

江苏省南通市基地学校 2021-2022 学年高三下学期 3 月份决

胜新高考大联考化学试题

学校:_____ 姓名:_____ 班级:_____ 考号:_____

一、单选题

1. 甘油($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)常温下是一种无色液体,低浓度甘油溶液可作皮肤润滑剂。下列有关甘油的说法正确的是

- A. 与 1-丙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)互为同系物 B. 与汽油同属于烃
C. 易溶于水与分子中含有多个羟基有关 D. 在水溶液中能电离产生 OH^-

【答案】C

【解析】

【详解】

A. 1-丙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)分子中有 1 个羟基,甘油($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)分子中有 3 个羟基,不是同系物,故 A 错误;

B. 甘油($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)含有氧元素,不属于烃,故 B 错误;

C. 甘油($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)含有羟基,与水分子之间形成氢键,所以易溶于水,故

C 正确;

D. 甘油($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)是非电解质,在水溶液中不能电离,故 D 错误;

选 C。

2. 我国自主设计生产的长征二号火箭使用偏二甲肼($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)和 N_2O_4 作推进剂,燃烧时发生反应: $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ 。下列有关说法正确的是

- A. 偏二甲肼的结构简式: $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{NH}_2$ B. N_2 的电子式: $\text{N}::\text{N}$
C. CO_2 的空间构型为 V 形 D. H_2O 是由极性键构成的极性分子

【答案】D

【解析】

【详解】

A. 偏二甲肼中含有两个甲基,因此 N 与 N 以单键链接,则其结构简式为: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$,

选项 A 错误;

B. 氮原子最外层有 5 个电子,要达到稳定结构得形成三对共用电子对,电子式为 $:\text{N}:::\text{N}:$,

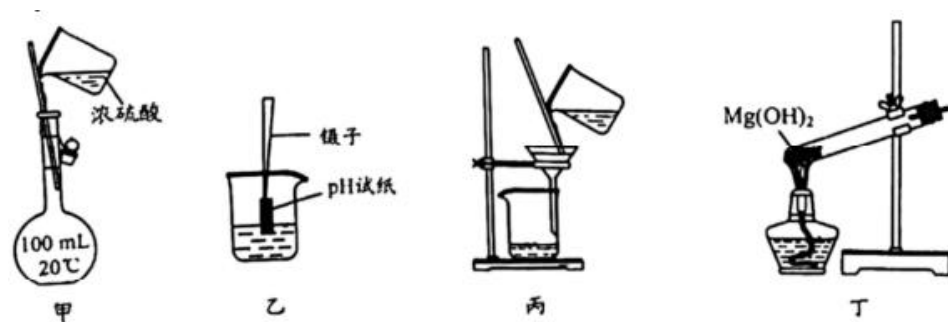
选项 B 错误；

C. CO_2 分子中价层电子对数为 $2+0=2$ ，所以其 VSEPR 模型为直线型，该分子中没有孤对电子对，所以其空间构型为直线型，选项 C 错误；

D. H_2O 中含有极性键，空间结构为 V 型，正负电荷的中心不重合，属于极性分子，选项 D 正确；

答案选 D。

3. 以菱镁矿(主要成分是 MgCO_3 ，含少量 FeCO_3)为原料制取高纯氧化镁需要经历酸浸、调 pH、过滤、灼烧等操作。下列实验装置和原理能达到实验目的的是



A. 用装置甲配制稀 H_2SO_4

B. 用装置乙测定溶液的 pH

C. 用装置丙过滤悬浊液

D. 用装置丁灼烧 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体

【答案】C

【解析】

【详解】

A. 容量瓶属于玻璃精密量器，不能在容量瓶中直接稀释溶液，选项 A 错误；

B. 测定溶液的 pH 时不能将 pH 试纸直接放进溶液中，应用玻璃棒蘸取溶液点在试纸上与比色卡对比读数，选项 B 错误；

C. 用装置丙过滤悬浊液，装置及操作均正确，选项 C 正确；

D. 灼烧固体时应选用坩埚，且加热固体物质时试管口应该向下倾斜，选项 D 错误；

答案选 C。

4. 下列氮及其化合物的性质与用途具有对应关系的是

A. N_2 难溶于水，可用作瓜果保护气

B. NH_3 具有还原性，可用作制冷剂

C. HNO_3 具有强氧化性，可用于制硝酸铵

D. NH_4Cl 溶液呈酸性，可用于除铁锈

【答案】D

【解析】

【详解】

- A. 氮气可用作瓜果保护气，是因为 N_2 性质稳定，故A错误；
- B. NH_3 可用作制冷剂，是因为 NH_3 易液化，故B错误；
- C. HNO_3 具有酸性，可用于制硝酸铵，故C错误；
- D. 氧化铁易溶于酸性溶液， NH_4Cl 溶液呈酸性，可用于除铁锈，故D正确；

选D。

5. Deacon曾提出在催化剂作用下，通过氧气直接氧化氯化氢成功制备氯气。该反应具有一定的可逆性，热化学方程式可表示为



。关于Deacon提出的制 Cl_2

的反应，下列有关说法正确的是

- A. 该反应的 $\Delta S > 0$
- B. 每生成标准状况下22.4L Cl_2 ，放出58kJ的热量
- C. 升高温度，该反应 $v(\text{逆})$ 增大， $v(\text{正})$ 减小，平衡向逆反应方向移动
- D. 断裂4mol H-Cl键的同时，有4mol H-O键生成，说明该反应达到平衡状态

【答案】B

【解析】

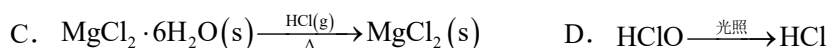
【详解】

- A. 熵表示混乱度，气体物质的量越大，熵越大。该反应是气体系数之和减小的反应，所以该反应的熵减小，即 $\Delta S < 0$ ，A项错误；
- B. 根据热化学方程式可知，每生成2mol Cl_2 ，放出116kJ的热量，所以每生成标准状况下22.4L(即1mol) Cl_2 ，放出58kJ的热量，B项正确；
- C. 该反应的正反应是放热反应，升高温度平衡逆向移动，升高温度，正逆反应速率都增大，C项错误；
- D. HCl是反应物， H_2O 是生成物，断裂4mol H-Cl键的同时，一定同时有4mol H-O键生成，所以该说法不能说明该反应达到平衡状态，D项错误；

答案选B。

6. 在指定条件下，下列含氯物质的转化不能实现的是





【答案】A

【解析】

【详解】

A. 盐酸的酸性强于碳酸，往氯化钠溶液中通入过量二氧化碳不反应，无法转化生成碳酸氢钠，选项 A 错误；

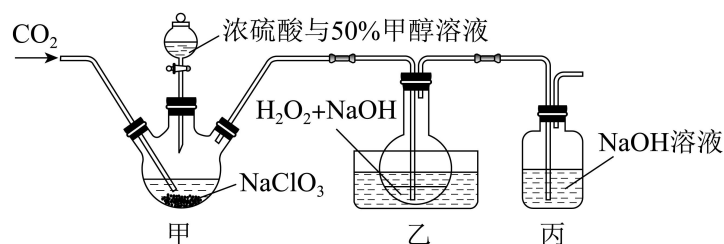
B. 浓盐酸与二氧化锰共热反应生成氯化锰、氯气和水，转化可以完成，选项 B 正确；

