

高三化学试题

2024.5

本试卷分第 I 卷（选择题）和第 II 卷（非选择题）两部分。满分 100 分，考试时间 90 分钟。

注意事项：

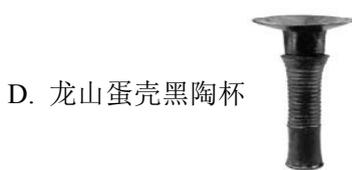
1. 答卷前，考生务必将自己的姓名、准考证号填写在答题卡上。
2. 回答选择题时，选出每小题答案后，用铅笔把答题卡上对应题目的答案标号涂黑。如需改动，用橡皮擦干净后，再选涂其他答案标号。回答非选择题时，将答案写在答题卡上。写在本试卷上无效。
3. 考试结束后，将本试卷和答题卡一并交回。

可能用到的相对原子质量：H 1 B 11 C 12 O 16 Na 23 S 32 Zn 65

第 I 卷（选择题 共 40 分）

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. 山东博物馆的下列“镇馆之宝”，其主要成分不能与其他三种归为一类的是



【答案】C

【解析】

【分析】红陶兽形器、鲁国大玉璧、龙山蛋壳黑陶杯主要成分都为硅酸盐，属于无机非金属材料，甲骨文材料主要是碳酸钙。

【详解】根据分析知，C 正确；

故选 C。

2. 下列物质的应用中涉及氧化还原反应的是

- A. 用 SO_2 漂白纸浆
- B. 用烧碱处理含高浓度 NH_4^+ 的废水
- C. 用 ClO_2 处理饮用水进行净水消毒
- D. 用纯碱溶液去除物品表面的油污

【答案】C

【解析】

【详解】A. SO_2 漂白纸浆利用了 SO_2 的漂白性， SO_2 与有色物质化合成不稳定的无色物质而漂白，没有涉及氧化还原反应，A 项不符合题意；

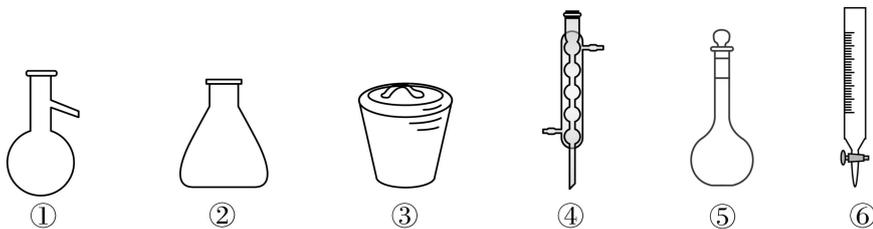
B. 用烧碱处理含高浓度 NH_4^+ 的废水， NH_4^+ 与 OH^- 发生复分解反应，没有涉及氧化还原反应，B 项不符合题意；

C. ClO_2 具有强氧化性，用于饮用水的消毒，涉及氧化还原反应，C 项符合题意；

D. 纯碱溶液中由于 CO_3^{2-} 的水解而呈碱性，油污在碱性条件下发生水解，没有涉及氧化还原反应，D 项不符合题意；

答案选 C。

3. 关于下列仪器使用的说法正确的是



- A. 分离苯和溴苯时需要用到①④
B. 蒸发结晶时需要用到③
C. 能作为反应容器的仪器为①②⑤
D. 使用前需进行检漏的仪器为⑤⑥

【答案】D

【解析】

【详解】A. 用蒸馏的方法分离苯和溴苯时需要用直形冷凝管，不用球形冷凝管，A 错误；

B. 蒸发结晶时需要用到蒸发皿，不能用坩埚，B 错误；

C. 蒸馏烧瓶与锥形瓶能作为反应容器，容量瓶不能作为反应容器，C 错误；

D. 容量瓶和滴定管使用前需进行检漏，D 正确；

故选 D。

4. 已知 M、R、X、Y、Z 属于短周期元素，M 与 X 同主族，M 单质与 X 单质化合可形成一种漂白性物质；R 可形成三键的单质气体；X、Y、Z 与 R 同周期，且 Z 原子的半径最小，Y 的基态原子价层 p 轨道有 2 个电子。下列说法正确的是

- A. 简单离子半径： $M > Z > R$
B. MX_3 与 RZ_3 均为极性分子
C. 最高价含氧酸酸性： $Z > R > Y$
D. 第一电离能： $R > X > Y$

【答案】D

【解析】

【分析】已知 M、R、X、Y、Z 属于短周期元素，R 可形成三键的单质气体，R 为 N 元素；M 与 X 同主族，M 单质与 X 单质化合可形成一种漂白性物质，该漂白性物质为 SO_2 ；X、Y、Z 与 R 同周期，且 Z 原子的半径最小，则 X 为 O、Z 为 F、M 为 S；Y 的基态原子价层 p 轨道有 2 个电子，Y 为 C。

【详解】A. M、Z、R 的简单离子依次为 S^{2-} 、 F^- 、 N^{3-} ，根据“层多径大、序大径小”，简单离子半径 $M > R > Z$ ，A 项错误；

B. MX_3 为 SO_3 ， SO_3 的空间结构为平面正三角形，分子中正负电中心重合， SO_3 为非极性分子， RZ_3 为 NF_3 ， NF_3 的空间结构为三角锥形，分子中正负电中心不重合， NF_3 为极性分子，B 项错误；

C. Z 为 F，F 没有正价、没有最高价含氧酸，C 项错误；

D. R、X、Y 依次为 N、O、C，同周期从左到右主族元素的第一电离能呈增大趋势，第 II A、V A 族大于相邻元素，

则第一电离能： $R > X > Y$ ，D项正确；

答案选D。

5. 下列物质鉴别方法（必要时可以加热）错误的是

A. 氨水鉴别： AlCl_3 溶液、 MgCl_2 溶液、 BaCl_2 溶液

B. 溴水鉴别：苯酚溶液、KI溶液、 AgNO_3 溶液

C. 酸性 KMnO_4 溶液鉴别：甲苯、 CCl_4 、乙醇

D. 新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液鉴别：乙醇、乙醛、乙酸

【答案】A

【解析】

【详解】A. 氨水与 AlCl_3 溶液生成白色沉淀，氨水与 MgCl_2 溶液生成白色沉淀，氨水与 BaCl_2 溶液无现象，不可鉴别，A错误；

B. 溴水与苯酚溶液生成白色沉淀，溴水与KI溶液得到棕黄色溶液，溴水与 AgNO_3 溶液生成淡黄色沉淀，可鉴别，B正确；

C. 甲苯能被高锰酸钾溶液氧化，能使高锰酸钾溶液褪色，但得到的是苯甲酸的悬浊液；乙醇也能被高锰酸钾溶液氧化从而使高锰酸钾溶液褪色，乙醇能被氧化为乙酸，得到无色澄清溶液，酸性 KMnO_4 溶液与 CCl_4 不反应，溶液分层，可鉴别，C正确；

D. 乙醇无现象，新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液与乙醛在加热条件下会生成砖红色沉淀，乙酸会溶解 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液变成蓝色溶液，可鉴别，D正确；

故选A。

6. 用过量的盐酸和 CuCl_2 溶液的混合液作为浸取剂，浸取黄铜矿（ CuFeS_2 ）的流程示意图如下。



下列说法错误的是

A. $[\text{CuCl}_2]^-$ 的中心离子是 Cu^+ ，配体是 Cl^-

B. 参与反应的 $n(\text{CuCl}_2) : n(\text{CuFeS}_2) = 3 : 1$

C. 浸取剂中的 Cl^- 有助于 CuFeS_2 固体的溶解

D. 用浓盐酸和 FeCl_3 溶液的混合液也可能使黄铜矿溶解

【答案】 B

【解析】

【分析】 将黄铜矿 (CuFeS_2) 粉碎, 加入过量的盐酸和 CuCl_2 溶液的混合液溶解得到 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Fe^{2+} 的混合液, 所得滤渣的主要成分是 S 和少量 CuS 等, 说明发生氧化还原反应, 硫元素被氧化, 铜元素被还原, 据此解答。

【详解】 A. $[\text{CuCl}_2]^-$ 中氯元素是 -1 价, 铜元素化合价是 +1 价, 其中中心离子是 Cu^+ , 配体是 Cl^- , A 正确;

