

高三化学一

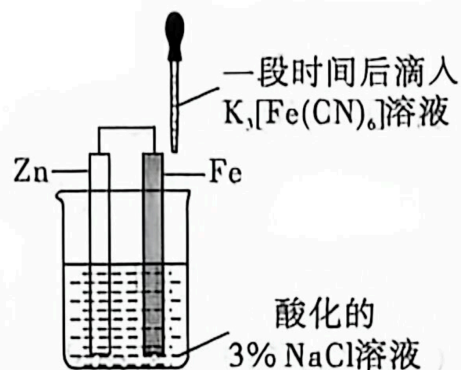
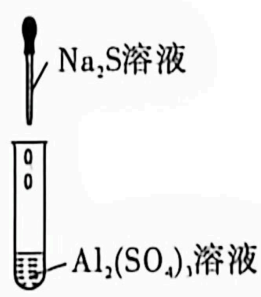
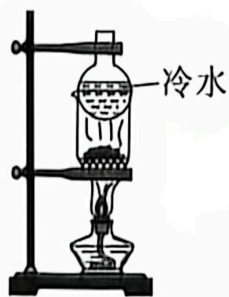
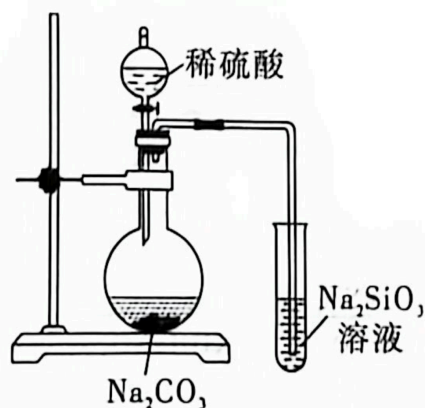
注意事项:

1. 答卷前,考生务必将自己的姓名、准考证号填写在本试题卷和答题卡上。
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。写在本试题卷上无效。
3. 考试结束后,将本试题卷和答题卡一并交回。

可能用到的相对原子质量: H~1 C~12 N~14 O~16 S~32 Cl~35.5 K~39
Cu~64 Cs~133

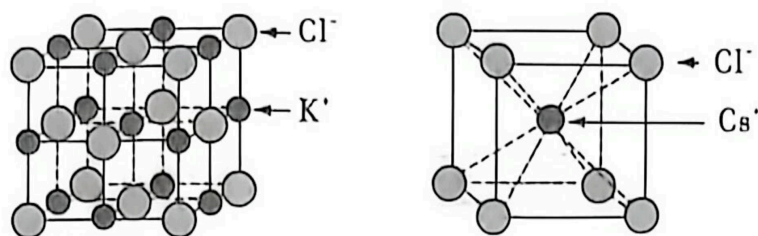
一、选择题:本题包括 14 小题,每小题 3 分,共 42 分。每小题只有一个选项符合题意。

1. 湖南省非物质文化遗产资源丰富,下列相关说法错误的是
 - A. 安乡酱卤肉制作中,部分蛋白质水解生成多肽与氨基酸,使制品风味鲜美
 - B. 浏阳烟花燃放时产生的五彩焰色,与金属元素发生化学变化释放能量有关
 - C. 湘西土家族“茅古斯”舞蹈服饰所用棕叶,主要成分为纤维素
 - D. 岳阳“巴陵戏”戏服上的金属饰片久置变暗,包含了金属的化学腐蚀
2. NaH 可在野外用作生氢剂,其原理为 $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$, 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值,下列说法正确的是
 - A. NaH 的电子式为 $\text{Na}^+[:\text{H}]^-$
 - B. 该反应属于复分解反应
 - C. H_2O 的空间填充模型为 
 - D. 2 g H_2 中含有的原子数为 N_A
3. 下列实验装置或操作,能达到相应实验目的的是



- A. 验证非金属性: $\text{S} > \text{C} > \text{Si}$
- B. 分离铁粉和 I_2
- C. 制备 Al_2S_3 固体
- D. 验证牺牲阳极法

4. KCl、CsCl 是常见的离子晶体,均属于立方晶系,其晶胞结构如图所示。



下列说法错误的是

A. 熔点: $\text{KCl} > \text{CsCl}$

B. KCl 晶体中与 K^+ 最近且距离相等的 Cl^- 有 6 个

C. 二者晶胞结构不同的原因可能是阳离子的半径大小不同

D. KCl 和 CsCl 晶体的密度之比为 $\frac{298}{168.5}$

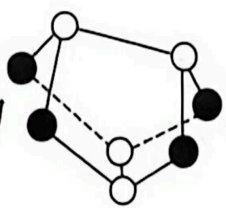
5. 短周期主族元素 X、Y、Z、M 的原子序数依次递增, X 与 M 同族, X 原子结构中只有一种电子运动状态。Z 元素的第一电离能高于同周期相邻元素的。Y 与 Z 的最外层电子数之和是 X 与 M 最外层电子数之和的 4 倍。下列说法错误的是

A. 原子半径: $\text{M} > \text{Y} > \text{Z} > \text{X}$

B. X、Z、M 可形成化合物 $\left[\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{X}-\text{Z}-\text{X} \\ | \\ \text{X} \end{array} \right]^- \text{M}^+$

C. 液态 ZX_3 常用作制冷剂

D. 电负性: $\text{Z} > \text{X} > \text{Y}$

6. 南北朝时期古人将雄黄(As_4S_4 , 其结构为 )与草木灰(主要成分为 K_2CO_3)混合在空

气中煅烧, 发生反应: $\text{As}_4\text{S}_4 + 6\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{煅烧}} 3\text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_3\text{AsS}_4 + 6\text{CO}_2$ 。已知: N 与 As 同主族。下列说法错误的是

A. As_4S_4 结构中 As 和 S 的杂化轨道类型均为 sp^3

B. 消耗 11.2 L O_2 , 转移 2 mol e^-

C. K_3AsO_4 既是氧化产物又是还原产物

D. AsO_4^{3-} 与 AsS_4^{3-} 的空间结构都是正四面体形

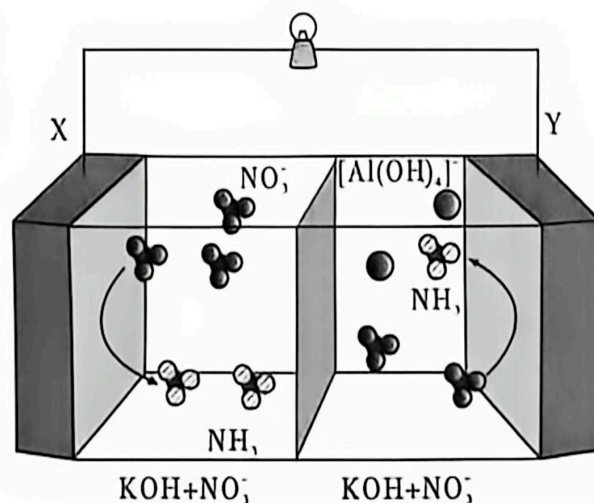
7. 我国科学研究者开发了一种新型的铝-硝酸盐催化电池, 可实现高效、可持续地合成 NH_3 , 其工作原理如图所示。下列说法错误的是

A. 可使用工业废铝作 Y 极材料

B. X 为正极, 其电极反应式为 $\text{NO}_3^- + 8\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \uparrow + 9\text{OH}^-$

C. 外电路转移 8 mol e^- 时, 理论上最多可得到 1 mol NH_3

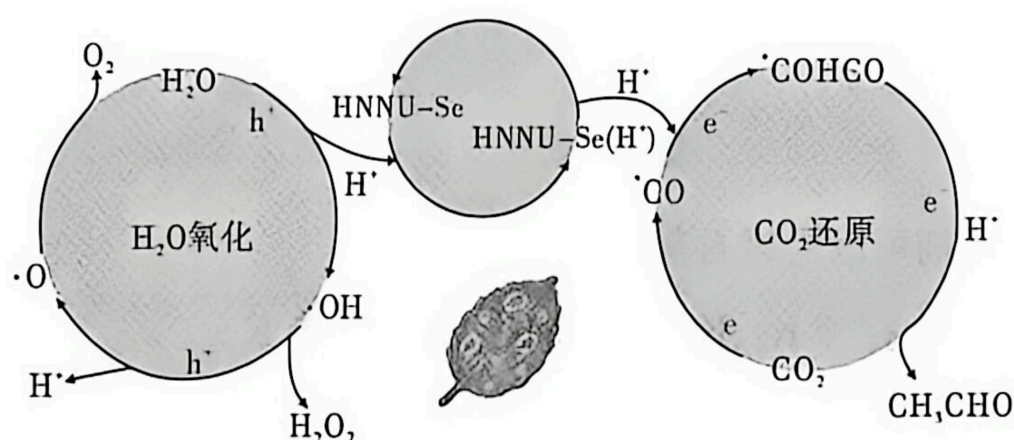
D. Y 极室电解液用 KOH 溶液代替, 电池仍可工作



8. 根据下列实验操作及现象,能得出相应结论的是

选项	实验操作及现象	结论
A	用 pH 计分别测定 CH_3COONa 溶液和 NaNO_2 溶液的 pH, CH_3COONa 溶液的 pH 大	$\text{p}K_a$ 大小: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HNO}_2$
B	溴乙烷与 NaOH 溶液共热后,滴加 AgNO_3 溶液,未出现浅黄色沉淀	溴乙烷未发生水解
C	在水晶柱面上滴一滴熔化的石蜡,用一根红热的铁针刺中凝固的石蜡,石蜡熔出一个椭圆形状	水晶导热具有各向异性
D	将 C 与 Fe_3O_4 共热一段时间后,将所得固体溶于稀盐酸,滴加 NH_4SCN 溶液,溶液不变红	Fe_3O_4 全部被还原

