

4. 【答案】D

【解析】

【详解】A. Na_2O_2 吸收 CO_2 作供氧剂，反应的化学方程式为：$2Na_2O_2+2CO_2=2Na_2CO_3+O_2$，A 正确；

B. H_2S 溶液中通入 Cl_2，生成黄色沉淀，化学方程式为：$H_2S+Cl_2=S\downarrow+2HCl$，正确；

C. $Mg(OH)_2$ 悬浊液中滴加足量 $FeCl_3$ 溶液，出现红褐色沉淀，反应的离子方程式为：

$3Mg(OH)_2+2Fe^{3+}=2Fe(OH)_3+3Mg^{2+}$，C 正确；

D. $NaHCO_3$ 溶液中滴加少量 $Ca(OH)_2$ 溶液，出现白色沉淀，反应的离子方程式为：

$2HCO_3^-+Ca^{2+}+2OH^-=CaCO_3\downarrow+2H_2O+CO_3^{2-}$，D 错误；

故选 D。

5. 【答案】D

【解析】

【详解】A．氯酸钠而在水中完全电离，属于强电解质，A 正确；

B．H_2O_2 分子中既含极性键又含非极性键，分子中氧元素和氧元素之间形成非极性共价键，氧元素和氢元素之间形成极性共价键，B 正确；

C．反应的化学方程式为：$2NaClO_3+H_2O_2+H_2SO_4=2ClO_2\uparrow+Na_2SO_4+2H_2O+O_2\uparrow$，产物中 ClO_2 与 O_2 的物质的量之比为 2：1，C 正确；

D．反应的化学方程式为：$2NaClO_3+H_2O_2+H_2SO_4=2ClO_2\uparrow+Na_2SO_4+2H_2O+O_2\uparrow$，每转移 2mol 电子，生成 1mol 氧气，则每转移 1mol 电子，生成标准状况下 0.5mol 氧气，体积是：

$0.5mol\times22.4L/mol=11.2L$，D 错误；

故选 D。

6. 【答案】A

【解析】

【分析】X 元素基态原子的最外层电子排布式为 $2s^22p^4$，因此 X 是氧元素，则 Z 是硫元素，Y 是磷元素，W 是氯元素。

【详解】A．Cl^-、S^{2-} 电子层结构相同，核电荷数越大离子半径越小，故离子半径：$Cl^-<S^{2-}$，A 错误；

B．根据同周期阴离子的还原性从左到右依次减弱，故 S^{2-} 的还原性比大于 Cl^- 的还原性，B 正确；

C．由于 H_2SO_4 的非羟基 O 原子数是 2，而 H_3PO_4 的的非羟基 O 原子数是 1，H_2SO_4 的非羟基 O 原子数比 H_3PO_4 多，使得 S 原子的正电性较大，导致 H_2SO_4 中-OH 的电子向 S 偏向程度更大，使 H^+ 在水分子作用下更易电离，H_2SO_4 酸性强于 H_3PO_4，C 正确；

D．非金属氢化物的稳定性代表了元素非金属性的强弱，氧的非金属性远大于硫，所以 H_2O 的稳定性也大

于 H_2S，D 正确；

故选 A。

7. 【答案】A

【解析】

【详解】A．N_2H_4 分子的共价键有 N-H 之间的 $s-p\sigma$ 键和 N-N 之间的 $p-p\sigma$，A 错误；

B．由题干信息可知，N_2H_4 能够被 CuO 氧化生成 N_2，即 N_2H_4 具有还原性，而 O_2 的氧化性强于 CuO，故 N_2H_4 具有还原性，在一定条件下可被 O_2 氧化，B 正确；

C．由题干信息可知，②中反应物 $NH_3·H_2O$ 是足量的，但是反应产物是 $\left[Cu\left(NH_3\right)_2\right]^+$ 而不是 $\left[Cu\left(NH_3\right)_4\right]^+$，说明 $\left[Cu\left(NH_3\right)_2\right]^+$ 相对较稳定，C 正确；

D．根据氧化还原反应配平可知，③中发生反应：$4\left[Cu\left(NH_3\right)_2\right]^+ + O_2 + 8NH_3 \cdot H_2O = 4\left[Cu\left(NH_3\right)_4\right]^{2+} + 4OH^- + 6H_2O$，D 正确；

