

化学试题

注意事项:

- 1.答卷前,考生务必将自己的姓名、考生号等填写在答题卡和试卷指定位置。认真核对条形码上的姓名、考生号和座号,并将条形码粘贴在指定位置上。
- 2.回答选择题时,选出每小题答案后,用铅笔把答题卡上对应题目的答案标号涂黑。如需改动,用橡皮擦干净后,再选涂其他答案标号。回答非选择题时,将答案写在答题卡上。写在本试卷上无效。保持卡面清洁,不折叠、不破损。

可能用到的相对原子质量: H-1 Li-7 C-12 N-14 O-16 Na-23 Si-28 S-32
Cl-35.5

一、选择题: 本题共 10 小题, 每小题 2 分, 共 20 分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1. 中华文化源远流长, 化学与文化遗产、科技发展密不可分。下列说法错误的是

- A. 淀粉经酯化后可用于生产表面活性剂、可降解塑料等
- B. 木版年画制作技艺使用的赭石颜料属于无机化合物
- C. 蔡伦采用碱液蒸煮制浆法造纸, 该过程不涉及化学变化
- D. 玛瑙是生产汝瓷的原料之一, 其主要成分为二氧化硅

【答案】C

【解析】

- 【详解】A. 淀粉为糖类, 含有羟基, 经酯化后可用于生产表面活性剂、可降解塑料等, A 正确;
- B. 赭石颜料为矿物颜料, 属于无机化合物, B 正确;
- C. 用碱液制浆法造纸, 将原料放在碱液中蒸煮, 原料在碱性环境下发生反应使原有的粗浆纤维变成细浆, 该过程涉及化学变化, C 错误;
- D. 玛瑙主要成分为二氧化硅, D 正确;
- 故选 C。

2. 一次性鉴别下列三种溶液, 方法不可行的是

- A. 乙酸、乙醛、苯酚三种溶液: 浓溴水
- B. NaOH、FeCl₃、Na₂SO₄ 三种溶液: KHCO₃ 溶液
- C. KNO₃、NH₄Cl、Na₂CO₃ 三种溶液: 饱和 Ba(OH)₂ 溶液, 微热
- D. 乙醇、溴苯和苯三种溶液: 酸性高锰酸钾溶液

【答案】B

【解析】

- 【详解】A. 乙酸、乙醛、苯酚三种溶液分别与浓溴水混合现象为: 互溶、溴水褪色、生成白色沉淀, 现象不同, 可以鉴别, A 正确;


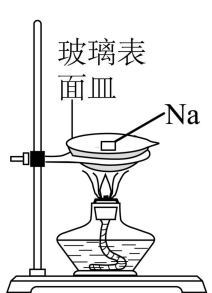
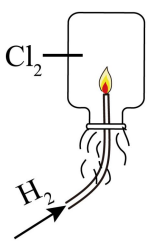
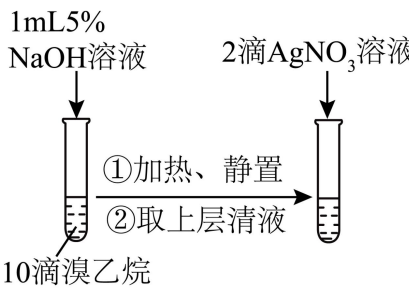
B. NaOH、FeCl₃、Na₂SO₄ 三种溶液分别与 KHCO₃ 溶液混合现象为：无现象、红褐色沉淀、无现象、氢氧化钠和碳酸钠都是无现象，不能鉴别，B 错误；

C. KNO₃、NH₄Cl、Na₂CO₃ 三种溶液分别与饱和 Ba(OH)₂ 溶液混合并微热的现象为：无现象、产生刺激性气体、白色沉淀，现象不同，可以鉴别，C 正确；

D. 乙醇、溴苯和苯三种溶液分别与酸性高锰酸钾溶液混合现象为：无现象、分层且有机层在下层、分层且有机层在上层，现象不同，可以鉴别，D 正确；

本题选 B。

3. 下列实验操作或结论叙述正确的是

			
图 1	图 2	图 3	图 4

A. 图 1 所示装置可比较 Fe³⁺、I₂、Cl₂ 的氧化性强弱

B. 图 2 所示装置可用于观察钠的燃烧

C. 图 3 所示装置可观察 H₂ 在 Cl₂ 中燃烧

D. 图 4 所示装置可检验溴乙烷中含有溴元素

【答案】A

【解析】

【详解】A. 少量氯水时，四氯化碳层颜色加深，只氧化碘离子，可以知道 Cl₂ 氧化性大于 I₂；氯水过量时，上层溶液变为黄色，后氧化亚铁离子，可以知道 Cl₂ 氧化性大于 Fe³⁺，氧化先后顺序可知碘离子还原性大于亚铁离子还原性，即 Fe³⁺ 氧化性大于 I₂，故能比较 Fe³⁺、I₂、Cl₂ 的氧化性强弱，A 正确；

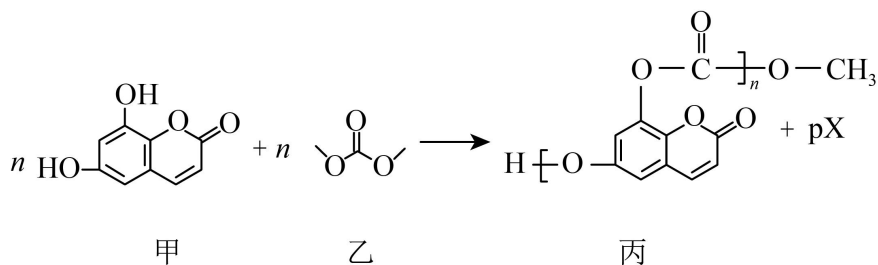
B. 表面皿不能加热，B 错误；

C. 氯气密度比空气大，图中集气瓶不可以倒置，C 错误；

D. 溴乙烷水解后，需要加硝酸中和过量氢氧化钠，否则滴加硝酸银无法生成溴化银，不能检验溴离子，D 错误；

本题选 A。

4. 一定条件下发生下列化学反应，有关说法正确的是



- A. 甲分子中所有原子可能共平面
 B. 1mol 乙最多可与 1molNaOH 溶液反应
 C. 丙中碳原子的杂化方式有 3 种
 D. $p=2n-1$, X 为甲酸

【答案】A

【解析】

【详解】A. 与苯环直接相连的原子共面、碳碳双键两端的原子共面，单键可以旋转，因此分子中所有原子可能共平面，A 正确；
 B. 乙中含有 2 个酯基，和氢氧化钠发生水解生成钠盐和甲醇，则 1mol 乙最多可与 2molNaOH 溶液反应，B 错误；
 C. 丙中苯环碳、羰基碳、碳碳双键两端碳均为 sp^2 杂化，甲基碳为 sp^3 杂化，碳原子的杂化方式有 2 种，C 错误；
 D. 由原子守恒可知， $p=2n-1$ ，X 为甲醇，D 错误；
 故选 A。

5. 根据下列实验叙述，得出结论正确的是

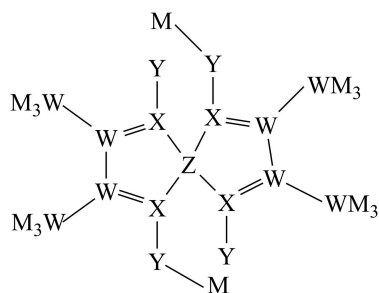
- A. 向 FeCl_2 溶液中加入足量 Na_2O_2 粉末，出现红褐色沉淀和无色气体，则原 FeCl_2 溶液部分变质
 B. 向 KBrO_3 溶液中通入少量氯气，然后再加入少量苯，有机层呈橙红色，则 Cl_2 氧化性大于 Br_2
 C. 向 CuSO_4 溶液中加入适量的氨水，再加入乙醇，析出深蓝色固体，则该固体难溶于水
 D. 向含有等物质的量 H_2SO_4 和 HNO_3 的混酸稀溶液加入过量铜粉，充分反应，则溶液中的溶质有 CuSO_4 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

【答案】D

【解析】

【详解】A. 过氧化钠具有强氧化性，能将亚铁离子氧化为铁离子，铁离子和氢氧根离子生成氢氧化铁红褐色沉淀，出现红褐色沉淀和无色气体，不能说明原 FeCl_2 溶液部分变质，A 错误；
 B. 有机相呈橙红色，说明反应中有 Br_2 生成， KBrO_3 中溴元素由 +5 价被还原至 0 价，发生还原反应，说明 Cl_2 是还原剂，表现出还原性，故根据该实验无法比较 Cl_2 、 Br_2 的氧化性强弱，B 错误；
 C. 向 CuSO_4 溶液中加入适量的氨水，再加入乙醇，析出深蓝色固体为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体易溶于水，C 错误；
 D. 硝酸根离子具有强氧化性，在酸性条件下发生反应 $3\text{Cu} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- = 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ，等物质的量 H_2SO_4 和 HNO_3 的混酸中氢离子、硝酸根离子比为 3:1，则氢离子不足、硝酸根离子过量，溶液中的溶质有 CuSO_4 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，D 正确；
 故选 D。

6. M、W、X、Y 为原子序数依次增大的短周期主族元素，最外层电子数之和为 16。W 与 Y 的质子数之和是 X 的 2 倍。Z 元素的基态原子未成对电子数为 2，且价层电子的空间运动状态有 6 种。由 5 种元素形成的一种配位化合物结构如图所示。



