

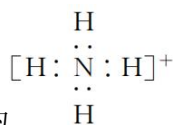
可能用到的相对原子质量: H—1 C—12 O—16 S—32 Cu—64 I—127

一、单项选择题: 本题共 13 小题, 每小题 3 分, 共 39 分。每小题只有一个选项最符合题意。

1. 下列材料属于有机合成材料的是()

- A. 钛合金 B. 酚醛树脂
C. 氮化硅陶瓷 D. 硅酸盐玻璃

2. 过二硫酸铵[化学式为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 其中 S 为 +6 价]可用于 PCB 铜膜微蚀。下列说法正确的是()

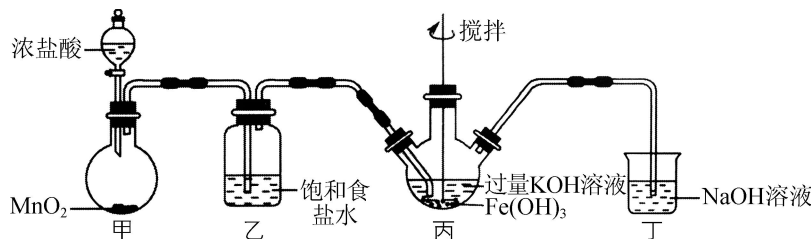


- A. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 属于共价化合物 B. NH_4^+ 的电子式为 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ [\text{H} : \text{N} : \text{H}]^+ \\ | \\ \text{H} \end{array}$
C. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的空间构型为正四面体 D. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中不含非极性键

3. 电解熔融 Al_2O_3 制 Al 时常添加少量 CaF_2 和 MgF_2 以提高导电性。下列说法正确的是()

- A. 半径大小: $r(\text{Al}^{3+}) > r(\text{O}^{2-})$ B. 电负性大小: $\chi(\text{O}) > \chi(\text{F})$
C. 电离能大小: $I_1(\text{Al}) > I_1(\text{Mg})$ D. 碱性强弱: $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Mg}(\text{OH})_2$

4. 常温下, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 KClO 在碱性条件下反应可制得 K_2FeO_4 。实验室制备 K_2FeO_4 的装置(夹持装置未画出)和原理不能达到实验目的的是()

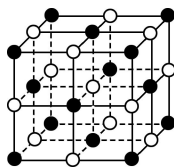


- A. 用装置甲制取 Cl_2 B. 用装置乙除去 HCl
C. 用装置丙制备 K_2FeO_4 D. 用装置丁吸收尾气

阅读下列材料, 完成 5~7 题。

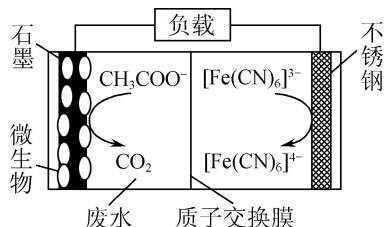
元素的发现与科学技术进步密切相关。1774 年, 舍勒制得了 Cl_2 , 1810 年戴维经过电解实验确定该元素为氯。早期工业上在 450°C 和 CuCl_2 的催化下, 用空气氧化 HCl 制得 Cl_2 。巴拉尔将 Cl_2 通入湖盐提取的母液时制得了 Br_2 , 库尔特瓦将海藻灰和浓硫酸作用, 得到紫色蒸气, 经盖吕萨克研究确认为 I_2 。1807~1808 年, 戴维通过电解 KOH 、 Na_2CO_3 、 CaO 和 MgCl_2 等方法陆续发现了钾、钠、钙、镁等元素。1886 年, 莫瓦桑通过电解 KF 和 HF 的混合物得到了 F_2 。

5. 下列说法正确的是()

