

可能用到的相对原子质量: S—32 Cu—64

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. 我国探月工程取得重大进展, 嫦娥六号在月球背面采集的月壤中含有 Si、Mn、Ti、Fe 等元素, 其中位于元素周期表短周期的是()

- A. Si B. Mn C. Ti D. Fe

2. 反应 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$ 可制备乙炔。下列说法正确的是()

- A. CaC_2 中 C 元素的化合价为 -2 B. H_2O 为极性分子



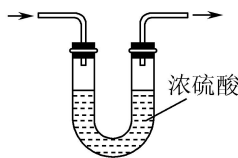
C. 基态 Ca 原子的价电子排布图为 $4s$

D. C_2H_2 的球棍模型为

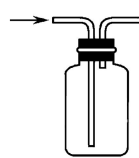
3. 实验室制取 NH_3 的实验原理和装置正确的是()



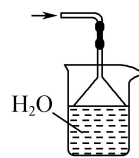
A. 制取 NH_3



B. 干燥 NH_3



C. 收集 NH_3



D. 处理尾气

4. 铵明矾 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 在食品、化工等领域用途广泛。下列说法正确的是()

- A. 电负性: $\chi(\text{H}) > \chi(\text{N})$ B. 第一电离能: $I_1(\text{O}) > I_1(\text{N})$
C. 稳定性: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$ D. 离子半径: $r(\text{Al}^{3+}) > r(\text{S}^{2-})$

阅读下列材料, 完成 5~7 题。

周期表中 I A 族元素及其化合物应用广泛。 H_2 可用于 NH_3 的合成、 CaH_2 的制备、植物油的氢化等等; LiCoO_2 是一种锂离子电池的正极材料, 可由 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 混合后与 O_2 在高温下反应制得, 废弃的该电极材料用酸性 H_2O_2 溶液浸取可回收 Co^{2+} 、 Li^+ ; Na_2CO_3 广泛应用于轻工、建材、化工、食品工业等领域; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液遇亚铁盐生成深蓝色沉淀 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 可用于检验 Fe^{2+} 。

5. 下列说法正确的是()

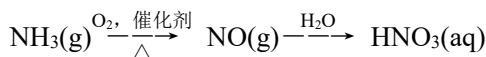
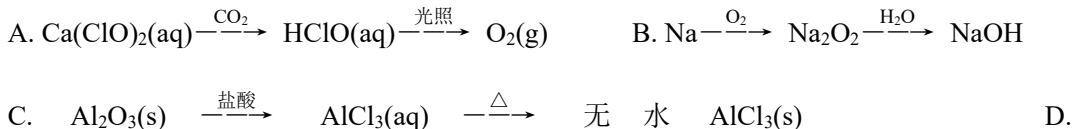
- A. N_2 与 H_2 合成 NH_3 , N_2 仅断裂 π 键
B. NH_3 易液化, 原因之一是 NH_3 分子之间能够形成氢键
C. 植物油氢化, 碳原子轨道的杂化类型由 sp^3 转化为 sp^2
D. $1 \text{ mol } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中, 含有 $6 \text{ mol } \sigma$ 键

6. 下列化学反应表示正确的是()

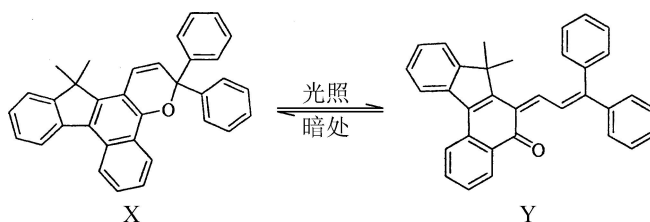
- A. CaH_2 与 H_2O 反应制氢: $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{H}_2 \uparrow$
B. 制备 LiCoO_2 : $6\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 12\text{LiCoO}_2 + 6\text{CO}_2$
C. 侯氏制碱: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
D. 检验 Fe^{2+} : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$

