

江苏省新高考基地学校 2021-2022 学年高三下学期第三次大联考

化学试题

(考试时间: 75 分钟, 满分: 100 分)

可能用到的相对原子质量: H 1 C 12 N 14 O 16 Na 23 Mn 55

第I卷(选择题, 共计 42 分)

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

1. 双氧水和“84”消毒液两者混合时可发生反应: $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaCl} + \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。下列有关说法正确的是

- A. 反应属于置换反应
B. NaClO 中含有极性共价键
C. 固体 NaCl 为分子晶体
D. 反应中 H_2O_2 作氧化剂

【1 题答案】

【答案】B

【解析】

【详解】A. 置换反应是单质和化合物生成单质和化合物的反应, A 错误;

B. NaClO 中氯和氧之间的共价键是极性共价键, B 正确;

C. 固体 NaCl 为离子晶体, C 错误;

D. 反应中 H_2O_2 中氧由 -1 价变为 0 价, 作还原剂, D 错误;

故选 B。

2. 反应 $\text{COCl}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 可去除 COCl_2 污染。下列有关说法正确的是

- A. COCl_2 为非极性分子
B. NH_3 的电子式为: $\begin{array}{c} \text{H} : \text{N} : \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
C. 中子数为 20 的氯原子: ${}^{37}_{20}\text{Cl}$
D. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 中存在 π 键

【2 题答案】

【答案】D

【解析】

【详解】A. COCl_2 分子中碳原子的价层电子对数为 3、孤对电子对数为 0, 分子的空间构型为结构不对称的平面三角形, 属于极性分子, 故 A 错误;

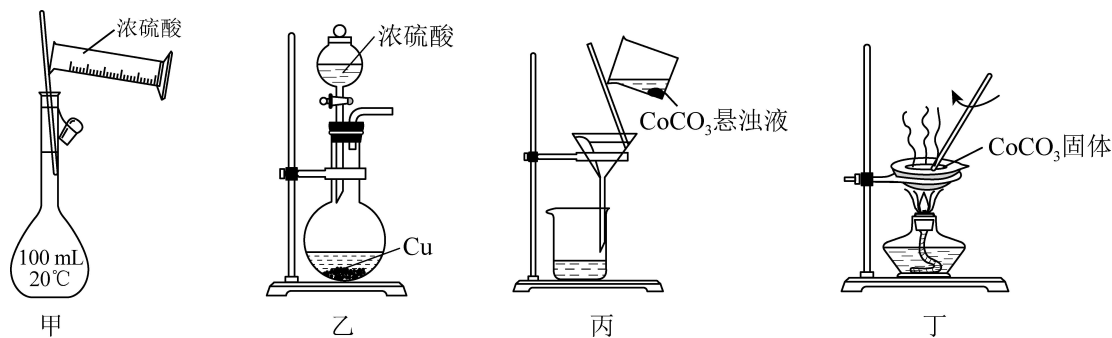
B. 氨分子为共价化合物, 电子式为 $\begin{array}{c} \text{H} : \ddot{\text{N}} : \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, 故 B 错误;

C. 中子数为 20 的氯原子的质子数为 17、质量数为 37，原子符号为 ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ ，故 C 错误；

D. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 分子中含有碳氧双键，碳氧双键中含有 1 个 π 键，故 D 正确；

故选 D。

3. 以含钴废渣(主要成分 CoO 、 Co_2O_3 ，还含有 Al_2O_3 、 ZnO 等杂质)为原料制备 Co_2O_3 需经历酸浸、还原、沉钴、过滤、灼烧等操作。下列实验装置能达到实验目的的是



A. 用装置甲配制“酸浸”所需的 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液

B. 用装置乙制备“还原”所需的 SO_2 气体

C. 用装置丙过滤“沉钴”所得悬浊液

D. 用装置丁灼烧 CoCO_3 固体制 Co_2O_3

【3 题答案】

【答案】C

【解析】

【详解】A. 不能在容量瓶中稀释浓硫酸，A 错误；

B. 浓硫酸和铜反应需要加热，B 错误；

C. 过滤可以用来分离出不溶性物质，C 正确；

D. 灼烧固体时应该用坩埚，不用蒸发皿，D 错误；

故选 C。

4. 下列有关物质的性质与用途具有对应关系的是

A. MgO 难溶于水，可用作耐火材料

B. ClO_2 具有氧化性，可用于自来水的杀菌消毒

C. 浓 H_2SO_4 具有脱水性，可用于干燥气体

D. NaHCO_3 受热易分解，可用于制抗酸药物

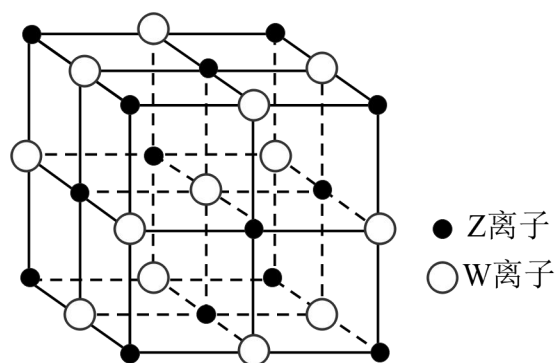
【4 题答案】

【答案】B

【解析】

【详解】A. MgO 是离子化合物，熔点较高，因此可用作耐火材料，而与其难溶于水的性质无关，A 错误；
B. ClO_2 具有氧化性，能够使水中的细菌、病毒的蛋白质分子结构发生改变而失去其生理活性，因此可用于自来水的杀菌消毒，B 正确；
C. 浓 H_2SO_4 具有吸水性，因此可用于干燥气体，C 错误；
D. NaHCO_3 能够与胃酸(盐酸)发生反应，对人无刺激性，从而可降低胃酸的浓度，故可用于制抗酸药物，这与其不稳定，受热易分解的性质无关，D 错误；
故合理选项是 B。

5. 短周期主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大，X 原子核外最外层电子数是内层电子数的 2 倍，Y 的 2p 轨道上有 2 个未成对电子，常温下 0.01mol/L Z 的最高价氧化物对应的水化物溶液的 $\text{pH}=12$ ，W 的原子半径在同周期中最小。下列说法正确的是



- A. 电负性: $X > Y$
B. 工业上常用电解法冶炼制取 Z 单质
C. X 的最高价氧化物对应的水化物的酸性比 W 强
D. Z、W 形成的晶胞(见图)中含有 14 个 Z 离子

【5 题答案】

【答案】B

【解析】

【分析】X 原子核外最外层电子数是内层电子数的 2 倍，则 X 为 C，Y 的 2p 轨道上有 2 个未成对电子，则 Y 为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 或者 $1s^2 2s^2 2p^4$ ，则 Y 为 O，常温下 0.01mol/L Z 的最高价氧化物对应的水化物溶液的 $\text{pH}=12$ ，则为一元强碱，又因为是短周期元素，则 Z 为 Na，W 的原子半径在同周期中最小，且原子序数比 Z 大，则 W 为 Cl，以此解题。

【详解】A. 同周期越靠右，电负性越大，则电负性 $X < Y$ ，A 错误；
B. 工业上常用电解熔融氯化钠的方法制取钠单质，B 正确；

C. 非金属性越强, 其最高价氧化物对应的水化物的酸性越强, 非金属性氯大于碳, C 错误
D. Z、W 形成的晶胞是氯化钠晶胞, 根据均摊的原子在该晶胞中含有 4 个钠离子, D 错误;
故选 B。

6. 下列有关 NH_3 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 HNO_3 的说法不正确的是