故答案为：A。

8. 【答案】C

【解析】

【详解】A．根据有机物中成键特点以及结构简式，该有机物的分子式为 $C_{15}H_{10}O_4$，故 A 错误；

B．苯环、碳碳双键、—COOH 所有原子共面，单键可以旋转，所有该分子中所有碳原子不一定共面，B 错误；

C．苯环和氢气以 1：3 加成，碳碳双键和氢气 1：1 加成，酯基中的双键和氢气不反应，故最多与 7molH_2 发生加成，C 正确；

D．能跟溴单质反应的是酚羟基和碳碳双键，1mol 该物质最多能与 3molBr2 发生反应，D 错误；

答案为 C。

9. 【答案】B

【解析】

【详解】A．实验室制氨气可用加热氯化铵固体和氢氧化钙固体，氨气密度小于空气，用向下排空气法收集，A 正确；

B．电石与饱和食盐水反应制得的乙炔中含有 H_2S 等还原性气体杂质，直接通入溴水，H_2S 等还原性气体可与溴水反应褪色，不能用于检验乙炔，B 错误；

C．铜和浓硫酸加热生成 SO_2，SO_2 可使品红褪色，C 正确；

D．过量 NaCl 使 $AgNO_3$ 完全沉淀，再滴加 NaI 溶液，白色沉淀转化成黄色，说明 AgI 的溶解度小于 AgCl，D 正确；

故选 B。

10. 【答案】B

【解析】

【详解】A．容器 1 和容器 2 是等效平衡，因此$c_1=c_2$，温度升高平衡逆向移动，因此$c_1=c_2>c_3$，A 正确；

B．容器 1 和容器 2 是等效平衡，因此$K_1=K_2$，温度升高平衡逆向移动，K_3减小，因此$K_1=K_2>K_3$，B 错误；

C．温度升高平衡逆向移动，平衡转化率减小，因此$\alpha_1\left(H_2\right)>\alpha_3\left(H_2\right)$，C 正确；

D．容器 1 和容器 2 是等效平衡，达到平衡状态时，各物质的浓度相等，$\alpha_2\left(HI\right)=\alpha_1\left(HI\right)$，且两容器温度相同，则有$\alpha_1\left(H_2\right)+\alpha_2(HI)=1$，D 正确；

故选 B。

11. 【答案】B

【解析】

【分析】由电池的总反应$MnO_2+\frac{1}{2}Zn+\left(1+\frac{x}{6}\right)H_2O+\frac{1}{6}ZnSO_4\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}MnOOH+\frac{1}{6}\left[ZnSO_4\cdot3Zn(OH)_2\cdot xH_2O\right]$，可知 Zn 为负极，电极反应为：$\frac{1}{2}Zn+\frac{x}{6}H_2O+\frac{1}{6}ZnSO_4\text{-}e^-+OH^-=\frac{1}{6}\left[ZnSO_4\bullet3Zn(OH)_2\bullet xH_2O\right]$，正极反应式为：$MnO_2+e^-+H_2O=MnOOH+OH^-$，故充电时，与电源负极相连的是阴极，电极反应为：$\frac{1}{6}\left[ZnSO_4\bullet3Zn(OH)_2\bullet xH_2O\right]+e^-=\frac{1}{2}Zn+\frac{x}{6}H_2O+\frac{1}{6}ZnSO_4+OH^-$，与电源正极相连为阳极，电极反应为：$MnOOH+OH^-\text{ - }e^-=MnO_2+H_2O$，据此分析解题。

【详解】A．根据总反应可知，Zn 所在电极为负极，即放电时，含有锌膜的碳纳米管纤维作电池负极，A 正确；

B．由分析可知，充电时，阴极反应：$\frac{1}{6}\left[ZnSO_4\bullet3Zn(OH)_2\bullet xH_2O\right]+e^-=\frac{1}{2}Zn+\frac{x}{6}H_2O+\frac{1}{6}ZnSO_4+OH^-$，B 错误；

C．根据高聚物的结构可知，高聚物中存在作用力：极性键、非极性键和氢键，C 正确；

D．有机高聚物的结构片段发现可知，是加成聚合产物，合成有机高聚物的单体是：$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$，D 正确；