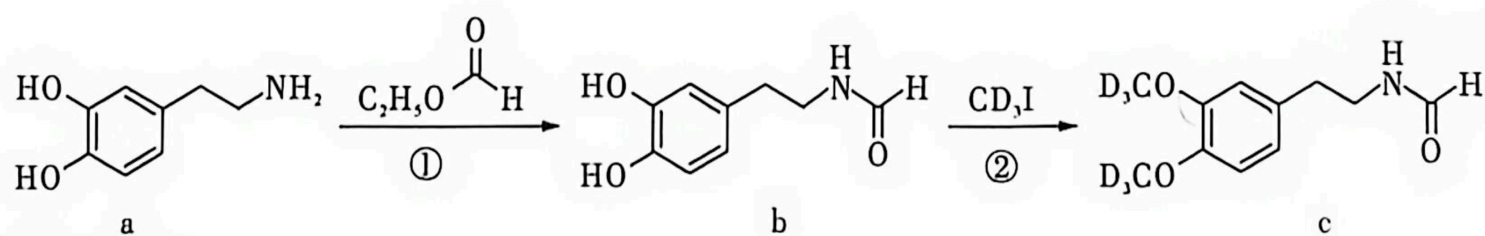
9. 我国科学研究工作者在人工光合成领域设计构筑了一类有机框架材料(HNNU-Se),实现了以空气中的低浓度 CO_2 、 H_2O 和自然光为原料直接合成乙醛。光照时,光催化电极产生电子(e^-)和空穴(h^+)。



下列说法正确的是

- A. HNNU-Se 在传递 H^+ 的过程中 Se 的化合价发生变化
- B. 整个过程中,存在极性键和非极性键的断裂与形成
- C. 整个过程中,存在反应: $\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$
- D. 总反应为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{光照}]{\text{HNNU-Se}} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

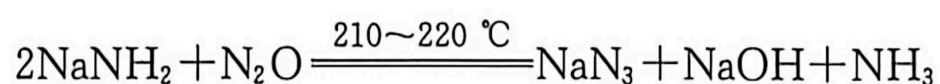
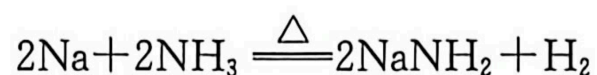
10. 某药物中间体(c)的合成路线如下:



下列说法错误的是

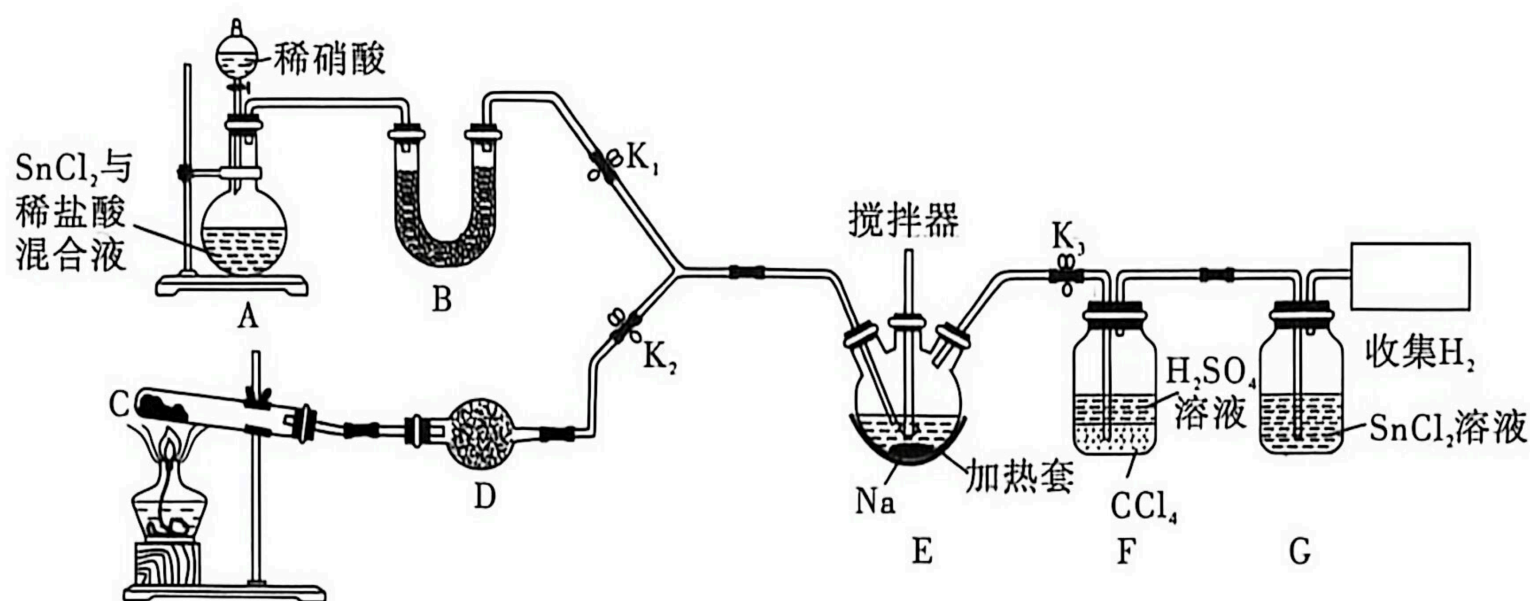
- A. a 具有两性
- B. b 分子中最多 9 个碳原子共平面
- C. $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 可与 b 形成含有 2 个六元环结构的产物
- D. c 与足量 H_2 加成的产物的环上含有 4 个手性碳原子

11. 叠氮化钠(NaN_3)是一种防腐剂和试剂,实验室制备 NaN_3 的原理如下:



已知: I. 氨基钠(NaNH_2)熔点为 208°C ,易潮解,易被氧化;

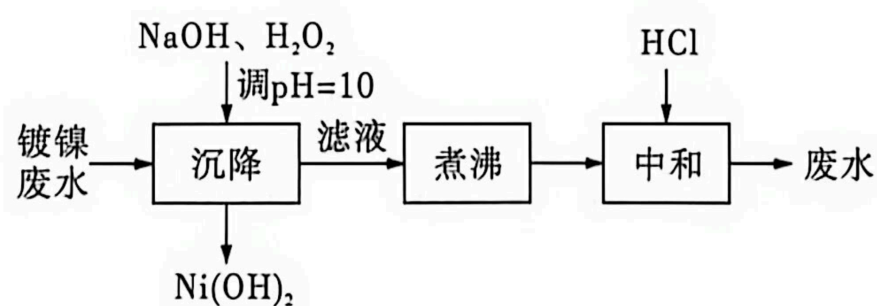
II. N_2O 不与酸、碱反应,氧化性强,可将 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} 。



下列说法错误的是

- A. B、D 装置中的试剂可以为碱石灰
- B. NaNH_2 制备操作中打开 K_2 、 K_3 , 首先加热 C, 再加热 E
- C. F 装置的作用是吸收尾气 NH_3 、 N_2O , 具有防倒吸功能
- D. G 中产生无污染气体, 离子反应为 $\text{Sn}^{2+} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Sn}^{4+}$

12. 一种镀镍废水(主要含 Ni^{2+} 、 CN^-)的处理工艺如下:



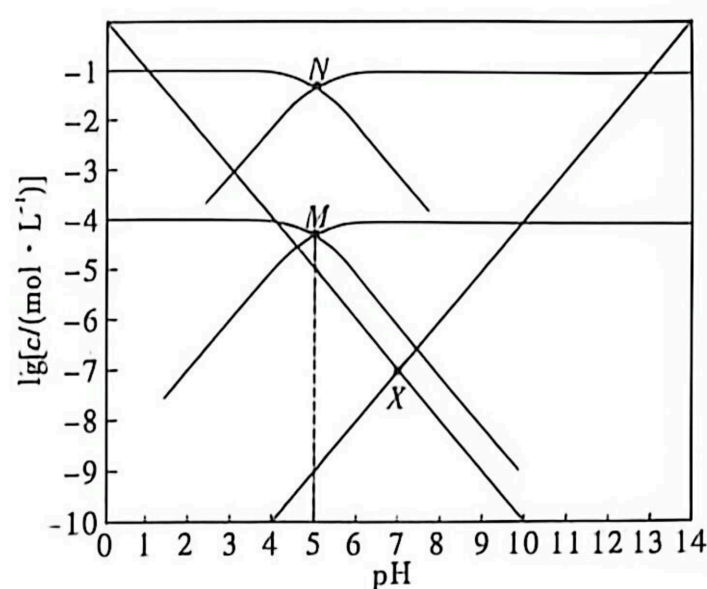
已知: ①常温下,“沉降”所得滤液中 $c(\text{Ni}^{2+}) = 5.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

