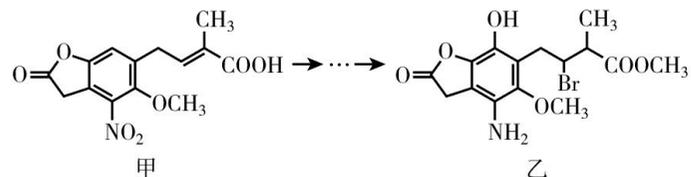
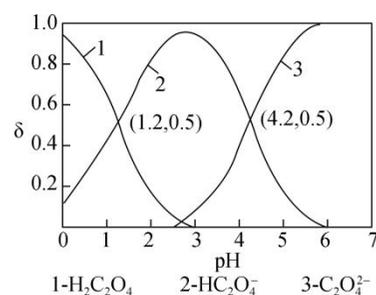


10. 化合物乙是一种治疗神经类疾病的药物，可由化合物甲经多步反应得到。下列有关化合物甲、乙的说法正确的是



- A. 甲与足量 HBr 反应生成的有机化合物中不含手性碳原子
 B. 甲分子能使酸性高锰酸钾溶液褪色，而乙分子不能
 C. 1mol 乙分子中杂化方式为 sp^2 的碳原子数目为 8mol
 D. 1 mol 乙与 NaOH 溶液反应，最多消耗 4 mol 氢氧化钠反应
11. 已知草酸($H_2C_2O_4$)为二元弱酸， $H_2C_2O_4$ 、 $HC_2O_4^-$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 三种微粒的物质的量分数(δ)与溶液 pH 的关系如题图 11 所示。室温下，通过下列实验探究草酸的性质。下列说法正确的是

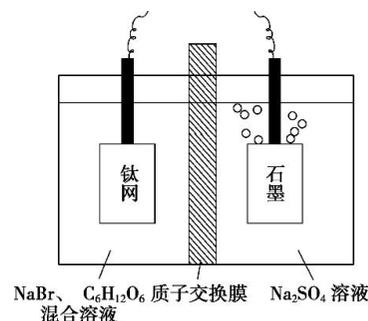
实验	实验操作
1	向 10 mL 0.1 mol/L 草酸溶液中加入等浓度的 KOH 溶液 10 mL
2	向 10 mL 0.1 mol/L 草酸溶液中逐滴加入等浓度的 KOH 溶液至 pH=4.2
3	向 10 mL 0.1mol/L 草酸溶液中加入过量氢氧化钙溶液，产生白色沉淀



题 11 图

- A. 实验 1 所得溶液中： $c(OH^-) = c(H^+) + c(HC_2O_4^-) + c(H_2C_2O_4)$
 B. 实验 2 所得溶液中： $c(K^+) < 3c(C_2O_4^{2-})$
 C. 实验 2 中加入 KOH 溶液体积等于 15mL
 D. 实验 3 反应离子方程式为： $C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} = CaC_2O_4 \downarrow$

12. 锌元素对婴儿及青少年的智力和身体发育有重要的作用，被称为生命火花。利用电解 NaBr 溶液间接将葡萄糖 $[CH_2OH(CHOH)_4CHO]$ 氧化为葡萄糖酸 $[CH_2OH(CHOH)_4COOH]$ ，进而制取葡萄糖酸锌，装置如图所示，下列说法不正确的是



- A. 石墨连接电源负极，发生还原反应
 B. 电解过程中每生成 1mol 葡萄糖酸，理论上可生成标准状况下 22.4L H_2
 C. 电解过程中硫酸钠溶液浓度保持不变
 D. 生成葡萄糖酸的反应式为： $CH_2OH(CHOH)_4CHO - 2e^- + H_2O = CH_2OH(CHOH)_4COOH + 2H^+$

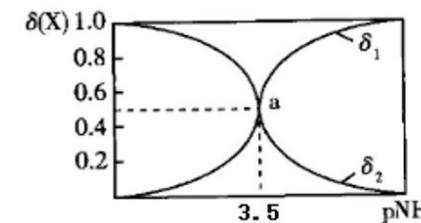
13. 配离子的稳定性可用 $K_{\text{不稳}}$ 衡量，如 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的 $K_{\text{不稳}} = \frac{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+)}$ 。一定温度下，向 0.1mol/L

硝酸银溶液中滴入稀氨水，发生反应 $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$ ，溶液中 pNH_3 与 $\delta(X)$ 的关系如图所示，