C. 在氯化氢氛围中加热氯化镁晶体，得到无水氯化镁，转化可以完成，选项 C 正确；

D. 次氯酸受热分解生成盐酸和氧气，转化可以完成，选项 D 正确；

答案选 A。

7. 二氧化氯(ClO_2)为新型绿色消毒剂，沸点为 9.9°C ，可溶于水，有毒，浓度较高时易发生爆炸。用 CH_3OH 和 NaClO_3 在硫酸催化作用下反应可制得 ClO_2 。利用 ClO_2 与 H_2O_2 在碱性条件下制备少量 NaClO_2 的实验装置如图所示。



下列说法正确的是

A. 为配制分液漏斗中的混合液，应将甲醇溶液倒入浓硫酸中搅拌

B. 若装置甲烧瓶内氧化产物为 HCOOH ，则氧化剂与还原剂的物质的量之比为 4: 1

C. 实验中通入 CO_2 气体的速率应尽可能慢

D. 装置乙中应使用热水浴，以加快反应速率

【答案】B

【解析】

【详解】

A. 由于甲醇溶液的密度小于浓硫酸的密度，浓硫酸稀释过程放出大量的热量，故为配制分液漏斗中的混合液，应将浓硫酸倒入甲醇溶液中搅拌，A 错误；

B. 已知甲装置烧瓶中是用 CH_3OH 和 NaClO_3 在硫酸催化作用下反应可制得 ClO_2 ，反应原理为： $\text{CH}_3\text{OH} + 4\text{NaClO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = 4\text{ClO}_2\uparrow + \text{HCOOH} + 4\text{NaHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ，故若装置甲烧瓶内氧化产物为 HCOOH ，则氧化剂与还原剂的物质的量之比为 4: 1，B 正确；

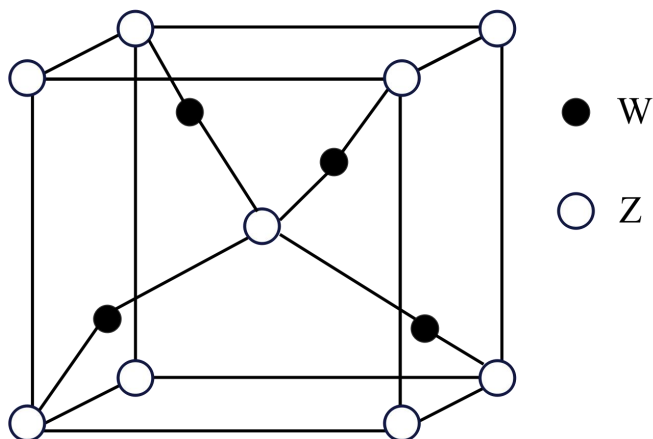
C. 实验中通入 CO_2 气体的目的是将 ClO_2 稀释，防止其浓度过大引起爆炸，故通入 CO_2

的速率不能太慢，C 错误；

D. 由题干信息可知， ClO_2 的沸点为 9.9°C ，若装置乙中应使用热水浴，将加快 ClO_2 的挥发而造成损失，故装置乙应使用冷水浴或者冰水浴，D 错误；

故答案为：B。

8. X、Y、Z、R、W 是原子序数依次增大的前四周期元素。X 和 Z 的基态原子核外均有 2 个未成对电子。R 是地壳中含量最高的金属元素。W 元素基态原子的内层电子全充满，最外层只有 1 个电子。下列说法正确的是



A. 第一电离能： $I(\text{X}) < I(\text{Y}) < I(\text{Z})$

B. X 简单氢化物的沸点比 Z 的高

C. Y 的最高价氧化物对应的水化物可以溶解单质 R

D. 元素 Z 和 W 组成的一种化合物晶胞结构如题 8 图所示，该化合物的化学式为 WZ

【答案】C

【解析】

【分析】

X、Y、Z、R、W 是原子序数依次增大的前四周期元素。其中 R 是地壳中含量最高的金属元素，则 R 为 Al 元素；X 和 Z 的基态原子核外均有 2 个未成对电子，X 的原子序数小于 Z，而 Y 的原子序数介于 X、Z 之间，X、Z 的核外电子排布分别为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ， $1s^2 2s^2 2p^4$ ，故 X 为 C 元素、Z 为 O 元素、Y 为 N 元素；W 元素基态原子的内层电子全充满，最外层只有 1 个电子，原子序数大于 Al，只能是第四周期，核外电子数为 $2+8+18+1=29$ ，故 W 为 Cu 元素。综合以上分析，X 为 C、Y 为 N、Z 为 O、R 为 Al、W 为 Cu。

【详解】

A. 同周期随原子序数增大，第一电离能呈增大趋势，但 N 元素 2p 能级为半满稳定状态，能量较低，第一电离能高于同周期相邻元素，故第一电离能： $I(\text{X}) < I(\text{Z}) < I(\text{Y})$ ，故 A 错误；

B. X、Z 的简单氢化物分别为 CH_4 、 NH_3 ，由于 NH_3 分子之间能形成氢键， CH_4 分子间

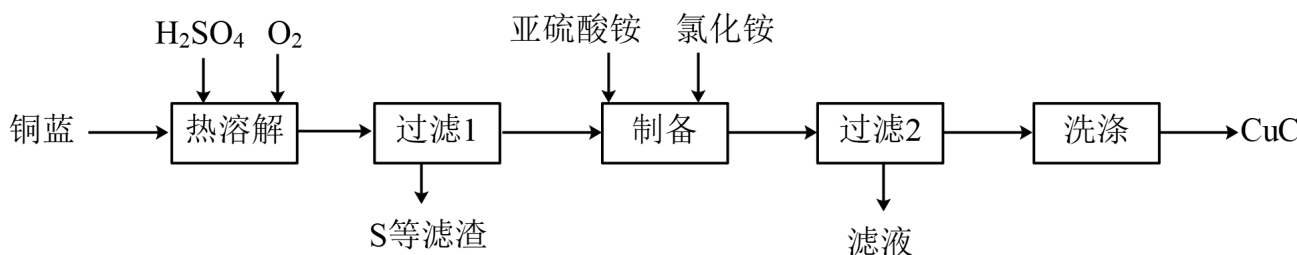
不能形成氢键，故 NH_3 的沸点比 CH_4 的高，故 B 错误；

C. N 的最高价氧化物对应的水化物为 HNO_3 ，常温下铝遇浓硝酸发生钝化，但铝能溶于稀硝酸，故 C 正确；

D. 由元素 O 与 Cu 元素组成的化合物的晶胞结构示意图可知，该晶胞中含 Cu 原子数为 4 个，含 O 原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，所以该化合物的化学式为 Cu_2O ，故 D 错误；