② CN^- 转化为无毒无害的物质。

下列说法错误的是

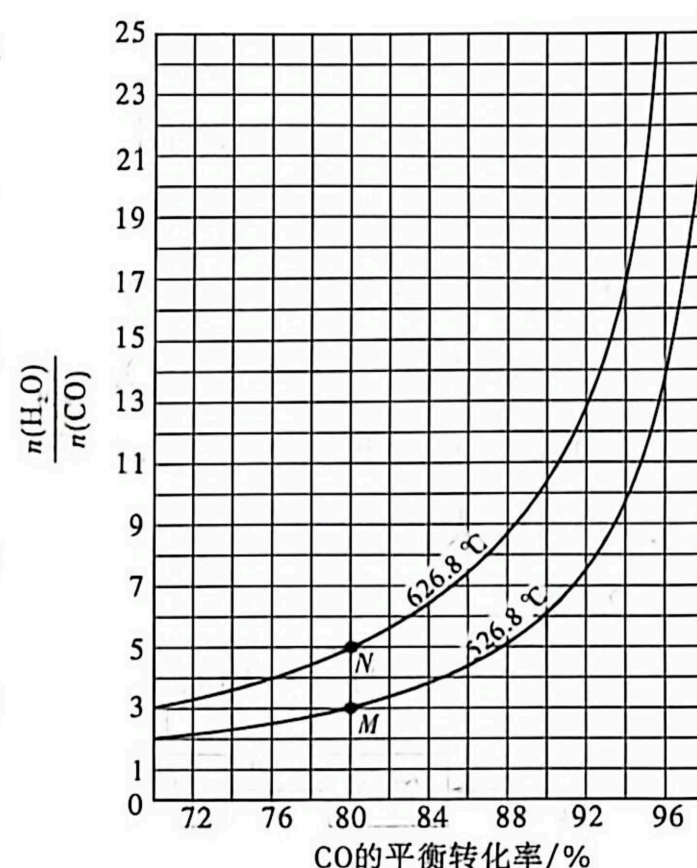
- A. “沉降”时,加入絮凝剂有利于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉降
- B. $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 5.5 \times 10^{-16}$
- C. 处理 CN^- 的离子方程式为 $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CN}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{N}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
- D. “煮沸”的目的是使 H_2O_2 受热分解而除去

13. 常温下,某混合溶液中 $c(\text{HB}) + c(\text{B}^-) = c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 混合溶液①的 $c_0 = 0.1$, 混合溶液②的 $c_0 = 10^{-4}$, $\lg c(\text{HB})$ 、 $\lg c(\text{B}^-)$ 、 $\lg c(\text{H}^+)$ 和 $\lg c(\text{OH}^-)$ 随 pH 变化的关系如图所示。下列说法正确的是



- A. N 点时, $\text{pH} = 7$
 B. 电离常数 $K_a(\text{HB}) = 10^{-5}$
 C. 水的电离程度: $M < N < X$
 D. $\text{pH} = 9$ 时, 溶液②中: $c(\text{B}^-) > c(\text{HB}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

14. 水煤气变换反应可提高水煤气中 H_2 的含量。在 $p \text{ kPa}$ 下,向含有 CO 、 H_2 、 CO_2 、 N_2 的物质的量之比为 $8 : 10 : 1 : 1$ 的容器中投入一定量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生反应: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (忽略副反应)。测得 CO 的平衡转化率与水碳比 $[\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CO})}]$ 、温度的关系如图所示。下列说法正确的是



- A. N 点对应条件下,反应达平衡时,理论上放出热量 263.68 kJ
 B. 水碳比一定时, CO_2 与 H_2 的物质的量比值保持不变时,反应可能未达平衡
 C. M 点对应条件下,平衡常数 $K \approx 4.31$
 D. 随着水碳比的增大,反应物的平衡转化率均增大

二、非选择题:本题包括 4 小题,共 58 分。

15. (15 分) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 常用于印染、杀虫剂等。实验室以粗氧化铜(主要含 CuO 及少量 FeO 、 Fe_2O_3)为原料制备 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并测定产品纯度的实验步骤如下:

I. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备

- ①称取一定量粗氧化铜于烧杯中,加入稀硫酸,加热至溶解后,补加一定量蒸馏水,得粗硫酸铜溶液。
- ②向粗硫酸铜溶液鼓入热空气,逐滴加入 NaOH 溶液调 $\text{pH} = 3.0$,加热煮沸,趁热过滤,得滤液。
- ③向滤液通入 NH_3 至溶液呈深蓝色,缓慢加入 95%乙醇,静置一段时间,析出深蓝色晶体,过滤,洗涤,干燥,得粗产品。

(1)步骤②中“鼓入热空气”的目的是_____。

(2)步骤②中“调 pH”时可使用_____ (填标号)测 pH。

- a. 广泛 pH 试纸 b. 精密 pH 试纸 c. pH 计

(3)步骤③中选用_____ (填标号)洗涤深蓝色晶体。

- a. 蒸馏水 b. 乙醇-氨水混合液

II. 粗产品中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纯度测定

④准确称取粗产品 2.000 g 溶于稀硫酸, 配制 100 mL 溶液。

⑤量取 25.00 mL 所配溶液于锥形瓶中, 加入过量 KI 固体, 充分反应, 静置 5 min, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色时, 注入 2 mL 0.5% 的淀粉溶液, 继续滴定至蓝紫色, 再加入 KSCN 溶液, 剧烈振荡, 继续滴定至终点。平行滴定 3 次, 平均消耗 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液。

已知: I. 粗产品中杂质不影响滴定。

II. $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_3^-$, $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{I}^-$ 。

III. 常温下, $K_{\text{sp}}(\text{CuSCN}) < K_{\text{sp}}(\text{CuI})$, CuI 表面可吸附 I_3^- 。

IV. 强酸性环境下, I^- 易被空气氧化。

(4) 粗产品溶于稀硫酸的化学方程式为_____。

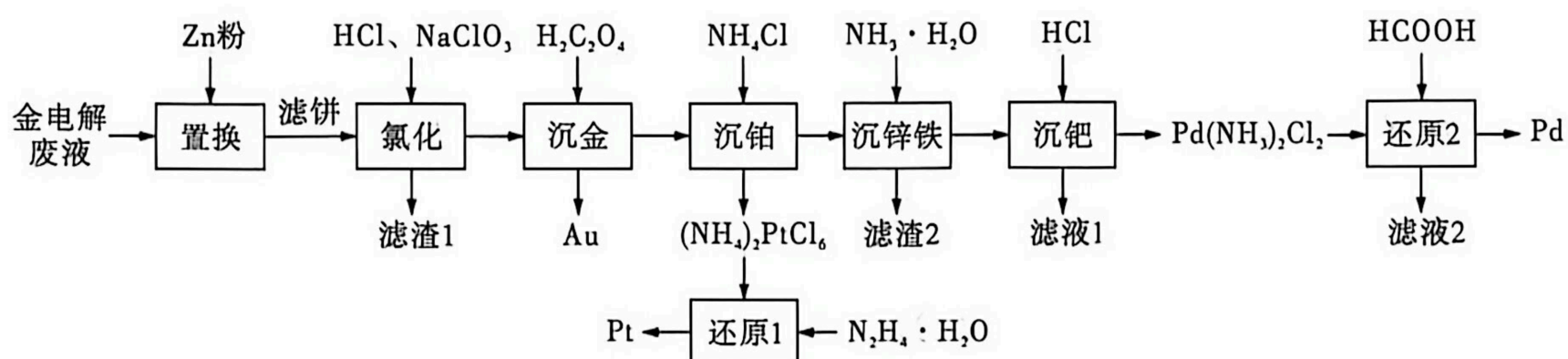
(5) 滴定过程中, 需要控制 $\text{pH}=3\sim 4$ 的原因是_____。

(6) 滴定至终点的实验现象为_____ ,

产品中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纯度为_____。

(7) 若未加入 KSCN 溶液, 则导致测定结果_____ (填“偏大”“偏小”或“无影响”)。

16. (14 分) 从金电解废液中回收 Au、Pt、Pd 的工艺流程如下。已知: 滤饼中含有 Zn、Fe、Au、Pt、Pd 等。



回答下列问题:

(1) 提高“氯化”效率的措施有_____ (填两条)。

(2) “氯化”时, Au、Pt、Pd 分别转化为 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, 则 Pt 转化为 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的离子方程式为_____。

过量 NaClO_3 可能导致产生有毒气体_____ (填名称)。

(3) 已知滤饼中 Au 与 Pd 的物质的量之比为 1 : 10, 则在“沉金”与“还原 2”工序中理论上消耗的 $\frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{n(\text{HCOOH})} =$ _____。

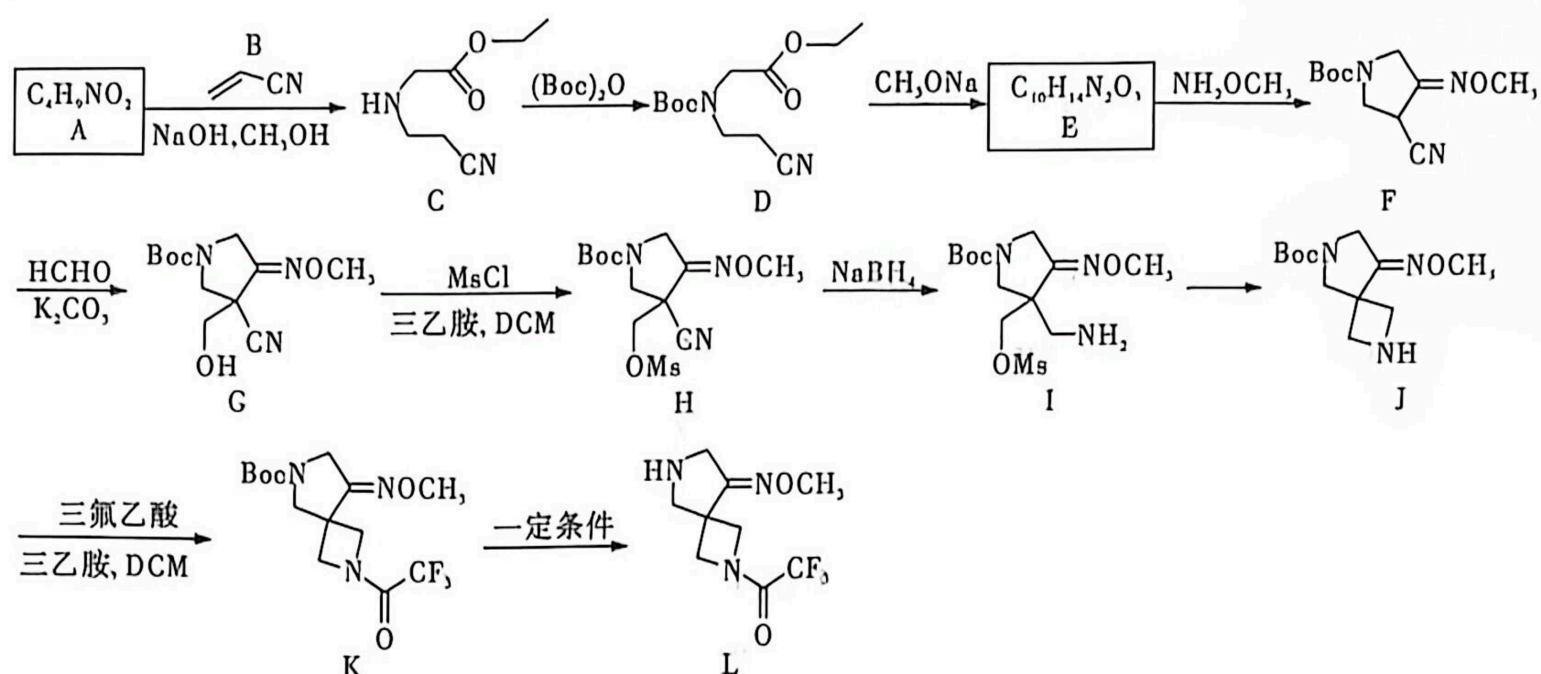
(4) “沉铂”时, 析出 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 晶体, 该步骤需加入过量 NH_4Cl 的原因是_____。

(5) “还原 1”时, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 转化为 N_2 , 该过程的化学方程式为_____。

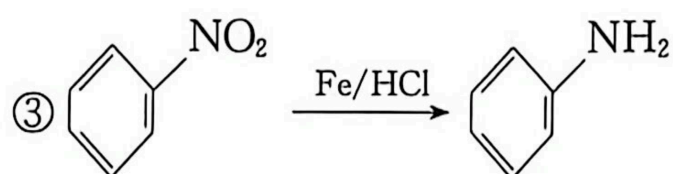
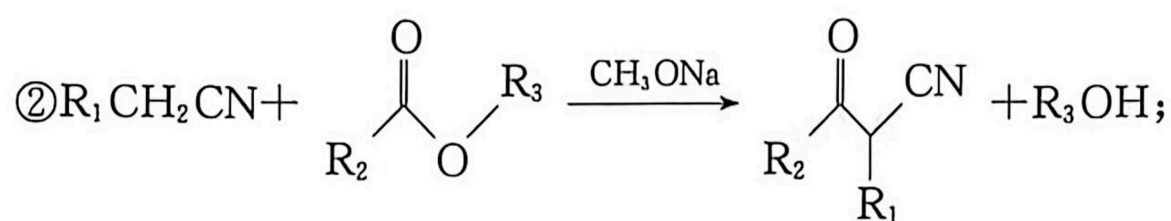
(6) “沉钯”时, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 转化为配离子_____ (填化学式)。

(7) 合并滤液 1 和滤液 2, 经处理后可返回_____ 工序循环使用。

17. (15 分) 扎布沙星是一种相对较新的氟喹诺酮类抗生素, 近年来因其在治疗各种细菌感染方面的潜在意义而备受关注, 一种合成扎布沙星关键中间体 L 的方法如下:



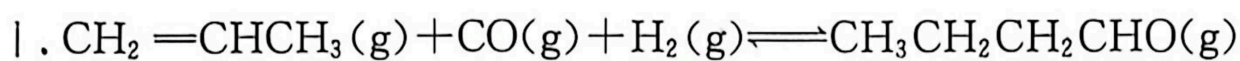
已知: ①Boc—为—C₅H₉O₂ (无环);



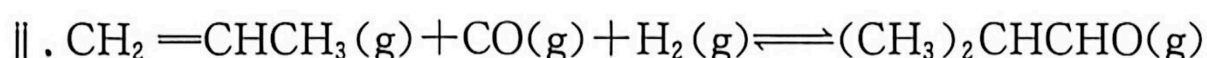
回答下列问题:

- (1) 物质 B 中的官能团的名称为碳碳双键、_____。
- (2) 反应 C→D 的目的是_____。
- (3) 反应 E→F 经历了加成、消去两步过程, 则反应 E→F 总的化学方程式为_____。
- (4) 反应 H→I 的反应类型为_____。
- (5) 已知: 含氮物质的碱性随 N 原子的电子云密度的增大而增强, 上述路线中多次使用的三乙胺就是一种常用的有机碱, 试比较乙胺和三乙胺的碱性强弱, 并说明理由:_____。
- (6) 物质 M 是物质 A 的同分异构体, M 能水解且能发生银镜反应, 结构中存在“—NH₂”, 则符合条件的 M 有_____种 (不考虑立体异构)。
- (7) 已知苯甲酸在发生取代反应时, 会使新取代基主要进入—COOH 的间位。以甲苯和丙烯腈为原料, 参照上述合成路线, 设计 的合成路线 (无机试剂任选)。

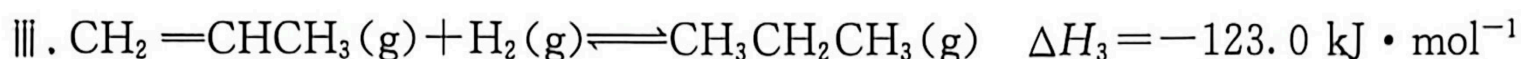
18. (14 分) 烯烃氢甲酰化是工业上制备醛类物质的重要方法。丙烯催化氢甲酰化制备正丁醛, 涉及如下反应:



$$\Delta H_1=-123.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2=-130.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



回答下列问题:

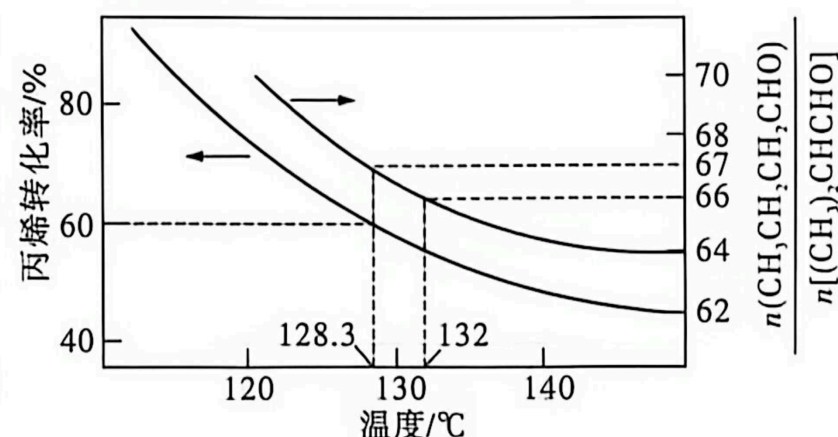
(1) 反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}(\text{g})\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}(\text{g})$ 的 $\Delta H=\underline{\hspace{2cm}}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该反应能够自发进行, 说明 ΔS (填“>”或“<”)0。