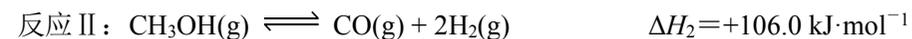
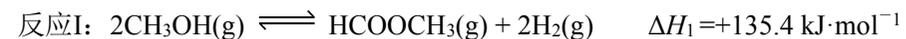
其中 $pNH_3 = -\lg(NH_3)$ 、 $\delta(X) = \frac{n(X)}{n(Ag^+) + n([Ag(NH_3)_2]^+)}$ (X 代表 Ag^+ 或 $[Ag(NH_3)_2]^+$)。已知该温度下

$K_{sp}(AgCl) = 1.6 \times 10^{-10}$ 。下列说法正确的是

- A. 图中 δ_2 代表的是 $\delta(Ag^+)$
 B. 该溶液中 $c(Ag^+) + c([Ag(NH_3)_2]^+) + c(NH_4^+) = c(NO_3^-)$
 C. 向该溶液中滴入稀硝酸， $\delta([Ag(NH_3)_2]^+)$ 增大
 D. $AgCl$ 溶于氨水时 $AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ 平衡常数为 $K = 1.6 \times 10^{-3}$



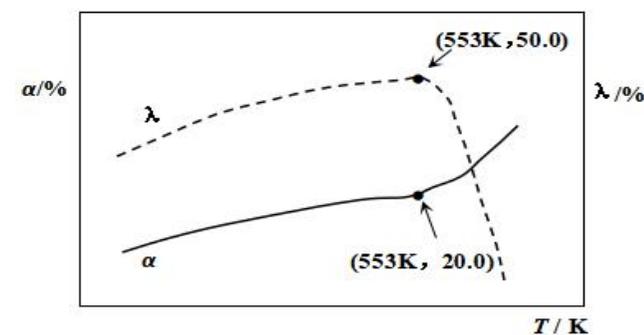
14. $HCOOCH_3$ 是一种重要的化工产品，被公认为“万能中间体”。甲醇脱氢法制 $HCOOCH_3$ 是工业上的一种重要方法，具有工艺流程短、原料单一、反应条件温和等优点。其工艺过程涉及如下反应：



一定条件下，在容积为 10L 的恒容密闭容器中通入 1.0mol CH_3OH 气体发生上述反应，在不同温度下连续反应 4h。测得甲醇的总转化率 (α ，图中实线表示) 和 $HCOOCH_3$ 的选择性 (λ ，图中虚线表示) 随温度变化如图所示。

(已知： $HCOOCH_3$ 的选择性 = $\frac{2 \times HCOOCH_3 \text{ 的物质的量}}{\text{反应的甲醇的物质的量}} \times 100\%$)

下列说法正确的是



- A. 温度超过 553K 后，反应 I 平衡逆向移动
 B. 553K 下， $HCOOCH_3$ 的产量为 0.1mol
 C. 反应 III: $HCOOCH_3(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + 2H_2(g) \quad \Delta H_3 = +76.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 D. 其他条件不变，随着温度升高，出口处 $HCOOCH_3$ 、 H_2 、 CO 的量均不断增大

二、非选择题：共4题，共58分

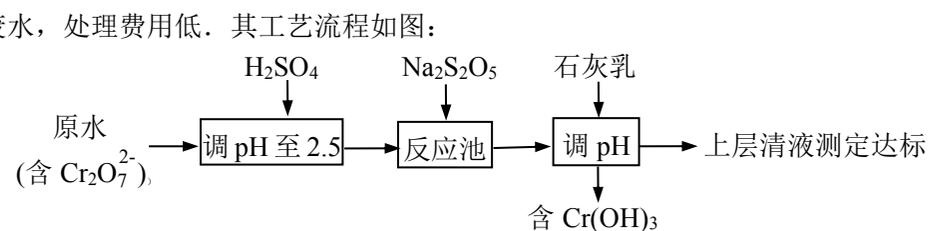
15. (14分) 金属铬坚硬，耐腐蚀，可做镀层金属，并且在制皮革，羊毛，火柴，颜料等方面均有其应用。但是Cr(VI)致癌，因此国家对废水中Cr含量有严格的排放标准。

已知： $K_{sp}[\text{Cr}(\text{OH})_3] = 1 \times 10^{-32}$ 。

(1) 基态Cr原子外围电子排布式为_____▲_____。

(2) 还原法

①可以选择焦亚硫酸钠或亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 在酸性条件下分解为 HSO_3^- 、 SO_3^{2-})处理含铬(VI)废水，处理费用低。其工艺流程如图：