答案选 C。

9. CuCl 难溶于乙醇和水，易溶于氯离子浓度较高的溶液，在潮湿空气中易被氧化变质。以铜蓝(主要成分为 CuS)为原料生产 CuCl 的工艺流程如下。



下列说法正确的是

A. “热溶解”时主要反应的离子方程式为 $2\text{CuS} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

B. “制备”时加入 NH_4Cl 固体越多， CuCl 沉淀越完全

C. “过滤 2”所得滤液中可能大量存在的离子有： NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 OH^-

D. 与使用乙醇洗涤相比，用蒸馏水洗涤最终得到的产品纯度更高

【答案】A

【解析】

【分析】

CuS 与硫酸、氧气反应生成硫单质和硫酸铜，硫酸铜而后与亚硫酸铵、氯化铵反应生成硫酸铵和 CuCl ，最终经过过滤、洗涤等操作得到 CuCl ，据此分析回答问题。

【详解】

A. 由图示可知，铜蓝、硫酸、氧气反应生成硫酸铜、S 和水，主要离子方程式正确，A 正确；

B. CuCl 易溶于氯离子浓度较高的溶液，所以 NH_4Cl 固体越多， CuCl 溶解的越多，B 错误；

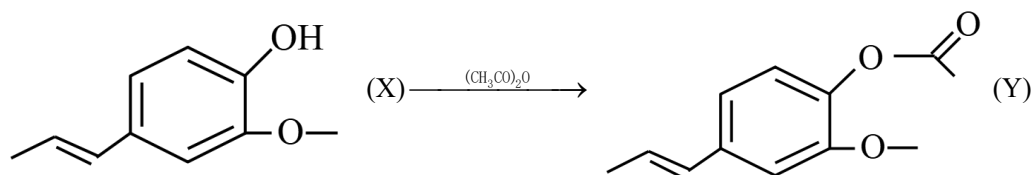
C. 由以上分析可知，“过滤 2”所得滤液中不存在大量的 OH^- ，C 错误；

D. 由于乙醇沸点低，易挥发，则用乙醇洗涤，可快速除去固体表面的水分，防止水解、

氧化，最终得到的产品纯度更高，D 错误；

故选 A。

10. Y 是一种药物合成的中间体，可由下列反应制得。下列有关 X、Y 的说法正确的是



- A. X 分子中含有 1 个手性碳原子
- B. X 分子中的碳原子可能全部共平面
- C. 可用酸性 KMnO_4 溶液鉴别 X 和 Y
- D. 1mol Y 与足量 NaOH 溶液反应，消耗 NaOH 的物质的量为 1mol

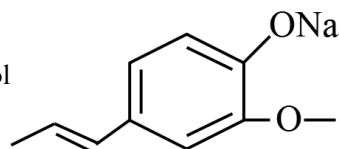
【答案】B

【解析】

【详解】

- A. X 分子中不含手性碳原子，故 A 错误；
- B. 单键可以旋转，根据乙烯、苯环的平面结构，X 分子中的碳原子可能全部共平面，故 B 正确；
- C. X 和 Y 都含有碳碳双键，都能使酸性 KMnO_4 溶液褪色，不能用酸性 KMnO_4 溶液鉴别 X 和 Y，故 C 错误；

D. 1mol Y 与足量 NaOH 溶液反应，生成 1mol

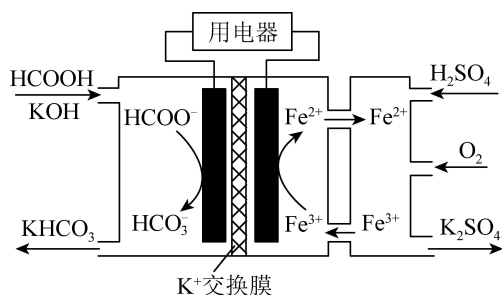


和 1mol 乙

酸钠，消耗 NaOH 的物质的量为 2mol，故 D 错误；

选 B。

11. 一种甲酸(HCOOH)燃料电池装置示意如图所示。下列说法正确的是



- A. 放电时， K^+ 从正极区移向负极区
- B. 放电过程中，正极区溶液 pH 不断减小

C. 每得到 $1\text{mol K}_2\text{SO}_4$, 理论消耗标况下 22.4L O_2

D. 负极反应的电极反应方程式为 $\text{HCOO}^- - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

【答案】D

【解析】

【分析】

HCOOH 燃料电池中, HCOOH 发生失去电子的反应生成 HCO_3^- , 所在电极为负极, 电极反应式为: $\text{HCOO}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, 正极 O_2 得电子生成 H_2O , $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ (需消耗 H^+), 从装置中分离出的物质为 K_2SO_4 , 所以放电过程中需补充的物质 A 是 H_2SO_4 , HCOOH 燃料电池放电的本质是通过 HCOOH 与 O_2 的反应将化学能转化为电能, 总反应为 $2\text{HCOOH} + 2\text{OH}^- + \text{O}_2 = 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$, 原电池工作时 K^+ 通过半透膜移向正极, 据此分析解题。

【详解】

A. 放电时, 原电池内部阳离子由负极移向正极, 即 K^+ 从负极区移向正极区, A 错误;

B. 由分析可知, 放电过程中, 正极发生的电极反应为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$, 消耗 H^+ , 则正极区溶液 pH 不断增大, B 错误;

C. 根据电荷守恒可知, 每得到 $1\text{mol K}_2\text{SO}_4$, 消耗 2mol H^+ , 转移 2mol 电子, 故理论消耗标况下 $0.5\text{mol} \times 22.4\text{L/L} = 11.2\text{L O}_2$, C 错误;

D. 由分析可知, 负极反应的电极反应方程式为 $\text{HCOO}^- - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, D 正确;

故答案为: D。

12. 已知: 25°C 时 $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-1.22}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-4.19}$ 。通过下列实验探究室温下 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的性质。

实验①: 用 pH 计测得该溶液的 $\text{pH} = 8.4$ 。

实验②: 向溶液中滴入少量酸性高锰酸钾溶液, 振荡后溶液紫色褪去。

实验③: 向溶液中加入少量 0.100mol/L 盐酸至溶液 $\text{pH} = 7.0$ 。

实验④: 向溶液中加入等体积 0.100mol/L HCl 溶液。

下列说法正确的是

A. 实验①溶液中: $\frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = 10^{-11.39}$

B. 实验②说明 $K_2C_2O_4$ 溶液具有漂白性

C. 实验③反应所得溶液中: $c(K^+) < 2c(C_2O_4^{2-}) + c(HC_2O_4^-)$

D. 实验④反应所得溶液中: $c(C_2O_4^{2-}) < c(H_2C_2O_4)$

【答案】A

【解析】

【详解】

A. 实验①溶液中:

$$\frac{c(H_2C_2O_4)}{c(C_2O_4^{2-})} = \frac{c(H_2C_2O_4)c(HC_2O_4^-)c^2(H^+)}{c(HC_2O_4^-)c(C_2O_4^{2-})c^2(H^+)} = \frac{c^2(H^+)}{K_{a1} \times K_{a2}} = \frac{(10^{-8.4})^2}{10^{-1.22} \times 10^{-4.19}} = 10^{-11.39}, \text{ 故 A 正}$$

确:

B. 实验②说明 $K_2C_2O_4$ 溶液具有还原性, 故 B 错误;

C. 根据电荷守恒, 实验③反应所得溶液中:

$$c(K^+) + c(H^+) = 2c(C_2O_4^{2-}) + c(HC_2O_4^-) + c(Cl^-), \text{ pH}=7.0, \text{ 所以}$$

$$c(K^+) > 2c(C_2O_4^{2-}) + c(HC_2O_4^-), \text{ 故 C 错误;}$$

D. 实验④反应所得溶液为等浓度 KHC_2O_4 、 KCl , $HC_2O_4^-$ 的电离常数是 $10^{-4.19}$ 、水解常

数是 $\frac{10^{-14}}{10^{-1.22}} = 10^{-12.78}$, 电离大于水解, 所以 $c(C_2O_4^{2-}) > c(H_2C_2O_4)$, 故 D 错误;

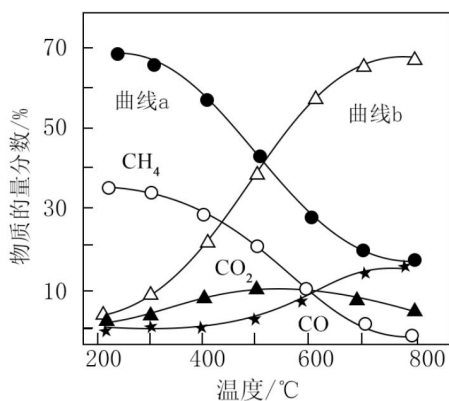
选 A。

13. 某科研团队设计利用 CO_2 和 H_2 合成 CH_4 的主要反应为:



在密闭容器中, 控制总压强为 0.1 MPa, $\frac{n(H_2)}{n(CO_2)} = 4$, 平衡时各组分的物质的量分数随

温度的变化关系如图所示。



下列说法不正确的是

- A. $\Delta H_2 > 0$
- B. 曲线 b 表示平衡时 H_2 物质的量分数随温度的变化
- C. 选用合适的催化剂可提高生成 CH_4 的选择性
- D. 总压强为 0.1 MPa, $\frac{n(H_2)}{n(CO_2)} = 4$ 时, 600~800°C 范围内, 反应 I 占主导

【答案】D

【解析】

【详解】

A. 根据图示可知：温度升高，CO 的平衡物质的量分数增大，说明升高温度，平衡正向移动，因此正反应是吸热反应， $\Delta H_2 > 0$ ，A 正确；

B. 在密闭容器中，控制总压强为 0.1 MPa, $\frac{n(H_2)}{n(CO_2)} = 4$ ，反应 I 中 CO_2 、 H_2 按 1: 4 消耗，

根据图示可知：温度升高 CH_4 的平衡物质的量分数减少，说明升高温度平衡逆向移动，该反应的正反应是放热反应；而反应 II 中 CO_2 、 H_2 按 1: 1 消耗，反应 II 的正反应是吸热反应，温度升高，平衡正向移动，导致温度高时反应 II 占主导地位，结合方程式中物质反应转化关系可知 H_2 的物质的量分数最大，故曲线 b 表示平衡时 H_2 物质的量分数随温度的变化，B 正确；

C. 在相同外界条件下不同的催化剂对不同化学反应的催化效率不同，因此选用合适的催化剂可提高生成 CH_4 的选择性，C 正确；

D. 根据图示可知：在总压强为 0.1 MPa, $\frac{n(H_2)}{n(CO_2)} = 4$ 时, 600~800°C 范围内, CO 的物

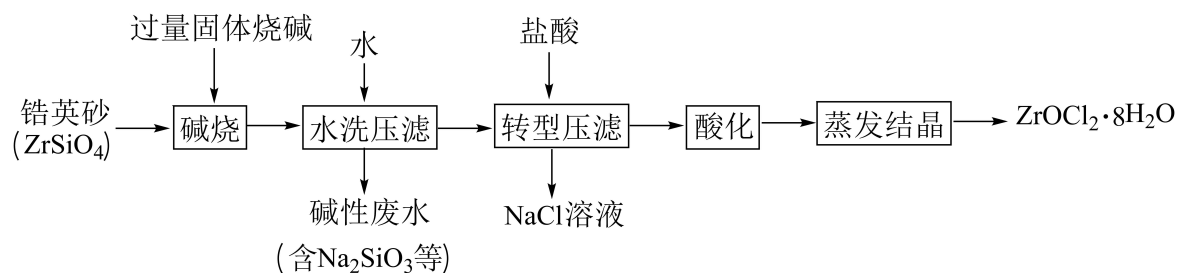
质的量的分数比 CH_4 的大，说明在该温度范围内反应 II 占主导地位，D 错误；

故合理选项是 D。

二、工业流程题

14. 氯锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)是生产硫酸锆的前驱体。一种利用锆英砂(主要成分为 ZrSiO_4)

制备氯锆的过程如下:



已知: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 能溶于水, 溶解时发生电离: $\text{ZrOCl}_2 = \text{ZrO}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ 。

(1)“碱烧”时应先将锆英砂粉碎, 其目的是_____。

(2)“转型压滤”发生的主要反应为 $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + 2\text{HCl} = \text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ 。“转型压滤”和“酸化”时都要加入盐酸, 但不能将这两步操作合并进行的原因是_____。

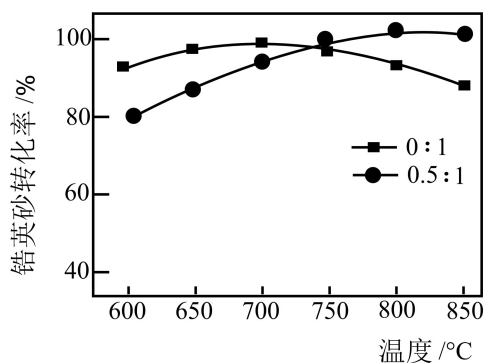
(3)“酸化”时加入的盐酸需过量的原因是_____。

(4)与 NaOH 相比, CaO 更易获得且价格低廉。其他条件相同时, 控制“碱烧”过程中

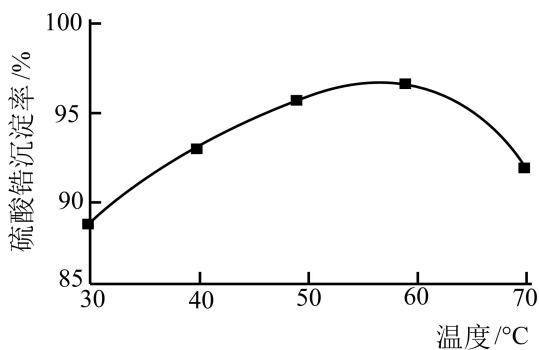
$\frac{2n(\text{CaO}) + n(\text{NaOH})}{n(\text{ZrSiO}_4)} = 6:1$, 测得不同 $\frac{n(\text{CaO})}{n(\text{ZrSiO}_4)}$ 时, 锆英砂转化率随温度变化的关系如

图所示。实际工业生产中选择 $\frac{n(\text{CaO})}{n(\text{ZrSiO}_4)} = 0.5:1$ 、温度为 800°C , 而不选择 $\frac{n(\text{CaO})}{n(\text{ZrSiO}_4)} = 0:1$ 、