下列说法正确的是

- A. 同周期中第一电离能小于 X 的元素有 4 种
- B. 简单氢化物的还原性：X < Y
- C. 1mol 该物质中含配位键的数目为 $4N_A$
- D. 元素 Z 的化合价为 0 价

【答案】C

【解析】

【分析】Z 元素的基态原子未成对电子数为 2，且价层电子的空间运动状态有 6 种，则其价电子为 $3d^8 4s^2$ ，为镍；M、W、X、Y 为原子序数依次增大的短周期主族元素，最外层电子数之和为 16，M 只形成一个单键，原子序数最小，M 氢；W 周围形成了 4 个化学键、Y 形成 2 个化学键，W 为碳、Y 为氧；W 与 Y 的质子数之和是 X 的 2 倍，X 为氮；氮和镍形成配位键。

【详解】A. 同一周期随着原子序数变大，第一电离能变大，N 的 2p 轨道为半充满稳定状态，第一电离能大于同周期相邻元素，同周期中第一电离能小于 N 的元素有锂、铍、硼、碳、氧 5 种，A 错误；

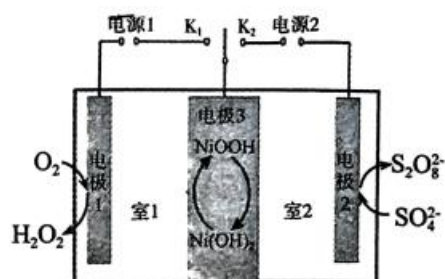
B. 氧的非金属性大于氮，则对应简单氢化物的还原性：N > O，B 错误；

C. 氮和镍形成配位键，由图可知，1mol 该物质中含 4mol 配位键，配位键的数目为 $4N_A$ ，C 正确；

D. 元素镍形成 4 个配位键，则会提供 4 个空轨道，故其应该失去电子，导致其化合价不为 0 价，D 错误；

故选 C。

7. 科学家利用氧化还原贮库电极实现模块化电化学合成，该方法可以在不同反应池中可逆地进行氧化还原，其反应装置如图所示。下列说法错误的是



- A. 室 1 阴极反应为 $O_2 + 2e^- + 2H_2O = H_2O_2 + 2OH^-$

- B. 电解一段时间后, 室 1 电解质溶液 pH 不变
- C. 电极 3 为室 1 的阳极, 室 2 的阴极
- D. 转移相同量的电子, 若室 1 产生 $1\text{mol H}_2\text{O}_2$, 则室 2 的产物含有 2mol 过氧键

【答案】D

【解析】

【分析】室 1 的电极 1 上 O_2 得电子化合价降低生成 H_2O_2 , 故电极 1 为阴极, 电极方程式为 $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$, 故开关接 K_1 时, 电极 3 为阳极, 失电子, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转化为 NiOOH , 电极方程式为 $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{e}^- + \text{OH}^- = \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O}$; 故开关接 K_2 时, 电极 3 上 NiOOH 转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 得电子, 为阴极, 故电极 2 为阳极, 失电子, SO_4^{2-} 转化为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$;

【详解】A. 由分析知, 室 1 阴极反应式正确, 故 A 正确;

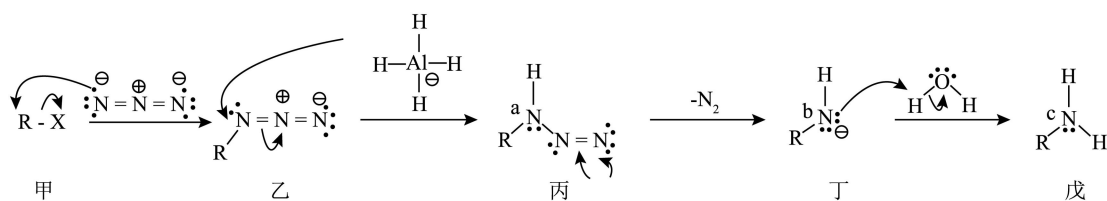
B. 由分析, 转移相同电子时, 电极室阴极消耗的 H^+ 数目和阳极生成的 H^+ 数目相同, 故电解一段时间后, 室 1 电解质溶液 pH 不变, B 正确;

C. 由分析, 电极 3 为室 1 的阳极, 室 2 的阴极, C 正确;

D. 转移相同量的电子, 若室 1 产生 $1\text{mol H}_2\text{O}_2$, 转移 2mol 电子, 可以使 -2 价的氧生成 2mol -1 价的氧, 则室 2 的产物含有 1mol 过氧键, D 错误;

本题选 D。

8. 以 $\text{R}-\text{X}$ 为原料制备 $\text{R}-\text{NH}_2$ (R 为烃基) 的反应机理如图所示, 下列说法错误的是



- A. 叠氮酸根 N_3^- 中存在两套 π_3^4 大 π 键, N_3^- 的中心氮原子采用 sp 杂化
- B. 氮原子 a、b、c 杂化方式未发生变化
- C. $\text{R}-\text{N}_3$ 分子中 $\angle \text{CNN} = 120^\circ$
- D. 若 R 为甲基, 则戊的碱性比 NH_3 强

【答案】C

【解析】

【详解】A. 叠氮酸根 N_3^- 中中心 N 原子得到 1 个电子共 6 个价电子, 中心氮为 sp 杂化, 和周围 2 个 N 形成 2 个 σ 键, 中心氮的 2 个 p 电子和周围 2 个 N 的各 1 个 p 电子形成 1 个 π_3^4 大 π 键, 在该 π_3^4 大 π 键的镜面对称面上也形成 1 个 π_3^4 大 π 键, 故在两套 π_3^4 大 π 键, N_3^- 的中心氮原子采用 sp 杂化, A 正确;

B. 由图可知, 氮原子 a、b、c 杂化方式均为 sp^3 杂化, 未发生变化, B 正确;

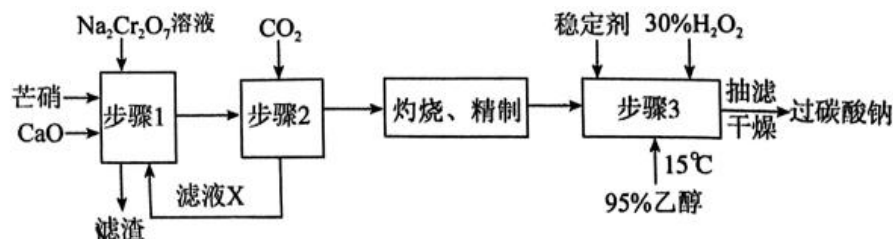
C. $\text{R}-\text{N}_3$ 分子中的氮原子上存在 1 对孤电子对, 由于孤电子对对成键电子对斥力使得 $\angle \text{CNN} \neq 120^\circ$, C 错误;

D. 若 R 为甲基, 甲基为供电子基团, 使得戊更容易结合氢离子, 使得戊的碱性比 NH_3 强, D 正确;

故选 C。

9. 氧泡泡是一种多功能新型漂白剂, 其有效成分是过碳酸钠($x\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}_2$)。

I. 以芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、 H_2O_2 等为原料制备过碳酸钠的工艺流程如图:



II. 测定过碳酸钠化学式的实验步骤如下(样品中杂质不参加反应):

- ①用电子天平称取两份质量均为 mg 的样品。
- ②将一份置于锥形瓶中, 加水溶解, 加催化剂使 H_2O_2 充分快速分解(催化剂不参与其它反应), 然后加酚酞作指示剂, 用 $0.0500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液滴定至终点, 消耗硫酸 $V_1\text{mL}$ 。
- ③将另一份置于碘量瓶中, 加入 50mL 蒸馏水, 并立即加入 $6\text{mL} 2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液, 再加入过量 KI 固体, 摇匀后于暗处放置 10min , 加入适量指示剂, 用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 $V_2\text{mL}$ 。
(已知: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$)

过碳酸钠制备的流程中, 下列说法错误的是

- A. 步骤 1 中 2mol 芒硝参与反应时, 消耗 $1\text{mol} \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- B. 滤渣的主要成分为 CaSO_4
- C. 步骤 2 的方程式为 $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaHCO}_3 \downarrow$
- D. 稳定剂的作用是阻止微量杂质金属离子的催化作用, 减少双氧水的分解

【答案】A

【解析】

【分析】步骤 1 中, 芒硝、 CaO 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液混合后, 发生反应 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CaSO}_4$; 过滤后, 滤渣主要为 CaSO_4 ; 步骤 2 中, 往滤液中通入 CO_2 , Na_2CrO_4 转化为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 同时生成 NaHCO_3 , 过滤后, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 循环使用; NaHCO_3 灼烧后生成 Na_2CO_3 等, 与 $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 、稳定剂混合, 再加入 95% 的乙醇, 抽滤、干燥后生成过碳酸钠。

【详解】A. 步骤 1 中发生反应 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CaSO}_4$, 则 2mol 芒硝参与反应时, 消耗 $2\text{mol} \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, A 错误;