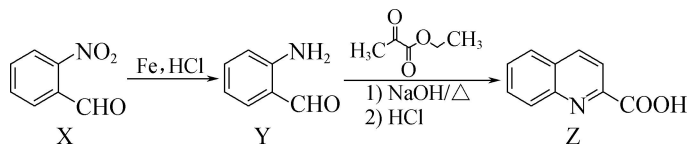


- A. 氢化物的沸点: $\text{HF} < \text{HCl}$

- B. 键角大小关系: $\text{ClO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_2^-$
- C. 基态 Br 的核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3s^23p^5$
- D. 1 个 KI 晶胞(如右图所示)中含有 14 个 I^-
6. 下列化学反应表示不正确的是()
- A. 用空气氧化 HCl 制 Cl_2 : $4\text{HCl} + \text{O}_2 \xrightarrow[450^\circ\text{C}]{\text{CuCl}_2} 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$
- B. 在 KBr 溶液中通入少量 Cl_2 : $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$
- C. KI 和浓硫酸反应: $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + 2\text{KI} \xrightarrow{\Delta} \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI} \uparrow$
- D. 电解饱和食盐水阴极反应: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$
7. 下列物质的性质与用途不具有对应关系的是()
- A. HF 水溶液呈酸性, 可用于雕刻玻璃
- B. ClO_2 具有强氧化性, 可用于杀菌消毒
- C. MgO 熔点高, 可用作耐高温材料
- D. Na_2CO_3 水溶液呈碱性, 可用于去除油污
8. 微生物电池除去废水中 CH_3COO^- 的装置如图所示。下列说法正确的是()



- A. 高温可以提高 CH_3COO^- 的去除速率
- B. 不锈钢表面发生了氧化反应
- C. 石墨电极表面发生的电极反应为 $\text{CH}_3\text{COO}^- - 8\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}^+$
- D. 电池工作时, 每消耗 $0.1 \text{ mol CH}_3\text{COO}^-$, 有 0.7 mol H^+ 从质子交换膜左侧向右侧迁移
9. 化合物 Z 是一种药物中间体, 可用下列方法合成。下列说法不正确的是()



- A. $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 的反应为还原反应
- B. $\text{Y} \rightarrow \text{Z}$ 的反应过程中有乙醇生成
- C. 可用银氨溶液鉴别 Y 和 Z
- D. 1 mol Y 最多可以与 3 mol H_2 反应

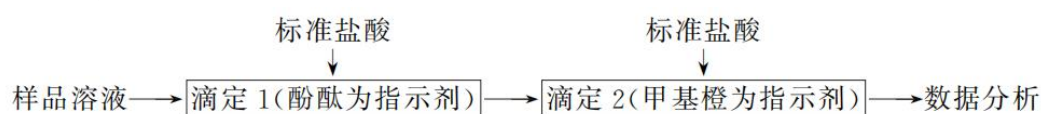
10. 使用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂高效脱除燃煤电厂烟气中 NO 的反应为 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 6\text{NO}(\text{g}) \xrightarrow[350^\circ\text{C}]{\text{催化剂}} 5\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H < 0$ 。下列说法正确的是()

- A. 该反应的 $\Delta S < 0$
- B. 该反应的平衡常数 $K = \frac{c^5(\text{N}_2)}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c^6(\text{NO})}$
- C. 反应每消耗 1 mol NH_3 时, 转移电子的数目约为 $3 \times 6.02 \times 10^{23}$
- D. 反应温度越高, NO 的脱除率越高
11. 室温下, 根据下列实验过程及现象, 能验证相应实验结论的是()

选项	实验过程及现象	实验结论
----	---------	------

A	向待测液中滴加氯水，再加几滴 KSCN 溶液，溶液变成血红色	待测液中含有 Fe^{2+}
B	向 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 溶液中加入 Cu 粉，再滴加几滴 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸，微热，溶液逐渐变成浅蓝色	$8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸具有强氧化性
C	将 BaSO_4 粉末加入 Na_2CO_3 饱和溶液中，充分振荡、静置、过滤、洗涤，将滤渣加入盐酸中，有气泡生成	$K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) > K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$
D	向试管中加入某卤代烃($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$)和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，加热，再向反应后的溶液中先加入硝酸酸化，再滴加 AgNO_3 溶液，有浅黄色沉淀生成	卤代烃中 X 为 Br 原子