故答案为：B。

12. 【答案】C

【解析】

【分析】根据题干分布系数的表达式，分母中$c(H_2A)+c(HA^-)+c(A^{2-})$为定值，即分布系数大小与离子浓度呈正比例。二元酸 H_2A 在水溶液中第一步电离生成 HA^-，第二步电离生成 A^{2-}，以此解答。

【详解】A．由图$20.00mL\ 0.1mol/L$的二元酸H_2A溶液中 HA^-占 90%，A^{2-}占 10%，没有 H_2A 分子，说

明第一步全电离，H_2A 在水中电离的方程式为：$H_2A=H^++HA^-$，$HA^- \rightleftharpoons H^++A^{2-}$，A 正确；

B．当 V(NaOH)＝0mL 时，20.00mL0.1mol/L 的二元酸 H_2A 溶液中 H_2A 的第一步电离为完全电离，溶液中不存在 H_2A，根据物料守恒 $c(HA^-)+c(A^{2-})=0.1mol/L$，B 正确；

C．当 $V(NaOH)=20.00mL$ 时，得到的溶液是 NaHA 溶液，根据电荷守恒有 $c(Na^+)+c(H^+)=c(HA^-)+2c(A^{2-})+c(OH^-)$，由 pH 曲线可知，此时溶液呈酸性，即 $c(H^+)>c(OH^-)$，则 $c(Na^+)<c(HA^-)+2c(A^{2-})$，C 错误；

D．当 V(NaOH)＝30.00 mL 时，得到　溶液是 NaHA 和 Na_2A 溶液，根据电荷守恒有 $c(Na^+)+c(H^+)=c(HA^-)+2c(A^{2-})+c(OH^-)$，由 pH 曲线可知，此时溶液呈酸性，即 $c(H^+)>c(OH^-)$，则 $c\left(Na^+\right)<2c\left(A^{2-}\right)+c\left(HA^-\right)$，D 正确；

故选 C。

13. 【答案】D

【解析】

【详解】A．420K 时一氧化氮的转化率为 2%，此时消耗的 n（NO）=6mol×2%=0.12mol，580K 时一氧化氮的转化率为 59%，此时消耗的 n（NO）=6mol×59%=3.54mol，此时段内一氧化氮的变化量为：3.54mol-0.12mol=3.42mol，容器的体积为 2L，所以反应速率 $\upsilon=\frac{\Delta n}{V\Delta t}=\frac{3.42mol}{2L?5min}$ =0.342 mol•L^{-1}•min^{-1}，A 正确；

B．由题干图示信息可知，相同条件下有 O_2 存在的条件下，NO 的转化率明显增大，故 O_2 的存在有利于 NO 的去除，B 正确；

C．该反应为放热反应，温度升高，580K 反应达到平衡后，平衡逆向移动，一氧化氮的转化率降低，或者 NH_3 在高温情况下被氧气氧化为 NO，从而降低了 NO 的转化率，C 正确；

D．由题干图示信息可知，在无氧条件下，温度由 420K 升高到 580K 时，NO 的转化率略有增大，此时可能是温度升高反应速率加快，使得 NO 的转化率略有增大，但平衡不可能逆向移动，D 错误；

故答案为：D。

14. 【答案】A

【解析】

【详解】A．电解后 $CuSO_4$ 溶液的 pH 减小，是由于 $2CuSO_4+2H_2O\xlongequal{电解}2Cu+O_2+2H_2SO_4$，而不是由于 Cu^{2+} 水解 $Cu^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2+2H^+$，A 错误；

B．由题干信息可知，硫酸铜溶液呈蓝色，即 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 呈蓝色，$[CuCl_4]^{2-}$ 呈黄色，则浓 $CuCl_2$ 溶液呈绿色原因是 $c\left(Cl^-\right)$ 增大，$\left[Cu\left(H_2O\right)_4\right]^{2+}+4Cl^- \rightleftharpoons \left[CuCl_4\right]^{2-}+4H_2O$ 平衡正向移动，蓝色和黄色混合溶液呈绿色，B 正确；

C．由题干已知信息① $Cu+Cu^{2+}+2Cl^-=2CuCl\downarrow$ 可知，II 中溶液变浑浊，推测难溶物为 $CuCl$，C 正确；

D．由题干已知信息 $[CuCl_4]^{2-}$ 呈黄色可知，III 中溶液变为深黄绿色，推测原因是

$\left[Cu\left(H_2O\right)_4\right]^{2+}\rightarrow\left[CuCl_2\right]^-\rightarrow\left[CuCl_4\right]^{2-}$，溶液中$c\left(\left[CuCl_4\right]^{2-}\right)$增大，D 正确；