- A. NH_3 转化为 NH_4^+ , 其键角变小
B. NH_3 沸点较高是因为分子间存在氢键
C. NO_2^- 空间构型为 V 形
D. 浓 HNO_3 保存在玻璃塞的棕色试剂瓶中

【6 题答案】

【答案】A

【解析】

- 【详解】A. NH_3 转化为 NH_4^+ 孤电子对变为 σ 键电子对, 排斥力减小, 键角增大, A 错误;
B. NH_3 可形成分子间氢键, 增大了分子间作用力, 沸点较高, B 正确;
C. NO_2^- 的中心 N 原子有 2 个 σ 键电子对, 1 个孤电子对, 则其空间构型为 V 形, C 正确;
D. 浓 HNO_3 见光容易分解, 应该保存在玻璃塞的棕色试剂瓶中, D 正确;

故选 A。

7. 对于反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -905.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 下列说法正确的是

- A. 适当降温加压可提高 NH_3 的平衡转化率
B. 该反应的平衡常数可表达为 $K = \frac{c^4(\text{NO})}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c^5(\text{O}_2)}$
C. 分离出 $\text{NO}(\text{g})$, $v(\text{正})$ 增大, 平衡向正反应方向移动
D. 1mol N-H 断裂的同时有 1mol O-H 断裂, 说明反应到达该条件下的平衡状态

【7 题答案】

【答案】D

【解析】

【详解】A. 该反应是正反应方向气体体积增大的反应, 加压平衡左移, NH_3 的平衡转化率降低, 故 A 错误;
B. 该反应的平衡常数可表达为 $K = \frac{c^4(\text{NO}) \cdot c^6(\text{H}_2\text{O})}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c^5(\text{O}_2)}$, 故 B 错误;
C. 分离出 $\text{NO}(\text{g})$, $v(\text{正})$ 不变, 平衡向正反应方向移动, 故 C 错误;
D. 1mol N-H 断裂的同时有 1mol O-H 断裂, 说明反应到达该条件下的平衡状态, 故 D 正确;

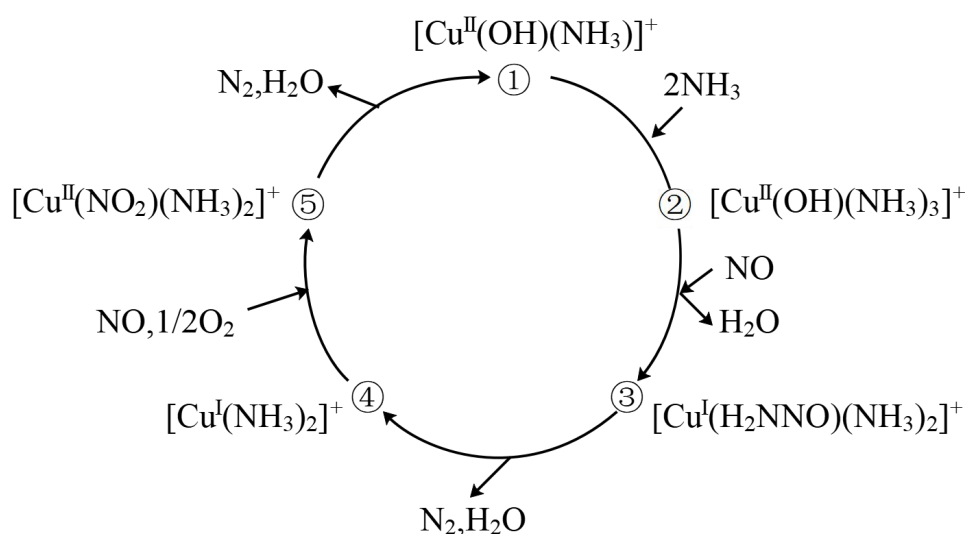
B. 根据反应方程式, 该反应的平衡常数表达式应为 $K = \frac{c^4(\text{NO}) \cdot c^6(\text{H}_2\text{O})}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c^5(\text{O}_2)}$, 故 B 错误;

C. 分离出 $\text{NO}(\text{g})$, 生成物浓度减小, $v(\text{正})$ 不变, $v(\text{逆})$ 减小, $v(\text{正})$ 大于 $v(\text{逆})$, 平衡向正反应方向移动, 故 C 错误;

D. 根据反应可知, 平衡时 12mol N-H 断裂的同时有 12mol O-H 断裂, 即 1mol N-H 断裂的同时有 1mol O-H 断裂, 说明反应到达该条件下的平衡状态, 故 D 正确;

答案选 D。

8. 催化剂二价铜微粒 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{NH}_3)]^+$ 可用于汽车尾气脱硝, 催化机理如图所示。下列说法正确的是



A. 基态铜原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^9 4\text{s}^2$

B. 1mol $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{NH}_3)]^+$ 中含有 4mol σ 键

C. 状态②到状态⑤过程中, 均发生了电子转移

D. 该脱硝过程的总反应方程式为 $4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$

【8 题答案】

【答案】C

【解析】

【详解】A. 铜元素的原子序数为 29, 基态, 原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10} 4\text{s}^1$, 故 A 错误;

B. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{NH}_3)]^+$ 离子中配位键为 σ 键, 氢氧根离子中的氢氧键为 σ 键, 氨分子中氮氢键为 σ 键, 则 1mol 离子中 σ 键的物质的量为 $1\text{mol} \times (2+1+3)=6\text{mol}$, 故 B 错误;

C. 由图可知, 状态②到状态⑤过程中, 每步反应中铜元素的化合价均发生改变, 都是氧化还原反应, 均发

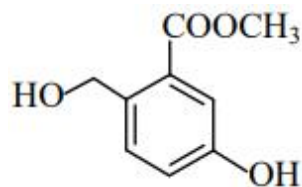
生了电子转移，故 C 正确；

D. 由图可知，脱硝过程的总反应为氨气与一氧化氮和氧气反应生成氮气和水，反应的化学方程式为



故选 C。

9. 某有机物的结构简式如图所示。下列关于该有机物的叙述正确的是



- A. 该物质不能与 FeCl_3 溶液发生显色反应
- B. 在一定条件下可与 HCHO 发生缩聚反应
- C. 该分子中含有 1 个手性碳原子
- D. 1mol 该物质与足量 NaOH 溶液反应，消耗 NaOH 的物质的量为 3mol

【9 题答案】

【答案】B

【解析】

【详解】A. 该有机物结构中有酚羟基，能与 FeCl_3 溶液发生显色反应，A 错误；

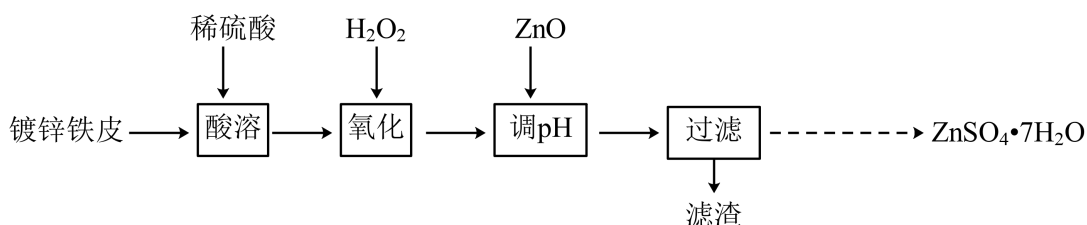
B. 该有机物结构中酚羟基邻位上有 2 个氢原子，可以与 HCHO 发生缩聚反应，B 正确；