B. 由分析可知, 滤渣的主要成分为 CaSO_4 , B 正确;

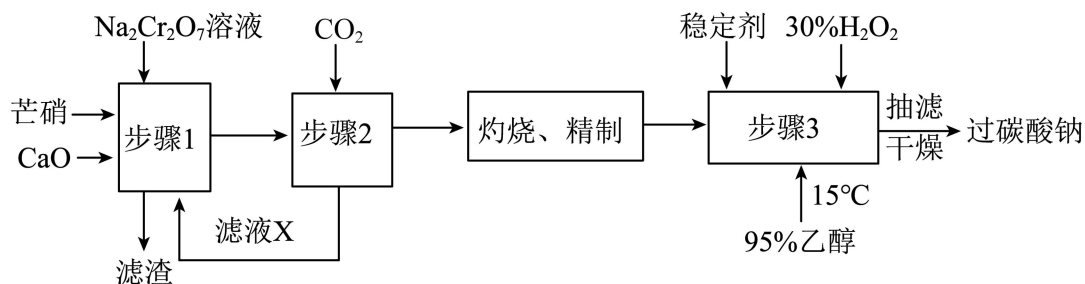
C. 步骤 2 中, 往滤液中通入 CO_2 , Na_2CrO_4 转化为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 同时生成 NaHCO_3 , 方程式为 $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaHCO}_3 \downarrow$, C 正确;

D. H_2O_2 易发生分解, 特别是有金属离子作用时, 则稳定剂的作用是阻止微量杂质金属离子的催化作用, 减少双氧水的分解, D 正确;

故选 A。

10. 氧泡泡是一种多功能新型漂白剂, 其有效成分是过碳酸钠($x\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}_2$)。

I. 以芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、 H_2O_2 等为原料制备过碳酸钠的工艺流程如图:



II. 测定过碳酸钠化学式的实验步骤如下(样品中杂质不参加反应):

①用电子天平称取两份质量均为 $m\text{g}$ 的样品。

②将一份置于锥形瓶中, 加水溶解, 加催化剂使 H_2O_2 充分快速分解(催化剂不参与其它反应), 然后加酚酞作指示剂, 用 $0.0500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液滴定至终点, 消耗硫酸 $V_1\text{mL}$ 。

③将另一份置于碘量瓶中, 加入 50mL 蒸馏水, 并立即加入 $6\text{mL} 2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液, 再加入过量 KI 固体, 摇匀后于暗处放置 10min , 加入适量指示剂, 用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 $V_2\text{mL}$ 。

(已知: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$)

测定过碳酸钠化学式的步骤中, 下列说法错误的是

- A. 步骤③样品溶于水酸化后放置一段时间, 然后再加入过量 KI 固体, 导致 $x:y$ 偏大
- B. 该过碳酸钠样品中 $x:y = V_1:V_2$
- C. 该样品的纯度为 $\frac{1.06V_1 + 0.17V_2}{m} \%$
- D. 步骤②中滴定前滴定管尖嘴处有气泡, 滴定后无气泡, 导致 $x:y$ 偏大

【答案】B

【解析】

【分析】芒硝、氧化钙、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 反应生成 Na_2CrO_4 和硫酸钙沉淀, 过滤滤液加入足量二氧化碳, Na_2CrO_4 转化为溶解度较小的碳酸氢钠晶体和 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 过滤分离出晶体煅烧精制得到碳酸钠, 加入稳定剂、过氧化氢在乙醇条件下抽滤、干燥得到过碳酸钠;

滴定实验的步骤是: 滴定前的准备: 滴定管: 查漏→洗涤→润洗→装液→调液面→记录, 锥形瓶: 注液体→记体积→加指示剂; 滴定: 眼睛注视锥形瓶溶液颜色变化; 终点判断: 记录数据; 数据处理: 通过数据进行计算;

【详解】A. 步骤③样品溶于水酸化后放置一段时间, 会导致过氧化氢分解, 使得加入过量 KI 固体后生成碘单质质量减小, 使得滴定过程中 V_2 偏小, 计算出 y 值偏小, 导致 $x:y$ 偏大, A 正确;

B. ②加酚酞作指示剂, 酚酞变色范围为碱性, 则滴定终点碳酸根离子转化为碳酸氢根离子, 则根据硫酸用量可知, 碳酸钠为 $0.0500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_1 \times 10^{-3} \text{L} \times 2$; ③中过氧化氢将碘离子氧化为碘单质, 碘单质被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 由电

子守恒可知: $\text{H}_2\text{O}_2 \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 可知过氧化氢为 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_2 \times 10^{-3} \text{L} \times \frac{1}{2}$; 故过碳酸钠样品中

$$x:y = (0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_1 \times 10^{-3} \text{ L} \times 2) : \left(0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_2 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{1}{2} \right) = 2V_1 : V_2, \text{ B 错误};$$

C. 结合 B 分析可知, 该样品的纯度为

$$\frac{0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_1 \times 10^{-3} \text{ L} \times 2 \times 106 \text{ g/mol} + 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_2 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{1}{2} \times 34 \text{ g/mol}}{m} \times 100\% = \frac{1.06V_1 + 0.17V_2}{m} \%,$$

C 正确;

D. 步骤②中滴定前滴定管尖嘴处有气泡, 滴定后无气泡, 使得 V_1 偏大, 则导致 $x:y$ 偏大, D 正确;

故选 B。

二、选择题: 本题共 5 小题, 每小题 4 分, 共 20 分。每小题有一个或两个选项符合题目要求, 全部选对得 4 分, 选对但不全的得 2 分, 有选错的得 0 分。

11. 下列操作能达到实验目的的是

	目的	操作
A	配制 Na_2S 溶液	将 Na_2S 固体加入到适量 H_2S 溶液中, 搅拌
B	检验丙烯醛中存在碳碳双键	取适量丙烯醛样品于试管中, 加过量银氨溶液, 水浴加热, 充分反应后过滤, 向滤液中滴加稀硫酸酸化, 再加入溴水
C	探究浓度对反应速率的影响	一定温度下, 用相同质量的同种锌粒分别与同体积的稀硫酸和浓硫酸反应, 观察气体产生的快慢
D	检验碳与浓硫酸反应的气体产物	将产生的气体依次通过品红溶液和澄清石灰水

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】 B

【解析】

【详解】 A. Na_2S 固体加入到适量 H_2S 溶液中, 反应生成 NaHS , 故 A 不符合题意;

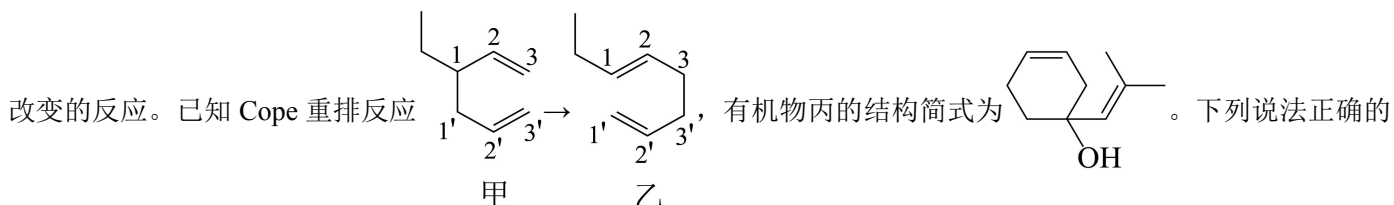
B. 丙烯醛中含有碳碳双键、醛基, 都能和溴单质反应, 取适量丙烯醛样品于试管中, 加过量银氨溶液, 水浴加热, 充分反应后过滤, 向滤液中滴加稀硫酸酸化, 使得醛基被氧化为羧基, 排除醛基对碳碳双键的干扰, 再加入溴水检验碳碳双键, 故 B 符合题意;

C. 浓硫酸具有强氧化性, 和锌反应生成二氧化硫而不是氢气, 不能用相同质量的同种锌粒分别与同体积的稀硫酸和浓硫酸反应探究浓度对反应速率的影响, 故 C 不符合题意;

D. 二氧化硫和二氧化碳均会使得石灰水变浑浊, 应该用品红检验二氧化硫后使用高锰酸钾溶液吸收二氧化硫, 再通入澄清石灰水, 故 D 不符合题意;

故选 B。

12. 重排反应是指某种化合物在试剂、温度或其他因素的影响下, 发生分子中某些基团的转移或分子内碳原子骨架



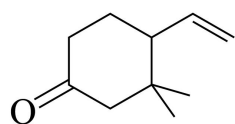
是

A. 甲分子的化学名称为 3-乙基-1, 5-二己烯

B. 利用红外光谱可鉴别有机物甲和丙

C. 丙与氢气完全加成后, 分子中含有 1 个手性碳原子

D. 类比上述重排反应, 考虑烯醇互变: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, 有机物丙的异构化产物可能为

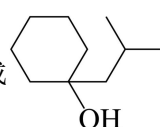


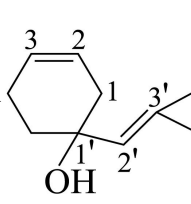
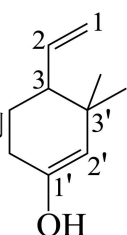
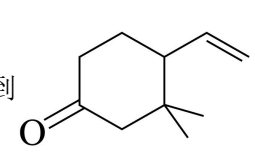
【答案】BD

【解析】

【详解】A. 有机物系统命名法步骤: ①最长-选最长碳链为主链; ②最多-遇等长碳链时, 支链最多为主链; ③最近-离支链最近一端编号; ④含有官能团的有机物命名时, 要选含官能团的最长碳链作为主链, 并表示出官能团的位置; 甲分子的化学名称为 3-乙基-1, 5-己二烯, A 错误;