7. 下列说法正确的是()

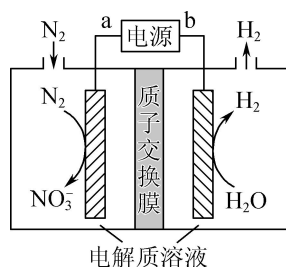
- A. 工业合成 NH_3 时, 催化剂能降低该反应的焓变
 B. 锂离子电池放电时, Li^+ 从电池正极移向负极
 C. 浸取 LiCoO_2 时, H_2O_2 表现还原性
 D. Na_2CO_3 用作食品膨松剂, 是因为其受热易分解产生 CO_2 气体
 8. 在给定条件下, 下列选项所示的物质间转化均能实现的是()



9. 变色眼镜的镜片在阳光下显深色, 在室内逐步转变为无色透明。一种变色原理如下:



- 下列说法正确的是()
 A. X 分子中所有碳原子共平面 B. 与溴水反应时, 1 mol Y 最多能消耗 4 mol Br_2
 C. X、Y 中均没有手性碳原子 D. X、Y 可用银氨溶液进行鉴别



10. 研究表明以 N_2 为氮源电解可直接制备 HNO_3 , 其原理如图所示。下列有关说法正确的是()
 A. a 为电源负极
 B. 电解一段时间后, 阴极区溶液 pH 降低
 C. 电解时阳极电极反应式为 $\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$
 D. 若转移 1 mol 电子, 可获得标准状况下 11.2 L H_2
 11. 室温下进行下列实验, 根据实验操作和现象所得到的结论正确的是()

选项	实验操作和现象	结论
A	向 MgCl_2 溶液中滴入 NaOH 溶液, 生成白色沉淀	碱性: $\text{NaOH} > \text{Mg}(\text{OH})_2$
B	用 pH 试纸分别测定等物质的量浓度的 NaNO_2 溶液和 CH_3COONa 溶液的 pH, 后者的 pH 大于前者	结合 H^+ 能力: $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^-$
C	BaSO_4 用饱和 Na_2CO_3 溶液浸泡一段时间后过滤、洗涤, 向所得滤渣中滴加盐酸, 产生无色气体	$K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) > K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$
D	向蔗糖溶液中滴加稀硫酸, 水浴加热后, 加入新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液, 无砖红色沉淀	蔗糖未发生水解

12. 室温下, 通过下列实验探究 NaHSO_3 溶液的性质。已知 $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)=1.4\times 10^{-2}$, $K_{a2}(\text{HSO}_3^-)=6.0\times 10^{-8}$ 。

实验 1: 向 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHSO}_3$ 溶液滴入少量氯水, 测得溶液 pH 减小。

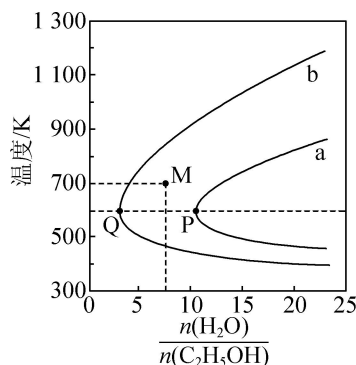
实验 2: 将浓度均为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHSO}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液等体积混合, 有沉淀产生。下列说法正确的是()

- A. $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHSO}_3$ 溶液中: $c(\text{H}_2\text{SO}_3)+c(\text{OH}^-)>c(\text{SO}_3^{2-})+c(\text{H}^+)$
- B. 实验 1 所得溶液中: $c(\text{Na}^+)=c(\text{SO}_3^{2-})+c(\text{HSO}_3^-)+c(\text{H}_2\text{SO}_3)$
- C. 实验 2 中发生反应: $\text{H}^++\text{SO}_3^{2-}+\text{Ba}^{2+}+\text{OH}^-=\text{BaSO}_3\downarrow+\text{H}_2\text{O}$
- D. 实验 2 所得上层清液中: $c(\text{SO}_3^{2-})>c(\text{HSO}_3^-)$