12. 测定湖盐(盐湖中提取的天然盐)中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 含量的实验过程如下:



已知 25 °C 时 H_2CO_3 的电离平衡常数: $K_{a1}=4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2}=5 \times 10^{-11}$ 。

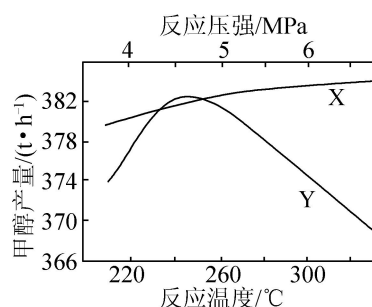
下列说法不正确的是()

- A. 用甲基橙作指示剂滴定时发生反应: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- B. 滴定过程溶液中存在: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$
- C. 在滴定过程中, $\text{pH}=8$ 的溶液中存在: $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 200$
- D. 在滴定过程中, $\text{pH}=4.4$ 的溶液中存在: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$

13. CO_2 加氢制 CH_3OH 过程中的主要反应如下:

- ① $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}); \Delta H_1 = -49.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ② $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}); \Delta H_2 = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

将一定比例和流速的 CO_2 、 H_2 通过装有催化剂的容器反应相同时间, 测得 5 MPa 时反应温度变化、250 °C 时压强变化对甲醇产量影响的关系如图所示。下列说法正确的是()



- A. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的 $\Delta H_1 = 90.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. 曲线 X 表示 5 MPa 时反应温度变化对甲醇产量的影响
- C. 增大体系压强, 产物中 H_2O 的体积分数增大
- D. 增大碳氢比 $[\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2)}]$ 可提高 CO_2 的平衡转化率

二、非选择题: 共 4 题, 共 61 分。

14. (15 分) 活性炭(AC)负载 Fe、Ni 材料联合 NaClO 可去除废水中的硝态氮。

(1) 制备材料。将活性炭、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脱氧水放入锥形瓶中, 在超声波

震荡下加入过量 NaBH_4 反应 30 min, 过滤, 洗涤, 干燥, 得到 ACFe/Ni 材料。

- ① 加入 NaBH_4 的作用是_____。
 ② 选用活性炭作为载体的优点是_____。

(2) 测试性能。保持材料中碳质量不变, 改变铁的质量得到铁炭质量比与 NO_3^- 去除率的关系如图 1 所示。不同废水初始 pH 对 ACFe/Ni 去除 NO_3^- 的产物选择性的影响如图 2 所示。