温度为 700°C 的原因是_____。



(5)向 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 浓溶液中加入稀硫酸, 会很快析出白色硫酸锆沉淀, 且反应明显放热。硫酸锆沉淀率随温度变化的曲线如图所示。30~60°C时, 随温度升高硫酸锆沉淀率上升的原因是_____。



- 【答案】(1)增大接触面积，加快反应速率，提高锆元素的浸出率
- (2)防止产物中混有 NaCl 杂质
- (3)保证反应充分进行、降低 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 的溶解度
- (4)两种情况下锆英砂的转化率都很高，用 CaO 替代 NaOH 会降低原料成本，升高温度会增加能源消耗。综合来看，原料成本对生产的影响更大
- (5)温度升高，有利于生成的 HCl 从溶液中快速挥发出去，促进反应正向进行，提高硫酸锆的沉淀率

【解析】

【分析】

本题是一道由锆英砂制备氯锆的工业流程题，首先在加入过量烧碱的情况下焙烧，之后水洗过滤除去硅酸钠，再加入盐酸除去氯化钠杂质，过滤后加入盐酸酸化生成产物，结晶即可，以此解题。

(1)

从反应物接触的充分情况可以发现，粉碎后可以增大接触面积，加快反应速率，提高锆元素的浸出率；

(2)

“转型压滤”可以过滤除去氯化钠，如果合并的话，氯化钠就无法除去，故答案为：防止产物中混有 NaCl 杂质；

(3)

一方面可以保证反应充分进行，另一方面根据 $ZrOCl_2 \rightleftharpoons ZrO^{2+} + 2Cl^-$ ，可以发现盐酸过量可以促使该反应逆向移动，故答案为：保证反应充分进行、降低 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 的溶解度；

(4)

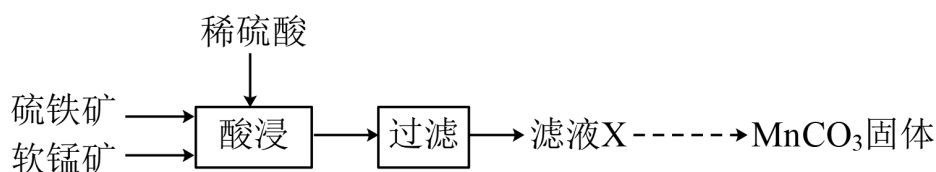
由图中信息可知两种情况下锆英砂转化率转化率都是比较高的，但是根据题中信息可知氧化钙更便宜一些，成本更低，当然该条件下温度较大，能耗较大，但是原料成本对生

产的影响更大，故答案为：两种情况下锆英砂的转化率都很高，用 CaO 替代 NaOH 会降低原料成本，升高温度会增加能源消耗。综合来看，原料成本对生产的影响更大；

(5)

该反应中有氯化氢生成，而氯化氢挥发性较强，温度越高，越易挥发，故答案为：温度升高，有利于生成的 HCl 从溶液中快速挥发出去，促进反应正向进行，提高硫酸锆的沉淀率。

15. 工业以软锰矿(主要成分 MnO_2 ，含 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等杂质)和硫铁矿(主要成分为 FeS_2)为原料制备高纯 MnCO_3 的流程如下。



已知：

- i. 滤液 X 中的金属阳离子主要为 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} ，还含有少量的 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 。
- ii. 常温下，溶液中部分金属离子开始沉淀时的 pH 见下表(金属离子浓度以 1mol/L 计算)。

金属离子	Fe^{3+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
开始沉淀 pH	1.5	3.3	6.5	8.3

(1)基态锰原子的核外电子排布式为_____。

(2)“过滤”所得滤渣中含有 S、等，生成硫单质的离子方程式为_____。

(3)为获得高纯 MnCO_3 (除杂时杂质离子浓度不大于 $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)，请补充完整由滤液 X 制备高纯 MnCO_3 的实验方案：取滤液 X，_____，低温干燥，得高纯 MnCO_3 。(实验中须使用的试剂：氨水、 NH_4HCO_3 固体、 MnO_2 、 BaCl_2 溶液、蒸馏水)

(4)利用 MnCO_3 制备 MnO_2 过程中发生如下反应： $2\text{MnCO}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{MnO}_2 + 3\text{CO}_2$ ，

$2\text{MnO}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{MnO} + \text{O}_2 \uparrow$ 。为测定焙烧后所得氧化物的成分，设计如下实验：

步骤 1：取一定量固体，加入 $10.00\text{mL } 0.5000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液，在酸性条件下充分反应。

步骤 2：用 $0.05000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定溶液中的 Fe^{2+} ，滴定至终点时，消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

10.00mL。(Cr₂O₇²⁻+Fe²⁺+H⁺→Cr³⁺+Fe³⁺+H₂O 未配平)。

步骤 3: 加热条件下, 加入适量 HClO₄ 将溶液中 Mn²⁺ 氧化为 Mn(III)。持续加热一段时间后冷却, 用 0.1500 mol·L⁻¹ 的 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 标准液滴定生成的 Mn(III), 滴定至终点时, 消耗标准溶液 20.00mL。

计算焙烧后产物中 Mn 和 O 的物质的量之比。(写出计算过程)_____

【答案】(1)[Ar]3d⁵4s²

(2)3MnO₂+2FeS₂+12H⁺=3Mn²⁺+2Fe³⁺+4S+6H₂O

(3)边搅拌边加入 MnO₂ 固体至不再溶解, 向溶液中滴加氨水控制 pH 值为 5.3~8.3, 充分反应后过滤, 向滤液中加 NH₄HCO₃ 固体至不再产生沉淀, 过滤, 并用蒸馏水洗涤至洗涤液滴加 BaCl₂ 溶液不再产生沉淀

(4)3:4

【解析】

(1)

Mn 是 25 号元素, 位于第四周期 VIIB 族, 因此锰元素的核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s² (或[Ar]3d⁵4s²);

(2)

“过滤”所得滤渣中含有 S, 酸性条件下二氧化锰将二硫化亚铁氧化生成硫单质, 同时生成铁盐, 反应的离子方程式为 3MnO₂+2FeS₂+12H⁺=3Mn²⁺+2Fe³⁺+4S+6H₂O ;

(3)

为获得高纯 MnCO₃ (除杂时杂质离子浓度不大于 10⁻⁶ mol·L⁻¹), 由滤液 X 制备高纯

MnCO₃ 的实验方案: 取滤液 X, 边搅拌边加入 MnO₂ 固体至不再溶解, 向溶液中滴加氨水控制 pH 值为 5.3~8.3, 充分反应后过滤, 向滤液中加 NH₄HCO₃ 固体至不再产生沉淀, 过滤, 并用蒸馏水洗涤至洗涤液滴加 BaCl₂ 溶液不再产生沉淀, 低温干燥, 得高纯 MnCO₃ ;

(4)

过量的 n(Fe²⁺)=6n(K₂Cr₂O₇)=6×0.05000mol×L⁻¹×10.00×10³L=3.000×10³mol ;

与 MnO₂ 反应的 (Fe²⁺)=0.5000mol×L⁻¹×10.00×10³L-3.000×10³mol=2.000×10³mol ;

$$n(\text{MnO}_2) = \frac{1}{2} n(\text{Fe}^{2+}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol};$$

$$\text{总 } n(\text{Mn}^{2+}) = n[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.1500 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 20.00 \times 10^3 \text{ L} = 3.000 \times 10^3 \text{ mol};$$

$$\text{原 } n(\text{MnO}) = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol};$$