C. 根据该有机物的结构简式可知该结构中不存在手性碳，C 错误；

D. 该物质结构中含有一个酚羟基，一个酯基，都可以消耗一个氢氧化钠，故 1mol 该物质与足量 NaOH 溶液反应，消耗 NaOH 的物质的量为 2mol，D 错误；

故选 B。

10. 镀锌铁皮可用于制备七水合硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，其流程如下。



下列有关说法正确的是

- A. 酸溶过程中使用浓硫酸可以提高浸取率

- B. “氧化”发生反应的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- C. “调 pH”中可以用 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 代替 ZnO
- D. 从“过滤”所得滤液中获取晶体的操作为：蒸发滤液至有大量晶体出现时停止加热，利用余热将液体蒸干

【10 题答案】

【答案】C

【解析】

【详解】A. 浓硫酸中主要是硫酸分子存在，其中含有的 H^+ 浓度很小，因此酸溶过程中使用浓硫酸不可以提高浸取率，A 错误；

B. 电子不守恒、电荷不守恒，离子方程式应该为： $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，B 错误；

C. “调 pH”中，只能消耗溶液中 H^+ ，但不能引入杂质离子，因此可以用 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 ZnCO_3 代替 ZnO ，C 正确；

D. ZnSO_4 的溶解度随温度的升高而增大，从“过滤”所得滤液中获取晶体的操作为：升高温度，加热蒸发滤液至溶液饱和，然后降温结晶，过滤分离出硫酸锌晶体，D 错误；

故合理选项是 C。

11. 碘酸钙 $[\text{Ca}(\text{IO}_3)_2]$ 是广泛使用的既能补钙又能补碘的新型食品添加剂，不溶于乙醇，在水中的溶解度随温度降低而减小。实验室制取 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 的实验过程如下：

已知：碘酸 (HIO_3) 是易溶于水的强酸，不溶于有机溶剂。

步骤 1：将含 I_2 的 CCl_4 溶液和水置于三颈烧瓶，通入 Cl_2 ，不断搅拌。

步骤 2：将反应后的混合液分离出 CCl_4 。

步骤 3：向溶液中加入 KOH 调节 $\text{pH}=10$ 后，置于冰水浴中，加入 CaCl_2 ，过滤、乙醇洗涤、干燥。

下列说法不正确的是

- A. 当观察到三颈烧瓶中紫红色褪去现象时，停止通入氯气
- B. “分离” CCl_4 时用到的玻璃仪器有烧杯、分液漏斗
- C. “调 $\text{pH}=10$ ”后的溶液中阴离子只有 IO_3^- 和 OH^-
- D. 采用冰水浴的目的是降低 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 的溶解度使其析出，便于后续分离

【11 题答案】

【答案】C

【解析】

【分析】转化步骤是为了制得碘酸， I_2 的 CCl_4 溶液在转化过程中与 Cl_2 反应生成碘酸， CCl_4 难溶于水经过分液除去，水中碘酸与 KOH 发生反应产生 KIO_3 ，然后与 CaCl_2 反应产生碘酸钙 $[\text{Ca}(\text{IO}_3)_2]$ ，由于碘酸钙

$[\text{Ca}(\text{IO}_3)_2]$ 在水中的溶解度随温度降低而减小，在冰水浴中就可以得到碘酸钙晶体。

【详解】A. I_2 的 CCl_4 溶液显紫红色，当通入的 Cl_2 不断与 I_2 发生反应产生无色碘酸(HIO_3)，当观察到三颈烧瓶中紫红色褪去现象时， I_2 反应完全，此时停止通入氯气，A 正确；

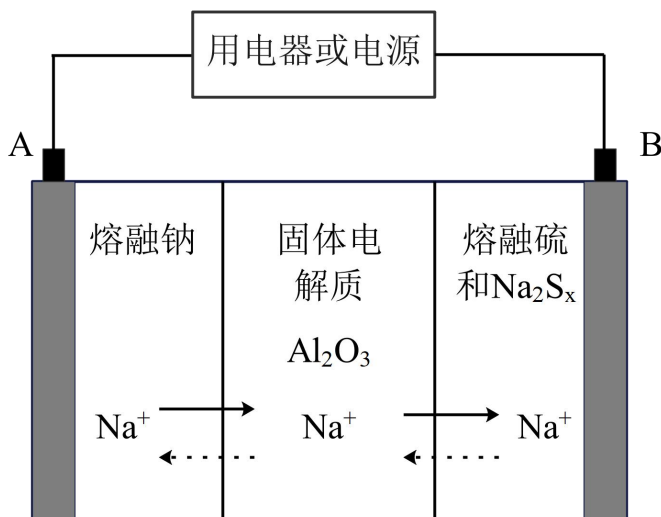
B. CCl_4 与水是互不相溶的液体，分离二者需采用分液的方法，用到的玻璃仪器有烧杯、分液漏斗，B 正确；

C. “调 $\text{pH}=10$ ”后的溶液中阴离子除有 IO_3^- 和 OH^- 外，还含有 Cl^- ，C 错误；

D. HIO_3 、 KOH 、 CaCl_2 反应产生的碘酸钙 $[\text{Ca}(\text{IO}_3)_2]$ 在水中的溶解度随温度降低而减小，采用冰水浴制取的目的是降低 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 的溶解度使其析出，便于后续分离，D 正确；

故合理选项是 C。

12. 钠硫电池以熔融金属钠、熔融硫和多硫化钠(Na_2S_x)分别作为两个电极的反应物，固体 Al_2O_3 陶瓷(可传导 Na^+)为电解质，其反应原理如图所示。下列说法正确的是



A. 放电时，电极 A 为正极

B. 充电时，电极 B 与外接电源正极相连，电极反应式为 $\text{S}_x^{2-} - 2\text{e}^- = \text{xS}$

C. 当 Na^+ 由 A 极向 B 极移动时，此时能量转换方式为电能转化为化学能

D. 若用该电池作电源电解精炼铜，当电路中通过 2 mol 电子时，阳极质量减少 64 g

【12 题答案】

【答案】B

【解析】

【分析】根据图示可知：放电时，Na 失电子发生氧化反应，所以 A 作负极，B 作正极，负极反应式为 $2\text{Na} - 2\text{e}^- = 2\text{Na}^+$ 、正极反应式为 $\text{xS} + 2\text{e}^- = \text{S}_x^{2-}$ ，充电时 A 为阳极、B 为阴极，阴极、阳极电极反应式与负极、正极反应式正好相反，放电时，电解质中阳离子向正极移动、阴离子向负极移动。

【详解】A. 放电时电极 A 上 Na 失去电子变为 Na^+ ，所以电极 A 为负极，A 错误；

- B. 充电时，电极 B 为阳极，与外接电源正极相连，阳极的电极反应式为： $S_x^{2-} - 2e^- = xS$ ，B 正确；
- C. 当 Na^+ 由 A 极向 B 极移动时，说明 A 电极失去电子产生 Na^+ ，则此时能量转换方式为化学能转化为电能，C 错误；
- D. 若用该电池作电源电解精炼铜，阳极上 Cu 及活动性比 Cu 强的金属失去电子变为金属阳离子进入溶液，活动性比 Cu 弱的金属会沉淀在阳极底部，形成阳极泥，当电路中通过 2 mol 电子时，阳极溶解的金属不是只有 Cu，故阳极质量减少不一定是 64 g，D 错误；