故答案为：A。

第二部分 非选择题(共 58 分)

15. 【答案】（1）$3d^{10}$

（2）Zn 的核外电子排布式为：$[Ar]3d^{10}4s^2$，而 Cu 的核外电子排布式为：$[Ar]3d^{10}4s^1$，第一电离能：Zn 失去的是 $4s^2$ 全满状态上的一个电子，所需能量比较高，而 Cu 失去的是 $4s^1$ 上的一个电子

（3） ①. $Zn^{2+}+4NH_3\cdot H_2O=\left[Zn\left(NH_3\right)_4\right]^{2+}+4H_2O$ ②. 正四面体形

（4）$\sqrt[3]{\frac{4M}{\rho\bullet N_A}}\times10^7$

【解析】

【小问 1 详解】

已知 Zn 是 30 号元素，其基态原子的核外电子排布式为：$[Ar]3d^{10}4s^2$，则基态 Zn^{2+} 的价层电子排布式 $3d^{10}$，故答案为：$3d^{10}$；

【小问 2 详解】

已知 Zn 的核外电子排布式为：$[Ar]3d^{10}4s^2$，而 Cu 的核外电子排布式为：$[Ar]3d^{10}4s^1$，第一电离能：Zn 失去的是 $4s^2$ 全满状态上的一个电子，所需能量比较高，而 Cu 失去的是 $4s^1$ 上的一个电子，则 $I_1(Zn)$ 大于 $I_1(Cu)$，故答案为：Zn 的核外电子排布式为：$[Ar]3d^{10}4s^2$，而 Cu 的核外电子排布式为：$[Ar]3d^{10}4s^1$，第一电离能：Zn 失去的是 $4s^2$ 全满状态上的一个电子，所需能量比较高，而 Cu 失去的是 $4s^1$ 上的一个电子；

【小问 3 详解】

硫酸锌溶于过量的氨水，可形成配合物$\left[Zn\left(NH_3\right)_4\right]SO_4$，该反应方程式为：$ZnSO_4+4NH_3\cdot H_2O=\left[Zn\left(NH_3\right)_4\right]SO_4+4H_2O$，则反应的离子方程式为：$Zn^{2+}+4NH_3\cdot H_2O=\left[Zn\left(NH_3\right)_4\right]^{2+}+4H_2O$，$SO_4^{2-}$ 中心原子 S 周围的价层电子对数为：$4+\frac{1}{2}(6+2-4?2)=4$，根据价层电子对互斥模型可知，其空间结构是正四面体形，故答案为：$Zn^{2+}+4NH_3\cdot H_2O=\left[Zn\left(NH_3\right)_4\right]^{2+}+4H_2O$；正四面体形；

【小问 4 详解】

晶胞中，Se 原子数目为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，Zn 原子数目为 4，晶胞相当于含有 4 个“ZnSe”，晶胞质量为 $\frac{4?Mg/mol}{N_Amol^{-1}}=\frac{4M}{N_A}$ g,晶胞密度为 $\rho g\bullet cm^{-3}$，令晶胞参数为 anm，则 $\rho g\bullet cm^{-3}\times(a\times10^{-7}cm)^3=\frac{4M}{N_A}$ g，解得 $a=\sqrt[3]{\frac{4M}{\rho\bullet N_A}}\times10^7$，故答案为：$\sqrt[3]{\frac{4M}{\rho\bullet N_A}}\times10^7$。