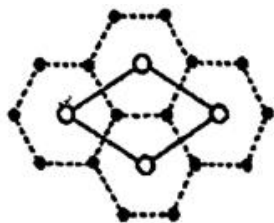
B. 红外光谱具有高度的特征性, 利用红外光谱可以确定化学基团和鉴定未知物结构, 可确证甲和丙存在不同的官能团, B 正确;

C. 丙与氢气完全加成后生成 , 其环为对称结构, 故分子中不含有手性碳原子, C 错误;

D. 有机物丙  发生 Cope 重排反应得到 , 然后烯醇互变得到 , D 正确;

故选 BD。

13. 氮与锂形成的一种晶体, 是由 Li_xN 平面层(如图所示)和非密置层的 Li 交替排列形成, Li_xN 平面层的 Li 排列如石墨层中的 C, N 处于六元环的中心, 非密置层的 Li 位于上下两层的 N 连线的中点, 且连线与平面层垂直。(已知平面层 Li 与 Li 之间的距离为 $a\text{nm}$, 平面层之间的距离为 $b\text{nm}$, a 略小于 b), 下列说法错误的是



- A. 每个 N 周围等距且紧邻的 Li 有 8 个
- B. 平面层 Li_xN , $x=2$
- C. 可用 X 射线衍射测定晶体的结构
- D. 晶体的密度 $\frac{7.0}{\sqrt{3}N_A \times a^2b} \times 10^{22} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

【答案】AD

【解析】

【详解】A. 平面层 Li 与 Li 之间的距离为 $a \text{nm}$, N 处于六元环中心, 则平面层的 6 个 Li 到 N 的距离相等, 距离为 $a \text{nm}$; 非密置层的 Li 位于上下两层的 N 连线的中点, 连线与平面垂直, 平面层之间的距离为 $b \text{nm}$, a 略小于 b , 则这两个 Li 到 N 的距离比平面层 Li 到 N 的距离大, 故每个 N 周围等距且紧邻的 Li 有 6 个, A 错误;

B. Li_xN 平面层 Li 排列如石墨层中 C, N 处于六元环的中心, 则 Li 的个数为 $6 \times \frac{1}{3} = 2$, N: Li=1:2, 即 $x=2$, 故 B 正确;

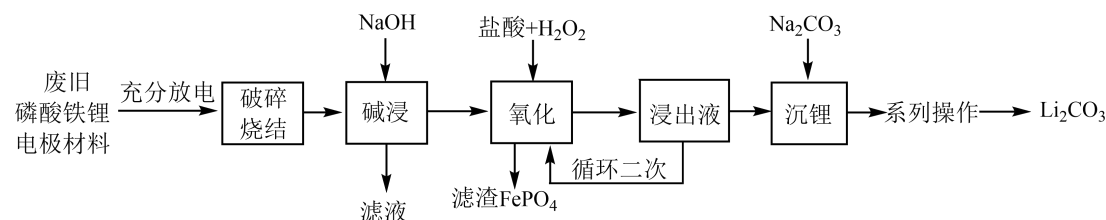
C. 可用 X 射线衍射测定晶体的结构, C 正确;

D. 在 Li 形成的四棱柱单元中, N 原子位于侧棱心, 个数为 $4 \times \frac{1}{4} = 1$, Li 位于体内和顶点, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 2 = 3$,

晶体密度为 $\frac{3 \times 7 + 14}{\sqrt{3}a \times \frac{3}{2}a \times b \times 10^{-21}} \text{g} / \text{cm}^3 = \frac{7}{3\sqrt{3}a^2bN_A} \times 10^{22} \text{g} / \text{cm}^3$, D 错误;

本题选 AD。

14. 从废旧磷酸铁锂电池材料(LiFePO_4 、导电石墨、铝箔)中回收锂的工艺流程如图, 下列说法错误的是



已知: Li_2CO_3 在水中的溶解度随温度升高而降低, 但煮沸时与水发生反应

- A. 旧电池拆解前进行充分放电是因为放电可使 Li^+ 在负极富集
- B. “氧化”时, H_2O_2 可用 KClO_3 代替
- C. “氧化”时发生的化学反应方程式为: $2\text{LiFePO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{LiCl} + 2\text{FePO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- D. “系列操作”具体包括水浴加热、趁热过滤、洗涤、干燥

【答案】AB

【解析】

【分析】

【详解】A. 放电时 Li^+ 移向正极，正极可以得到更多的 Li^+ ，所以放电有利于 Li^+ 向正极移动并进入正极材料，A 错误；

B. “氧化”时， H_2O_2 不可用 KClO_3 代替，否则引入其他杂质离子，B 错误；

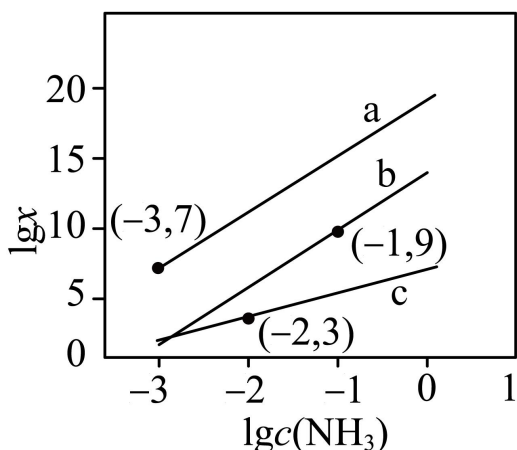
C. “氧化”时，生成了难溶的 FePO_4 ，发生的化学反应方程式为： $2\text{LiFePO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{LiCl} + 2\text{FePO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ，C 正确；

D. 已知 Li_2CO_3 在水中的溶解度随温度升高而降低，但煮沸时与水发生反应，故沉锂时要保持温度且控制好温度，“系列操作”具体包括水浴加热、趁热过滤、洗涤、干燥，D 正确；

本题选 AB。

15. 在含 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的溶液中，滴加氨水，存在平衡关系： $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，平衡常数分别为 K_1 、 K_2 、 K_3 ，且 $K_2 < K_3$ 。lgx 与 $\lg c(\text{NH}_3)$ 的关系如图所示，其中 x 表

示 $\frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+})}$ 或 $\frac{c\{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Hg}^{2+})}$ 或 $\frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Ag}^+)}$ ，下列叙述正确的是



A. 直线 a 代表 $\lg \frac{c\{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Hg}^{2+})}$ 与 $\lg c(\text{NH}_3)$ 的关系

B. 根据图像可计算平衡常数 $K_2 = 1.0 \times 10^{19}$

C. 向含相同浓度的 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的混合溶液中滴加少量氨水， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的浓度大于 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

D. $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$ 的平衡常数 $K = 1.0 \times 10^{-6}$

【答案】AD

【解析】

【分析】 $K_1 = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{NH}_3)}$ ， $\lg K_1 = \lg \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Ag}^+)} - 2\lg c(\text{NH}_3)$ ，

$$\lg \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Ag}^+)} = 2\lg c(\text{NH}_3) + \lg K_1 \quad ; \quad \text{同理} \quad , \quad \lg \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+})} = 4\lg c(\text{NH}_3) + \lg K_2 \quad ,$$

$$\lg \frac{c\{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Hg}^{2+})} = 4\lg c(\text{NH}_3) + \lg K_3 \quad ; \quad \text{已知 } K_2 < K_3, \text{ 再结合图像斜率可知, abc 分别为 } \lg \frac{c\{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Hg}^{2+})}、$$

$$\lg \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+})}、\lg \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Ag}^+)} \text{ 与 } \lg c(\text{NH}_3) \text{ 的关系};$$

【详解】A. 直线 a 代表 $\lg \frac{c\{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Hg}^{2+})}$ 与 $\lg c(\text{NH}_3)$ 的关系, A 正确;

B. 由点 (-1, 9) 可知, $9 = 4 \times (-1) + \lg K_2$, $K_2 = 1.0 \times 10^{13}$, B 错误;

C. $K_2 < K_3$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 更容易生成, 则向含相同浓度的 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的混合溶液中滴加少量氨水, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的浓度小于 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, C 错误;

D. 由点 (-3, 7) 可知, $7 = 4 \times (-3) + \lg K_3$, $K_3 = 1.0 \times 10^{19}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$ 的平衡常数

$$K = \frac{c(\text{Hg}^{2+})c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})c([\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} = \frac{c^4(\text{NH}_3)c(\text{Hg}^{2+})c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c^4(\text{NH}_3)c(\text{Cu}^{2+})c([\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} = \frac{K_2}{K_3} = 1.0 \times 10^{-6}, \text{ D 正确};$$

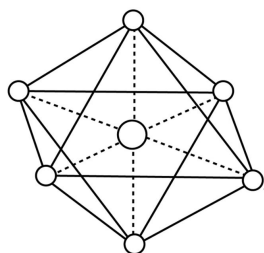
故选 AD。

三、非选择题：本题共 5 小题，共 60 分。

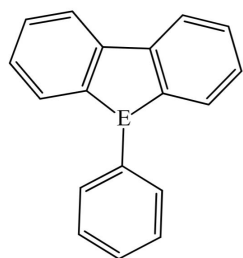
16. 氮族元素在生产、生活和科研中应用广泛。回答下列问题：

(1) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 配离子结构如图所示, Co^{3+} 位于正八面体的中心, 则 1 个 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 配离子中共价键的个数为_____,