13. 乙醇—水蒸气制 H_2 的过程中的主要反应(忽略其他副反应)如下:

- ① $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})+3\text{H}_2\text{O}(\text{g})=2\text{CO}_2(\text{g})+6\text{H}_2(\text{g}); \Delta H_1=+173.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ② $\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})=\text{CO}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g}); \Delta H_2$

101 kPa 时, H_2 的平衡产率与温度、起始时水醇比 $[\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}]$ 的关系如图所示,



图中同一条曲线上 H_2 的平衡产率相同。下列说法不正确的是()

- A. H_2 的平衡产率: 曲线 $a <$ 曲线 b
- B. 反应② 的焓变 $\Delta H_2 > 0$
- C. Q 点处与 P 点处反应① 的平衡常数 K 相等
- D. H_2 的平衡产率由 M 点转变为曲线 a 上任意一点时, 要提高水醇比

二、 非选择题: 共 4 题, 共 61 分。

14. (15 分) 钢及其化合物应用广泛。工业上用含钢铁渣(含 In_2O_3 、 ZnFe_2O_4 、 PbSO_4 、 As_2O_3 等)提取钢的流程如下:



已知: ① 该实验条件下, PbCl_2 微溶于水, $\text{PbCl}_2+2\text{Cl}^-\rightleftharpoons[\text{PbCl}_4]{}^{2-}$;

② TBP 易与 Fe^{3+} 、 In^{3+} 、 Zn^{2+} 配位或与 H^+ 结合实现萃取, 对 Fe^{2+} 萃取率较低。

(1) 热酸浸出。一定温度下, 控制盐酸用量为理论值的 2 倍, 反应 2 h、过滤得酸浸液。

① 写出 ZnFe_2O_4 溶于盐酸的离子方程式: _____。

② 酸浸液中, As 元素以 H_3AsO_3 形式存在, 已知 H_3AsO_3 的核磁共振氢谱只有一个峰, 其结构式为_____。

③ 向反应体系中加水, 测得液固体积质量比对铅浸出率的影响如图 1 所示。液固体积质量比大于 $4.5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 铅浸出率降低的原因为_____。