16. 【答案】（1） +40.9kJ/mol

（2） ①. 催化剂Ⅰ ②. 升高温度，催化剂活性增大，反应速率加快，相同反应时间CO_2转化率增大

（3）bd （4） ①. 50% ②. 25

（5） ①. $CO_2+2e^-+2H^+=HCOOH$ ②. $\frac{65a}{2\times96500}$g

【解析】

【小问 1 详解】

根据盖斯定律，方程式c=a-b，$\Delta H_3=\Delta H_1-\Delta H_2=-49.5-(-90.4)=+40.9kJ/mol$

【小问 2 详解】

根据图中曲线，使用催化剂Ⅰ，甲醇的选择性较高；升高温度，催化剂Ⅱ活性增大，反应速率加快，在相同反应时间反应CO_2增多，转化率增大。

【小问 3 详解】

对于反应：$2NH_3(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s)+H_2O(g)$

a.相同时间内，$6molN-H$键断裂，同时有$2molH-O$键形成，都表示正反应速率，不能判断反应达平衡状态，a 错误；

b. 容积恒定的容器中，反应前后气体分子数不相等，压强是变量，当容器内气体总压强不再变化，反应达平衡状态，b 正确

c. $v_{正}(NH)_3=2v_{逆}(CO)_2$，c 错误；

d.根据$\rho=\frac{m_{总}}{V}$，$m_{总}$是变量，密度ρ是变量，当容器内气体的密度不再改变，反应达平衡状态，d 正确。

故选 bd。

【小问 4 详解】

$$2NH_3(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s)+H_2O(g)$$

根据三段式，

c_0	1.0	0.8	0
Δc	0.8	0.4	0.4
$c_{平}$	0.2	0.4	0.4

$\alpha(CO_2)=\frac{0.4}{0.8}\times100\%=50\%$，$K=\frac{c(H_2O)}{c^2(NH_3)c(CO_2)}=\frac{0.4}{0.2^2\times0.4}=25$

【小问 5 详解】

放电时，正极上$CO_2\rightarrow HCOOH$，电极反应为：$CO_2+2e^-+2H^+=HCOOH$，根据反应：

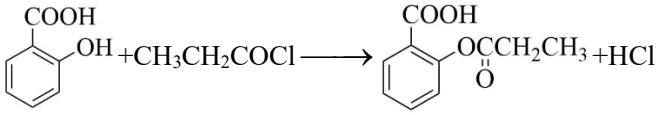
$Zn-2e^-=Zn^{2+}$

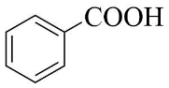
65 2×96500，列式计算，$m=\frac{65a}{2\times96500}$g。

m a

17. 【答案】（1）碳碳双键

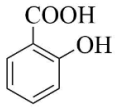
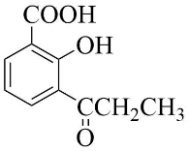
（2）加成反应 （3）CH_3CH_2COOH

（4）

（5）ac　　（6）　　①. 　　②. H_2O

（7）

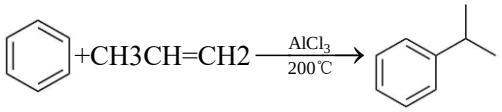
【解析】

【分析】由题干合成流程图中，D 的分子式和 D 到 E 的转化条件以及 E 的结构简式可知，D 的结构简式为：CH_3CH_2COOH，有 F 的结构简式和 C+E 转化为 F 的转化条件可知，C 的结构简式为：，由 M 的结构简式、G 的分子式和 F 到 G 的转化条件并结合题干转化信息可知，G 的结构简式为：，据此分析解题。

【小问 1 详解】

C_3H_6 为链状结构，则该分子的结构简式为：$CH_3CH=CH_2$，该分子中含有的官能团是碳碳双键，故答案为：碳碳双键；

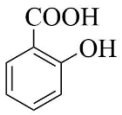
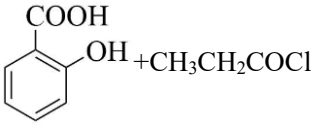
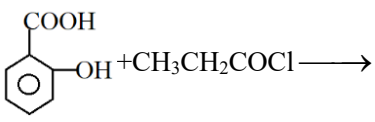
【小问 2 详解】

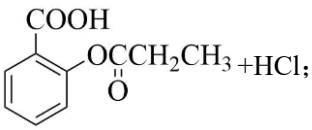
由题干流程图可知，A→B 的反应为：，该反应的反应类型为加成反应，故答案为：加成反应；

【小问 3 详解】

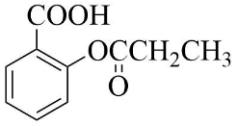
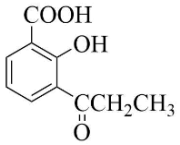
由分析可知，D 的结构简式为 CH_3CH_2COOH，故答案为：CH_3CH_2COOH；

【小问 4 详解】

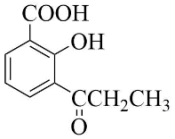
由分析可知，C 的结构简式为：，根据题干合成流程图可知，C＋E→F 的化学方程式是+HCl，故答案为：