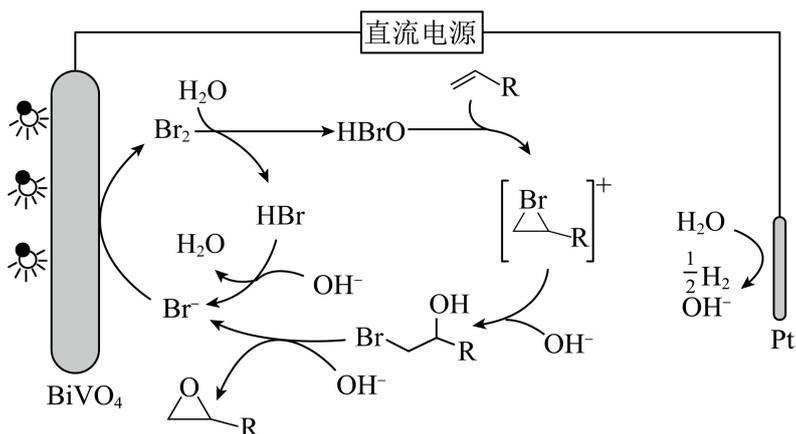
B. 溶解过程中发生的反应为 $\text{CuFeS}_2 + 3\text{CuCl}_2 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{CuCl}_2] + 2\text{S} + \text{FeCl}_2$, 但由于含有少量 CuS 生成, 所以参与反应的 $n(\text{CuCl}_2) : n(\text{CuFeS}_2) \neq 3 : 1$, B 错误;

C. 由于生成的亚铜离子能与氯离子结合形成络合物, 因此浸取剂中的 Cl^- 有助于 CuFeS_2 固体的溶解, C 正确;

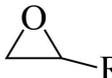
D. 铁离子具有氧化性, 因此也能用浓盐酸和 FeCl_3 溶液的混合液也可能使黄铜矿溶解, D 正确;

故答案选 B。

7. 一种以 NaBr 作为电解液, 在恒压电解池中光催化烯烃转化为环氧化物的方法如下图所示。下列说法正确的是



A. BiVO_4 为光电解池的阴极

B. 若 Pt 电极生成 11.2L (标准状况) H_2 , 理论上生成 0.5mol 

C. 上述过程中只有极性键的断裂与生成

D. 上述过程中涉及到的有机反应类型均为取代反应

【答案】 B

【解析】

【分析】 BiVO_4 电极发生氧化反应, $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- = \text{Br}_2$, 是阳极, 则 Pt 电极为阴极, 发生还原反应, $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 。

【详解】 A. BiVO_4 电极发生氧化反应, $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- = \text{Br}_2$, 是阳极, A 错误;

B. 根据图示可知, 转移 2mol 电子, 得到 1mol H_2 和 1mol Br_2 , 1mol Br_2 与水得到 1mol HBrO , 又与烯烃得到 1mol

故答案选 C。

9. 工业碱的主要成分主要是 NaOH 和 Na_2CO_3 或 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 (无其他杂质)。实验室用盐酸做标准溶液, 酚酞和甲基橙双指示剂来滴定测定工业碱的组成和含量。已知室温下 NaHCO_3 溶液的 pH 为 8.32, 饱和 H_2CO_3 溶液的 pH 为 3.89。实验步骤如下:

①量取 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 5.0mL 加入到 245mL 蒸馏水中混合均匀备用。

②称取 1.06g 无水 Na_2CO_3 置于小烧杯中, 加入适量蒸馏水溶解并转移到 100mL 容量瓶中, 定容摇匀后转移到试剂瓶中备用。

③量取 15.00mL Na_2CO_3 溶液, 加 1~2 滴甲基橙, 用标准盐酸滴定至溶液由黄色变橙色, 3 次平行实验所用盐酸平均体积为 $V \text{ mL}$, 计算标准盐酸浓度。

④称取一定质量的工业碱置于烧杯中, 加入适量蒸馏水溶解, 配置成 250mL 溶液。量取 25.00mL 于锥形瓶中, 加入指示剂 1, 用标准盐酸滴定至终点 1, 记录所用盐酸体积; 再加入指示剂 2, 继续用标准盐酸滴定至终点 2, 记录所用盐酸体积。进行 3 次平行实验, 终点 1 所用标准盐酸平均体积 $V_1 \text{ mL}$, 终点 2 所用标准盐酸平均体积为 $V_2 \text{ mL}$ 。

下列说法错误的是

- A. 步骤①中用到两种量程的量筒
- B. 装待测液的滴定管应用待测液润洗 2~3 次
- C. 配制 Na_2CO_3 溶液定容时俯视, 会导致标准盐酸浓度偏大
- D. 终点 2 的现象是滴入最后半滴标准盐酸, 溶液红色恰好消失

【答案】D

【解析】

【详解】A. 步骤①中用到 10mL、250mL 两种量程的量筒, 故 A 正确;

B. 用滴定管量取待测液时, 为避免造成浓度偏差, 应用待测液润洗 2~3 次, 故 B 正确;

C. 配制 Na_2CO_3 溶液定容时俯视, 溶液体积偏小, 则 Na_2CO_3 溶液浓度偏高, 消耗盐酸体积偏大, 会导致标准盐酸浓度偏大, 故 C 正确;

D. 甲基橙的变色范围是 $\text{pH} \leq 3.1$ 时变红, 3.1~4.4 时呈橙色, $\text{pH} \geq 4.4$ 时变黄, 工业碱溶于水溶液呈碱性, 用标准盐酸滴定至溶液由黄色变橙色, 溶液变为酸性, 则终点 2 的现象是滴入最后半滴标准盐酸, 溶液由橙色变为红色, 且半分钟内不恢复为橙色, 故 D 错误;

故选 D。

10. 工业碱的主要成分主要是 NaOH 和 Na_2CO_3 或 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 (无其他杂质)。实验室用盐酸做标准溶液, 酚酞和甲基橙双指示剂来滴定测定工业碱的组成和含量。已知室温下 NaHCO_3 溶液的 pH 为 8.32, 饱和 H_2CO_3 溶

液的 pH 为 3.89。实验步骤如下：

①量取 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 5.0mL 加入到 245mL 蒸馏水中混合均匀备用。

②称取 1.06g 无水 Na_2CO_3 置于小烧杯中，加入适量蒸馏水溶解并转移到 100mL 容量瓶中，定容摇匀后转移到试剂瓶中备用。

③量取 15.00mL Na_2CO_3 溶液，加 1~2 滴甲基橙，用标准盐酸滴定至溶液由黄色变橙色，3 次平行实验所用盐酸平均体积为 $V \text{ mL}$ ，计算标准盐酸浓度。

④称取一定质量的工业碱置于烧杯中，加入适量蒸馏水溶解，配置成 250mL 溶液。量取 25.00mL 于锥形瓶中，加入指示剂 1，用标准盐酸滴定至终点 1，记录所用盐酸体积；再加入指示剂 2，继续用标准盐酸滴定至终点 2，记录所用盐酸体积。进行 3 次平行实验，终点 1 所用标准盐酸平均体积 $V_1 \text{ mL}$ ，终点 2 所用标准盐酸平均体积为 $V_2 \text{ mL}$ 。

下列说法正确的是

A. 标准盐酸的浓度为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B. 步骤③中 V 可能等于 12.50mL

C. 若 $V_1 > V_2$ ，试样的成分为 NaOH 和 Na_2CO_3

D. 若 $V_1 = 12.00\text{mL}$ ， $V_2 = 20.00\text{mL}$ ，则 Na_2CO_3 的质量分数为 34.57%

【答案】C

【解析】

【分析】根据步骤②，碳酸钠浓度为 $\frac{1.06}{0.1\text{L}} \text{ mol} = 0.1 \text{ mol/L}$ ，步骤③中用标准盐酸滴定至溶液由黄色变橙色，说明

发生 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。

【详解】A. 如果盐酸 5.0mL 加入到 245mL 蒸馏水中混合是 250mL，标准盐酸的浓度为 $\frac{6 \times 5}{250} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

因为分子间有空隙，所以标准盐酸的浓度不为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，A 错误；

B. 根据分析知， $n(\text{HCl}) = 2n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \times 0.1 \times 15 \times 10^{-3} \text{ mol} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，因此如果标准盐酸的浓度为

$0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则步骤③中 V 可能等于 $\frac{3 \times 10^{-3}}{0.12} \text{ L} = 25\text{mL}$ ，B 错误；