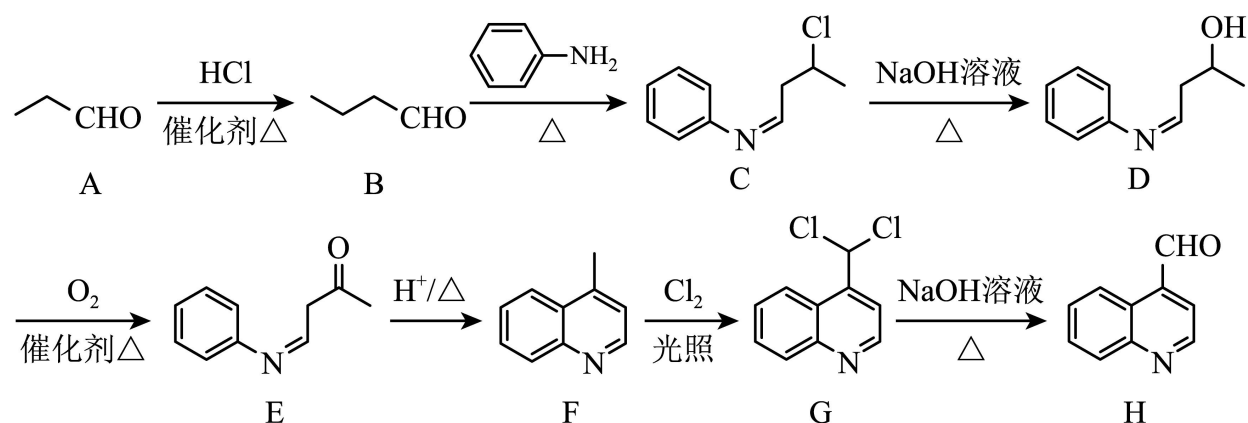
$$n(\text{Mn}) = n(\text{MnO}_2) + n(\text{MnO}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} + 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol} = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol};$$

$$n(\text{O}) = 2n(\text{MnO}_2) + n(\text{MnO}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4.000 \times 10^{-3} \text{ mol}; \text{ 所以}$$

$$n(\text{Mn}):n(\text{O}) = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}:4.000 \times 10^{-3} \text{ mol} = 3:4。$$

三、有机推断题

16. 化合物 H 是一种合成药物中间体，一种合成化合物 H 的人工合成路线如下：



(1) A 分子中采用 sp^2 杂化的碳原子数目为_____。


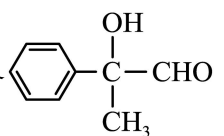
(2) B→C 的过程经历两步反应。反应类型依次为加成反应、_____。

(3) E 的一种同分异构体同时满足下列条件，写出该同分异构体的结构简式：_____。

①能与 FeCl_3 溶液发生显色反应。

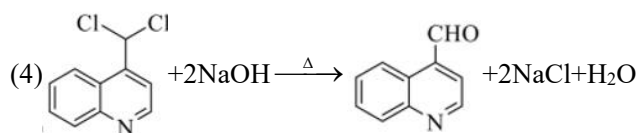
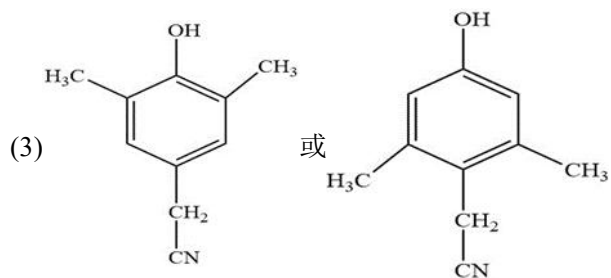
②苯环上有 4 个取代基，分子中有 4 种不同化学环境的氢原子。

(4) G→H 的化学方程式为_____。

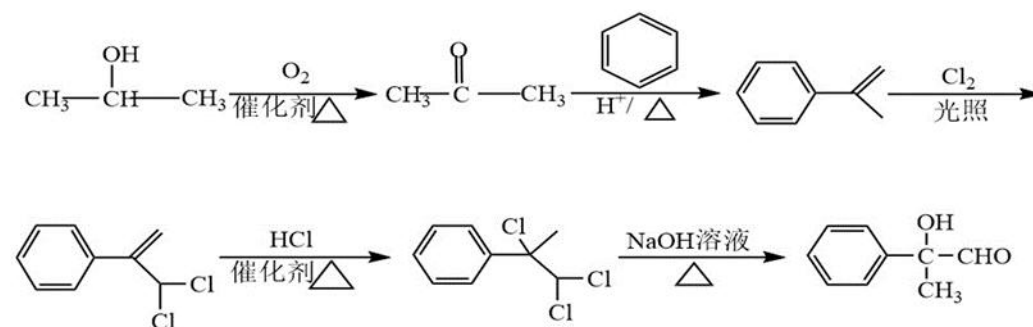
(5) 写出  和 2-丙醇($\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$) 为原料制备  的合成路线流程图。(无机试剂和有机溶剂任用，合成路线流程图示例见本题题干) _____

【答案】(1)1

(2)消去反应



(5)

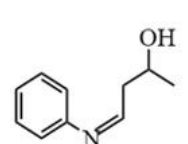
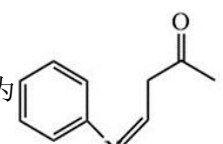
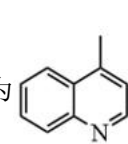


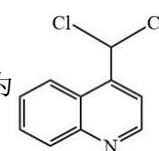
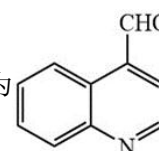
【解析】

【分析】

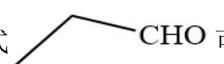
由题中信息可知，A 的结构简式为  CHO，B 的结构简式为

 CHO，C 的结构简式为 ，D 的结构简式为

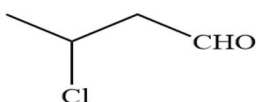
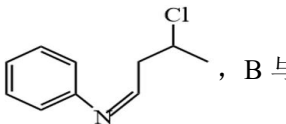
，E 的结构简式为 ，F 的结构简式为 ，G 的结

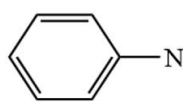
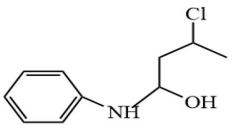
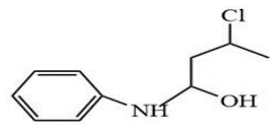
构简式为 ，H 的结构简式为 ；据此解答。

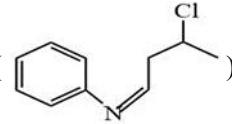
(1)

由 A 的结构简式  CHO 可知，该结构中甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂-)形成 4 个 σ 键，没有孤电子对，价层电子对数为 4，碳原子采取 sp³ 杂化，醛基(-CHO)中 C 原子与 O 原子形成双键，该碳原子形成 3 个 σ 键，没有孤电子对，价层电子对数为 3，则该碳原子采取 sp² 杂化，所以 A 分子中采用 sp² 杂化的碳原子数目为 1；答案为 1。