+HCl；

【小问 5 详解】

由分析可知，F 的结构简式为：，G 的结构简式为：，据此分析解题：

a．由上述分析可知，F 和 G 的分子式相同，结构不同，故互为同分异构体，a 正确；

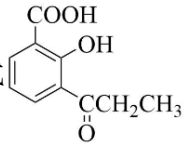
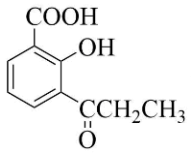
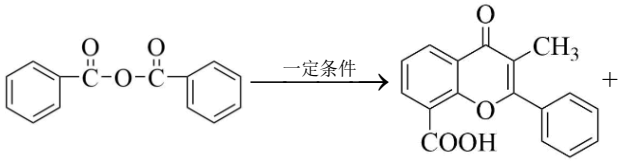
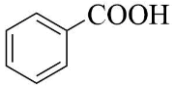
b．由分析可知，G 分子中含有酚羟基，已被空气中的 O_2 氧化，即 G 在空气中不能稳定存在，b 错误；

c．由分析可知，F 分子中不存在酚羟基，而 G 分子中含有酚羟基，故 F 和 G 可以利用 $FeCl_3$ 溶液进行鉴别，c 正确；

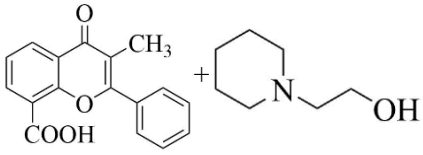
d．由 F 的结构简式可知，1molF 中含有 1mol 羧基和 1mol 酚酯基，故 1molF 与足量 NaOH 溶液反应，最多可消耗 3molNaOH，d 错误；

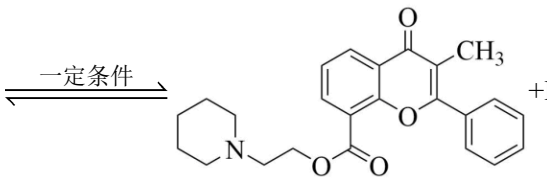
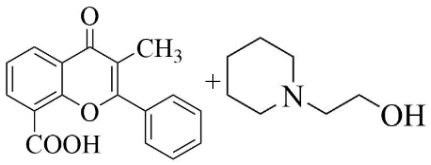
故答案为：ac；

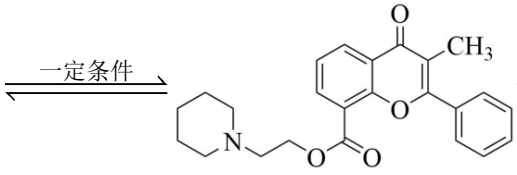
【小问 6 详解】

由 G 的结构简式，结合题干转化信息，可知该转化方程式为：++H_2O，故答案为：；H_2O；

【小问 7 详解】

由题干合成流程图可知，M 转化为黄酮哌酯的反应方程式为：

+H_2O，故答案为：

+H_2O。

18. 【答案】（1）　①. 将气体和矿料逆流而行　②. $4FeO\cdot Cr_2O_3+8Na_2CO_3+7O_2=2Fe_2O_3+8Na_2CrO_4+8CO_2$

（2）Na_2CrO_4、$NaAlO_2$、$NaSiO_3$

（3）pH 过低 Al^{3+}不能除尽，pH 过高硅酸溶解。

（4）　①. 趁热过滤　②. 滤液 4

（5）$4Na_2CrO_4+4H_2O\overset{通电}{=\!=\!=}2Na_2Cr_2O_7+4NaOH+2H_2\uparrow+O_2\uparrow$

（6）$480c_1V_1$ — $80\ c_2V_2$

【解析】

【小问 1 详解】

①将气体和矿料逆流而行，增大反应物的接触面积，加快反应速率；

②根据化学反应中得失电子守恒，$4FeO\cdot Cr_2O_3+8Na_2CO_3+7O_2=2Fe_2O_3+8Na_2CrO_4+8CO_2$。

【小问 2 详解】

根据反应的方程式可知，生成物为 Na_2CrO_4，同时将 Al_2O_3 和 SiO_2 转化为可溶性钠盐 $NaAlO_2$、$NaSiO_3$。

【小问 3 详解】

SiO_3^{2-}、AlO_2^- 易与酸反应生成 H_2SiO_3、$Al(OH)_3$ 沉淀，pH 过低 Al^{3+}不能除尽，pH 过高硅酸易溶解。

【小问 4 详解】

①由图可知，温度升高硫酸钠的溶解度减小，先将混合溶液蒸发浓缩，硫酸钠晶体析出，趁热过滤，趁热过滤的目的是有利于硫酸钠结晶析出。

②滤液 5 中主要成分为 Na_2SO_4、$Na_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O$，最适宜返回上述流程滤液 4，可以将原料充分利用。