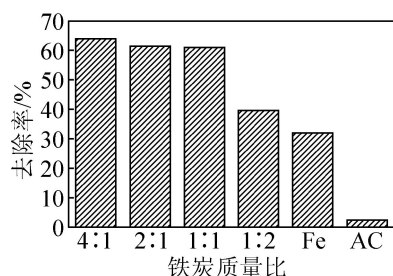


图 1

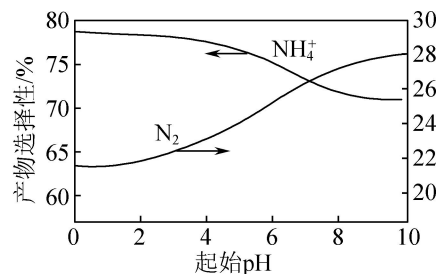


图 2

- ① $\text{pH} = 2$ 时 Fe 主要转化为 Fe^{2+} , 去除 NO_3^- 的主要反应离子方程式为_____。

- ② 铁炭质量比减小导致 NO_3^- 去除率减小的原因是_____。

- ③ 保持铁炭质量不变, 增加镍的质量, NO_3^- 去除率逐渐增加的原因是_____。

(3) 联合除氮。联合 NaClO 解决除硝转氨问题的机理如图 3 所示。氨氮的去除率与溶液 pH 之间的关系如图 4 所示。

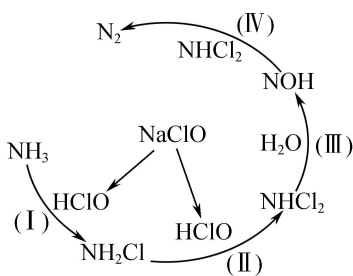


图 3

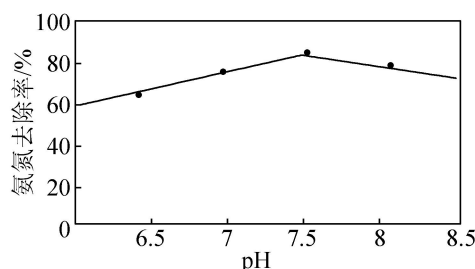
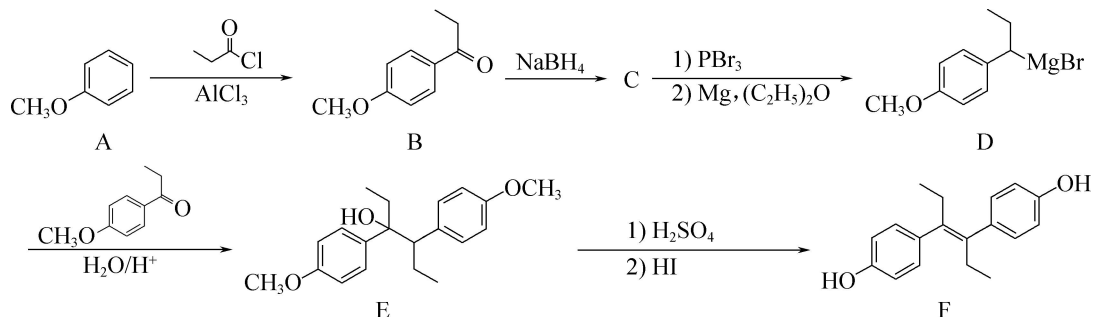


图 4

- ① NaClO 与 NH_3 反应的化学方程式为_____。

- ② $\text{pH} < 7.5$, 减小 pH, 导致氨氮的去除率降低的原因是_____。

15. (15 分) 化合物 G 是一种激素类药物, 其合成路线如下:



- (1) A 分子中碳原子的杂化类型为_____。

- (2) B 分子中含氧官能团的名称为_____。

- (3) 化合物 C 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, C 的结构简式为_____。

- (4) F 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:_____。

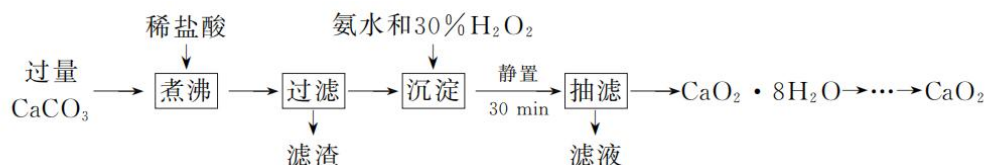
酸性条件下能水解生成 M 和 N, M 和 N 均可被酸性 KMnO_4 溶液氧化且生成相同的芳香族化合物, 该芳香族化合物分子中不同化学环境的氢原子数目之比为 1:1。

(5) 写出以  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)。

16. (15 分) 过氧化钙、过氧化铜可用作化工生产的氧化剂和催化剂。

I. 过氧化钙的制备。

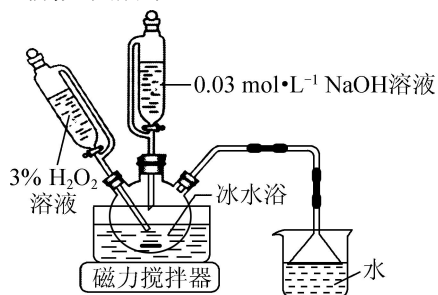
过氧化钙(CaO_2)在室温下稳定。微溶于水, 可溶于稀酸生成过氧化氢。实验室制备过氧化钙的过程如下:



- (1) “煮沸”的目的是_____。
- (2) “沉淀”反应的化学方程式为_____。
- (3) $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 需烘干转化为 CaO_2 。烘干时需控温 140°C 的原因是_____。

II. 过氧化铜的制备。

反应 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuO}_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可用于制备黄褐色固体 CuO_2 。实验装置与实验用到的试剂如图所示。



(4) 补充完整由胆矾制备过氧化铜的实验步骤: 称取 NH_4Cl 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 各 2.0 g 于三颈烧瓶中, 加入 40 mL 水溶解, _____, 过滤、洗涤、晾干、称重。

(5) 测定产品纯度。

取产品 0.1000 g 与过量酸性 KI 溶液完全反应后, 溶液呈弱酸性。以淀粉为指示剂, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点, 消耗标准溶液 30.00 mL。

已知: $\text{CuO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ = \text{CuI} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (未配平); $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。

计算产品中 CuO_2 的纯度(写出计算过程)。

17. (16 分)工业脱硫是环境保护、促进社会可持续发展的重要课题。脱除工业烟气中的 SO_2 有多种方法。

I. 钠钙双碱法。钠钙双碱法吸收烟气中 SO_2 的一种流程如图 1 所示, H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 在水溶液中的物质的量分数随 pH 的分布如图 2 所示。

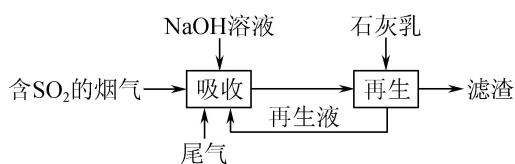


图 1

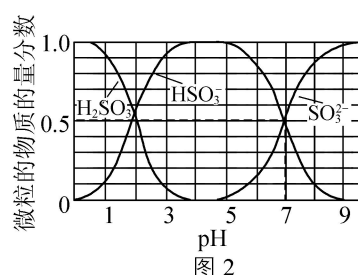


图 2

(1) “吸收”所得溶液的 pH 约为 4~5 时, SO_2 转化为_____ (填化学式)。“吸收”时控制溶液的 pH 略大于 9, 写出“再生”反应的化学方程式:_____。

II. 氧化、还原法。

(2) 二氧化锰氧化。以软锰矿浆(主要成分为 MnO_2 , 杂质为 Fe、Al 等元素的氧化物)和烟气(含有 SO_2 、 O_2 等)为原料可制备 MnSO_4 。向一定量软锰矿浆中匀速通入烟气, 测得溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{Mn}^{2+})$ 与 pH 随反应时间的变化如图 3 所示。

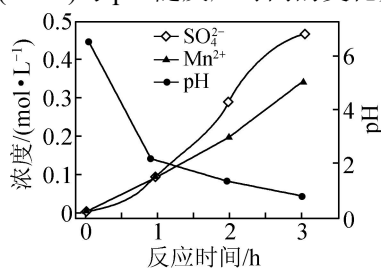


图 3

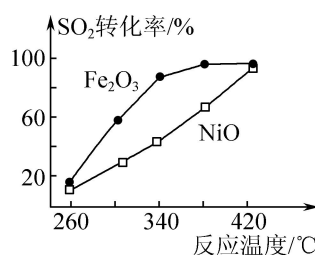


图 4

① 溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的增加呈现由慢到快的趋势, 其主要原因是_____。

② 向吸收后的混合溶液中滴加氨水, 调节 pH 进行除杂。若溶液中 $c(\text{Mn}^{2+})=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 欲使溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的浓度均小于 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 需控制的 pH 范围为_____。
{室温下, $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]=1 \times 10^{-33}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=3 \times 10^{-39}$, $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2]=2 \times 10^{-13}$ }