C. 如果试样的成分为 NaOH 和 Na_2CO_3 ，用标准盐酸滴定至终点 1，NaOH 与盐酸完全反应， Na_2CO_3 与盐酸生成碳酸氢钠，继续用标准盐酸滴定至终点 2，发生碳酸氢钠与盐酸的反应，根据 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$ ，
 $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ，可知 $V_1 > V_2$ ，C 正确；

D. 若 $V_1 = 12.00\text{mL}$ ， $V_2 = 20.00\text{mL}$ ，则成分是 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 ，用标准盐酸滴定至终点 1，发生

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times 12 \times 10^{-3} \text{L}$, 又生成 NaHCO_3 物质的量为

$c(\text{HCl}) \times 12 \times 10^{-3} \text{L}$, 则 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \times 12 \times 10^{-3} \text{L} \times 106 \text{g/mol}$, 继续用标准盐酸滴定至终点 2,

$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, $n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times 20 \times 10^{-3} \text{L}$, 则原来的

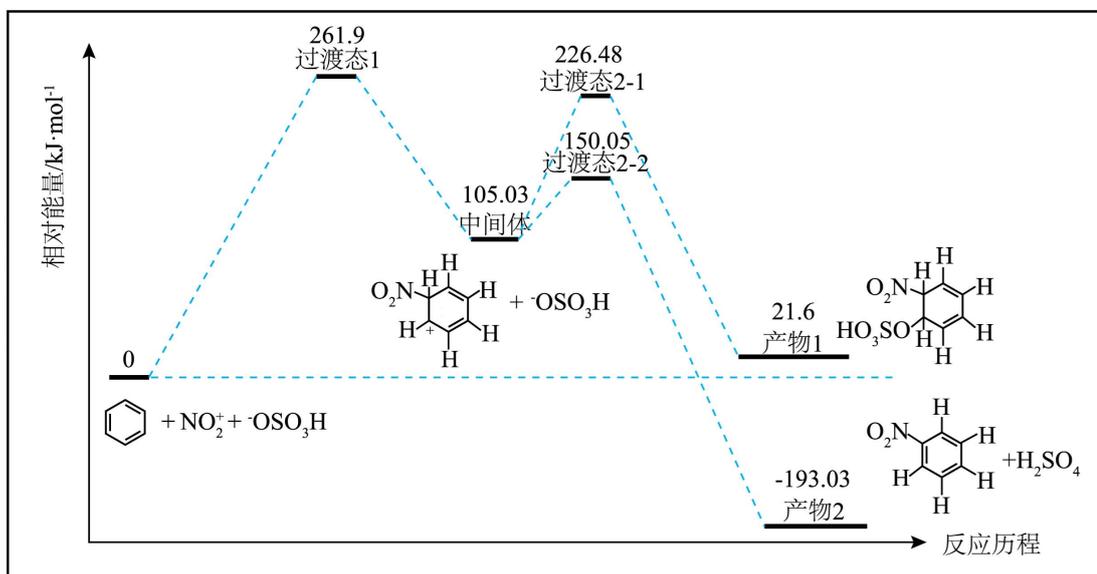
$n(\text{NaHCO}_3) = c(\text{HCl}) \times 8 \times 10^{-3} \text{L}$, 原来的 $m(\text{NaHCO}_3) = c(\text{HCl}) \times 8 \times 10^{-3} \text{L} \times 84 \text{g/mol}$, 则 Na_2CO_3 的质量分数

为 $\frac{c(\text{HCl}) \times 12 \times 10^{-3} \text{L} \times 106 \text{g/mol}}{c(\text{HCl}) \times 8 \times 10^{-3} \text{L} \times 84 \text{g/mol} + c(\text{HCl}) \times 12 \times 10^{-3} \text{L} \times 106 \text{g/mol}} \times 100\% = 65.4\%$, D 错误;

故选 C。

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. 在浓硫酸作用下，苯与浓硝酸发生反应的反应历程如图。下列说法错误的是



- A. 生成中间体时碳的杂化方式未发生改变
- B. 生成中间体的反应为决速步骤
- C. 产物 1 为加成反应的产物
- D. 动力学和热力学优势产物均为产物 2

【答案】A

【解析】

【详解】A. 反应物苯中碳的杂化方式为 sp^2 杂化，生成的中间体中碳的杂化方式既有双键碳的 sp^2 杂化、又有饱和碳原子的 sp^3 杂化，所以碳原子的杂化发生了改变，故 A 错误；

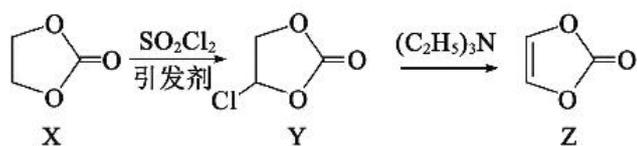
B. 由图可知，生成中间体的反应的活化能最大，化学反应速率最慢，所以生成中间体的反应为决速步骤，故 B 正确；

C. 对比苯和产物 1 的结构简式可知，反应过程相当于在苯的两个邻位碳上各加一个原子团，其中一个加硝基、另外一个加 $-\text{OSO}_3\text{H}$ ，即产物 1 为加成反应的产物，故 C 正确；

D. 由图示可知，生成产物 2 的反应的活化能更小，化学反应速率更快，即动力学优势产物为产物 2，产物 2 的能量更低、更稳定，即热力学优势产物为产物 2，故 D 正确；

故答案为：A。

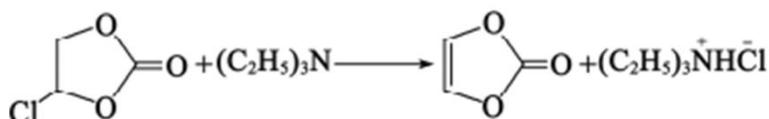
12. 碳酸亚乙烯酯是有效的锂离子电池电解液的有机成膜添加剂，其合成路线如下图所示。



已知：双键碳连羟基不稳定，会异构化，如：
$$\text{CH}_2 = \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{R} \rightarrow \text{CH}_3 \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{R}$$
。下列说法错误的是

- A. X 的核磁共振氢谱有 1 组峰
- B. Y 含有 2 个手性碳原子
- C. Z 的水解有机产物存在顺反异构

D. Y→Z 的化学方程式：



【答案】BC

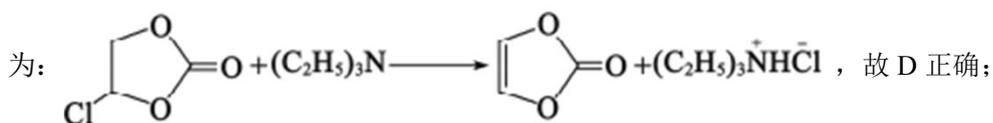
【解析】

【详解】A. 由 X 的结构简式可知 X 就有对称性，只含一种 H，故 A 正确；

B. Y 中只有氯原子所连碳原子为手性碳原子，故 B 错误；

C. Z 的水解的直接产物中羟基连在碳碳双键上，该结构不稳定会发生异构化，不再存在碳碳双键，因此不存在顺反异构，故 C 错误；

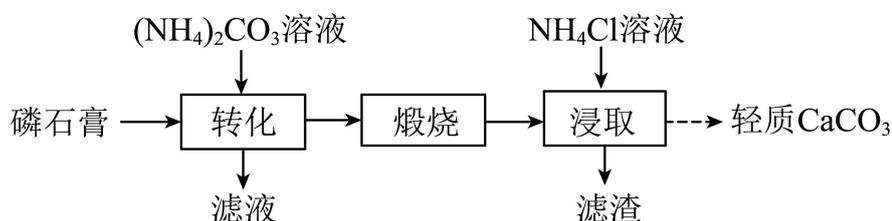
D. 对比结构可知 Y 相当于发生消去反应生成 HCl 和 Z，HCl 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 发生反应得到 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ ，反应方程式



故选：BC。

13. 以磷石膏（含 CaSO_4 和少量 SiO_2 等）为原料制备轻质 CaCO_3 的部分流程如题图。室温下，

$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.7 \times 10^{-11}$ ， $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。



下列说法错误的是

- A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ 溶液中: $2c(\text{CO}_3^{2-}) < c(\text{NH}_4^+)$
- B. 滤渣中含有 SiO_2
- C. “转化”后的清液中一定存在 $\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})} \geq \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$
- D. “浸取”发生反应 $\text{CaO} + 2\text{NH}_4^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