(2)

B 的结构简式为 ，C 的结构简式为 ，B 与

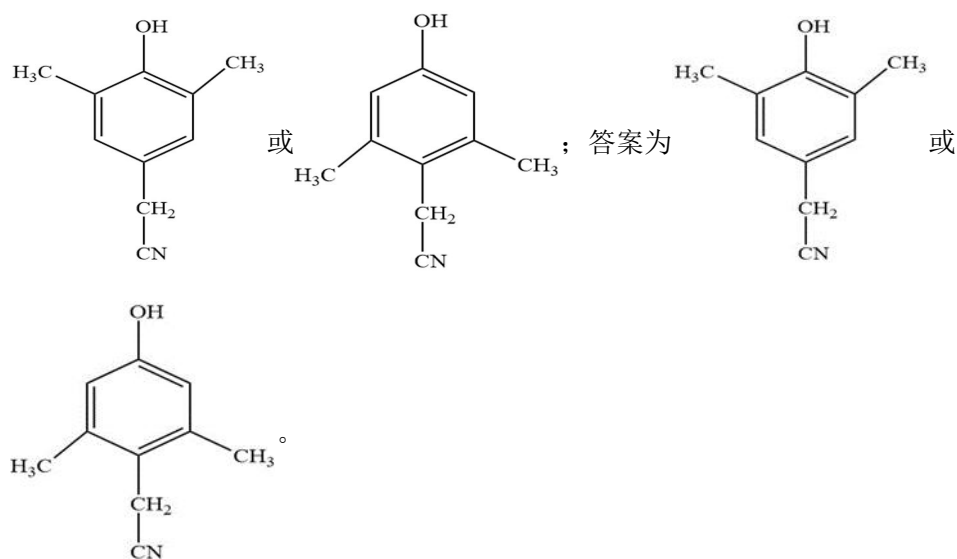
 发生加成反应生成 ， 再发生

消去反应生成 C (); 答案为消去。

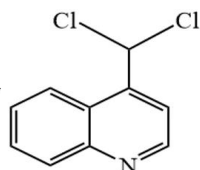
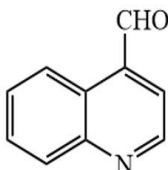
(3)

E 的结构简式为 ，其分子式为 $C_{10}H_{11}NO$ ，它的一种同分异构体同时

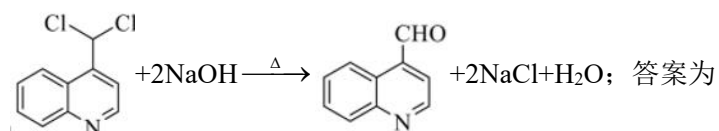
满足下列条件，①能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应，即该结构中含有酚羟基，②苯环上有 4 个取代基，分子中有 4 种不同化学环境的氢原子，则该同分异构体结构为

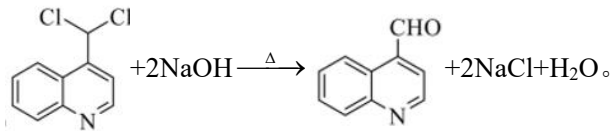


(4)


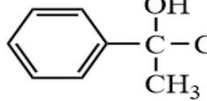
G 的结构简式为 ，H 的结构简式为 ，G 与 NaOH 溶液在

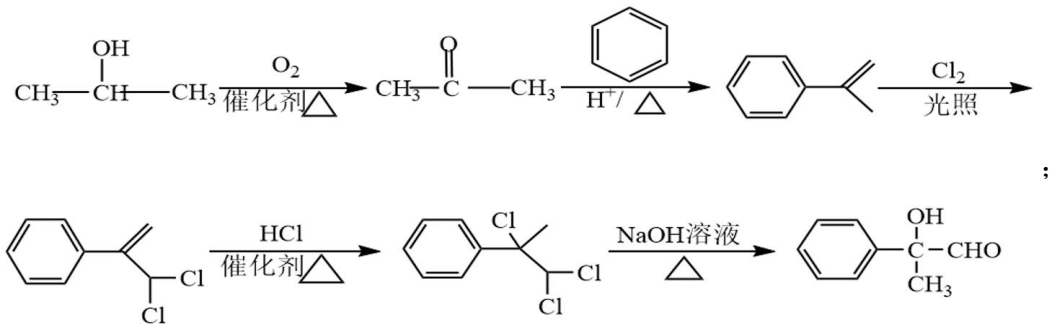
加热条件下发生反应，其化学方程式为



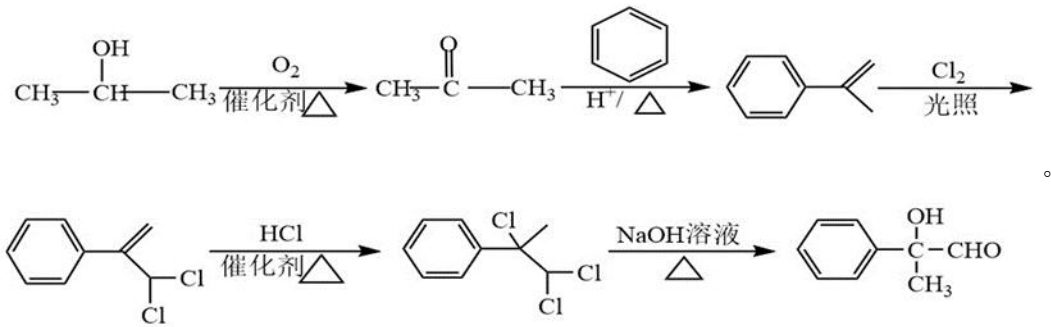


(5)

以  和 2-丙醇 ($\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$) 为原料, 制备  的合成路线流程图为



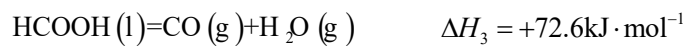
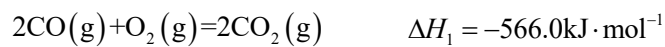
答案为



四、原理综合题

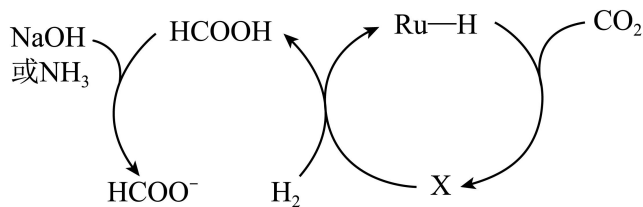
17. 将 CO_2 转化为 HCOOH 符合绿色化学理念, 对于“碳中和”有重大意义。

(1) 已知:



较高温度下, $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{HCOOH}(\text{l})$ 正反应不能自发进行的原因是_____。