反应池中发生反应的离子方程式_____▲_____。

② $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在酸性条件下氧化性强，其他条件相同， $\text{pH} < 2.5$ 时 pH 过低，充分反应后除铬率反而下降，可能的原因是_____▲_____。

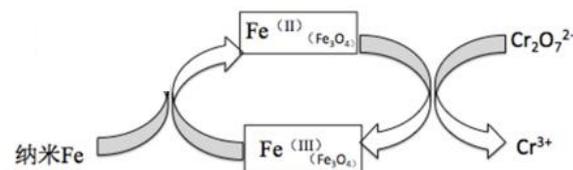
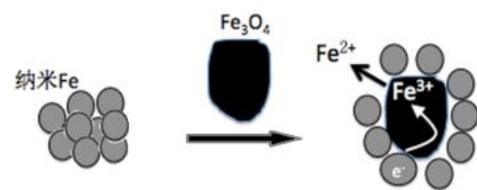
③室温下，加入石灰乳调节 pH ，当 Cr^{3+} 完全沉淀时 $[c(\text{Cr}^{3+}) \leq 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}]$ ，溶液 pH 范围是_____▲_____。

(3) Fe_3O_4 /纳米Fe去除法

(i)某研究小组经查阅资料，发现磁铁矿 Fe_3O_4 辅助纳米Fe可以降解废水中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。为验证其准确性，进行了如下实验，相同时间内得到如下实验结果。

实验编号	纳米Fe(g/L)	Fe_3O_4 (g/L)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 实际降解率
1	0.05	0	51.4%
2	0	2	7.12%
3	0.05	2	86.67%

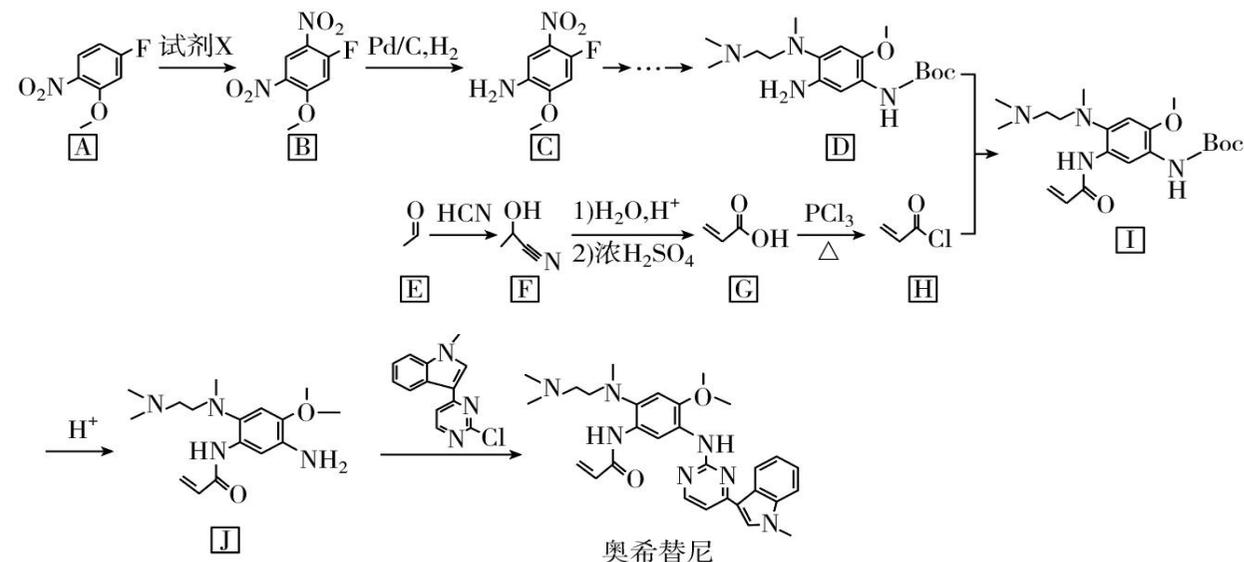
(ii)依据如下两个图示信息，上述实验3降解 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 效率增大的原因是_____▲_____。



题15图-1 Fe_3O_4 与纳米Fe间电子传递

题15图-2 Fe与Cr间电子传递

16. (15分) 奥希替尼(osimertinib)是一种重要而昂贵的肺癌靶向药，纳入我国医保后，大大减轻了患者的经济负担。其合成路线如下图所示：



已知信息：① $\text{R}'\text{-C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} \text{R}'\text{-COOH}$ (其中 R' 为烃基)。