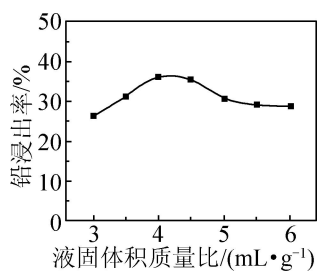


图 1

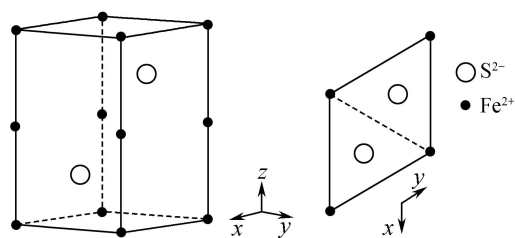


图 2

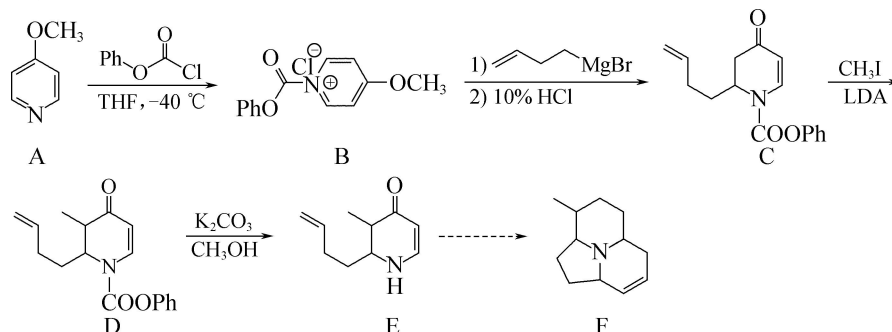
(2) 还原硫化。在搅拌下，向酸浸液中加入 FeS ，充分反应后过滤。

① 加入 FeS 的目的是_____。

② FeS 晶胞及 z 轴方向投影如图 2 所示， Fe^{2+} 的配位数为_____。

(3) 萃取。萃取时， pH 过大或过小都不利于 In^{3+} 和 Zn^{2+} 的萃取，原因是_____。

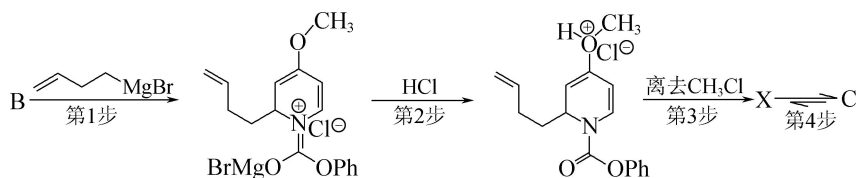
15. (15 分) 化合物 F 为一种来自热带毒蛙的生物碱，其人工合成路线如下：



已知：Ph 代表苯基。

(1) A 分子中含氧官能团的名称为_____，其 N 原子上的孤电子对处于_____ (填“p 轨道”或“ sp^2 杂化轨道”)中。

(2) B→C 的反应由下列 4 步反应完成，其中 X 与 C 互为同分异构体：

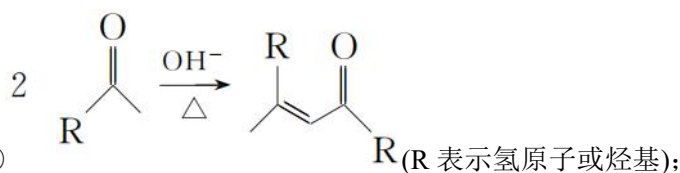


则第 1 步的反应类型为_____，X 的结构简式为_____。

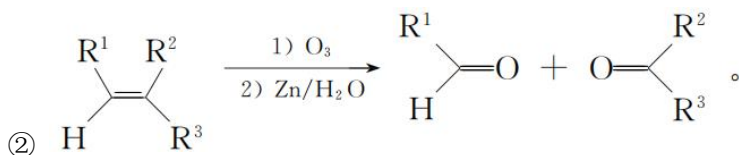
(3) 写出同时满足下列条件的 C 的一种同分异构体的结构简式：_____。

不能与 FeCl_3 溶液发生显色反应；含有结构，每个苯环上只连有一个官能团且不含过氧

键(), 分子中含有 5 种不同化学环境的氢原子。



(4) 已知：① _____ (R 表示氢原子或烃基)；



溶剂任用，合成路线示例见本题题干)。

16. (16 分)纳米铜用途广泛，可用铜蓝矿(CuS 为主要成分)为原料制备。

I. 获得纳米铜

(1) 测定铜蓝矿中铜元素含量。称取样品 0.250 0 g，加入稀硝酸充分溶解后蒸干；加入 10.00 mL 稀盐酸溶解并完全转移至碘量瓶中，加化学试剂掩蔽杂质离子，再加足量的 10%KI 溶液，摇匀，塞上瓶塞，置于暗处 5 min，充分反应；用 0.100 0 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至微黄色，加入 NH₄SCN 溶液和淀粉溶液，继续滴定至终点，共消耗 15.00 mL 标准溶液。则样品中 Cu 元素的质量分数是_____ (写出计算过程。有关反应： $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{CuI} \downarrow$ ； $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)。

(2) 制备[Cu(NH₃)₄]²⁺溶液。用 FeCl₃ 溶液浸取铜蓝矿，除去其中含铁离子后，再通入 NH₃ 制取。不采用氨水直接浸取铜蓝矿的原因为_____。

[已知： $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $K_f = 1.2 \times 10^9$ ； $K_{sp}(\text{CuS}) = 1.2 \times 10^{-36}$]