【小问 5 详解】

石墨电极电解 Na_2CrO_4 溶液，实现了 Na_2CrO_4 到 $Na_2Cr_2O_7$ 的转化，电解池中阳极是溶液中氢氧根离子失电子生成氧气，阴极是 CrO_4^{2-} 得到电子生成 $Cr_2O_7^{2-}$，总反应方程式为：

$4Na_2CrO_4+4H_2O\overset{通电}{=\!=\!=}2Na_2Cr_2O_7+4NaOH+2H_2\uparrow+O_2\uparrow$。

【小问 6 详解】

样品 100.00mL，酸化后加入 $c_1$mol/L 的 $Na_2Cr_2O_7$ 溶液 V_1mL，使水中的还原性物质完全被氧化（$Cr_2O_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+}）；再用 $c_2$mol/L 的 $FeSO_4$ 溶液滴定剩余的 $Cr_2O_7^{2-}$，结果消耗 $FeSO_4$ 溶液 V_2mL，废水与 $K_2Cr_2O_7$ 溶液发生氧化还原反应，再用 Fe^{2+}把多余的 $Cr_2O_7^{2-}$ 反应：

$$\begin{array}{lllll} Cr_2O_7^{2-}+ & 6Fe^{2+} & +14H^+ = 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O \\ 1 & 6 \\ n & c_2\text{mol/L}\times V_2\times 10^{-3}\text{L} \end{array}$$

$$n=\frac{c_2V_2}{6}\times 10^{-3}\text{mol}$$

则 100ml 废水中，与废水反应的 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量=加入的 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量-与 Fe^{2+}反应的 $K_2Cr_2O_7$ 的

物质的量=$c_1mol/L\times V_1\times10^{-3}L-\frac{c_2V_2}{6}\times10^{-3}mol$，

1L 废水水样中被还原的 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量=$(c_1V_1-\frac{c_2V_2}{6})\times10^{-2}mol$，

利用 $2K_2Cr_2O_7\sim3O_2$ 可求出废水中化学耗氧量即 COD，

$$\begin{array}{ccc} 2K_2Cr_2O_7 & \sim & 3O_2 \\ 2 & & 3\times32 \\ (c_1V_1-\frac{c_2V_2}{6})\times10^{-2}mol & & m \end{array}$$

$m=（48c_1V_1-8c_2V_2）\times10^{-2}g=（480c_1V_1-80c_2V_2）mg$

19. 【答案】（1）$Na_2SO_3+H_2SO_4(浓)=Na_2SO_4+H_2O+SO_2\uparrow$

（2）$2Fe^{3+}+SO_2+2H_2O=2Fe^{2+}+SO_4^{2-}+4H^+$

（3） ①. $Fe^{3+}+3H_2O\rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^+$，$H_2SO_3\rightleftharpoons H^++HSO_3^-$，$SO_2$ 的通入将抑制 Fe^{3+}水解 ②. 制取 SO_2 前，先往 A 装置内通入过量 N_2，以排尽装置内的空气，然后再制取 SO_2，并将 SO_2 通入 $FeCl_3$ 溶液中，5min 后取黄色溶液，滴加盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液，产生白色沉淀

（4） ①. HSO_3^-、SO_3^{2-} ②. 1 ③. 实验 II 中加入 Na_2SO_3 溶液比实验 I 中加入 $NaHSO_3$ 溶液，溶液红色更深

（5）溶液碱性越强，配位反应进行的程度越大

【解析】

【分析】本实验的目的是制取 SO_2 并探究 SO_2 与 $FeCl_3$ 溶液的反应。装置 A 用 70%H_2SO_4 与 Na_2SO_3 固体反应制取 SO_2；装置 B 中，$FeCl_3$ 溶液中通入 SO_2 至饱和，溶液变成红色，静置 5min 后，溶液的颜色从红色慢慢变回黄色，静置 9h 后，溶液慢慢由黄色变为浅绿色，表明溶液中发生一系列变化，通过实验可确定先发生配位反应，后发生氧化还原反应；SO_2 尾气用 NaOH 溶液吸收。