② $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ 难以直接与羧基反应。

(1)H的熔点比G的低，其原因是_____▲_____。

(2)F→G的反应需经历两步，第(1)步生成的阳离子为_____▲_____，第(2)步的反应类型为_____▲_____。

(3)B→C中有一种分子式为 $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2\text{F}$ 的副产物生成，该副产物的结构简式为：_____▲_____。

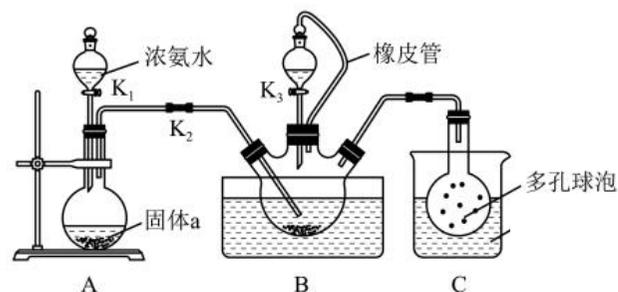
(4)G与苯甲醇发生酯化反应生成的酯($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH=CH}_2$)的一种同分异构体同时满足下列条件，

写出该同分异构体的结构简式：_____▲_____。

①能发生银镜反应；②苯环上有两个取代基；③分子中有四种化学环境不同的氢

(5)参照上述合成路线，以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 为原料，设计合成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ 的路线(其他无机试剂任选)：_____▲_____。

17. (15分) 硫氰化钾(KSCN)是一种用途广泛的化学药品, 常用于合成树脂、杀虫杀菌剂等。某化学小组用下图实验装置模拟工业制备硫氰化钾。



已知: ①CS₂ 为不溶于水且密度比水大的非极性试剂。

②NH₄HS、(NH₄)₂S 在热水中易分解生成 NH₃ 和 H₂S。

③装置 B 中, 滴液漏斗中装有一定体积 5mol/L KOH 溶液。

回答下列问题:

(1)制备 NH₄SCN 溶液:

①三颈烧瓶内盛放有 76g CS₂、水和难溶于水的固体做催化剂。实验开始时, 打开 K₁, 水浴加热装置 B, 发生反应 $CS_2 + 3NH_3 \xrightarrow[\text{水浴加热}]{\text{催化剂}} NH_4SCN + NH_4HS$, 则装置 A 中固体 a 的成分为 。

②一段时间后, 当观察到三颈烧瓶内 时, 停止通入气体, 反应完成。关闭 K₁ 和 K₂, 将三颈烧瓶继续加热一段时间。

③装置 C 中用酸性 KMnO₄ 溶液吸收尾气后得澄清溶液, H₂S 所发生反应的离子方程式为 。

(2)制备 KSCN 晶体:

打开 K₃, , 干燥, 得到硫氰化钾晶体。(须用的试剂: 5mol/L KOH、蒸馏水、稀硫酸)

(3)测定产品中 KSCN 的含量:

称取 0.85g 样品, 配成 100mL 溶液。量取 25.00mL 溶液锥形瓶中, 加入适量稀硝酸, 再加入几滴铁盐溶液作指示剂, 用 0.1000mol/L AgNO₃ 标准溶液滴定, 滴定时发生的反应:

$SCN^- + Ag^+ = AgSCN \downarrow$ (白色)。达到滴定终点, 三次滴定平均消耗 AgNO₃ 标准溶液 20.00mL。产品中 KSCN 的质量分数为 。

18. (14分) 开发 CO₂ 催化加氢合成二甲醚技术是有效利用 CO₂ 资源, 实现“碳达峰、碳中和”的重要途径。

(1)已知: ① $CO_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + H_2O(g) \quad \Delta H = -49.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

② $2CH_3OH(g) \rightleftharpoons CH_3OCH_3(g) + H_2O(g) \quad \Delta H = -24.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则 CO₂ 催化加氢直接合成二甲醚反应的热化学方程式为 。

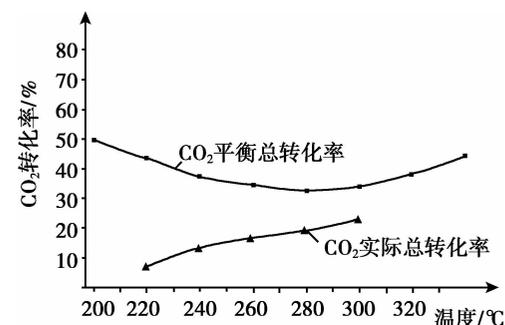
(2)CO₂ 催化加氢直接合成二甲醚时还会发生副反应:

$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \quad \Delta H = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

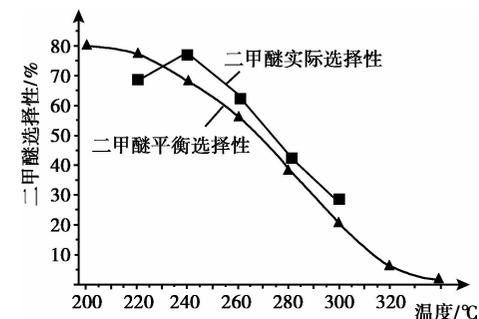
其他条件相同时, 反应温度对 CO₂ 平衡总转化率及反应 2.5 小时的 CO₂ 实际总转化率影响如图-1 所示;

反应温度对二甲醚的平衡选择性及反应 2.5 小时的二甲醚实际选择性影响如图 2 所示。

(已知: CH_3OCH_3 的选择性 = $\frac{\text{生成二甲醚的 } CO_2 \text{ 物质的量}}{\text{反应共耗 } CO_2 \text{ 物质的量}} \times 100\%$)。



题 18 图-1

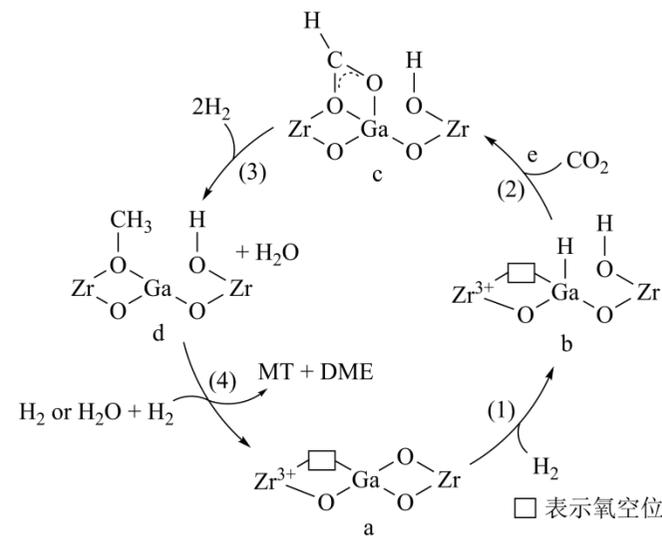


题 18 图-2

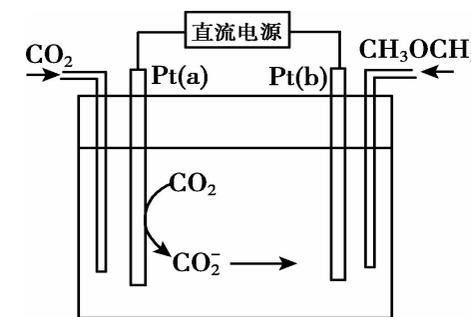
①图-1 中, 温度高于 290°C, CO₂ 平衡总转化率随温度升高而上升的原因可能是 。

②图-2 中, 在 240°C ~ 300°C 范围内, 相同温度下, 二甲醚的实际选择性高于其平衡值, 从化学反应速率的角度解释原因 。

(3)我国科研团队研究发现使用 GaZrOx 双金属氧化物可形成氧空位具有催化氧化性能, 实现 CO₂ 加氢制二甲醚(DME)同时可获得甲醇(MT)。氧空位和 Zr³⁺离子均参与 CO₂ 的活化, 氧空位用于捕获 CO₂, 同时 Zr³⁺将电子转移给 CO₂ 形成激活的 CO₂ 分子, 随后活化的 CO₂ 插入 Ga - H 键中, 从而产生关键中间体表面甲酸物种。其反应机理如图-3 所示:



题 18 图-3



题 18 图-4

Zr 基态原子核外电子排布式为 [Kr]4d²5s², 中间产物 c 中, 元素 Zr、Ga 化合价分别为 。

(4)一种二甲醚和 CO₂ 直接制备碳酸二甲酯 ($CH_3O-C(=O)-OCH_3$) 的电化学方法如图-4 所示: b 极的电极反应式为 。