故合理选项是 B。

13. 室温下，通过下列实验探究 0.1 mol/L NaHS 和 0.1 mol/L Na_2S 溶液的性质。

实验	实验操作和现象
1	向 0.1 mol/L NaHS 溶液中滴加几滴酚酞试剂，溶液变红
2	向 0.1 mol/L Na_2S 溶液中加入等体积 0.1 mol/L HCl 溶液，无气体逸出
3	向 AgI 固体滴入少量 0.1 mol/L Na_2S 溶液，部分黄色固体转化为黑色固体
4	向 0.1 mol/L NaHS 溶液中通入过量的氯气，产生黄色沉淀

下列有关说法正确的是

- A. 实验 1 溶液中： $c(S^{2-}) > c(H_2S)$
- B. 实验 2 所得溶液中： $c(H_2S) + c(H^+) = c(S^{2-}) + c(OH^-)$
- C. 实验 3 上层清液中存在： $\frac{c(I^-)}{c(S^{2-})} = \frac{K_{sp}(AgI)}{K_{sp}(Ag_2S)}$
- D. 实验 4 中发生的主要离子方程式： $S^{2-} + Cl_2 = S \downarrow + 2Cl^-$

【13 题答案】

【答案】B

【解析】

【详解】A. HS^- 在溶液中存在电离平衡： $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ ，电离产生的 H^+ 使溶液显酸性；同时存在水解平衡 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ ，水解产生 OH^- 使溶液显碱性，由于向 0.1 mol/L NaHS 溶液中滴加几滴酚酞试剂，溶液变红，该溶液显碱性， $c(OH^-) > c(H^+)$ ，则根据物质反应转化关系可知溶液中微粒关系为： $c(H_2S) > c(S^{2-})$ ，A 错误；

B. 实验 2 中向 0.1 mol/L Na_2S 溶液中加入等体积 0.1 mol/L HCl 溶液，无气体逸出，二者发生反应： $Na_2S + HCl = NaCl + NaHS$ ，对于该溶液，根据质子守恒可得： $c(OH^-) = c(H^+) + c(H_2S) - c(S^{2-})$ ，即 $c(OH^-) +$

$c(S^{2-})=c(H^+)+c(H_2S)$ ，B 正确；

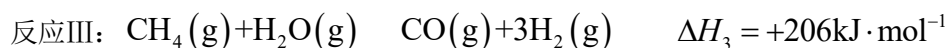
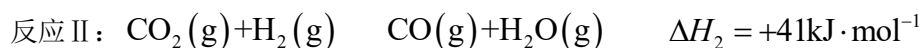
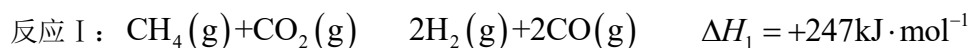
C. 实验 3：向 AgI 固体滴入少量 0.1 mol/L Na₂S 溶液，部分黄色固体转化为黑色固体，在溶液中存在沉淀转化平衡： $2AgI(s)+S^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag_2S(s)+2I^-(aq)$ ，溶液中微粒浓度大小关系为：

$$\frac{c(I^-)}{c(S^{2-})} = \frac{c(Ag^+)c(I^-)}{c(Ag^+)c(S^{2-})} = \frac{K_{sp}(AgI)}{\frac{K_{sp}(Ag_2S)}{c(Ag^+)}} = \frac{c(Ag^+)K_{sp}(AgI)}{K_{sp}(Ag_2S)}, \text{ C 错误；}$$

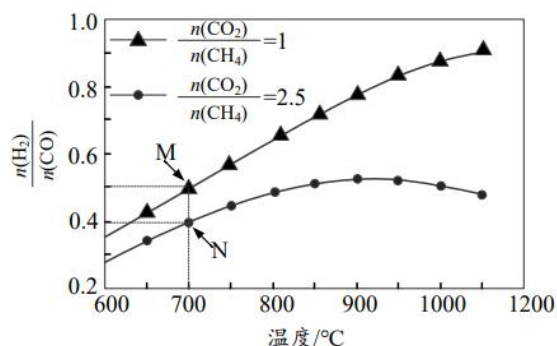
D. NaHS 在溶液中电离产生 Na⁺、HS⁻，向 0.1 mol/L NaHS 溶液中通入过量的氯气，发生氧化还原反应，产生 S 黄色沉淀、H⁺、Cl⁻，该反应的离子方程式应该为： $HS^-+Cl_2=2Cl^-+H^++S\downarrow$ ，D 错误；

故合理选项是B。

14. 利用 CH₄ 和 CO₂ 重整技术可获得合成气(主要成分为 CO、H₂)，重整过程中部分反应的热化学方程式：



不同 $\frac{n(CO_2)}{n(CH_4)}$ 配比随温度变化对出口合成气中 $\frac{n(H_2)}{n(CO)}$ 的影响如图所示。



下列说法正确的是

A. 对于反应 I，M 点的平衡常数大于 N 点

B. 高温高压有利于提高原料的平衡转化率

C. 使用合适的催化剂并不能提高合成气的产率

D. 当 $\frac{n(CO_2)}{n(CH_4)}=2.5$ 时，温度高于 900°C 后 $\frac{n(H_2)}{n(CO)}$ 减小是由反应 II 导致的

【14 题答案】

【答案】D

【解析】

【详解】A. 由图可知, M 点和 N 点的反应温度相同, 平衡常数是温度函数, 温度不变, 平衡常数不变, 则 M 点和 N 点的平衡常数相等, 故 A 错误;

B. 反应I、III都是气体体积增大的反应, 反应II是气体体积不变的反应, 增大压强, 反应II形成的平衡不移动, 反应I、III形成的平衡向逆反应方向移动, 反应物的转化率减小, 则高压不利于提高原料的平衡转化率, 故 B 错误;

C. 使用合适的催化剂能提高反应的选择性, 能提高合成气的产率, 故 C 错误;

D. 由方程式可知, 反应I、III中氢气和一氧化碳都是生成物, 反应II中氢气是反应物、一氧化碳是生成物,

则当 $\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CH}_4)}=2.5$ 时, 温度高于 900°C 后, $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})}$ 减小说明体系中的反应以反应II为主, 反应物氢气的浓

度减小、生成物一氧化碳的浓度增大, 导致 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})}$ 减小, 故 D 正确;

故选 D。

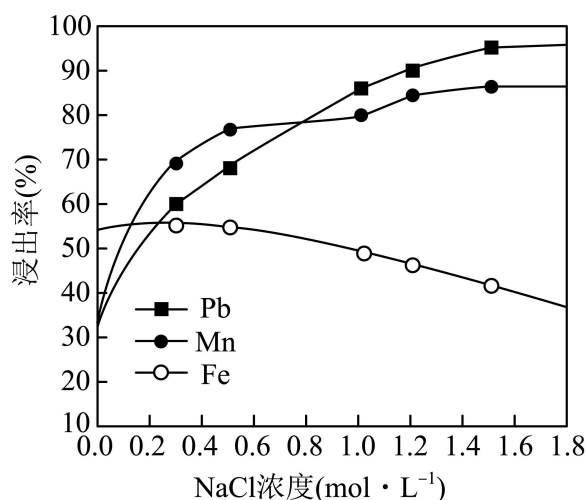
第 II 卷(非选择题, 共计 58 分)