(2) 一定温度下, $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{g})$ 作催化剂时, 醛的生成速率满足下列关系: $r=k c(\text{丙烯})\cdot c(\text{催化剂})\cdot p(\text{H}_2)\cdot p^{-1}(\text{CO})$ 。已知: k 为速率常数, 与温度有关; $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{Co}(\text{s})+8\text{CO}(\text{g})$, 温度升高时, $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{g})$ 受热分解产生 $\text{Co}(\text{s})$ 沉积在反应器壁上使传热条件变坏。

① 催化机理中, $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{g})$ 参与反应的步骤是 (填“慢反应”或“快反应”)。

② 醛的生成速率与 $p(\text{CO})$ 成反比, 但工业上 $p(\text{CO})$ 选择 10 MPa, 分析 CO 分压不宜过低的原因是 。

(3) p_0 kPa 下, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ (体积比为 1:1:1) 通入装有催化剂 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{COCl}]$ 的反应器中发生上述反应。平衡时, 测得丙烯转化率、 $\frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})}{n[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]}$ 与温度的变化关系如图



图所示。已知: 有效氢含量 = $\frac{\text{转化为正丁醛的氢气的物质的量}}{\text{参加反应的氢气的物质的量}} \times 100\%$, 选择性 = $\frac{\text{转化为目的产物所消耗丙烯的量}}{\text{已转化的丙烯的量}}$ 。

① 随着温度升高, $\frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})}{n[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]}$ 减小的原因可能是 。

② 128.3 °C 下, 平衡时, CO 的转化率 (填“>”“<”或“=”) 60%, 反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}(\text{g})\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}(\text{g})$ 的压强平衡常数 $K_p=\underline{\hspace{2cm}}$ 。

③ 132 °C 下, 平衡时, 测得丙烷和正丁醇的选择性均为 16.5%, 则有效氢含量 = (保留 3 位有效数字)。

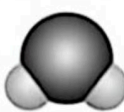
(4) 科学研究者提出以副产物正丁醇为原料电解制备正丁醛, 则酸性条件下的阳极反应式为 。

高三化学一参考答案

一、选择题:本题包括 14 小题,每小题 3 分,共 42 分。每小题只有一个选项符合题意。

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
答案	B	A	A	D	B	B	C	C	C	D	C	C	B	C

1. B 【解析】选项 A,肉类卤制过程中,部分蛋白质在加热和调料作用下发生水解,生成多肽和氨基酸,这是化学变化,也是制品风味鲜美的原因之一,A 正确;选项 B,焰色试验是物理变化,本质是金属元素原子中的电子受激发跃迁,再回到基态时释放特定波长的光,B 错误;选项 C,棕叶的主要成分是纤维素,属于天然高分子,C 正确;选项 D,金属饰片(如铜、银合金)与空气中的 O_2 、 H_2S 等发生反应而变暗,属于化学腐蚀,D 正确。

2. A 【解析】选项 A,NaH 属于离子化合物,其电子式为 $Na^+[:H]^-$,A 正确;选项 B,该反应属于氧化还原反应,B 错误;选项 C, H_2O 的空间填充模型应为 ,C 错误;选项 D,2 g H_2 中含有的原子数应为 $2N_A$,D 错误。

3. A 【解析】选项 A,验证非金属性: $S > C > Si$,通过酸性: $H_2SO_4 > H_2CO_3 > H_2SiO_3$ 证明,稀硫酸与 Na_2CO_3 反应生成 CO_2 ,说明非金属性: $S > C$, CO_2 通入 Na_2SiO_3 溶液生成硅酸沉淀,说明非金属性: $C > Si$,A 符合题意;选项 B,加热条件下,Fe 和 I_2 会发生反应生成 FeI_2 ,不能用此方法分离二者,B 不符合题意;选项 C, S^{2-} 和 Al^{3+} 会发生双水解反应生成 $Al(OH)_3$ 沉淀和 H_2S 气体,不能制备 Al_2S_3 固体,应该用金属铝与单质硫化合制备,C 不符合题意;选项 D,牺牲阳极法是原电池原理,活泼性: $Zn > Fe$,Zn 作负极即牺牲的阳极被氧化,Fe 作正极被保护,但 $K_3[Fe(CN)_6]$ 可以和 Fe 反应生成 Fe^{2+} ,滴入 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液会有蓝色沉淀生成,不能验证 Fe 被保护,应该用胶头滴管从铁电极区域取少量溶液于试管中,再向试管中滴加 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液观察变化,D 不符合题意。

4. D 【解析】选项 A,离子晶体的熔点与离子键的强弱有关,离子键越强,熔点越高,离子键的强弱与离子所带电荷数和离子半径有关,离子所带电荷数越多、离子半径越小,离子键越强, K^+ 和 Cs^+ 所带电荷数相同,但 K^+ 的半径小于 Cs^+ ,所以 KCl 中离子键比 CsCl 中离子键强,KCl 的熔点高于 CsCl,A 正确;选项 B,通过观察 KCl 晶胞结构可知,KCl 晶体中与 K^+ 最近且距离相等的 Cl^- 有 6 个,B 正确;选项 C,离子晶体的结构与离子的半径大小有关,当阳离子半径较小时,可能形成一种晶胞结构,当阳离子半径较大时,可能形成另一种晶胞结构, K^+ 和 Cs^+ 的半径不同,所以二者晶胞结构不同,C 正确;选项 D,一个 KCl 晶胞含有 4 个 KCl,一个 CsCl 晶胞含有 1 个 CsCl,但二者晶胞参数不同,无法比较晶体密度,D 错误。

5. B 【解析】X 原子结构中只有一种电子运动状态,说明 X 为 H;H 与 M 同族,且 M 是所给四种元素中原子序数最大的,可知 M 为 Na,则 Y、Z 位于第二周期;Z 元素的第一电离能高于同周期相邻元素的,且 Y 与 Z 的最外层电子数之和是 X 与 M 最外层电子数之和的 4 倍,可知 Z 为 N、Y 为 B。选项 A,原子半径: $Na > B > N > H$,A

正确;选项 B,H、N、Na 无法形成 $\left[\begin{array}{c} X \\ | \\ X-Z-X \\ | \\ X \end{array} \right]^- M^+$,若 Z 替换为 Y,可形成该类型物质,B 错误;选项 C,液态 ZX_3

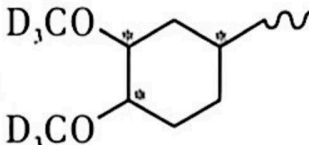
即液氨,其常用作制冷剂,C 正确;选项 D,电负性: $N > H > B$,D 正确。

6. B 【解析】选项 A,由雄黄结构可知,As 形成 3 个 σ 键,用去 3 个价电子,还剩余 2 个价电子,即 1 个孤电子对,故 As 的价层电子对数为 4,S 形成 2 个 σ 键,用去 2 个价电子,还剩余 4 个价电子,即 2 个孤电子对,故 S 的价层电子对数也为 4,故 As 和 S 的杂化轨道类型均为 sp^3 ,A 正确;选项 B,未指明气体是否处于标准状况,无法计算转移电子的物质的量,B 错误;选项 C,由雄黄结构可知,S 为 -2 价,推知 As 为 +2 价, K_3AsO_4 中 As 的化合价为 +5 价,反应过程可理解为 K_2CO_3 煅烧分解产生 CO_2 、 K_2O ,故 K_3AsO_4 中氧原子有一部分来自氧气,有一部分来自 K_2O ,故 K_3AsO_4 既是氧化产物又是还原产物,C 正确;选项 D, AsO_4^{3-} 中 As 的孤电子对数为 0, σ 键数为 4,故价层电子对数为 4,其空间结构是正四面体形,S 和 O 同主族,易知 AsS_4^{3-} 的空间结构也为正四面体形,D 正确。

7. C 【解析】选项 A,Y 极材料是 Al,可利用废铝实现资源回收利用,A 正确;选项 B,X 极 NO_3^- 转化为 NH_3 ,说明得电子作正极,根据物质变化和溶液酸碱性,可知正极反应式为 $NO_3^- + 8e^- + 6H_2O = NH_3 \uparrow + 9OH^-$,B 正确;选项 C,由于两极均产生了 NH_3 ,外电路转移 8 mol e^- 时,理论上可得到超过 1 mol 的 NH_3 ,具体值无法计算,C 错误;选项 D,Y 极区溶液为 KOH 和 NO_3^- 时电池可正常工作,若用 KOH 溶液代替,电池仍可工作,D 正确。