【答案】BC

【解析】

【分析】磷石膏(含 CaSO_4 和少量 SiO_2) 中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液, CaSO_4 转化为 CaCO_3 , 过滤后的滤渣煅烧时 CaCO_3 与 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 , CaCO_3 分解成 CaO , 然后加入 NH_4Cl 溶液浸取, 浸取后的滤液经系列步骤得到轻质 CaCO_3 。

【详解】A. $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 根据“越弱越水解”说明 CO_3^{2-} 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度, 故 $2c(\text{CO}_3^{2-}) < c(\text{NH}_4^+)$, A 项正确;

B. 转化后的滤渣中含 CaCO_3 和 SiO_2 , 煅烧时 CaCO_3 会与 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 和 CO_2 , 故滤渣中含 CaSiO_3 , B 项错误;

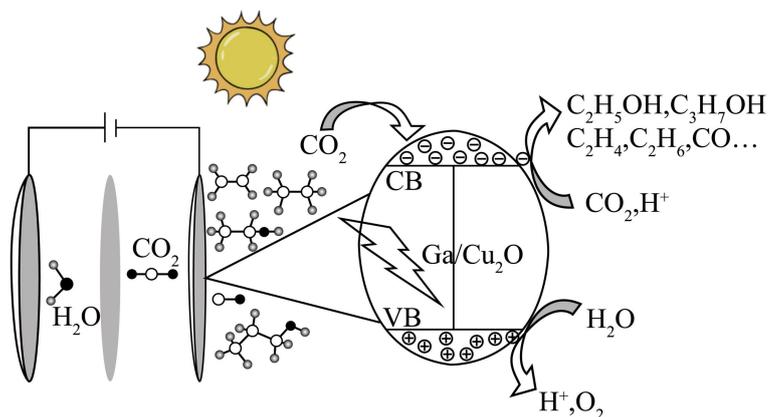
C. “转化”后的清液对 CaCO_3 一定是饱和溶液, 对 CaSO_4 可能是不饱和溶液, 故溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$,

$c(\text{Ca}^{2+}) \leq \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$, 故 $\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})} \leq \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$, C 项错误;

D. 根据分析, “浸取”时 NH_4Cl 与 CaO 反应生成 CaCl_2 , 反应的离子方程式为 $\text{CaO} + 2\text{NH}_4^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, D 项正确;

答案选 BC。

14. 光电催化 CO_2 还原为含 C 化合物, 不仅实现了 CO_2 的高效转化和利用, 并且为合成碳氢化合物提供了一条新的途径, 其工作原理如下。下列分析错误的是



A. 装置中隔膜为质子交换膜

B. 该装置的能量来源是光能和电能

C. 阴极产生乙烯的电极反应为： $2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+ = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

D. 每产生 32g 氧气，电路中转移电子数为 $4N_A$

【答案】D

【解析】

【分析】阳极发生氧化反应， $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ，阴极发生还原反应， CO_2 还原为含 C 化合物。

【详解】A. 根据图示知，氢离子参与反应，故为质子交换膜，A 正确；

B. 根据图示知，该装置的能量来源是光能和电能，B 正确；

C. 根据电荷、原子守恒，阴极产生乙烯的电极反应为： $2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+ = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ，C 正确；

D. 氧气如果只来源于阳极反应，根据 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ，每产生 32g 氧气，电路中转移电子数为 $4N_A$ ，

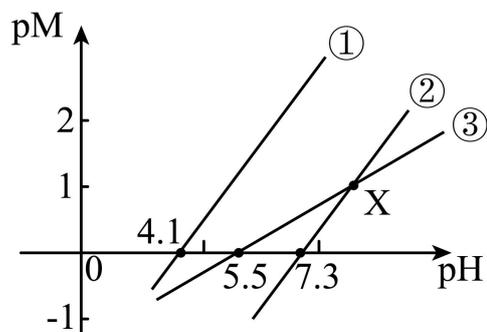
但是根据图知，阴极也生成氧气，D 错误；

故选 D。

15. 298K 时，用 NaOH 溶液分别滴定等物质的量浓度的 HR、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 三种溶液。pM [p 表示负对数，M 表示

$\frac{c(\text{HR})}{c(\text{R}^-)}$ 、 $c(\text{Al}^{3+})$ 、 $c(\text{Ce}^{3+})$] 随溶液 pH 变化的关系如图所示。已知：常温下，

$K_{\text{sp}}[\text{Ce}(\text{OH})_3] > K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ，当离子浓度 $< 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，该离子完全沉淀。下列推断正确的是



A. ①代表滴定 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的变化关系

B. 调节 pH=5 时，溶液中 Al^{3+} 完全沉淀

C. 滴定 HR 溶液至 X 点时，溶液中： $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

D. 经计算， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不能完全溶于 HR 溶液

【答案】CD

【解析】

【分析】 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的类型相同，用 NaOH 溶液滴定等物质的量浓度的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液时 pM 随溶液 pH 变化的关系线应平行，则 ①和②表示滴定此两溶液，③代表滴定 HR 溶液的变化关系；由于常温下

$K_{sp}[\text{Ce}(\text{OH})_3] > K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3]$, 故①代表滴定 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的变化关系、②代表滴定 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的变化关系; 由

①的 $\text{pH}=4.1$ 时 $\text{pM}=0$ 可计算 $K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3]=c(\text{Al}^{3+})c^3(\text{OH}^-)=1 \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-4.1}}\right)^3=10^{-29.7}$, 由②的 $\text{pH}=7.3$ 时 $\text{pM}=0$ 可计算

$K_{sp}[\text{Ce}(\text{OH})_3]=c(\text{Ce}^{3+})c^3(\text{OH}^-)=1 \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-7.3}}\right)^3=10^{-20.1}$, 由③的 $\text{pH}=5.5$ 时 $\text{pM}=0$ 可计算 $K_a(\text{HR})=\frac{c(\text{H}^+)c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})}=10^{-5.5}$ 。

【详解】A. 根据分析, ①代表滴定 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的变化关系, A 项错误;

B. 调节 $\text{pH}=5$ 时, 溶液中 $c(\text{Al}^{3+})=\frac{K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)}=\frac{10^{-29.7}}{(10^{-9})^3}\text{mol/L}=10^{-2.7}\text{mol/L}>10^{-5}\text{mol/L}$, Al^{3+} 没有完全沉淀, B 项

错误;

C. 由图可知, 滴定 HR 至 X 点时溶液的 $\text{pH}>7.3$, 溶液呈碱性, 溶液中 $c(\text{Na}^+)>c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)$, C 项正确;

D. 反应 $\text{Al}(\text{OH})_3+3\text{HR} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}+3\text{R}^-+3\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数

$$K=\frac{c(\text{Al}^{3+})c^3(\text{R}^-)}{c^3(\text{HR})}=\frac{c(\text{Al}^{3+})c^3(\text{R}^-)c^3(\text{OH}^-)c^3(\text{H}^+)}{c^3(\text{HR})c^3(\text{OH}^-)c^3(\text{H}^+)}=\frac{K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3]K_a^3(\text{HR})}{K_w^3}=\frac{10^{-29.7} \times (10^{-5.5})^3}{(10^{-14})^3}=10^{-4.2} \ll 10^5,$$

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 不能完全溶于 HR 溶液, D 项正确;

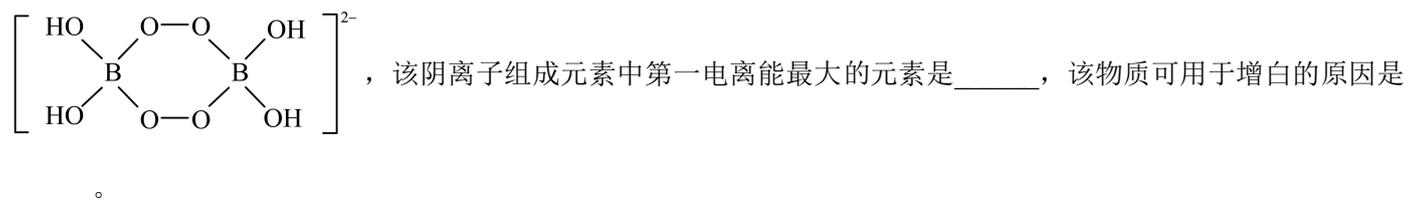
答案选 CD。

第 II 卷 (非选择题 共 60 分)

三、非选择题: 本题包括 5 小题, 共 60 分。

16. 硼族元素可形成许多结构和性质特殊的化合物, 回答下列问题:

(1) 过硼酸钠 $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ 被用于洗衣粉中作增白剂, 其阴离子结构如图所示

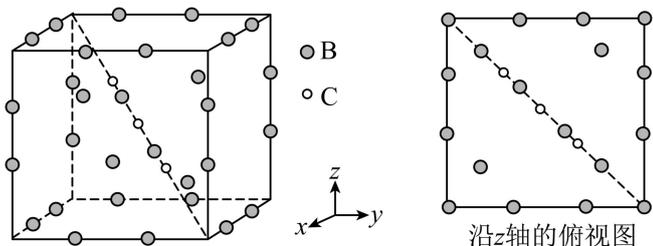


(2) 硼酸三甲酯 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ 由硼酸 H_3BO_3 和甲醇互相反应而制得。熔沸点 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ _____ H_3BO_3 (填 “>” 或 “<” 或 “=”), 原因是_____。比较 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ 和 H_3BO_3 中 O—B—O 键角的大小顺序是

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ _____ H_3BO_3 (填 “>” 或 “<” 或 “=”)。

(3) 氮化硼晶体有多种结构, 六方相氮化硼结构与石墨相似, 但不具有导电性。六方氮化硼中与 B 距离最近且相等的 B 有_____个。

(4) 科学家利用 B_2O_3 和过量碳高温条件下合成一种非常坚硬的物质, 其结构如图所示, 该反应的化学方程式为_____, 晶胞参数: $a=b=c$ (单位 nm), $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。若 N_A 为阿伏伽德罗常数的值, 则该晶体的密度为_____ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。



【答案】(1) ①. O ②. 过硼酸根中含有过氧键，具有强氧化性，具有漂白性。

(2) ①. < ②. 二者均为分子晶体，硼酸能形成分子间氢键，硼酸三甲酯不能形成分子间氢键 ③. =

(3) 6 (4) ①. $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$ ②. $\frac{168}{abcN_A} \cdot 10^{-21}$

【解析】

【小问 1 详解】

阴离子结构为 $\left[\begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{O-O} & \text{OH} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{B} & \text{B} \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{HO} & \text{O-O} & \text{OH} \end{array} \right]^{2-}$ ，同一周期主族元素第一电离能从左往右逐渐增大，同主族元素第一电

能从上往下逐渐减小，可知第一电离能最大的元素是 O；该物质可用于增白的原因是：过硼酸根中含有过氧键，具有强氧化性，具有漂白性，故答案为：O；过硼酸根中含有过氧键，具有强氧化性，具有漂白性。

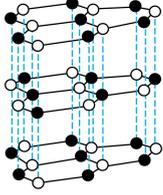
【小问 2 详解】

硼酸三甲酯、硼酸均为分子晶体，硼酸能形成分子间氢键，硼酸三甲酯不能形成分子间氢键，因此熔沸点 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$

小于 H_3BO_3 ；硼酸 $\left(\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right)$ 和 CH_3OH 互相反应生成硼酸三甲酯 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ ，中心原子 B 的价层电子对数

均为 3，杂化类型是 sp^2 ，没有孤电子对，为平面三角形，因此 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ 和 H_3BO_3 中 $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 键角相等，故答案为：<；二者均为分子晶体，硼酸能形成分子间氢键，硼酸三甲酯不能形成分子间氢键；=。

【小问 3 详解】

六方氮化硼的结构与石墨类似，，观察结构可知与 B 距离最近且相等有 6 个 B 原子，故答案为：6。

六方氮化硼

【小问 4 详解】

根据沿 Z 轴的俯视图可知，B 原子位于棱上和体心，C 原子位于体心，则 B 原子有 $\frac{1}{4} \times 24 + 6 = 12$ 个，C 原子有 3

个，则化学式为 B_4C ， B_2O_3 和过量碳高温条件下反应，过量碳生成的是 CO，化学方程式为：

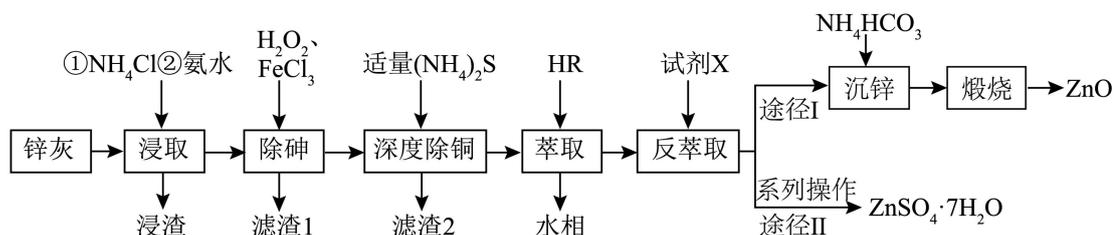
$2B_2O_3 + 7C \xrightarrow{\text{高温}} B_4C + 6CO$; 晶胞参数: $a = b = c$ (单位 nm), $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 若 N_A 为阿伏伽德罗常数的

值, 则该晶体的密度为: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{56g \cdot mol^{-1}}{N_A mol^{-1}} \times 3}{(abc \times 10^{-7})^3} = \frac{168}{abcN_A \cdot 10^{-21}} g \cdot cm^{-3}$, 故答案为: $2B_2O_3 + 7C \xrightarrow{\text{高温}} B_4C + 6CO$;

$$\frac{168}{abcN_A \cdot 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

17. 利用热镀锌厂在生产过程中产生的副产品锌灰 (主要成分为 ZnO 、 Fe_2O_3 及少量 As_2O_3 、 CuO 、 PbO 等) 为原

料制备氧化锌或皓矾 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 工艺流程如下:



已知: ① “浸取”时, ZnO 和 CuO 转化为 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 、 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 进入溶液;

② $25^\circ C$ 时, $K_{sp}(CuS) = 6.4 \times 10^{-36}$, $K_{sp}(ZnS) = 1.6 \times 10^{-24}$;

③ 深度除杂标准: 溶液中 $\frac{n(\text{杂质离子})}{n\{[Zn(NH_3)_4]^{2+}\}} \leq 2.0 \times 10^{-6}$;

④ 有机萃取剂 (用 HR 表示) 可萃取出 Zn^{2+} , 其萃取原反应为: $2HR + Zn^{2+} \rightleftharpoons ZnR_2 + 2H^+$ 。

(1) 浸渣中含有的物质包括 $PbOCl$ 、_____。

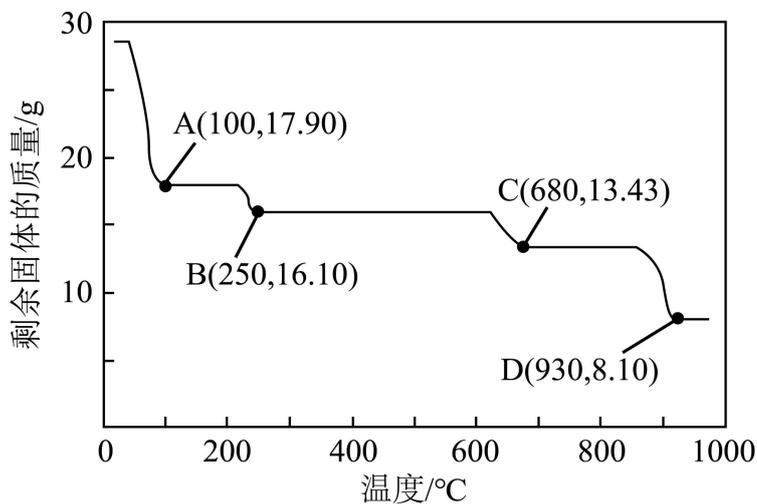
(2) 除砷时, AsO_3^{3-} 转化为 $FeAsO_4$ 沉淀, 写出该反应的离子方程式_____。

(3) 若深度除铜所得滤液中 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 的浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中 S^{2-} (不考虑水解) 浓度至少为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 才能达到深度除杂标准。

(4) 反萃取加入的 X 最佳物质为_____。

(5) “沉锌”过程获得 $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$, 离子方程式为_____。

(6) 获取皓矾的一系列操作包括_____, 过滤、洗涤、干燥。取 $28.7g$ 产品加热至不同温度, 剩余固体的质量变化如图所示。已知 $B \rightarrow D$ 的过程中产生两种气体, 分析数据, 写出该过程的化学方程式_____。