15. 铅和锰是工业生产中的重要金属, 利用软锰矿(主要成分 MnO_2)和方铅矿(主要成分 PbS , 含少量 FeS_2) 协同浸出制取铅、锰氧化物是重要的化工方法。

已知: $\text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCl}_4^{2-}(\text{aq})$

(1) 在搅拌条件下将方铅矿、软锰矿和盐酸混合溶液进行混合, 反应生成 PbCl_2 和 S。写出该过程中主要发生的化学方程式_____。

(2) 研究表明加入氯化钠对体系中 Pb、Mn、Fe 元素的浸出率有影响, 结果如图所示。随着氯化钠浓度的增大, 铁元素的浸出率下降的原因是_____。



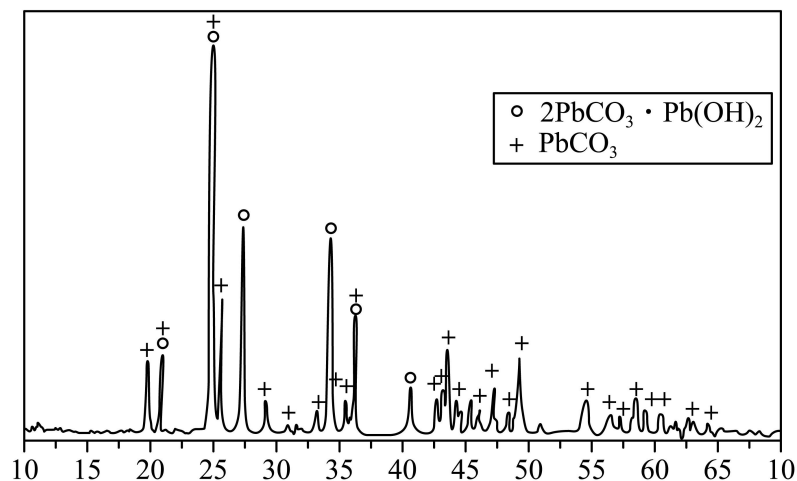
(3) 在浸出结束后加入 NaOH 溶液调节 pH 除铁。已知: $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2]=4 \times 10^{-14}$,

$K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-39}$ 。若 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 起始浓度分别为 1mol/L 和 0.8mol/L ，加入等体积 NaOH 溶

液后 pH 为 3.0 ，则此时 $\frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+})} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(4) 氯化铅配合物与硫酸溶液反应生成 PbSO_4 。利用 PbSO_4 与 Na_2CO_3 溶液进一步反应制取 PbCO_3 。

将所得固体样品进行 X—射线衍射分析，结果如图所示。固体样品中出现杂质的原因是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。



(5) 利用除去 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 后的溶液制备 Mn_3O_4 。在弱碱性氨水溶液中，采用充氧氧化制备得到 Mn_3O_4 ，写出该离子反应方程式 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(6) 加热烘干 Mn_3O_4 过程中常常混有 Mn_2O_3 杂质，现对样品中 Mn_3O_4 的含量进行测定。取 Mn_3O_4 样品 22.19g 加入足量浓盐酸并加热，得到标准状况下 2.24L 氯气。(Mn_3O_4 和 Mn_2O_3 在加热时均能和浓盐酸反应生成 MnCl_2) 计算样品中 Mn_2O_3 的质量分数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。(写出计算过程)

【15~20 题答案】

【答案】(1) $\text{PbS} + \text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{S} + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) 随着氯化钠浓度的增大，有利于 PbS 的浸出，消耗了大量的 MnO_2 ，减少了 FeS_2 的氧化

(3) 5×10^5

(4) 碳酸钠水解呈碱性，所以碳酸铅中混有碱式碳酸盐

(5) $6\text{Mn}^{2+} + 12\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 \downarrow + 12\text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O}$

(6) 7.12%

【解析】

【小问 1 详解】

将方铅矿、软锰矿和盐酸混合溶液混合， MnO_2 将 PbS 中的 S 元素氧化成 S 单质，锰元素被还原成 Mn^{2+} ，根据得失电子守恒和元素守恒可得化学方程式为 $\text{PbS} + \text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{S} + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故答案为： $\text{PbS} + \text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{S} + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

【小问 2 详解】

由图像可以看出，随着氯化钠浓度的增大，Pb、Mn 的浸出率上升，铁元素的浸出率下降，原因是：随着氯化钠浓度的增大，有利于 PbS 的浸出，消耗了大量的 MnO_2 ，减少了 FeS_2 的氧化，导致铁元素的浸出率下降，故答案为：随着氯化钠浓度的增大，有利于 PbS 的浸出，消耗了大量的 MnO_2 ，减少了 FeS_2 的氧化。

【小问 3 详解】

Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 起始浓度分别为 1mol/L 和 0.8mol/L ，根据 $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 4 \times 10^{-14}$ ， Mn^{2+} 开始沉淀时需要 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2]}{c(\text{Mn}^{2+})}} = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-14}}{1}} = 2 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ ，由题意可知，加入等体积 NaOH 溶液后 pH 为 3.0 时， $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-11}\text{mol/L} < 2 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ ，说明 Mn^{2+} 没有沉淀，此时 $c(\text{Mn}^{2+}) = \frac{1}{2} \times 1\text{mol/L} = 0.5\text{mol/L}$ ；再根据 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-39}$ ，加入等体积 NaOH 溶液后 pH 为 3.0 时， $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-11}\text{mol/L}$ ， $c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-39}}{(1 \times 10^{-11})^3} = 1 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ ，则此时 $\frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+})} = \frac{0.5\text{mol/L}}{1 \times 10^{-6}\text{mol/L}} = 5 \times 10^5$ ，故答案为： 5×10^5 。

【小问 4 详解】

用 PbSO_4 与 Na_2CO_3 溶液制取 PbCO_3 ，由图可知生成的 PbCO_3 含有的杂质为 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ，则固体样品中出现杂质的原因是碳酸钠水解呈碱性，所以碳酸铅中混有碱式碳酸盐，故答案为：碳酸钠水解呈碱性，所以碳酸铅中混有碱式碳酸盐。