【小问 1 详解】

70%硫酸与亚硫酸钠固体发生复分解反应，生成 Na_2SO_4、SO_2 等，化学方程式：$Na_2SO_3+H_2SO_4(浓)=Na_2SO_4+H_2O+SO_2\uparrow$。答案为：$Na_2SO_3+H_2SO_4(浓)=Na_2SO_4+H_2O+SO_2\uparrow$；

【小问 2 详解】

SO_2 与 $FeCl_3$ 溶液反应，$FeCl_3$ 变成 $FeCl_2$，同时 SO_2 转化为硫酸，反应的离子方程式：$2Fe^{3+}+SO_2+2H_2O=2Fe^{2+}+SO_4^{2-}+4H^+$。答案为：$2Fe^{3+}+SO_2+2H_2O=2Fe^{2+}+SO_4^{2-}+4H^+$；

【小问 3 详解】

①$FeCl_3$ 溶液、二氧化硫溶液都呈酸性，水解将受抑制，原因是：$Fe^{3+}+3H_2O\rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^+$，$H_2SO_3\rightleftharpoons H^++HSO_3^-$，$SO_2$ 的通入将抑制 Fe^{3+}水解。

②黄色溶液中滴加盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液，产生白色沉淀，表明黄色溶液中含有 SO_4^{2-}，可能是 SO_2 与 Fe^{3+} 发生氧化还原反应，也可能是混在 SO_2 中的 O_2 将 H_2SO_3 氧化所致，设计实验方案及现象：制取 SO_2 前，

先往 A 装置内通入过量 N_2，以排尽装置内的空气，然后再制取 SO_2，并将 SO_2 通入 $FeCl_3$ 溶液中，5min 后取黄色溶液，滴加盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液，产生白色沉淀。答案为：$Fe^{3+}+3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^+$，$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$，$SO_2$ 的通入将抑制 Fe^{3+} 水解；制取 SO_2 前，先往 A 装置内通入过量 N_2，以排尽装置内的空气，然后再制取 SO_2，并将 SO_2 通入 $FeCl_3$ 溶液中，5min 后取黄色溶液，滴加盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液，产生白色沉淀；

【小问 4 详解】

SO_2 溶于水生成的 H_2SO_3 可发生分步电离，则含 S(IV)微粒包括：SO_2、H_2SO_3、HSO_3^-、SO_3^{2-}。

①装置 B 中，$FeCl_3$ 溶液为 2mL0.5mol/L，而探究实验中，试管内 2mLamol/L$FeCl_3$ 溶液中加入 2mL1mol/L$NaHSO_3$ 溶液或 1mol/LNa_2SO_3 溶液，最终要达到 $FeCl_3$ 溶液浓度为 0.5mol/L，所以 a=1。

②根据实验 I，加入盐酸后，溶液颜色由红色变成黄色，且加入 Na_2SO_3 溶液，溶液红色更深，通过对比实验可知；实验 II 中加入 Na_2SO_3 溶液比实验 I 中加入 $NaHSO_3$ 溶液，溶液红色更深，红色物质可能与 SO_3^{2-} 有关。答案为：HSO_3^-、SO_3^{2-}；1；实验 II 中加入 Na_2SO_3 溶液比实验 I 中加入 $NaHSO_3$ 溶液，溶液红色更深；

【小问 5 详解】

由实验可知，$FeCl_3$ 溶液中加入 $NaHSO_3$ 溶液，再滴加几滴盐酸，溶液颜色由红色变成黄色，$FeCl_3$ 溶液中加入 Na_2SO_3 溶液，溶液红色更深，由此可得出结论：

①SO_2 与 $FeCl_3$ 溶液的反应，可以发生配位反应、氧化还原反应。

②溶液碱性越强，配位反应进行的程度越大。答案为：溶液碱性越强，配位反应进行的程度越大。

【点睛】$FeCl_3$ 与 SO_2 在水溶液中可能发生配合反应、氧化还原反应，反应的主次与溶液的酸碱性有关。