8. C 【解析】选项 A, CH_3COONa 溶液和 NaNO_2 溶液的浓度未知, 无法比较, A 不符合题意; 选项 B, 溴乙烷与 NaOH 溶液共热后应先冷却, 再滴加稀硝酸酸化除去过量的 OH^- , 最后滴加 AgNO_3 溶液观察现象, B 不符合题意; 选项 C, 水晶属于晶体, 晶体的物理性质具有各向异性, 石蜡熔出椭圆形说明不同方向导热能力不同, 可证明水晶导热具有各向异性, C 符合题意; 选项 D, 即使 Fe_3O_4 有剩余, 溶于盐酸, 产生的 Fe^{3+} 也会被 Fe 还原为 Fe^{2+} , D 不符合题意。

9. C 【解析】选项 A, $\text{HNNU}-\text{Se}$ 结合 H^+ 转化为 $\text{HNNU}-\text{Se}(\text{H}^+)$, H^+ 的正电荷并未发生变化, 可推知 Se 的化合价未发生变化, A 错误; 选项 B, 整个过程中不存在非极性键的断裂, B 错误; 选项 C, 由图示可知, 整个过程中, 存在反应: $\text{H}_2\text{O}+\text{h}^+=\cdot\text{OH}+\text{H}^+$, C 正确; 选项 D, 方程式未配平, D 错误。

10. D 【解析】选项 A, a 含有酚羟基和氨基, 分别具有酸性和碱性, A 正确; 选项 B, 苯环右侧 2 个碳原子通过单键旋转与苯环共平面, 氮原子通过旋转将酰胺基碳与苯环共平面, 共 9 个碳原子, B 正确; 选项 D, c 与足量 H_2 加成的产物的环状结构中含有 3 个手性碳, 如图 * 所标注: , D 错误。

11. C 【解析】根据反应原理, A 中利用向稀盐酸与 SnCl_2 混合液中加入稀硝酸的反应产生 N_2O , 利用 B 中的碱石灰吸收 N_2O 中混有的酸和水蒸气, C 中利用加热氯化铵和氢氧化钙混合物的反应制取氨气, 利用 D 中的碱石灰吸收氨气中混有的水蒸气, 在 E 中先利用钠与氨气发生反应 $2\text{Na}+2\text{NH}_3\stackrel{\Delta}{=}2\text{NaNH}_2+\text{H}_2$ 制取氨基钠, 氨基钠再与 N_2O 发生反应 $2\text{NaNH}_2+\text{N}_2\text{O}\xrightarrow{210\sim 220\text{ }^\circ\text{C}}\text{NaN}_3+\text{NaOH}+\text{NH}_3$ 制得叠氮化钠 (NaN_3), 用 F 除去氨气, G 用于尾气处理。B 中试剂要吸收 N_2O 中混有的酸和水蒸气, D 中试剂要吸收氨气中混有的水蒸气, 所以可以为碱石灰, A 正确; NaNH_2 制备操作中打开 K_2 、 K_3 , 首先加热的装置是 C, 生成的氨气作为反应物且可将装置内的空气赶出, 防止生成的 NaNH_2 被空气氧化, B 正确; F 装置的作用是吸收尾气 NH_3 , CCl_4 可防止 NH_3 与 H_2SO_4 溶液接触产生倒吸, 但 N_2O 不与酸、碱反应, 故该装置无法除去 N_2O , C 错误; 根据题中已知, N_2O 可将 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} , G 中产生的无污染气体应为 N_2 , D 正确。

12. C 【解析】选项 A, 絮凝剂有助于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的聚沉, A 正确; 选项 B, $\text{pH}=10$ 时, $c(\text{OH}^-)=10^{-4}\text{ mol/L}$, “沉降”所得滤液中 $c(\text{Ni}^{2+})=5.5\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 代入 $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]=c(\text{Ni}^{2+})\cdot c^2(\text{OH}^-)=5.5\times 10^{-16}$, B 正确; 选项 C, 溶液呈碱性, 不应用 H^+ 配平, C 错误; 选项 D, H_2O_2 受热易分解, 可通过加热煮沸除去, D 正确。

13. B 【解析】M 点表示混合溶液②中 $c(\text{HB})=c(\text{B}^-)$, 此时 $\text{pH}=5$, 则 HB 的电离平衡常数 $K_{\text{a}}=10^{-5}$, N 点表示同一温度下, 混合溶液①中 $c(\text{HB})=c(\text{B}^-)$, 此时 $\text{pH}=\text{p}K_{\text{a}}=5$, A 错误、B 正确; M、N 两点的 pH 相等, 水的电离程度相同, C 错误; $\text{pH}=9$ 时, 由图可知, 溶液②中 $c(\text{B}^-)>c(\text{OH}^-)>c(\text{HB})>c(\text{H}^+)$, D 错误。

14. C 【解析】选项 A, N 点对应条件下, 未明确 CO 的起始物质的量一定为 8 mol, 无法计算放出的热量, A 错误; 选项 B, CO_2 与 H_2 的起始物质的量之比为 1:10, 而化学反应的化学系数比为 1:1, 因此 CO_2 与 H_2 的物质的量比值保持不变时, 反应一定达到平衡状态, B 错误; 选项 C, M 点对应的水碳比为 3, CO 的平衡转化率为 80%, 假设 CO 、 H_2 、 CO_2 、 N_2 的起始物质的量分别为 8 mol、10 mol、1 mol、1 mol, 则 H_2O 的起始物质的量为 24 mol, 列三段式:

	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$
初始量/mol	8		24		1		10
变化量/mol	6.4		6.4		6.4		6.4
平衡量/mol	1.6		17.6		7.4		16.4

可知平衡常数 $K=\frac{16.4\times 7.4}{1.6\times 17.6}\approx 4.31$, C 正确; 选项 D, 随着水碳比的增大, CO 的平衡转化率增大, H_2O 的平衡转化率降低, D 错误。

二、非选择题: 本题包括 4 小题, 共 58 分。

15. (15 分)

(1) 氧化 Fe^{2+} (1 分, 写“将 FeO 氧化为 Fe_2O_3 ”不给分), 加快反应速率 (1 分, 写“加快后续反应的速率”不给分)

(2) bc (2 分, 选对一个得 1 分, 有错选不得分, 字母写大写大给分)

(3) b (1 分, 字母写大写不给分)

(4) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_2\text{SO}_4=\text{CuSO}_4+2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ (2 分, 化学式写错、未配平均不给分; “=”写成“ $\rightarrow$ ”不扣分、写成“ $\xrightarrow{\quad}$ ”扣 1 分)

(5)pH 过低将导致 I^- 被空气氧化, $S_2O_3^{2-}$ 与 H^+ 反应(1 分, 写对其中 1 点即给分, 答“pH 过低 $S_2O_3^{2-}$ 会分解”不给分, 答“pH 过低 $S_2O_3^{2-}$ 会歧化”给分), pH 过高将导致 I_2 、 Cu^{2+} 与 OH^- 反应(1 分, 答“pH 过高促进 Cu^{2+} 水解”或“pH 过高促进 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 水解”均给分, 答“防止 pH 过高时 Cu^{2+} 发生水解”或“防止碱性过强生成沉淀”均不给分)

(6)滴入最后半滴 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液, 溶液蓝(紫)色褪去(或滴入最后半滴标准溶液, 溶液变为无色)(1 分, 颜色变化答错, 本空 2 分全扣), 且半分钟内不恢复颜色(或半分钟内不变色)(1 分, 写“半分钟内溶液无明显变化”或“半分钟内溶液不变化”均不给分) 98.4%(2 分, 答“98.40%”给分, 答“0.984”不给分)

(7)偏小(2 分, 答“偏低”不给分)

【解析】(1)鼓入热空气可提供 O_2 , 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 温度较高可提高反应速率, 便于后续通过调节 pH 生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀除去。

(2)调节 pH 至 3.0 需要精确控制, 广泛 pH 试纸精确度为 1, 不符合实验要求; 精密 pH 试纸精确度为 0.1, 选择合适的 pH 范围可符合实验要求; pH 计精确度可为 0.1, 符合实验要求, 故选 bc。

(3)深蓝色晶体为 $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$, 其在乙醇中溶解度较小, 且乙醇易挥发, 可减少晶体的溶解损失, 蒸馏水会溶解晶体, 故选 b。

(5)由已知信息可知, 酸性环境可确保 Cu^{2+} 与 I^- 充分反应生成 CuI 和 I_3^- , pH 过高会将 Cu^{2+} 沉淀为 $Cu(OH)_2$; 强酸性环境 I^- 易被空气氧化, 控制 pH 可防止 I^- 被空气氧化及 $S_2O_3^{2-}$ 与 H^+ 反应, 保证滴定结果准确, pH 过高将导致 I_2 、 Cu^{2+} 与 OH^- 反应。