【小问 5 详解】

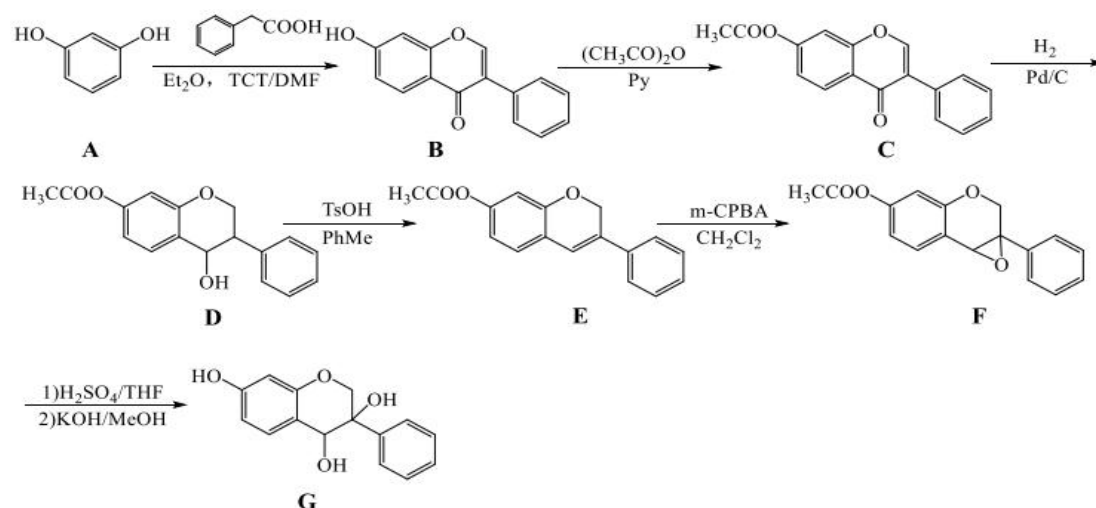
除去 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 后的溶液中含有 Mn^{2+} ，在弱碱性氨水溶液中， Mn^{2+} 被 O_2 氧化得到 Mn_3O_4 ，锰元素化合价升高，氧气中氧元素化合价降低，根据得失电子守恒、电荷守恒及元素守恒可得该离子反应方程式为 $6\text{Mn}^{2+} + 12\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 \downarrow + 12\text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O}$ ，故答案为： $6\text{Mn}^{2+} + 12\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 \downarrow + 12\text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

【小问 6 详解】

标准状况下 2.24L Cl_2 的物质的量是 0.1mol；盐酸中氯元素化合价由-1 价升高到 0 价，则生成 0.1mol Cl_2 转移电子为 0.2mol；设样品中含 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 的物质的量分别为 x、y，则有：① $229x+158y=22.19$ ，再根据得失电子守恒有：② $2x+2y=0.2$ ，联立①②组成方程组，解得 $x=0.09\text{mol}$ ， $y=0.01\text{mol}$ ，则样品中 Mn_2O_3 的

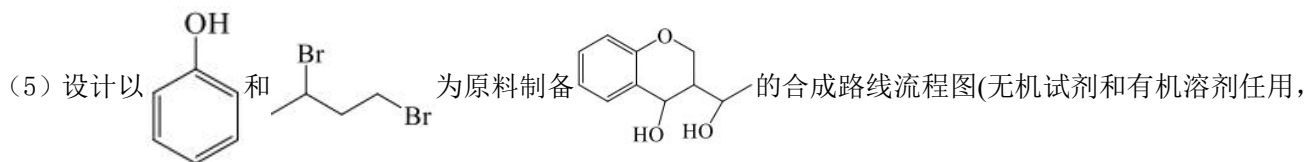
$$\text{质量分数} = \frac{0.01\text{mol} \times 158\text{g/mol}}{22.19\text{g}} \times 100\% = 7.12\%。$$

16. 化合物 G 是一种药物中间体，其合成路线如下：



- (1) D 分子中采用 sp^3 杂化的碳原子数为_____。
- (2) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的反应过程中会产生一种与 B 互为同分异构体的副产物，写出该副产物的结构简式_____。
- (3) $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 分两步进行。第一步为环氧的开环加成，第二步反应类型为_____。
- (4) B 的一种同分异构体同时满足下列条件，写出其结构简式_____。

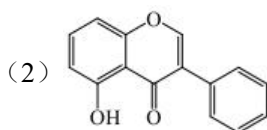
- ①属于芳香族化合物；
- ②可发生银镜反应；
- ③分子中有 3 种化学环境不同氢原子。



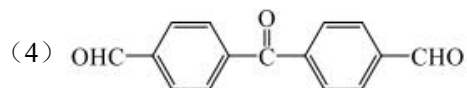
合成路线示例见本题题干) _____

【16~20 题答案】

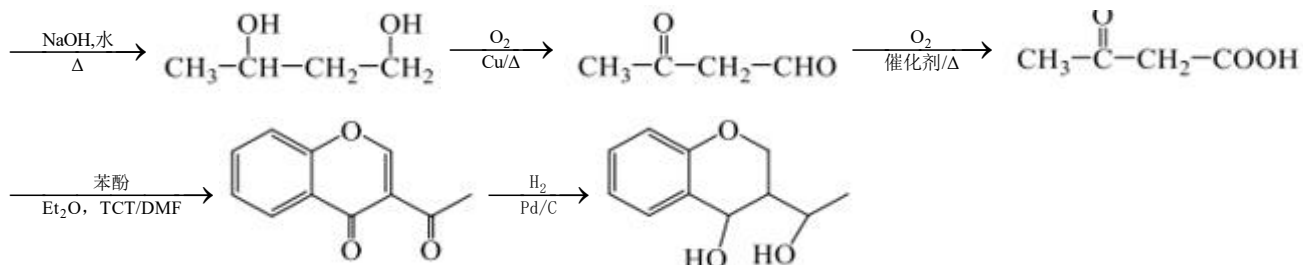
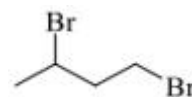
【答案】(1) 4



(3) 取代(或水解)

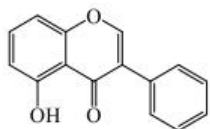


(5)



【解析】

【分析】对比物质 A 和 B 可以发现,反应过程中是物质 A 羟基上的氢原子和羟基邻位的一个氢原子被取代,但是羟基邻位有两种氢,故产物有两个,根据物质 B 的结构可以推出物质另一种物质的结构为

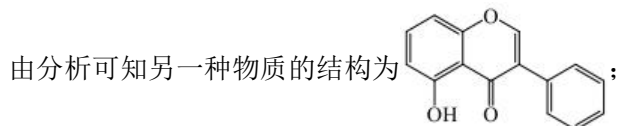


,对比物质 F 和 G 的结构简式可知其第二部反应为酯基的水解反应。

【小问 1 详解】

饱和碳元素都是 sp^3 杂化,结合 D 的结构简式可知,其中采用 sp^3 杂化的碳原子数为 4;

【小问 2 详解】



【小问 3 详解】

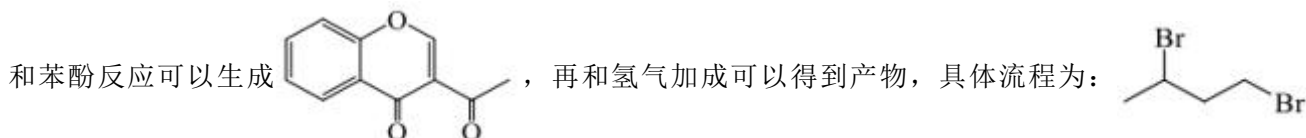
对比物质 F 和 G 的结构简式可知其第二部反应为酯基的水解反应,故其反应类型为:取代(或水解)反应;