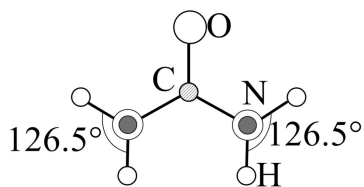
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ 的空间结构有_____种。



(2) 氮族元素杂萘化合物(E=N、P、As、Sb、Bi)结构如图所示。As 原子的价电子排布式为_____, C—N—C 键角之和为 360° , C—As—C 键角之和为 284.9° , 原因为_____。



(3) 尿素分子结构如图所示, H、C、N、O 的电负性由大到小顺序为_____, C、N 原子杂化方式分别为_____



(4) 尿素分子是无色或白色针状晶体，该晶体属于四方晶系，晶胞参数 anm 、 bnm 、 $cnm(a=b \neq c)$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，晶胞结构如图 1，若用代表尿素分子如图 2，该晶体的密度为_____ $g \cdot cm^{-3}$ 。

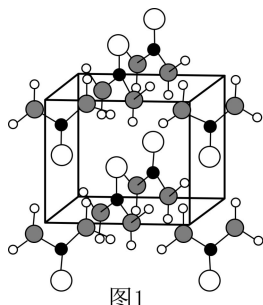


图1

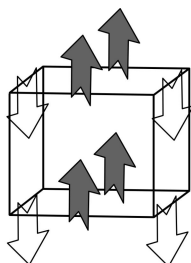


图2

【答案】(1) ①. 24 ②. 2

(2) ①. $4s^2 4p^3$ ②. 氮的孤对电子与苈环的重叠更好，形成大 π 键，为平面形；而 As 的轨道重合差，难以形成大 π 键（或氮原子半径较小，N-C 键长较短易于形成大 π 键为平面形）

(3) ①. $O > N > C > H$ ②. sp^2 、 sp^2

$$(4) \frac{1.2}{N_A a^2 c} \times 10^{23}$$

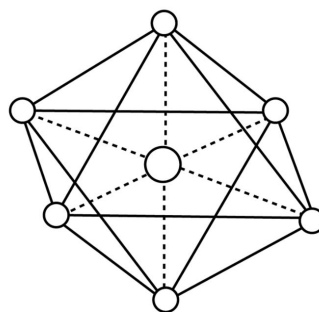
【解析】

【小问 1 详解】

1 个氨分子中存在 3 个氮氢共价键，氮与钴形成 6 个配位共价键，则 1 个 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 配离子中共价键的个数为 24；

$Co(NH_3)_6^{3+}$ 为正八面体， Co^{3+} 位于正八面体的中心， $Co(NH_3)_3Cl_3$ 为 3 个氯取代 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 其中的 3 个氨分子，由于

6 个氨分子位置完全相同，则 $Co(NH_3)_3Cl_3$ 空间结构也就是看



中 6 个点上的 3 个点有几

种情况，若 3 个点中两点连线不经过体心为 1 种、经过体心为 1 种，故共 2 种；

【小问 2 详解】

As 为 33 号元素，与氮同主族、为第四周期，则 As 原子的价电子排布式为 $4s^2 4p^3$ ，氮的孤对电子与苈环的重叠更好，形成大 π 键，为平面形，而 As 的轨道重合差，难以形成大 π 键（或氮原子半径较小，N-C 键长较短易于形成大 π 键为平面形），导致 C-N-C 键角之和为 360° 而 C-As-C 键角之和为 284.9° 小于 360° ；

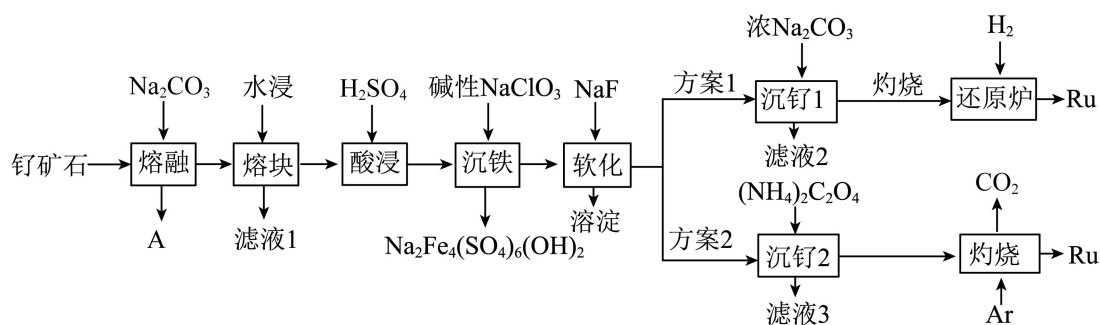
【小问 3 详解】

同周期从左到右，金属性减弱，非金属性变强，元素的电负性变强；同主族由上而下，金属性增强，非金属性逐渐减弱，元素电负性减弱；H、C、N、O 的电负性由大到小顺序为 $O > N > C > H$ ；尿素是平面结构的分子，所有的 8 个原子共平面，尿素分子中存在离域大 π 键，类似于 CO_2 分子，尿素分子中的碳原子和氮原子均采用 sp^2 杂化方式成键；

【小问 4 详解】

据“均摊法”，晶胞中含 $8 \times \frac{1}{4} = 2$ 个 $CO(NH_2)_2$ ，则晶体密度为 $\frac{\frac{2M}{N_A}}{abc} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1.2}{N_A a^2 c} \times 10^{23} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

17. 一种以钌矿石[主要含 $Ru(CO_3)_2$ 还含少量的 Al_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 SiO_2 和 CaO 等]为原料制备钌(Ru)的流程如图，回答下列问题：



已知：①常温下， $K_{sp}(CaF_2) = 1.5 \times 10^{-10}$ ， $K_{sp}(MgF_2) = 7.4 \times 10^{-11}$ ， $\sqrt{7.4} \approx 2.7$ ， $\sqrt{15} \approx 3.9$

②离子浓度等于或低于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，则认为该离子已被完全除去。

- (1) 气体 A 的成分为_____，滤液 1 中溶质为_____。
- (2) “沉铁”的离子方程式为_____。
- (3) “软化”时，溶液中钙离子和镁离子的浓度分别为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，常温下取 2.0L 该滤液，使其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 沉淀完全，则至少需要加入 NaF 的物质的量为_____。
- (4) “灼烧”时 Ar 的作用是_____。
- (5) 产生相同量的钌，方案 1 中消耗 H_2 与方案 2 中产生 CO_2 的物质的量比值为_____；从安全角度分析，方案 2 优于方案 1，其理由是_____。

【答案】(1) ①. CO_2 ②. Na_2SiO_3 、 $NaAl(OH)_4$

(2) $6Na^+ + 12Fe^{2+} + 2ClO_3^- + 18SO_4^{2-} + 6H_2O = 3Na_2Fe_4(SO_4)_6(OH)_2 \downarrow + 2Cl^- + 6OH^-$

(3) 0.1278mol

(4) 作保护气，防止钌与空气中的氧气反应

(5) ①. 1:2 ②. 方案 1 使用氢气作还原剂，氢气是易燃易爆气体，方案 2 更安全

【解析】

【分析】熔融后得到熔块为金属氧化物和熔融混合生成的高温不分解的盐， $Ru(CO_3)_2$ 热分解，气体 A 为 CO_2 ，水浸时，熔融得到的硅酸钠、四羟基合铝酸钠（偏铝酸钠）溶解，即为滤液 1 的溶质，酸浸后溶液中有 Ru^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ，沉铁时加入氯酸钠在碱性条件下把二价铁转化为三价铁并生成 $Na_2Fe_4(SO_4)_6(OH)_2$ 沉淀除去，软化步骤是加入

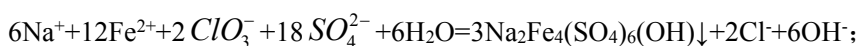
氟离子使 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 变为氟化物沉淀除去，软化后的液体即为含 Ru^{3+} 的溶液，通过后续步骤得 Ru；

【小问 1 详解】

由分析知，A 为 CO_2 ，滤液 1 中溶质为 Na_2SiO_3 、 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ；

【小问 2 详解】

“沉铁”时，氯酸钠在碱性条件下把二价铁转化为三价铁并生成 $\text{Na}_2\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})$ 沉淀，离子方程式为



【小问 3 详解】

$K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = 7.4 \times 10^{-11}$ 更小，说明 Mg^{2+} 先沉淀完全，故以 Ca^{2+} 完全沉淀计算， $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 1.5 \times 10^{-10} = c(\text{Ca}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-)$ ，

当 $c(\text{Ca}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $c(\text{F}^-) = \sqrt{15} \times 10^{-3} \approx 3.9 \times 10^{-3} \text{mol} / \text{L}$ ，则加上沉淀的氟离子，需加入 NaF 的物质的量为 $(0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 + 0.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2) \times 2.0 \text{L} + 3.9 \times 10^{-3} \text{mol} / \text{L} \times 2 = 0.1278 \text{mol}$ ；