(6)由 $2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI \downarrow + I_3^-$, $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 3I^-$ 得关系式: $n(Cu^{2+}) = n(S_2O_3^{2-})$, 则

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O \text{ 的纯度为 } \frac{20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} \times \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 246 \text{ g/mol}}{2 \text{ g}} \times 100\% = 98.4\%.$$

(7) CuI 表面可吸附 I_3^- , 未加入 $KSCN$ 溶液时, 吸附的 I_3^- 无法释放, 导致与 $S_2O_3^{2-}$ 反应的 I_3^- 减少, 消耗标准溶液体积偏小, 测定结果偏小。

16. (14 分)

(1)将滤饼研磨成粉(1 分)、适当提高 HCl 或 $NaClO_3$ 浓度(1 分)(写“升温”或“搅拌”均可, 有写错的点不扣分, 合理即可)

(2) $3Pt + 2ClO_3^- + 12H^+ + 16Cl^- \rightleftharpoons 3[PtCl_6]^{2-} + 6H_2O$ (2 分) 氯气(1 分)

(3)0.15 或 $\frac{3}{20}$ (2 分)

(4)过量氯化铵提高 NH_4^+ 浓度, 促进 $(NH_4)_2PtCl_6$ 晶体析出(2 分, “同离子效应”也可以)

(5) $(NH_4)_2PtCl_6 + N_2H_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons N_2 \uparrow + Pt + 2NH_4Cl + 4HCl + H_2O$ (2 分, 将“ $N_2H_4 \cdot H_2O$ ”写成“ N_2H_4 ”不给分)

(6) $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ (1 分)

(7)沉铂(2 分)

【解析】(1)为了提高效率, 主要从提高反应速率角度达成, 可将滤饼研磨成粉增大“滤饼”与 HCl 和 $NaClO_3$ 溶液的接触面积, 也可提高反应物浓度, 如适当提高 HCl 或 $NaClO_3$ 浓度。

(2) Pt 转化为 $[PtCl_6]^{2-}$ 的同时, $NaClO_3$ 被还原为 Cl^- , $[PtCl_6]^{2-}$ 的氯元素来自 $NaClO_3$ 的还原产物和 HCl , 根据得失电子守恒、电荷守恒、原子守恒可得 $3Pt + 2ClO_3^- + 12H^+ + 16Cl^- \rightleftharpoons 3[PtCl_6]^{2-} + 6H_2O$ 。酸性条件下, 过量 $NaClO_3$ 与 Cl^- 发生归中反应产生有毒气体氯气。

(3)令滤饼中 Au 与 Pd 的物质的量分别为 $a \text{ mol}$ 、 $10a \text{ mol}$ 。“沉金”时, $[AuCl_4]^-$ 转化为 Au , 转移 3 个电子, $H_2C_2O_4$ 转化为 CO_2 , 转移 2 个电子, 故存在关系: $2Au \sim 2[AuCl_4]^- \sim 3H_2C_2O_4$, 则理论上该工序需 $1.5a \text{ mol } H_2C_2O_4$; “还原 2”时, $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 转化为 Pd , 转移 2 个电子, $HCOOH$ 转化为 CO_2 , 转移 2 个电子, 故存在关系: $Pd \sim Pd(NH_3)_2Cl_2 \sim HCOOH$, 故理论上该工序需 $10a \text{ mol } HCOOH$ 。因此理论上消耗的 $n(H_2C_2O_4) : n(HCOOH) = 0.15$ 。

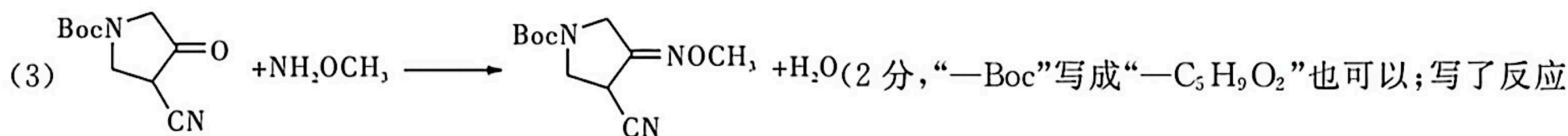
(4)过量氯化铵将提高溶液中 NH_4^+ 浓度, 产生同离子效应, 促进 $(NH_4)_2PtCl_6$ 晶体析出。

(5) $(NH_4)_2PtCl_6$ 转化为 Pt , $N_2H_4 \cdot H_2O$ 转化为 N_2 , 根据得失电子守恒、原子守恒可得 $(NH_4)_2PtCl_6 + N_2H_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons N_2 \uparrow + Pt + 2NH_4Cl + 4HCl + H_2O$ 。

17. (15 分)

(1) 氰基(1 分, 写成“氰根”或“氰键”均不给分, 有错别字不给分)

(2) 保护—NH—(2 分, 答“保护亚氨基、保护 N—H、防止 N—H 被反应”均给 2 分, 答“引入 Boc—”给 1 分, 答“取代 NH”给 1 分; 答“保护 N 不被氧化、保护氨基”给 1 分)

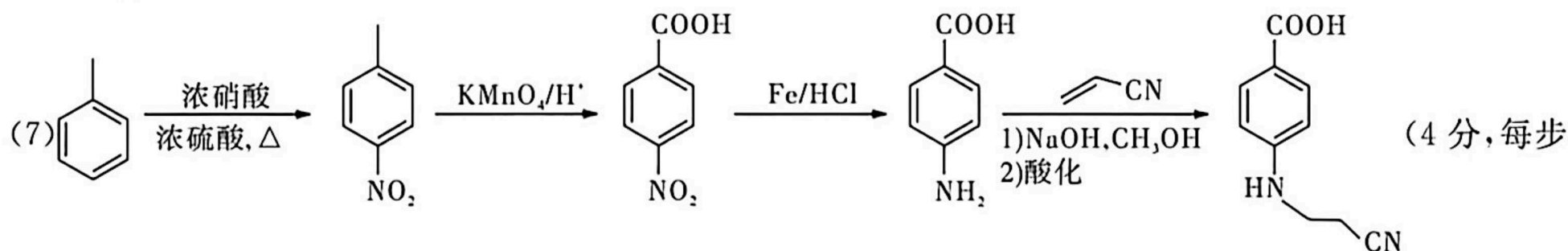


条件“一定条件”不扣分; 结构或配平错误均给 0 分; 将“—>”写成“=”给 1 分; 反应条件写“浓硫酸(浓酸)”扣 1 分)

(4) 还原反应(1 分)

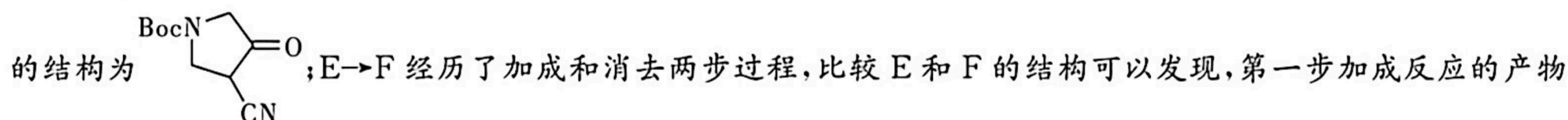
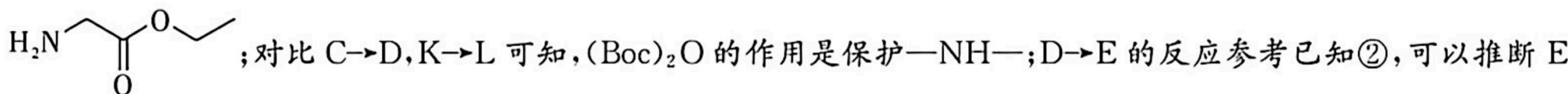
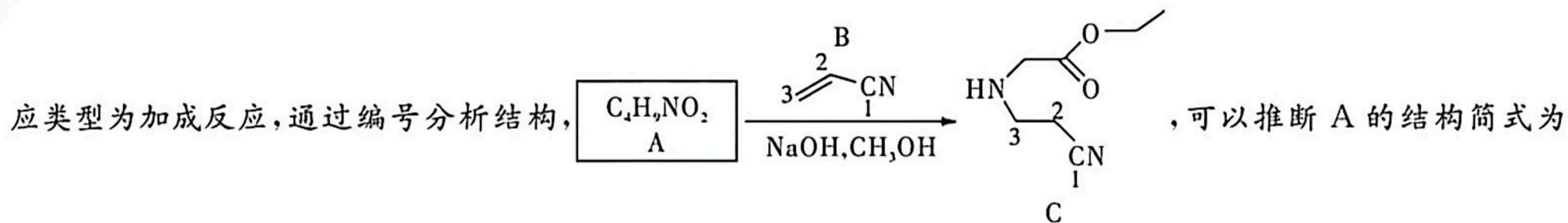
(5) 碱性: 三乙胺 > 乙胺(1 分, 体现了两者的碱性相对强弱即可)。理由: 乙基具有推电子效应(1 分), 乙基越多, 推电子效应越强, N 原子的电子云密度越大, 碱性越强, 故碱性: 三乙胺 > 乙胺(1 分)(仅答三乙胺中 N 原子的电子云密度更大只给 1 分, 出现错别字如“胺”写成“氨”扣 1 分)