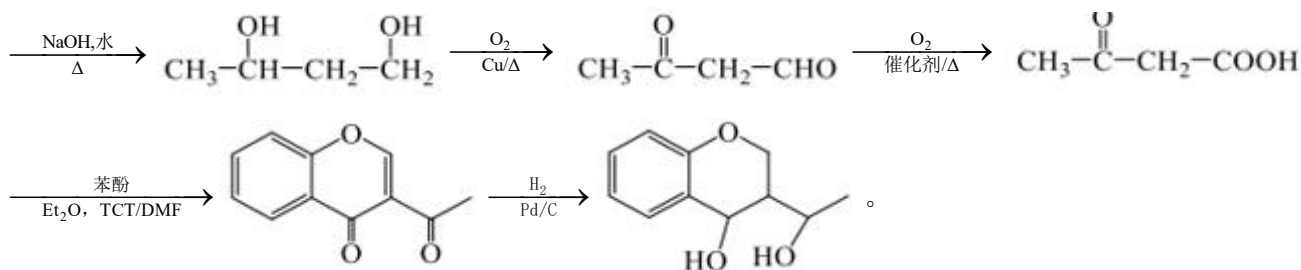
【小问 4 详解】

①属于芳香族化合物,则应该有苯环;②可发生银镜反应,说明结构中含有醛基;再结合分子中有 3 种化学环境不同氢原子,则该公分子异构题为:

【小问 5 详解】

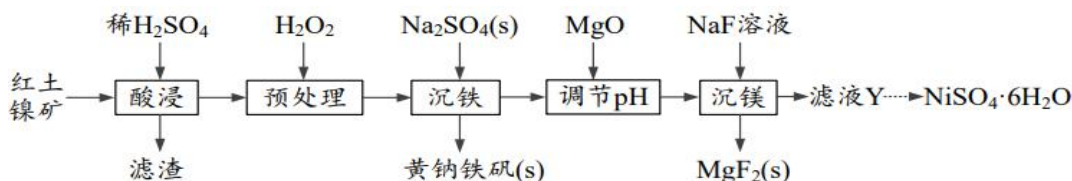
首先将卤代烃水解,得到二醇,之后催化氧化生成醛、酮,进一步氧化得羧基,再结合 A→B 的反应条件,





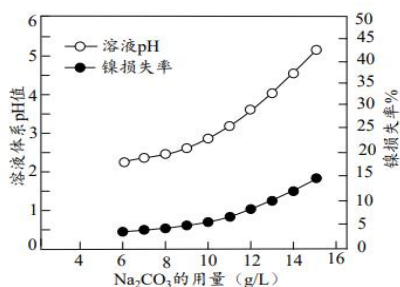
17. 由红土镍矿(主要成分为 NiO ，含少量 MgO 、 SiO_2 和铁的氧化物等)可以制取黄钠铁矾

$[\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。实验流程如下:



(1) “预处理”中加入 H_2O_2 的目的是_____。

(2) “沉铁”中若用 Na_2CO_3 作为除铁所需钠源， Na_2CO_3 溶液的用量对体系 pH 和镍的损失率影响如图所示。当 Na_2CO_3 溶液的用量超过 6g/L 时，镍的损失率会增大，其原因可能是_____。(Fe³⁺、Ni²⁺ 开始沉淀的 pH 值分别为 2.2、7.5)

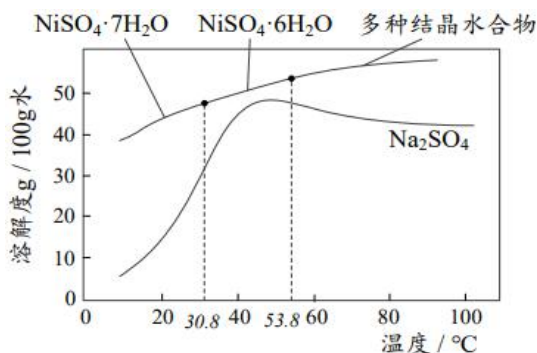


(3) “沉镁”前，应保证 MgO 已将溶液 pH 值调节至 5.5~6.0，其原因是_____。

(4) 如何判断“沉镁”已完全_____。

(5) 硫酸钠与硫酸镍晶体溶解度曲线图如图所示，请设计由滤液 Y 制备 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实验方案

_____。(可选用的试剂：稀硫酸、NaOH 溶液、 BaCl_2 溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、蒸馏水)



【17~21 题答案】

【答案】(1) 将铁元素全部氧化为 Fe^{3+} ，后期可充分转化为黄钠铁矾

(2) $\text{pH} > 2.2$ 后， Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体，吸附溶液中的 Ni^{2+} ，造成镍的损失率增大

(3) pH 值过小， F^- 与 H^+ 会结合形成 HF ，导致 Mg^{2+} 沉淀不完全； pH 值过大，会生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀

(4) 静置，向上层清液中继续滴加 NaF ，若无沉淀产生，则反应完全

(5) 边搅拌边滴加 NaOH 溶液至不再产生沉淀，过滤，用蒸馏水洗涤至最后一次洗涤液加 BaCl_2 溶液无白色沉淀生成。向滤渣中边搅拌边加入稀硫酸至沉淀完全溶解，蒸发浓缩，控制温度在 $30.8 \sim 53.8^\circ\text{C}$ 间冷却结晶，趁热过滤

【解析】

【分析】红土镍矿(主要成分为 NiO ，含少量 MgO 、 SiO_2 和铁的氧化物等)中加入硫酸酸浸，酸浸后的酸性溶液中含有 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等，二氧化硅不溶，形成滤渣，滤液中加入 H_2O_2 氧化亚铁离子为铁离子，再加入 Na_2SO_4 沉铁，得到黄钠铁矾沉淀，向滤液中加入 MgO 调节溶液 pH ，再加入 NaF 溶液沉镁，所得滤液 Y 中含有 NiSO_4 ，经分离提纯得到 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

【小问 1 详解】

根据上述分析，沉铁步骤是将 Fe^{3+} 变为沉淀，因而预处理”中加入 H_2O_2 的目的是将铁元素全部氧化为 Fe^{3+} ，后期可充分转化为黄钠铁矾，故答案为：将铁元素全部氧化为 Fe^{3+} ，后期可充分转化为黄钠铁矾。

【小问 2 详解】

Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 开始沉淀的 pH 值分别为 2.2、7.5，沉铁步骤中，若用 Na_2CO_3 作为除铁所需钠源，由图像可知，当 $\text{pH} > 2.2$ 后，不仅有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，同时还可能产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体具有吸附性，可吸附 Ni^{2+} ，使镍的损失率会增大，故答案为： $\text{pH} > 2.2$ 后， Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体，吸附溶液中的 Ni^{2+} ，造成镍的损失率增大。

【小问 3 详解】

“沉镁”步骤中，若 pH 值过小， F^- 与 H^+ 会结合形成 HF ，导致 Mg^{2+} 沉淀不完全；若 pH 值过大，会生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀，因此，“沉镁”前，应保证 MgO 已将溶液 pH 值调节至 $5.5 \sim 6.0$ ，故答案为： pH 值过小， F^- 与 H^+ 会结合形成 HF ，导致 Mg^{2+} 沉淀不完全； pH 值过大，会生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀。

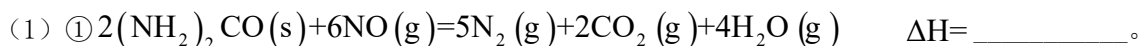
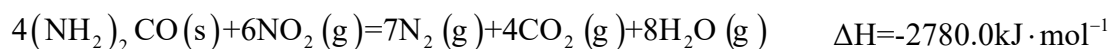
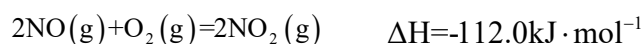
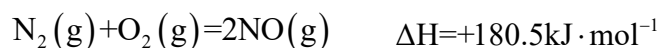
【小问 4 详解】