【小问 4 详解】

“灼烧”时，方案 1 中有还原性的 H_2 ，未加入 Ar，方案二加了 Ar，故 Ar 的作用是作保护气，防止钌与空气中的氧气反应；

【小问 5 详解】

Ru 从 +2 价变为 0 价，每生成 1mol Ru，需要 H_2 1mol，分解产生 CO_2 2mol，方案 1 中消耗 H_2 与方案 2 中产生 CO_2 的物质的量比值为 1:2，从安全角度分析，方案 2 优于方案 1，从安全角度分析，方案 2 优于方案 1。

18. NaBH_4 是常用络合型氢化物，常温下为白色结晶粉末，具有吸湿性，在干燥空气中可以稳定存在，溶于水、液氨、胺类等。制备方法：

步骤 1 酯化 反应装置内按化学计量加入 H_3BO_3 和 CH_3OH ，在 54°C 回流 2h 之后，开始收集 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (硼酸三甲酯) 与 CH_3OH 的共沸物，控制温度 $54^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$ 。共沸液经硫酸酸洗后进行精馏，得到硼酸三甲酯

步骤 2 氢化 将金属钠分散于石蜡油中，通入氢气合成氢化钠

步骤 3 缩合 硼酸三甲酯和氢化钠在石蜡油介质中反应合成硼氢化钠，将物料冷却至 100°C 以下，进行离心分离得到硼氢化钠滤饼粗品。

步骤 4 水解 将上述硼氢化钠滤饼粗品置于容器中加水，发生反应 $\text{NaOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ ；将此水溶液离心分离，清液送入分层器，静置 1h 后分层。得到硼氢化钠碱性水溶液。

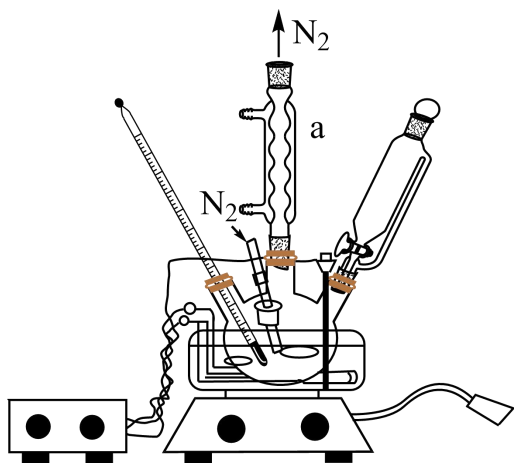


图1

pH 值和温度对硼氢化钠水解半衰期(天)的影响

pH 值	t/°C				
	0	25	50	75	100
8	3.0×10^{-3}	4.3×10^{-5}	6.0×10^{-5}	8.5×10^{-6}	1.2×10^{-6}
10	3.0×10^{-1}	4.3×10^{-2}	6.0×10^{-3}	8.5×10^{-4}	1.2×10^{-4}
12	3.0×10^1	4.3×10^0	6.0×10^{-1}	8.5×10^{-2}	1.2×10^{-2}
14	3.0×10^3	4.3×10^2	6.0×10^1	8.5×10^0	1.2×10^0

(1) 已知电负性 $B < H$ ，硼氢化钠与水反应生成 NaBO_2 ，反应的化学方程式为_____。

(2) 步骤 1 中，硫酸的作用_____，步骤 3 可在如图 1 所示装置中进行，仪器 a 的名称_____，反应进行前通入氮气的目的是_____，步骤 4 中，硼氢化钠能够稳定存在的原因_____。

(3) NaBH_4 溶液浓度可采用如下方法测定(装置如图 2 所示)：25°C，常压下，用移液管移取 2.00mL 的 NaBH_4 溶液于烧瓶中，记录量气管起始体积读数 $V_1\text{mL}$ ，加入液体，反应结束后调整量气管，记录读数为 $V_2\text{mL}$ 。 NaBH_4 的浓度为_____(用含 V_1 、 V_2 的代数式表达)。

注：25°C，常压下气体摩尔体积约为 $24.5\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

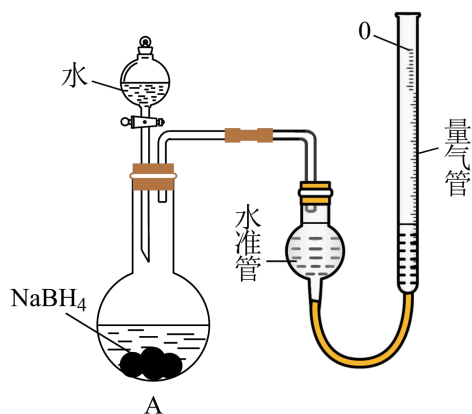


图2

(4) 若气体生成结束后, 水准管中的液面低于量气管中的液面, 此时量气管读数 V_2 会_____(填“偏大”、“偏小”或“无影响”), 需要将量气管慢慢_____移动(填“向上”或“向下”).

【答案】(1) $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\uparrow + \text{NaBO}_2$

(2) ①. 除去甲醇 ②. 球形冷凝管 ③. 除去反应器中的空气 ④. 反应过程中产生了碱, 硼氢化钠在强碱性溶液中可以稳定存在

(3) $\frac{V_1 - V_2}{196} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(4) ①. 偏大 ②. 向下

【解析】

【分析】步骤 1 中, H_3BO_3 和 CH_3OH 发生酯化反应, 生成 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (硼酸三甲酯) 与 CH_3OH 的共沸物, 共沸物无法蒸馏, 故用硫酸酸洗, 除去 CH_3OH 后进行精馏, 得到硼酸三甲酯, 步骤 2 是用钠和氢气合成氢化钠, 步骤 3 中硼酸三甲酯和氢化钠在石蜡油介质中反应合成硼氢化钠, 处理后得硼氢化钠粗品, 由于反应物氢化钠和产物都有强还原性, 实验开始前要排出装置内空气, 步骤 4 通过水解得到硼氢化钠碱性水溶液;

【小问 1 详解】

电负性 $\text{B} < \text{H}$, 故硼氢化钠中 B 为 +3 价, H 为 -1 价, 生成的 NaBO_2 中 B 为 +3 价, B 化合价不变, -1 价的 H 和水中 +1 价的 H 生成 H_2 , 反应化学方程式为 $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\uparrow + \text{NaBO}_2$;

【小问 2 详解】

由分析步骤 1 中, 硫酸的作用是除去甲醇, 如图 1 所示装置中仪器 a 的名称为球形冷凝管, 反应进行前通入氮气的目的是除去反应器中的空气, 步骤 4 中, 硼氢化钠能够稳定存在的原因是反应过程中产生了碱, 硼氢化钠在强碱性溶液中可以稳定存在;

【小问 3 详解】

量气管两次读数之差 $V_1 - V_2$ 即为产生的 H_2 体积, 故产生 H_2 物质的量为 $\frac{(V_1 - V_2) \text{ mL}}{24500 \text{ mL} / \text{mol}} = \frac{(V_1 - V_2)}{24500} \text{ mol}$, 根据第

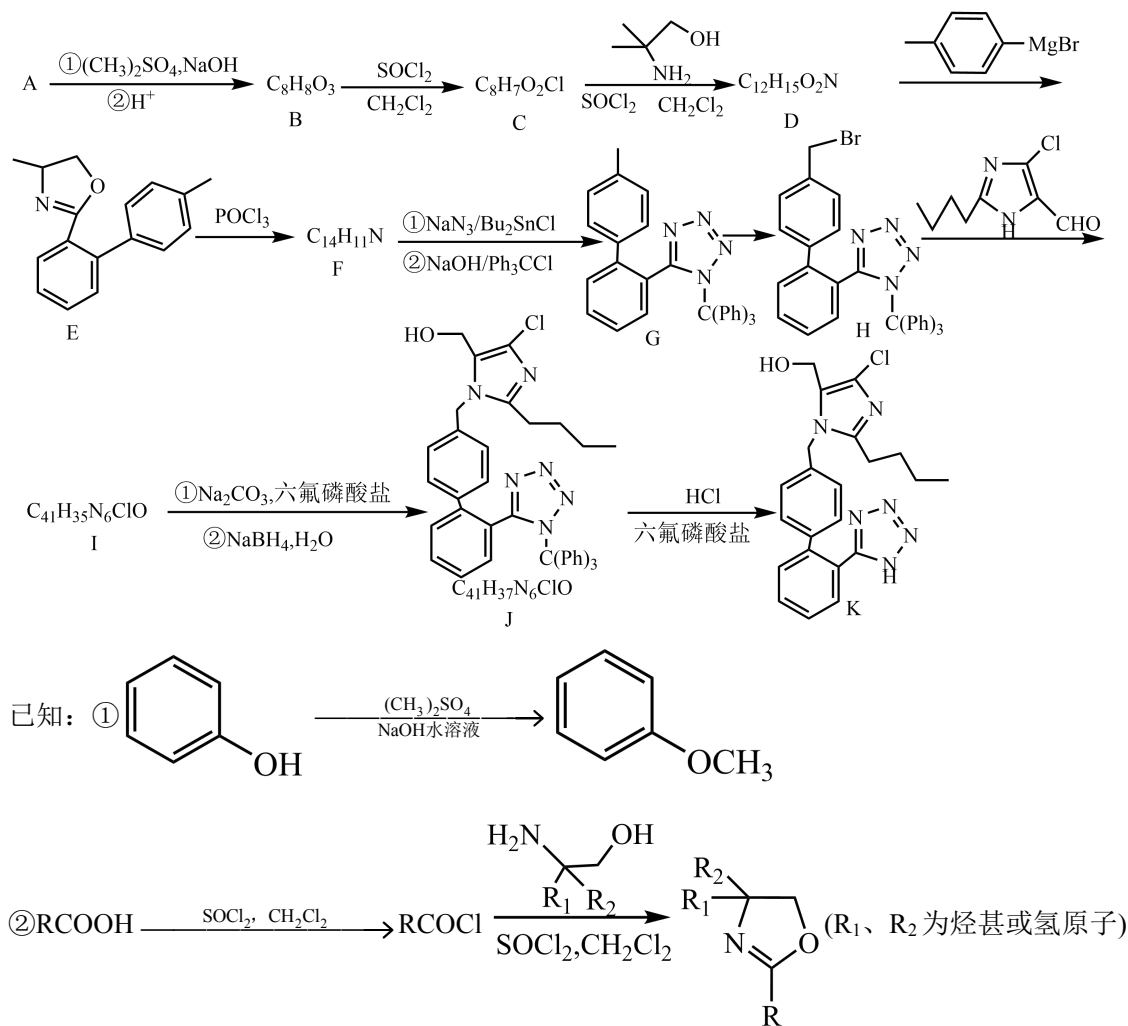
一小题中的化学方程式, 2.00 mL 的 NaBH_4 溶液中含物质的量为 $n(\text{NaBH}_4) = \frac{1}{4} n(\text{H}_2) = \frac{(V_1 - V_2)}{98000} \text{ mol}$, 则