(6) 5(2 分)



1 分, 反应条件未写扣 1 分; 第 3 步的反应条件写成“Pd/C, H₂”也可以; 第 3 步与第 4 步不可换位置)

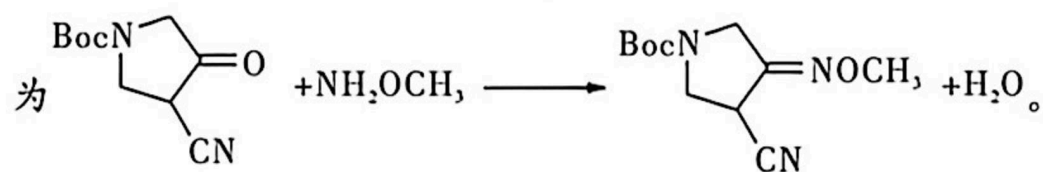
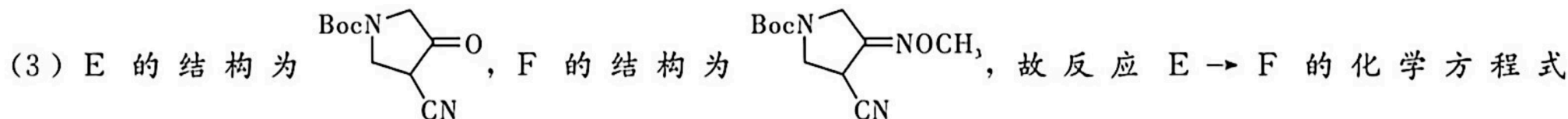
【解析】A 的分子式为 C₄H₉NO₂, B 的分子式为 C₃H₃N, C 的分子式为 C₇H₁₂N₂O₂, 由分子式可知, A+B→C 的反



成 H; 对比 H 和 I 的结构可以发现—CN 加氢还原变成了—CH₂NH₂; I→J 脱去一分子 MsOH, 形成闭合四元环结构; J 与三氟乙酸发生取代反应生成 K, K 脱去保护基, 生成氨基。

(1) B 为丙烯腈, 故官能团名称为碳碳双键、氰基。

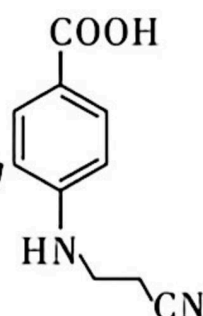
(2) 对比 C→D, K→L 可知, 反应 C→D 的目的是保护—NH—。

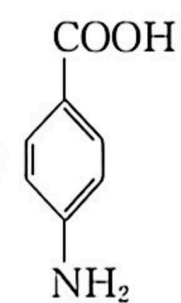


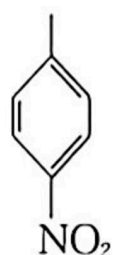
(4) 反应 H→I 的反应类型为还原反应。

(5) 乙基具有推电子效应, 乙基越多, 推电子效应越强, N 原子的电子云密度越大, 碱性越强, 故碱性: 三乙胺 > 乙胺。

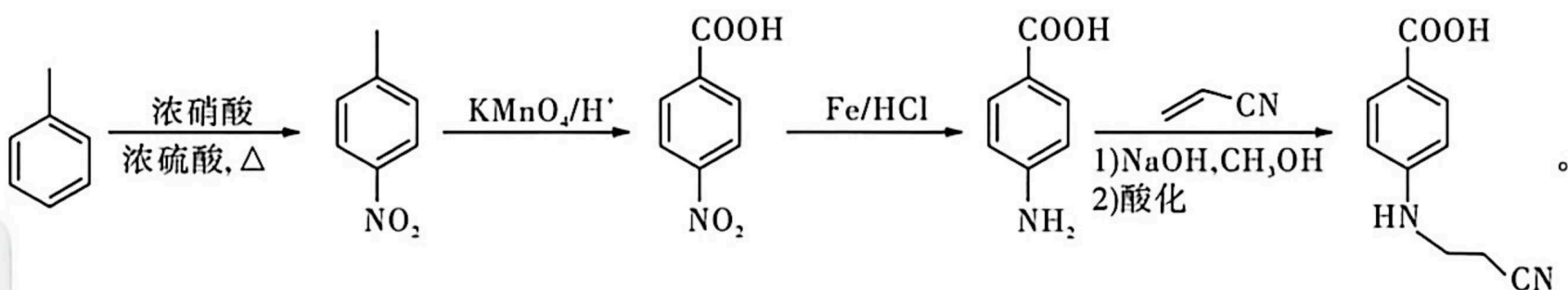
(6) 物质 M 能水解、能发生银镜反应,说明含有甲酸酯基(HCOO—),结合结构中存在—NH₂,以甲酸酯基(HCOO—)为基础,进行讨论,—CH(NH₂)CH₂CH₃、—CH₂CH(NH₂)CH₃、—CH₂CH₂CH₂NH₂、—C(CH₃)(NH₂)CH₃、—CH(CH₃)CH₂NH₂,共有 5 种。

(7) 反应原料为甲苯和丙烯腈,目标产物结构为  ,通过对比可以发现,需要借鉴题干合成路线中的

A+B→C,故需要合成出  ,由于—COOH 会使苯环上的间位变得活泼,因此要先让甲苯发生硝化反应,

在—CH₃ 对位引入一个—NO₂,即  ,又因为氨基易被氧化,因此要先让—CH₃ 变成—COOH,再让—NO₂

变成—NH₂,即依次经过硝化、氧化、还原三步,故最终合成路线为



18. (14 分)

(1)+6.2(1 分,未写“+”或多写了单位均给分) >(1 分)

(2)①慢反应(1 分)

②CO 分压过低不利于反应正向进行生成产物(1 分),导致 Co₂(CO)₈(g)倾向分解方向进行(1 分)(答“一氧化碳分压过低,导致反应物倾向分解方向进行”但未答到“不利于反应正向进行生成产物”给 1 分)

(3)①反应 i 和 ii 均为放热反应,升温使平衡均逆向移动,但反应 i 逆向移动的程度更大(2 分,提及反应 i 占主导即给 2 分,催化剂活性角度给 0 分,反应 i 逆向移动,未提及程度更大或主导只给 1 分)

②<(1 分) 67(2 分)

③56.7%(2 分)

(4)CH₃CH₂CH₂CH₂OH-2e⁻==CH₃CH₂CH₂CHO+2H⁺(2 分)

【解析】(1)反应(CH₃)₂CHCHO(g)⇌CH₃CH₂CH₂CHO(g)可由反应 i—反应 ii 得到,因此 ΔH=ΔH₁-ΔH₂=+6.2 kJ·mol⁻¹。

(2)①慢反应决定反应的速率,催化剂的浓度能够影响反应速率,说明参与了慢反应。

②CO 分压过低不利于反应正向进行生成产物,适当增大 p(CO)可以使反应 Co₂(CO)₈(g)⇌2Co(s)+8CO(g)逆向移动,阻止 Co₂(CO)₈(g)分解。

(3)①反应 i 和 ii 均为放热反应,升温使平衡均逆向移动,但反应 i 逆向移动的程度更大,生成 CH₃CH₂CH₂CHO 的量更少,因此 $\frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})}{n[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]}$ 减小。

②128.3℃时,丙烯的平衡转化率为 60%,直接消耗丙烯的反应有 i~iii,而直接消耗 CO 的反应只有反应 i 和反应 ii,消耗量要少于丙烯,由投料相等,故 CO 的平衡转化率小于 60%; $\frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})}{n[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]}=67$, $K_p =$

$\frac{p(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})}{p[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]}$,该反应是一个气体分子数相等的反应,可得 $K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})}{p[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]} =$

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})}{n[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]} = 67。$$

③丙烷和正丁醇的选择性均为 16.5%，则正丁醛与异丁醛的选择性之和为 67%，且 $\frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})}{n[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]} = 66。$

令丙烷、正丁醇、正丁醛、异丁醛分别为 16.5a mol、16.5a mol、66a mol、a mol。根据上述反应，可知参加反应的 $n(\text{H}_2) = n(\text{丙烷}) + 2n(\text{正丁醇}) + n(\text{正丁醛}) + n(\text{异丁醛}) = 116.5a \text{ mol}$ ，而转化为正丁醛的氢气的物质的量 = $n(\text{正丁醛}) = 66a \text{ mol}$ ，则有效氢含量约为 56.7%。

(4)酸性条件下，阳极发生的反应为正丁醇氧化为正丁醛，同时释放 H^+ ，电极反应式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - 2\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + 2\text{H}^+。$