(3) 一氧化碳还原。反应原理为 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{l})$; $\Delta H = -270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其他条件相同, 分别选取 Fe_2O_3 、 NiO 作上述反应的催化剂时, SO_2 的转化率随反应温度的变化如图 4 所示。

① 与 NiO 相比, 选择 Fe_2O_3 作催化剂的优点是_____。

② 已知: 硫的沸点约为 445°C 。反应温度高于 445°C 时, SO_2 的平衡转化率增大, 其原因是_____。

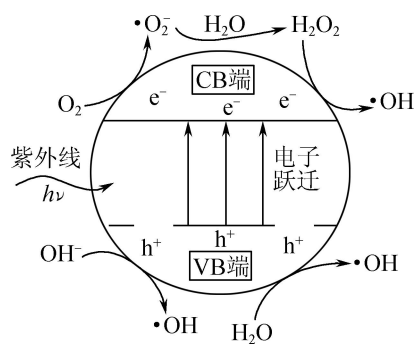


图 5

III. 光催化法。

(4) TiO_2 光催化。利用 TiO_2 光催化剂在紫外线作用下产生的高活性自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$) 和 h^+ (h^+ 代表光生空穴，光生空穴有很强的得电子能力)，将烟气中的 SO_2 氧化除去。 TiO_2 光催化剂粒子表面产生 $\cdot\text{OH}$ 的机理如图 5 所示(图中部分产物略去)。 TiO_2 光催化剂在紫外线作用下产生 $\cdot\text{OH}$ 的过程可描述为_____。

化学参考答案及评分标准

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

14. (15 分)

(1) ①将 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 还原为 Fe 和 Ni(2 分)

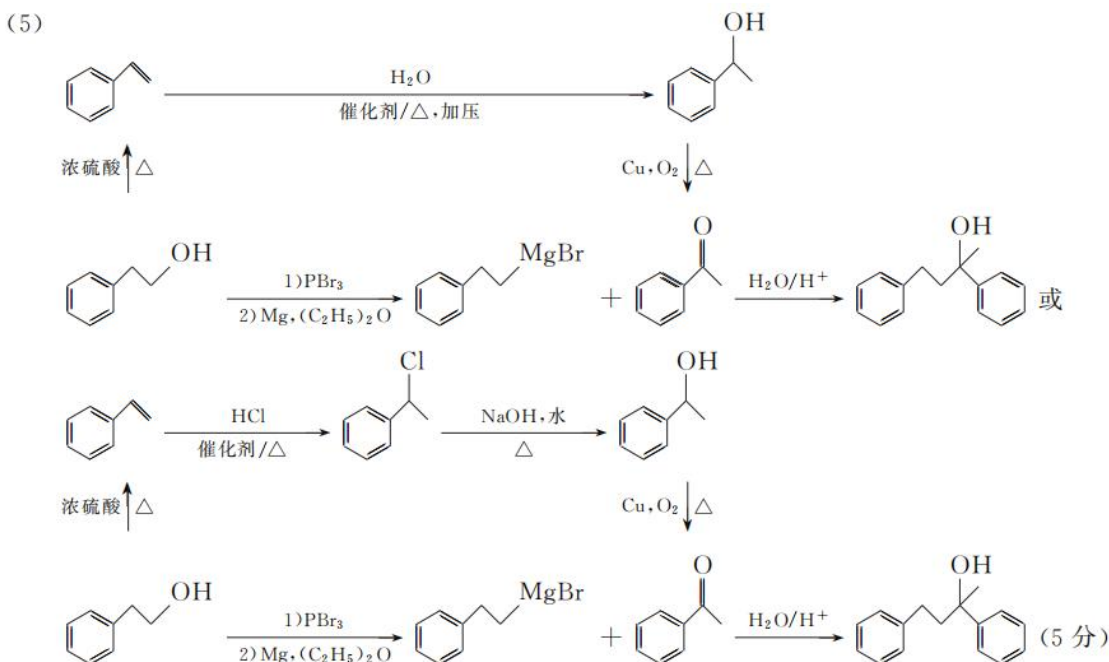
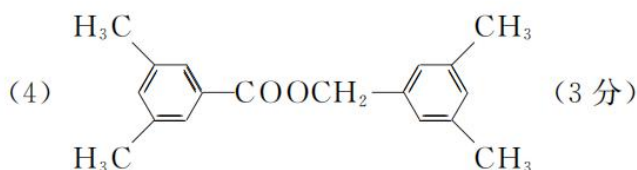
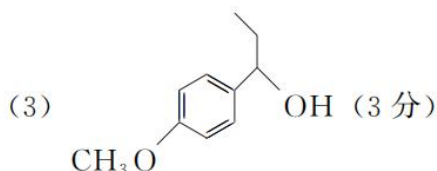
②活性炭不参加反应; 多孔结构, 比表面积大; 可作为原电池的正极(2 分)