【答案】(1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、Pb



(3) 1.6×10^{-29}



【解析】

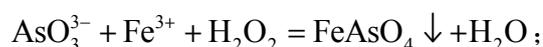
【分析】“浸取”时，ZnO 和 CuO 转化为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 进入溶液， Fe_2O_3 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， As_2O_3 转化为 AsO_3^{3-} ，PbO 转化为 PbOCl 与 Pb，除砷时， AsO_3^{3-} 转化为 FeAsO_4 沉淀，加入硫化铵深度除铜，用有机萃取剂（用 HR 表示）萃取出 Zn^{2+} ，加入 H_2SO_4 反萃取，途径 1 加入碳酸氢铵转化为碳酸锌，煅烧得氧化锌，途径 2 经一系列操作得到 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

【小问 1 详解】

根据分析知，浸渣中含有的物质包括 PbOCl、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、Pb；

【小问 2 详解】

除砷时， AsO_3^{3-} 与过氧化氢发生氧化还原反应，根据得失电子守恒以及电荷、原子守恒，离子方程式为



【小问 3 详解】

深度除杂标准：溶液中 $\frac{n(\text{杂质离子})}{n\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}} \leq 2.0 \times 10^{-6}$ ，若深度除铜所得滤液中 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的浓度为

$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Cu}^{2+}) \leq 2.0 \times 10^{-6} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

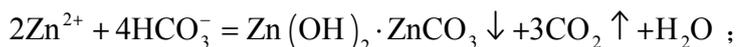
$$c(\text{S}^{2-}) \geq \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{6.4 \times 10^{-36}}{4 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.6 \times 10^{-29} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

【小问 4 详解】

反萃取, 使平衡 $2\text{HR} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{ZnR}_2 + 2\text{H}^+$ 逆向移动, 且不引入新杂质, 则反萃取加入的 X 最佳物质为 H_2SO_4 ;

【小问 5 详解】

“沉锌”过程获得 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$, 根据电荷、原子守恒得离子方程式为



【小问 6 详解】

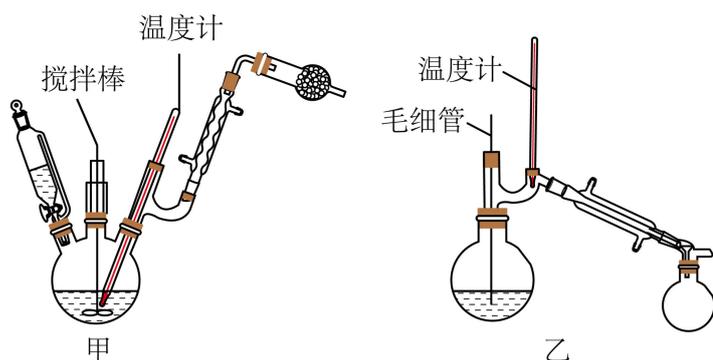
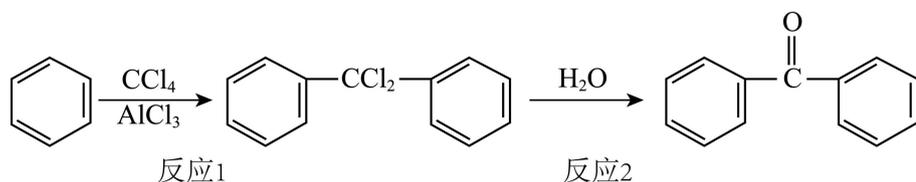
因为需要得到 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 则一系列操作包括蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥; $28.7 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的

物质的量为 $\frac{28.70 \text{ g}}{287 \text{ g/mol}} = 0.1 \text{ mol}$, 由 Zn 元素守恒可知, 生成 ZnSO_4 或 ZnO 时, 物质的量均为 0.1 mol , 若得 ZnSO_4

的质量为 $16.10 \text{ g}(250^\circ\text{C})$, 若得 ZnO 的质量为 $8.10 \text{ g}(930^\circ\text{C})$, B→D 的过程中, ZnSO_4 转化为 ZnO , 根据得失电子守

恒, 产生的两种气体是二氧化硫与氧气, 则化学方程式为: $2\text{ZnSO}_4 \xrightarrow{\Delta} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 。

18. 二苯酮是紫外线吸收剂、有机颜料等的中间体, 某小组设计实验并合成二苯酮反应原理及实验装置如下:



已知: I. 氯化铝可与酮络合而失效 II. 几种物质的性质如表所示

名称	分子量	性状	熔/沸点	溶解性
苯	78	无色透明液体	$5.5/80.1^\circ\text{C}$	不溶于水, 易溶于醇和醚

CCl ₄	154	无色液体	-22.6/76.8℃	微溶于水，易溶于醇和醚
无水 AlCl ₃	133.5	白色粉末	197/180(升华)℃	溶于水并强烈水解，溶于醇、醚 并放热
二苯酮	182	白色晶体	48.5/305.4℃	不溶于水，易溶于醇和醚

实验步骤

步骤一：按图示安装仪器，并检验装置的气密性

步骤二：称取 m g 无水氯化铝，置于三颈烧瓶中，再加入 4.7mL (0.05mol) 四氯化碳。

将三颈烧瓶在冷水浴中冷却到 10~15℃，缓慢滴加 2.7mL (0.03mol) 无水苯及 2.3mL 四氯化碳混合液，维持反应温度在 5~10℃ 之间。

步骤三：在 10℃ 左右继续搅拌 1 小时。然后将三颈烧瓶没入冰水浴，在搅拌下慢慢滴加 30mL 水。改为蒸馏装置，蒸去四氯化碳及少量未反应的苯，在加热套上蒸馏 0.5h，并促使二苯二氯甲烷水解完全。

步骤四：分出下层粗产品，水层用蒸出的四氯化碳萃取一次，合并后用无水硫酸镁干燥。先在常压下蒸出四氯化碳，温度升至 90℃ 左右时停止加热，再减压蒸馏出二苯酮。

(1) 球形干燥管的作用_____。

(2) 一般要称取高于催化剂量的氯化铝，原因_____。

(3) 图乙中毛细管的作用_____。

(4) 需减压蒸出二苯酮的原因_____。

(5) ①若步骤三、四操作忽略水体积的变化，则萃取完成后，为了测定二苯酮水解后溶液中 Cl⁻ 浓度，取 10mL 水层溶液，选用_____ (填序号) 做指示剂，用 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液进行滴定，滴定终点消耗 $V \text{ mL}$ ，达到滴定终点的现象为_____。

A. NaCl 溶液

B. NaBr 溶液

C. NaCN 溶液

D. Na₂CrO₄ 溶液

难溶物	AgCl	AgBr	AgCN	Ag ₂ CrO ₄
颜色	白色	浅黄色	白色	砖红色
K_{sp}	1.77×10^{-10}	5.4×10^{-14}	2.7×10^{-16}	1.12×10^{-12}

②若步骤四蒸馏出的产品不纯，需用_____ (填标号) 进行重结晶进一步提纯得到 n 克二苯酮；

A. NaOH 溶液

B. 乙醇

C. 盐酸

D. 水

E. 石油醚

通过计算可知，步骤三、四操作过程中产品的损耗率为_____ (列出计算式，产品损耗率 = $\frac{\text{产品损失量}}{\text{产品理论量}} \times 100\%$)。

【答案】(1) 防止空气中水蒸气进入，导致氯化铝水解失效

(2) 氯化铝可与产物酮络合失效而损失

(3) 提供气化中心，防止暴沸

(4) 降低二苯酮的沸点，防止氯化铝升华

(5) ①. D ②. 滴入最后半滴标准液后，生成砖红色沉淀，且半分钟内沉淀不溶解 ③. BE ④.

$$\frac{\frac{av \times 10^{-3} \times 3}{2} \times 182 - n}{\frac{0.03}{2} \times 182} \times 100\%$$

【解析】

【小问 1 详解】

因为无水氯化铝溶于水并强烈水解，所以球形干燥管的作用防止空气中水蒸气进入，导致氯化铝水解失效；

【小问 2 详解】

因为氯化铝可与产物酮络合失效而损失，所以一般要称取高于催化剂量的氯化铝；

【小问 3 详解】

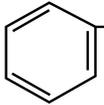
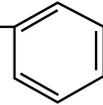
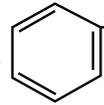
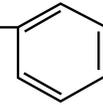
图乙中毛细管的作用提供气化中心，防止暴沸；