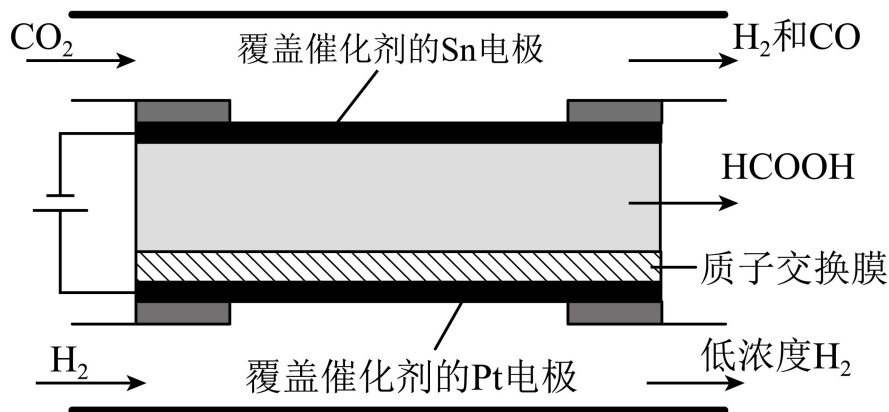
(2) 我国科学家利用 CO_2 在 Ru(与 Fe 同族) 基催化剂上加氢成功制得甲酸。催化反应过程如图所示。



①CO₂与吸附了H原子的催化剂通过配位键形成中间体，画出图中中间体X的结构式：
_____。

②反应过程中加入NaOH或NH₃的目的是_____。

(3)CO₂电催化加氢被认为是极具前景的甲酸合成工艺。一种利用电催化反应器合成甲酸的工作原理如图所示。



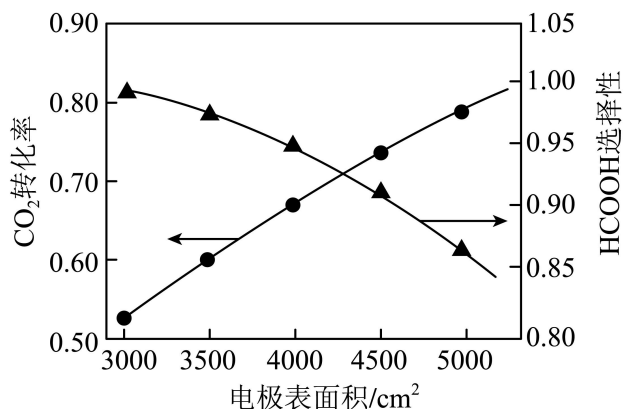
①生成HCOOH的电极反应方程式为_____。

②若控制原料H₂的流速为22.4L·min⁻¹，且保证CO₂气体略过量，通气10min后，阴极收集到5.6LH₂和CO的混合气体，阳极出口处收集到22.4LH₂。则生成HCOOH的物质的量为_____。(气体体积均已折算成标准状况下的体积)

③电极表面积对CO₂转化率和HCOOH选择性 $[\frac{n_{\text{生成}}(\text{HCOOH})}{n_{\text{总转化}}(\text{CO}_2)}]$ 的影响如图所示。控制其

他条件不变，电极表面积越大，生成HCOOH的量_____ (填“越多”或“越少”或“无影响”)；随着电极表面积的增大，CO₂转化率增大且HCOOH选择性下降的原因是

_____。



【答案】(1)该反应的 $\Delta H < 0$ ， $\Delta S < 0$ ，且 $\Delta S < 0$ 对反应自发进行的影响程度更大

(2) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{Ru} \end{array}$ 降低 HCOOH 浓度，促进 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{l})$ 平衡正向移动

(3) $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{HCOOH}$ 8.75mol 越多 电极表面积增大，通过电极的电流增大，且增加了二氧化碳与催化剂的接触面积，提高了单位时间内二氧化碳的转化率；但同时也加快了副反应的反应速率，阴极会析出更多的 H_2 和 CO ，使 HCOOH 的选择性降低

【解析】

(1)

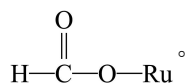


利用盖斯定律，将反应 $(\text{②}-\text{①}-\text{③}) \times \frac{1}{2}$ 得，

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{HCOOH}(\text{l}) \quad \Delta H = -31.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，该反应的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ ，在较高温度下，其 $\Delta G > 0$ ，正反应不能自发进行，原因是该反应的 $\Delta H < 0$ ， $\Delta S < 0$ ，且 $\Delta S < 0$ 对反应自发进行的影响程度更大。答案为：该反应的 $\Delta H < 0$ ， $\Delta S < 0$ ，且 $\Delta S < 0$ 对反应自发进行的影响程度更大；

(2)

①从图中可以看出， $\text{X} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{Ru}-\text{H}$ ，则 X 为 HCOORu，X 的结构式为：



②对于反应 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{HCOOH}$ ，反应过程中加入 NaOH 或 NH_3 ，都能与 HCOOH 反应，从而降低其浓度，促进反应正向进行，所以目的是降低 HCOOH 浓度，促进

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{l})$ 平衡正向移动。答案为： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{Ru} \end{array}$ ；降低 HCOOH

浓度，促进 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{l})$ 平衡正向移动；

(3)

①从图中可以看出，在阳极 $\text{H}_2 - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$ ，在阴极， CO_2 得电子产物与 H^+ 反应生成 HCOOH，生成 HCOOH 的电极反应方程式为 $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{HCOOH}$ 。

②在阳极，通入 H_2 的物质的量为 $\frac{22.4\text{L}/\text{min} \times 10\text{min}}{22.4\text{L}/\text{mol}} = 10\text{mol}$ ，未反应的 H_2 物质的量为

$\frac{22.4\text{L}}{22.4\text{L}/\text{mol}} = 1\text{mol}$ ，则参加反应的 H_2 的物质的量为 $10\text{mol} - 1\text{mol} = 9\text{mol}$ ，转移电子的物质的量为 $9\text{mol} \times 2 = 18\text{mol}$ ，生成 5.6L H_2 和 CO 的混合气体，转移电子的物质的量为

$\frac{5.6\text{L}}{22.4\text{L}/\text{mol}} \times 2 = 0.5\text{mol}$ ，则 CO_2 转化为 HCOOH 时，转移电子的物质的量为

$18\text{mol} - 0.5\text{mol} = 17.5\text{mol}$ ，由 $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{HCOOH}$ 可得出生成 HCOOH 的物质的量为

$\frac{17.5\text{mol}}{2} = 8.75\text{mol}$ 。

③从图中可以看出，控制其他条件不变，电极表面积越大， CO_2 的转化率越大，生成 HCOOH 的量越多；随着电极表面积的增大， CO_2 转化率增大，同时副反应进行的速率也加快，从而使 HCOOH 的选择性下降，原因是：电极表面积增大，通过电极的电流增大，且增加了二氧化碳与催化剂的接触面积，提高了单位时间内二氧化碳的转化率；但同时也加快了副反应的反应速率，阴极会析出更多的 H_2 和 CO ，使 HCOOH 的选择性降低。答案为： $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{HCOOH}$ ； 8.75mol ；越多；电极表面积增大，通过电极的电流增大，且增加了二氧化碳与催化剂的接触面积，提高了单位时间内二氧化碳的转化率；但同时也加快了副反应的反应速率，阴极会析出更多的 H_2 和 CO ，使 HCOOH 的选择性降低。

【点睛】

在电解池中，阴、阳极所发生的电极反应中，转移电子的总数相等。