(2) ① $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 4\text{Fe} \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$ (2 分)② 铁炭质量比越大, 形成的铁—碳原电池越多, 加快了铁与 NO_3^- 的反应(2 分)③ 在铁炭中加入镍, 形成镍—铁原电池和镍—碳原电池, 有利于去除 NO_3^- (2 分)(3) ① $3\text{NaClO} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (2 分)② NH_3 转化为 NH_4^+ , 还原性减弱; 降低 pH, 使得反应(III)平衡向逆反应方向移动, 不利于氧化(3 分)

15. (15 分)

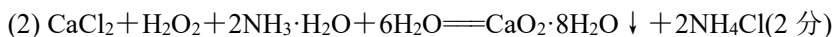
(1) sp^2 、 sp^3 (2 分)

(2) 醚键、羰基(2 分)



16. (15 分)

(1) 除去溶液中的 CO_2 , 避免沉淀时生成 CaCO_3 杂质(2 分)



(3) 低于 140 °C 不易完全脱水, 高于 140 °C 过氧化钙易分解(2 分)

(4) 边搅拌边缓慢加入 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, 至溶液变为深蓝色为止, 将溶液置于冰水浴中, 边搅拌边滴加 3% H_2O_2 溶液, 直至产生大量黄褐色沉淀。停止搅拌, 静置后向上层清液中滴加 3% H_2O_2 溶液无沉淀生成(5 分)

(5) 解: CuO_2 与酸性 KI 完全反应的离子方程式为 $8\text{H}^+ + 2\text{CuO}_2 + 8\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

由此可得关系式为 $2\text{CuO}_2 \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 则

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0300 \text{ L} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} (1 \text{ 分})$$

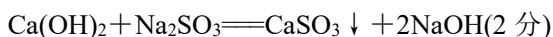
$$n(\text{CuO}_2) = \frac{1}{3} \times n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} (1 \text{ 分})$$

$$m(\text{CuO}_2) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.096 \text{ g} (1 \text{ 分})$$

$$w(\text{CuO}_2) = \frac{0.096 \text{ g}}{0.100 \text{ g}} \times 100\% = 96\% (1 \text{ 分})$$

17. (16 分)

(1) NaHSO_3 (2 分)



(2) ① 生成的 Mn^{2+} 催化 O_2 氧化 SO_2 生成 H_2SO_4 的反应(2 分)

② $5 < \text{pH} < 8$ (2 分)

(3) ① 在相对较低温度可获得较高 SO_2 的转化率, 从而节约大量能源(2 分)

② 当温度高于 445 °C 后, 硫变成气态, 其过程需要吸热, 使反应变为吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动, SO_2 的平衡转化率增大(3 分)

(4) 催化剂在紫外线的作用下将电子激发到 CB 端, 而在 VB 端留下空穴; 氧气在 CB 端得电子生成 $\cdot \text{O}_2^-$, $\cdot \text{O}_2^-$ 结合 H_2O 生成 H_2O_2 , H_2O_2 在 CB 端生成 $\cdot \text{OH}$; H_2O 和 OH^- 进入 VB 端的空位生成 $\cdot \text{OH}$ (3 分)