$$c(\text{NaBH}_4) = \frac{n(\text{NaBH}_4)}{V} = \frac{\frac{(V_1 - V_2)}{98000} \text{ mol}}{0.002 \text{ L}} = \frac{V_1 - V_2}{196} \text{ mol/L};$$

【小问 4 详解】

若气体生成结束后，水准管中的液面低于量气管中的液面，即量气管液面高，调整至两管液面齐平时，量气管向下移动才能使两管液面齐平，则原来量气管内液面位置偏低，量气管读数 V_2 会偏大。需要将量气管慢慢向下移动调整液面。

19. 用于治疗高血压的药物氯沙坦的合成路线如图所示：

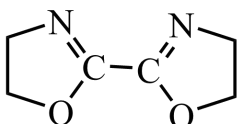


③Ph 代表苯基

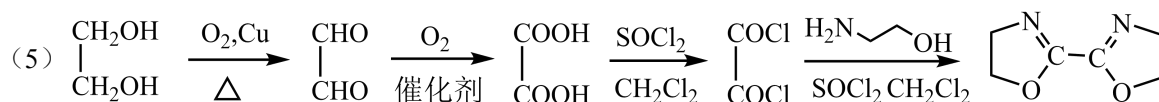
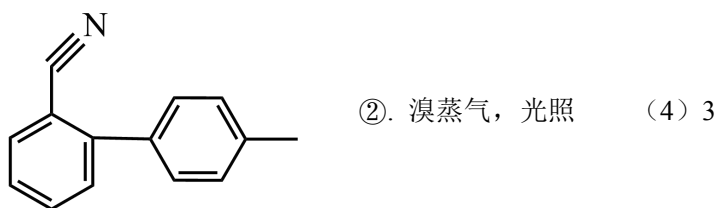
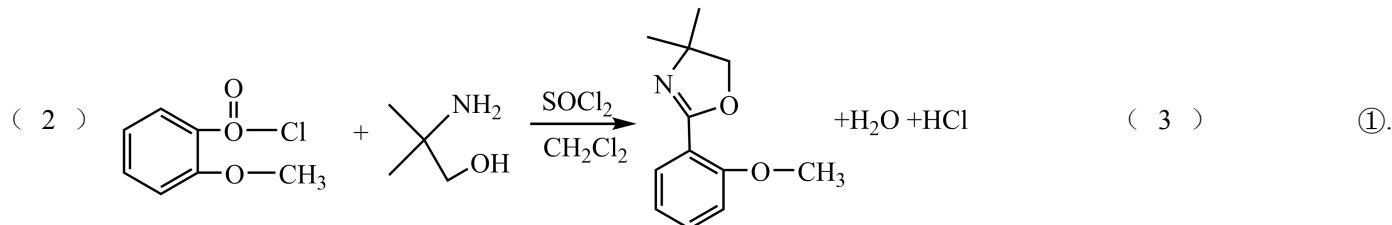
回答下列问题：

- (1) A 的化学名称为_____，H→I 的反应类型为_____。
- (2) C→D 的化学方程式为：_____。
- (3) F 的结构简式为：_____，由 G 生成 H 的试剂与条件是_____。
- (4) D 的同分异构体中，同时符合下条件的有_____种。

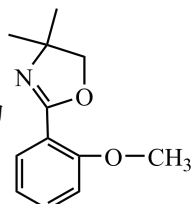
①含苯环，②能发生银镜反应，③核磁共振氢谱只有四组峰，峰面积之比为 9：2：2：2

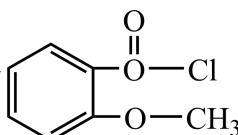
(5) 依据上述信息, 写出以乙二醇为原料制备有机物  的合成路线(用流程图表示, 无机试剂、有机溶剂任选)_____。

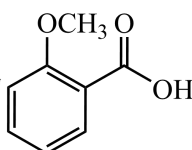
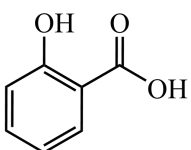
【答案】(1) ①. 邻羟基苯甲酸(或水杨酸) ②. 取代反应

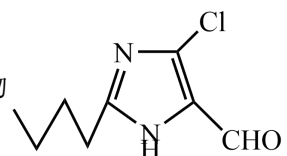


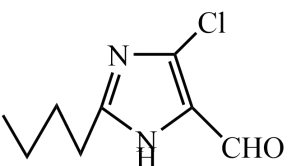
【解析】

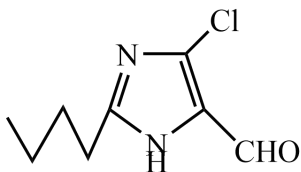
【分析】由 E 的结构简式和 D→E 的反应物结合 D 的分子式可以推出 D 为  , 根据 D 的结构简式,

利用已知②和 C 的分子式可以推出 C 为  , 根据 C 的结构简式, 利用已知②和 B 的分子式可以

推出 B 为  , 再利用已知①可以推出 A 为  , 根据 H 结构简式, 得 H 分子式为 $C_{33}H_{25}N_4Br$,

H→I 另一反应物  由结构简式得分子式为 $C_8H_{11}N_2OCl$, 两分子式加和与 I 分子式相差 HBr,

可以知道 H→I 为取代反应, 结合 J 的结构简式可以推出 I 是 H 和  生成小分子 HBr, H 来自



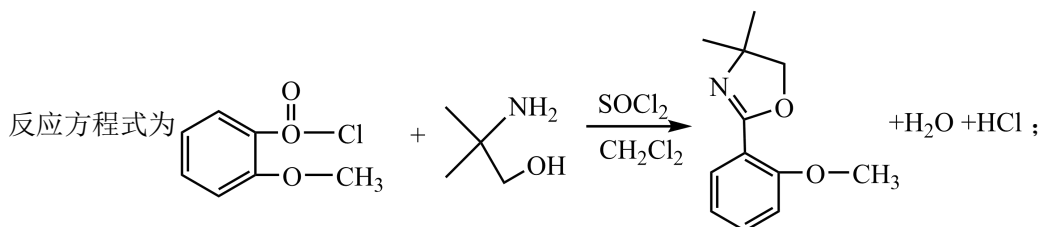
的 N 原子上, I 是两反应物剩余部分连接而成;

【小问 1 详解】

由分析可以知, A 为 , 名称为邻羟基苯甲酸 (或水杨酸), H→I 的反应为取代反应;

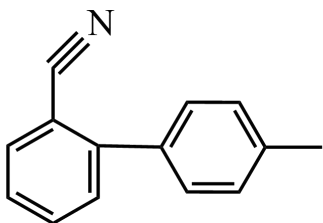
【小问 2 详解】

C 是 , D 是 , 结合已知②, 同时根据原子守恒, 还有小分子产物 H_2O 、 HCl ,



【小问 3 详解】

结合 E 和 G 的结构简式, 同时由 F 分子式得 F 中含有两个苯环, 不饱和度为 10, 故 F 结构式为



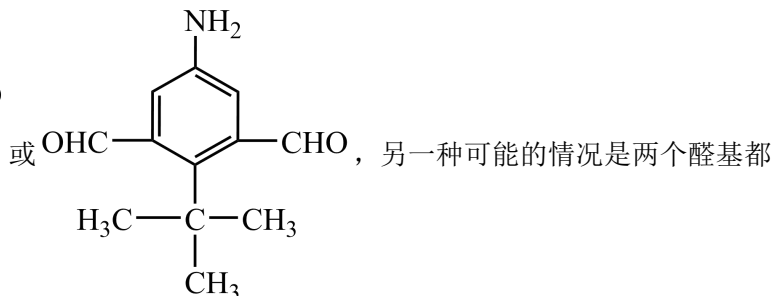
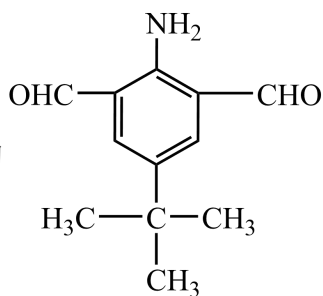
, G 生成 H 是苯环上的甲基氢原子被溴原子取代, 条件是溴蒸气, 光照;