【小问 4 详解】

减压蒸馏可以降低二苯酮的沸点，防止氯化铝升华，所以需减压蒸出二苯酮；

【小问 5 详解】

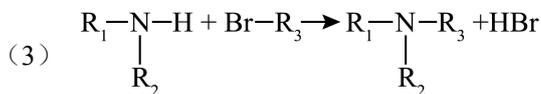
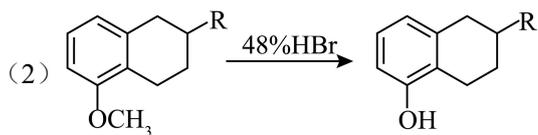
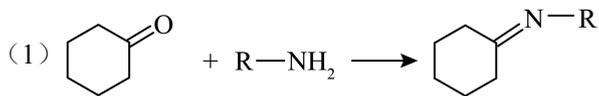
①根据沉淀滴定原理-滴定剂与被滴定物生成的沉淀比滴定剂与指示剂生成的沉淀更难溶；且二者之间有明显的颜色差别，测定的是 Cl^- 不能使用 NaCl 溶液， NaBr 、 NaCN 对应的银盐溶解度比 AgCl 小，也不能使用，则应该使用的指示剂为 Na_2CrO_4 溶液，故选 Na_2CrO_4 ；达到滴定终点的现象为滴入最后半滴标准液后，生成砖红色沉淀，且半分钟内沉淀不溶解；②因为二苯酮不溶于水，易溶于醇和醚，故选乙醇与石油醚；根据原子守恒知， 0.03mol

无水苯理论上生成 0.015mol - CCl_2 -, 0.015mol - CCl_2 -完全水解生成 0.03mol HCl 和 $\frac{0.03}{2}\text{mol}$ 二苯酮，硝酸银与 HCl 等物质的量反应，则实际上生成

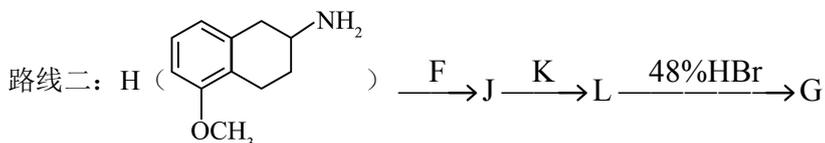
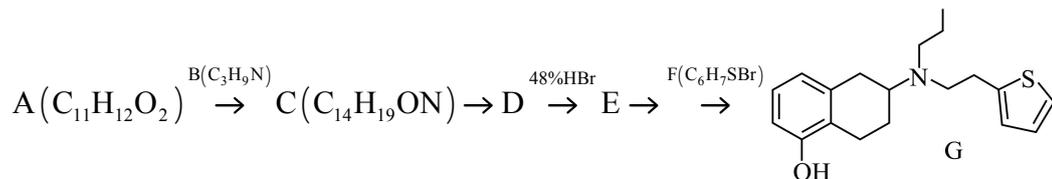
$a \times 10^{-3} \times \frac{30}{10}\text{mol} = 3a \times 10^{-3}\text{mol HCl}$ ，则产品损失量为 $(\frac{3av \times 10^{-3}}{2} \times 182 - n)\text{g}$ ，理论上生成产品 $\frac{0.03}{2} \times 182\text{g}$ ，

则产品的损耗率为 $\frac{\frac{av \times 10^{-3} \times 3}{2} \times 182 - n}{\frac{0.03}{2} \times 182} \times 100\%$ 。

19. 下图为某种治疗晚期帕金森病药物的两种合成路线，已知：

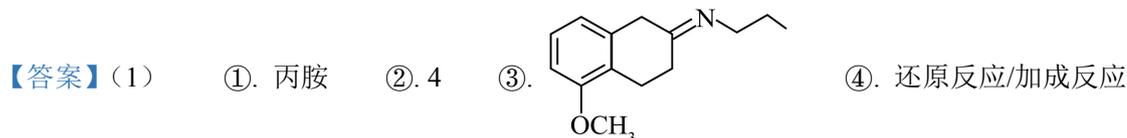


路线一:

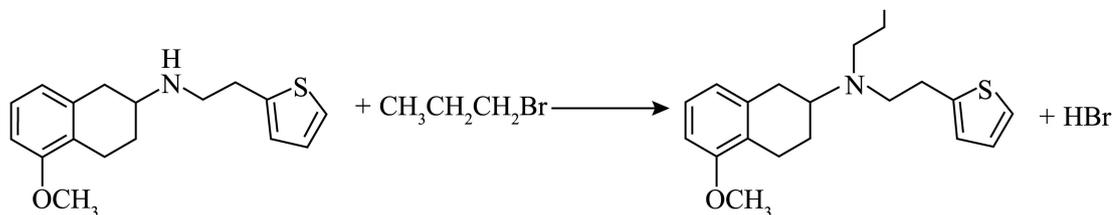


(1) B 的化学名称: _____, 有机化合物 M ($C_4H_{11}N$) 是 B 的同系物, 则 M 的同分异构体有 _____ 种。C 的结构简式: _____, C→D 的反应类型: _____

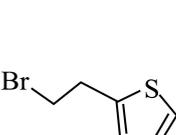
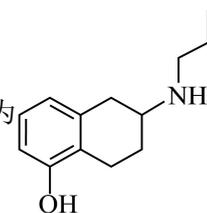
(2) H 中含有的官能团名称: _____, F 中五元环所有原子在同一平面上, 则硫原子的杂化方式: _____, J+K→L 的化学方程式: _____。

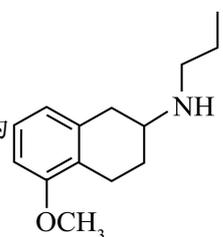
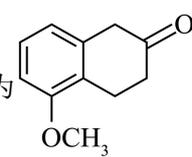


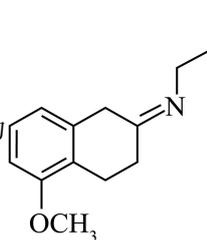
(2) ①. 氨基, 醚键 ②. sp^2 ③.

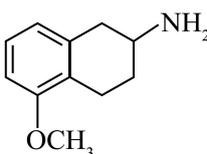
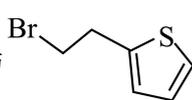


【解析】

【分析】路线一: 根据已知(3)的转化, 结合 F 的分子式可知 F 为 , E 为 ; 结合已知(2)

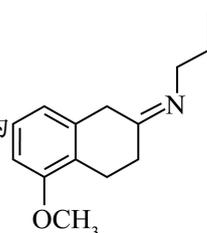
转化, 以及 C 和 E 的组成对比可知, D 为 ; 结合已知(1)可知 A, 应为 , B 为

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; C 为 , C 与氢气加成生成 D;

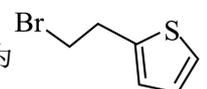
路线二中  可分别与  和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 发生(3)转化生成产物, 为据此分析解答;

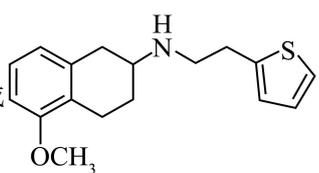
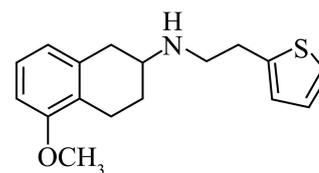
【小问 1 详解】

B 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 名称为丙胺; 有机化合物 M ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) 是 B 的同系物, M 中存在 $-\text{NH}_2$, 相当于丁烷中的

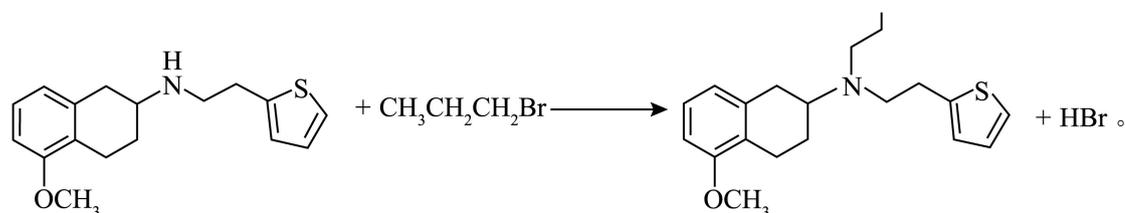
H 被氨基取代, 共 4 种; 由以上分析可知 C 为 ; C 与氢气发生加成反应生成 D;