“沉镁”步骤中，加入 NaF 溶液沉镁，则判断“沉镁”已完全的操作是：静置，向上层清液中继续滴加 NaF，若无沉淀产生，则反应完全，故答案为：静置，向上层清液中继续滴加 NaF，若无沉淀产生，则反应完全。

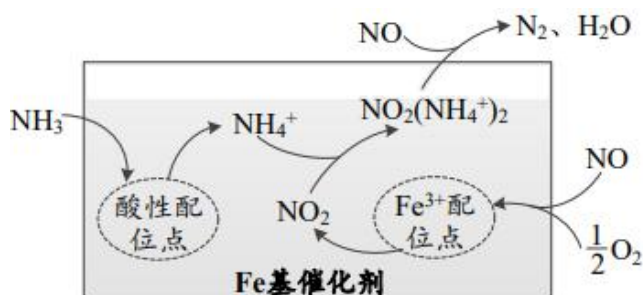
【小问 5 详解】

滤液 Y 中主要含有 NiSO_4 ，还含有 Na_2SO_4 等杂质，为除去杂质可加入 NaOH 溶液，使 Ni^{2+} 转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀，过滤后洗涤沉淀，检查沉淀是否洗涤干净，向沉淀中加硫酸溶解，蒸发浓缩，控制温度在 $30.8\sim 53.8^\circ\text{C}$ 间冷却结晶，趁热过滤，即可得到 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，故根据所提供的试剂及溶解度曲线，设计由滤液 Y 制备 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实验方案为：边搅拌边滴加 NaOH 溶液至不再产生沉淀，过滤，用蒸馏水洗涤至最后一次洗涤液加 BaCl_2 溶液无白色沉淀生成。向滤渣中边搅拌边加入稀硫酸至沉淀完全溶解，蒸发浓缩，控制温度在 $30.8\sim 53.8^\circ\text{C}$ 间冷却结晶，趁热过滤。

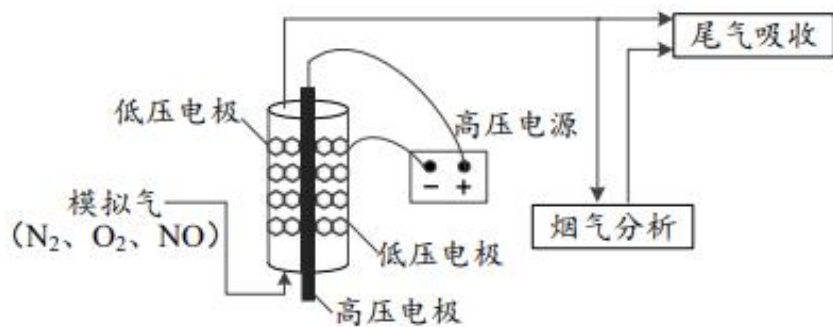
18. 研究脱除烟气中的 NO 是环境保护、促进社会可持续发展的重要课题。选择性催化还原技术是利用还原剂氨或尿素，把烟气中的 NO 还原成 N_2 和 H_2O 。相关反应方程式如下：



② 有氧条件下，在 Fe 基催化剂表面， NH_3 还原 NO 的反应机理如图所示，该过程可描述为_____。



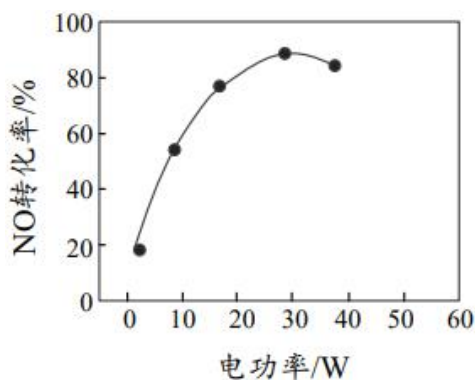
(2) 近年来，低温等离子体(NTP)技术是在高压放电下， O_2 产生自由基(O^*)，自由基将 NO 氧化为 NO_2 后，再用 Na_2CO_3 溶液吸收，便达到消除 NO 的目的。实验室将模拟气(N_2 、 O_2 、NO)以一定流速通入低温等离子体装置，实验装置如图所示。



①等离子体技术在低温条件下可提高 NO 的转化率，原因是_____。

②若 4.6g NO₂ 被含 0.05mol Na₂CO₃ 溶液充分吸收，转移电子数为 0.05mol，则此反应的离子方程式为_____。

③其他条件相同，等离子体的功率与 NO 的转化率关系如图所示，当功率大于 30W 时，NO 转化率下降的原因可能是_____。



【18~19 题答案】

【答案】(1) ①. $-1828.75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ②. 在 Fe 基催化剂表面，NH₃ 吸附在的酸性配位点上形成

NH₄⁺，NO 与 O₂ 吸附在 Fe³⁺ 配位点上形成 NO₂，而后 NH₄⁺ 与 NO₂ 结合生成的 NO₂(NH₄⁺)₂ 与 NO 反应生成 N₂、H₂O，并从催化剂表面逸出

(2) ①. NO 与 O₂ 反应生成 NO₂ 是放热反应，低温时有利于反应的正向进行 ②.

$2\text{NO}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{CO}_2$ ③. 功率增大时，会产生更多的 O* 自由基，NO 更易被氧化为 NO₂；功率增大，N₂ 和 O₂ 在放电时会生成 NO；相比而言后者产生的 NO 更多

【解析】

【小问 1 详解】

①由已知③ $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$ $\Delta H = +180.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

④ $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -112.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，



则① = $\frac{1}{2} \times \textcircled{5} + \frac{3}{2} \times \textcircled{4} - \frac{3}{2} \times \textcircled{3}$, 则

$$\Delta H = \frac{1}{2} \times (-2780 \text{ kJ/mol}) + \frac{3}{2} \times (-112 \text{ kJ/mol}) - \frac{3}{2} \times 180.5 \text{ kJ/mol} = -1828.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

②由图可知该过程可描述为在 Fe 基催化剂表面, NH_3 吸附在的酸性配位点上形成 NH_4^+ , NO 与 O_2 吸附在 Fe^{3+} 配位点上形成 NO_2 , 而后 NH_4^+ 与 NO_2 结合生成的 $\text{NO}_2(\text{NH}_4^+)_2$ 与 NO 反应生成 N_2 、 H_2O , 并从催化剂表面逸出;

【小问 2 详解】

①由题干信息可知一氧化氮和氧气的反应是放热反应, 从平衡移动的角度分析, 低温有利于平衡正向移动, 故答案为: NO 与 O_2 反应生成 NO_2 是放热反应, 低温时有利于反应的正向进行;

②4.6g NO_2 的物质的量为 0.1mol, 此时转移 0.05mol 电子, 说明该反应为歧化反应, 即+4 价氮反应后变为+3 价和+5 价, 用碳酸根离子配平电荷即可, 离子方程式为: $2\text{NO}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{CO}_2$;

③由图可知在高压放电下, O_2 产生自由基(O^*), 功率越大产生的自由基越多, 自由基将 NO 氧化为 NO_2 的量也越多, 但是在放电条件下氮气也可以和氧气反应生成一氧化氮, 功率越大产生的一氧化氮越多, 故答案为: 功率增大时, 会产生更多的 O^* 自由基, NO 更易被氧化为 NO_2 ; 功率增大, N_2 和 O_2 在放电时会生成 NO; 相比而言后者产生的 NO 更多。