【小问 4 详解】

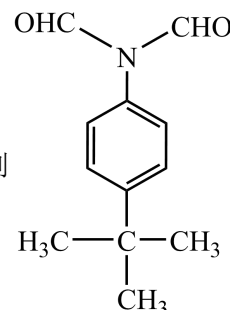
D 是 , 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, 共 15 个氢原子, 即不同化学环境的氢原子个数分别为 9、2、2、2,

能发生银镜反应说明有醛基, 结合氢原子化学环境, 应当有两个醛基, D 不饱和度为 6, 两个醛基一个苯环不饱和度也是 6, 说明剩余部分都饱和, 结合氢原子化学环境, 可能的一种情况是有氨基, 另外 2 个化学环境相同的氢原子应当在苯环上, 苯环上有 4 个取代基团, 9 个化学环境相同的氢原子来源于 3 个甲基, 3 个甲基连在同一个碳原

子上,可以得到两种结构



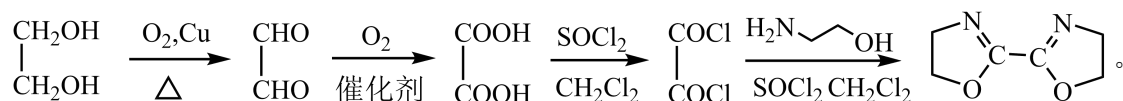
连在 N 上, 苯环上有 2 个取代集团, 苯环上的四个氢原子处于两种不同化学环境, 可以得到



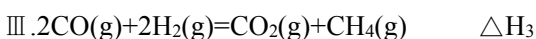
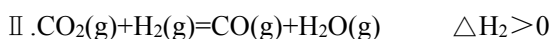
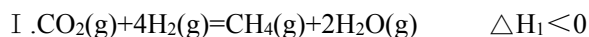
综上, 满足条件的 D 的同分异构体有 3 种;

【小问 5 详解】

乙二醇氧化的乙二醛, 乙二醛进一步氧化得乙二酸, 参考 $B \rightarrow C \rightarrow D$, 可以设计以下路线:



20. 二氧化碳加氢制甲烷过程中的主要反应为



在密闭容器中, $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2) : n_{\text{起始}}(\text{H}_2) = 1 : 4$ 时, 在催化剂作用下反应相同时间所测得的 CO_2 平衡转化率、

CO_2 实际转化率随温度的变化如图 2 所示。 CH_4 的选择性可表示为 $\frac{n_{\text{生成}}(\text{CH}_4)}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\%$ 。

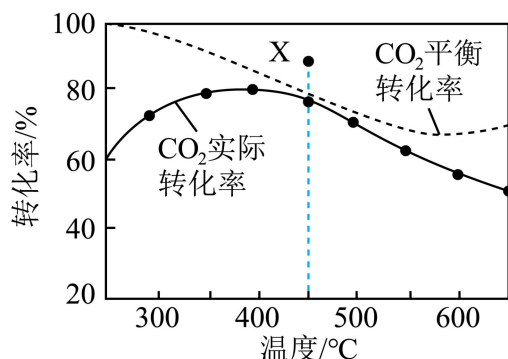


图2

(1) 各物质的相对能量如图 1 所示, $\Delta H_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平衡时 CH_4 的选择性随着温度的升高 , 用该催化剂催化二氧化碳反应的最佳温度为 , 450°C 时, 使 CO_2 平衡转化率达到 X 点的值, 可以采用的措施为 (写出一条)。

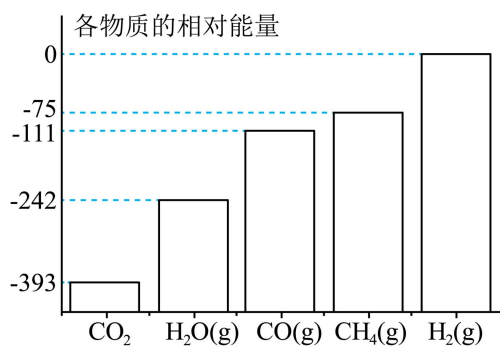


图1

(2) 在密闭容器中, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, CO_2 和 H_2 的起始物质的量分别为 1 mol 和 4 mol , 平衡后反应体系中各物质的物质的量随温度的变化如图 3 所示, 图中表示 CH_4 的物质的量的曲线为_____。在 505°C , 反应 II 的平衡常数 $K=_____$ 。(保留两位有效数字)

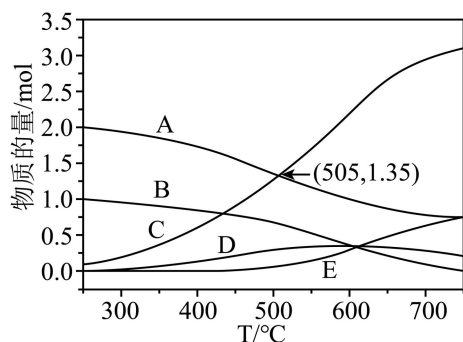


图3

(3) CeO_2 催化 CO_2 与 H_2 转化为 CH_4 的机理如图 4 所示。反应体系中 Ce 呈现_____种价态, 催化剂中掺入少量 CaO , 用 Ca^{2+} 替代 CeO_2 结构中部分 Ce^{4+} 形成 $\text{Ca}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$, 可提高催化效率的原因是_____。

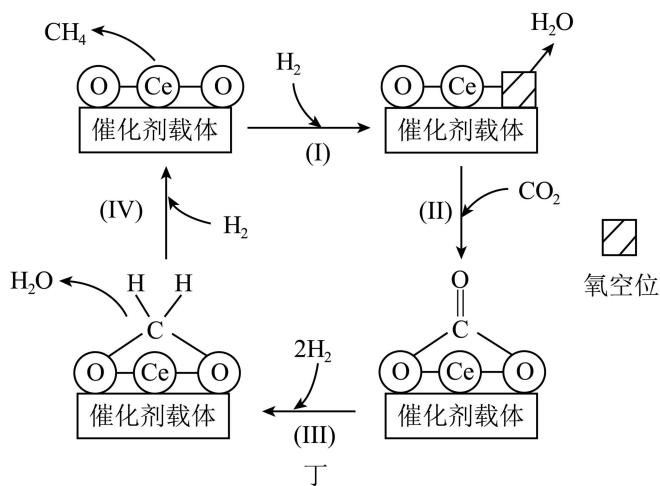


图4

【答案】(1) ①. -246 ②. 减小 ③. 400°C ④. 提高的氢气的投料比例

(2) ① B ②. 0.17

(3) ①. 2 ②. 导致催化剂结构中出现较多的氧空位, 利于二氧化碳的催化转化

【解析】

【小问 1 详解】

反应的焓变等于生成物焓的和减去反应物的焓的和, 则

$2\text{CO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})=\text{CO}_2(\text{g})+\text{CH}_4(\text{g}) \Delta H_3=[(-393)+(-75)-2\times(-111)+2\times 0]\text{kJ/mol}=-246\text{kJ/mol}$ ，生成甲烷的反应均为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，则平衡时 CH_4 的选择性随着温度的升高而减小；由图可知温度 400°C 左右时二氧化碳实际转化率最高，催化剂的活性最大，此时为最适温度，温度继续增加，催化剂活性下降，故用该催化剂催化二氧化碳反应的最佳温度为 400°C ； 450°C 时，提高的氢气的投料比例，可以促进二氧化碳的转化，能使二氧化碳平衡转化率达到 X 点的值；

【小问 2 详解】

结合图 2 可知，低于 300°C 二氧化碳的平衡转化率接近 100%，此时图 3 中 AB 的量接近 2mol、1mol，DE 的量接近 0mol，升高温度，反应 I、III 逆向移动、II 正向移动，导致 CO 量增大、甲烷的量减小，结合碳守恒可知，含碳物质的量不会超过 1mol，则 A 为水、B 为甲烷、C 为氢气、E 为一氧化碳、D 为二氧化碳，故图中表示 CH_4 的物质的量的曲线为 B；在 505°C ，水、氢气均为 1.35mol，结合氢守恒可知，甲烷为 $\frac{4\times 2-1.35\times 2-1.35\times 2}{4}\text{mol}=0.65\text{mol}$ ，设二氧化碳、一氧化碳分别为 amol、bmol，由碳守恒可知， $a+b+0.65=1$ ，由氧守恒可知， $2a+b+1.35=1\times 2$ ， $a=0.3\text{mol}$ 、

$$b=0.05\text{mol}，\text{反应 II 的平衡常数 } K=\frac{\frac{1.35}{V}\times\frac{0.05}{V}}{\frac{1.35}{V}\times\frac{0.3}{V}}=0.17；$$

【小问 3 详解】

由图可知，Ce 可以与 1 个氧或 2 个氧结合，氧化合价为-2，故 Ce 的化合价为+4 或+2 两种价态；结合反应机理可知， Ca^{2+} 替代 CeO_2 结构中部分 Ce^{4+} 形成 $\text{Ca}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$ ，导致催化剂结构中出现较多的氧空位，利于二氧化碳的催化转化。