【小问 2 详解】

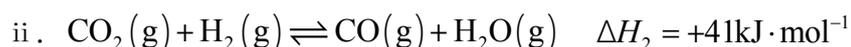
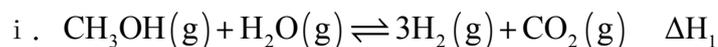
由 H 的结构简式可知其官能团为醚键、氨基; F 中五元环所有原子在同一平面上, F 为 , 硫原子的

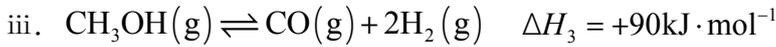
杂化方式: sp^2 ; H 与 F 发生反应生成 ,  与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 发生

已知反应生成 L, 反应方程式为:



20. 甲醇水蒸气重整制氢转换条件温和、副产物少, 成为了诸多富氢燃料的首选之一。甲醇水蒸气重整制氢过程中的化学反应如下:

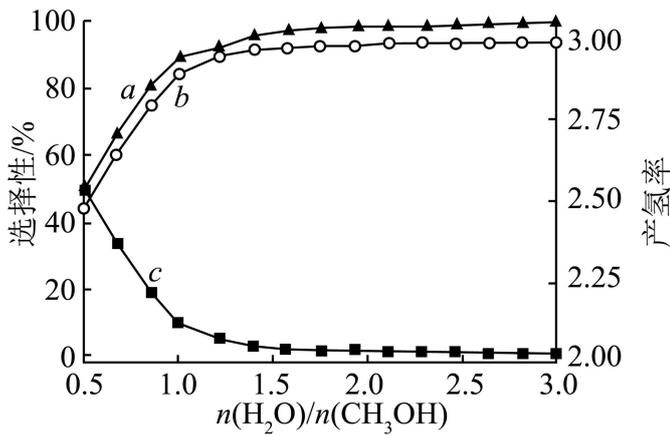




(1) $\Delta H_1 = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若反应 i 正反应的活化能 $E_{a1} = a \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则逆反应的活化能 $E_{a2} = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 下图为含碳产物的选择性 (CO 的选择性是指反应生成 CO 的甲醇占转化的甲醇的百分比) 及产氢率随水醇物质的量之比 ($\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$) 的变化图像, 曲线 是 CO_2 选择性曲线。由图可知, 下列最优水醇物质的量之比

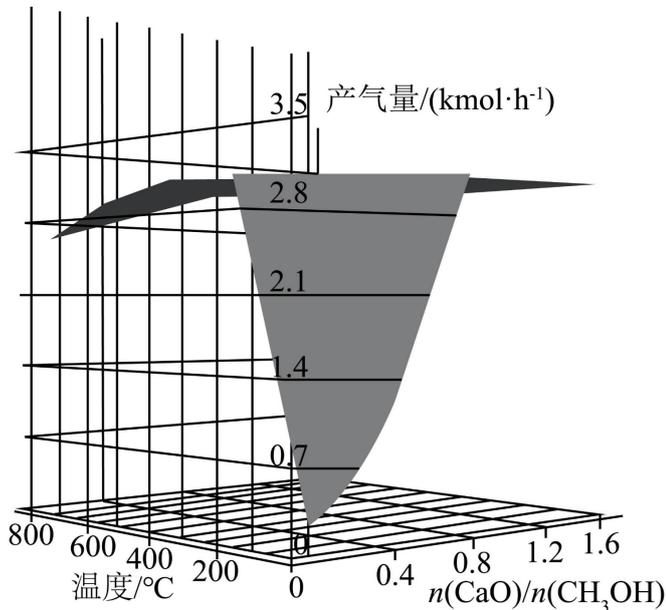
是 。



- A. 1.2 B. 1.7 C. 2.5

(3) 若甲醇水蒸气重整反应是在吸附剂 CaO 存在的情况下进行的, 产氢量随温度和 $\frac{n(\text{CaO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$ 之比的影响如下

图所示。已知吸附剂 CaO 的碳酸化反应为: $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) \quad \Delta H_4 < 0$ 。



① 当 $\frac{n(\text{CaO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$ 一定时, 温度小于 230°C , 随温度升高产氢量增加; 温度大于 300°C 时, 产氢量随温度升高而降低,

降低的原因 。

② 在温度为 $T^\circ\text{C}$ 的恒容密闭的石英管中, 加入碳酸钙, 加热至反应完全后 (碳酸钙始终有剩余), 测得二氧化碳压

强为 a kPa。在相同温度下的恒容密闭石英管中按 $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_3\text{OH})} = 1:1$ 通入水蒸气和甲醇，并加入适量 CaO ，测得压

强为 p_0 kPa，待反应达平衡后，测得二氧化碳的选择性为 80%，氢气的分压为 b kPa，若氧化钙对二氧化碳的吸收

率为 50%，则 CO_2 的平衡分压为 _____ kPa，反应 iii 的 $K_{p3} =$ _____。若继续加入甲醇，则 $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO}_2)}$ _____ (填

“增大”、“减小”或“不变”)。

【答案】(1) ①. +49 ②. $a - 49$

(2) ①. a ②. B

(3) ①. CaO 碳酸化反应为放热反应，温度大于 300°C 时不利于 CO_2 的吸收，反应 ii 正向进行程度增大，产氢

量降低 ②. a ③. $\frac{ab^2}{p_0 - 5a}$ ④. 增大

【解析】

【分析】本题重点考查学生对于化学平衡中的理解，看学生是否掌握压强平衡常数的计算，以及对反应条件对平衡移动的影响。

【小问 1 详解】

根据盖斯定律，iii-ii 可得 $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = +(90 - 41) = +49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

$\Delta H_1 = \text{正反应活化能} - \text{逆反应活化能} = E_{a1} - E_{a2}$ ，得 $E_{a2} = E_{a1} - \Delta H_1 = (a - 49) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，答案：+49、 $a - 49$ ；

【小问 2 详解】

因为 CO 的选择性与 CO_2 的选择性之和等于 1，且水醇物质的量之比越大，反应 i 正向移动，反应 ii 逆向移动，则 CO_2 的选择性增大，所以曲线 a 是的选择性曲线，曲线 c 是 CO 的选择性曲线，曲线 b 是产氢率；由图可知，最优水醇物质的量之比是 1.7，因为此时产氢率较高，如果继续增加水醇物质的量之比，产氢率变化不大，且水气化消耗的能量较高。所以选 B，答案：a、B；

【小问 3 详解】

因为三个反应都是正向吸热，所以 $\frac{n(\text{CaO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$ 一定时，温度小于 230°C ，随温度升高产氢量增加，则主要以反应 i、

iii 为主；温度大于 300°C 时，升高温度，平衡逆移，二氧化碳浓度增大，使反应 i 逆移，反应 ii 正移，则产氢量随温度升高而降低；

在温度为 $T^\circ\text{C}$ 的恒容密闭的石英管中，加入碳酸钙，加热至反应完全后(碳酸钙始终有剩余)，测得二氧化碳压强为 a kPa，即二氧化碳在该温度下的平衡压强一直是 a kPa；

恒温恒容，压强之比等于物质的量之比，得甲醇起始压强 $0.5p_0$ kPa，水起始压强 $0.5p_0$ kPa，假设平衡体系中甲醇分压 x kPa，水分压 y kPa，氢气的分压为 b kPa，二氧化碳压强为 a kPa，氧化钙对二氧化碳的吸收率为 50%，则二氧

化碳总生成量表示为 $2a$ kPa, 根据 H 原子守恒可知, $0.5p_0 \times 4 + 0.5p_0 \times 2 = 4x + 2y + 2b$, 碳原子守恒可知, $(0.5p_0 - x) \times 0.8 = 2a$, 解得甲醇压强 $x = \frac{p_0 - 5a}{2}$ kPa, 则 CO 为 $0.5p_0 - 2a - \frac{p_0 - 5a}{2} = 0.5a$ kPa, 氢气的分压为 b kPa, 根据压强平衡

$$\text{常数 } K_{p_3} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}} \text{ 代入可知 } K_{p_3} = \frac{ab^2}{p_0 - 5a} \text{ kPa};$$

若继续加入甲醇, 则 $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 增大, 二氧化碳压强仍为 a kPa, 则 $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO}_2)}$ 增大; 答案: CaO 碳酸化反应为放热

反应, 温度大于 300°C 时不利于 CO_2 的吸收, 反应 ii 正向进行程度增大, 产氢量降低、 a 、 $\frac{ab^2}{p_0 - 5a}$ 、增大。