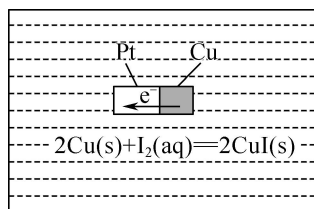
(3) 制备纳米铜。调节[Cu(NH₃)₄]²⁺溶液的 pH=11，加入 3 mol·L⁻¹ N₂H₄ 溶液，75 °C 水浴加热，充分反应得到纳米铜。

① 获得纳米铜时，N₂H₄ 被氧化成 N₂，反应的离子方程式为_____。

② N₂H₄ 还原过程中可能生成难溶的 CuCl(白色)和 Cu₂O(红色)，为判断纳米铜样品中是否含有上述两种杂质，补充完整实验方案：将制得的样品先后用蒸馏水、无水乙醇洗涤干净，_____。

(已知： $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ；必须使用的试剂和设备：2 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液、6 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液、2% AgNO₃ 溶液，通风设备)

II. 应用纳米铜



(4) 纳米铜铂电池。右图表示一种 CuPt 纳米棒悬浮在稀碘水中，通过发生电极反应在 Cu 极和 Pt 极区域之间产生 I⁻ 浓度差即产生电势差，形成自建电场；该纳米棒因内部传递电子而带负电荷，在自建电场作用下定向移动。

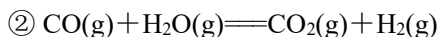
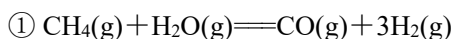
① 该纳米棒的 Cu 极电极反应式为_____。

② 该纳米棒向_____ (填“Cu 极”或“Pt 极”)方向定向移动。

17. (15 分)甲烷是最简单的有机化合物，可用于制备多种化工原料。

I. CH₄H₂O 重整制 CO 和 H₂

CH₄ 与 H₂O 重整主要发生下列反应：



保持起始投料 $n(\text{CH}_4) = n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$ ，相同压强下，CH₄ 与 H₂O 平衡时物质的量随温度的变化如图 1 所示；不同压强下，CH₄ 的平衡转化率随温度的变化如图 2 所示。

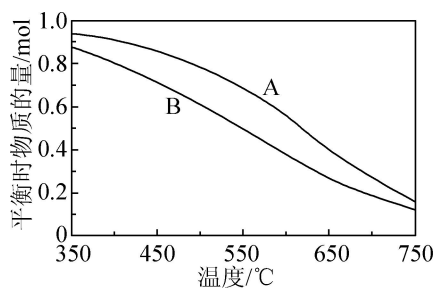


图 1

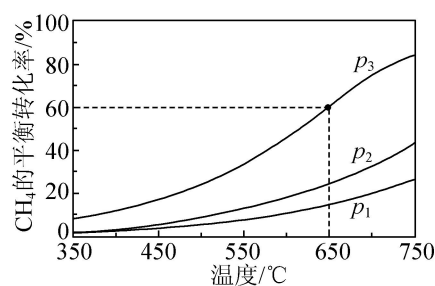


图 2

(1) 图 1 中，代表 CH₄ 的曲线为_____ (填字母)。

(2) 图 2 中，压强 p_1 、 p_2 、 p_3 中最大的为_____。压强为 p_3 、温度为 650 °C，测得平衡时 H₂ 的物质的量为 1.9 mol，则 CO 的物质的量为_____ mol。

II. CH₄CO₂ 直接合成乙酸

(3) 已知 CH₄(g) 和 CH₃COOH(g) 的燃烧热分别为 890 kJ·mol⁻¹ 和 923 kJ·mol⁻¹。请分析反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ 能否自发及其原因：

_____。

(4) 某课题组提出“光催化 CH₄ 和 CO₂ 合成乙酸技术”，所使用的催化剂为 CuV₂O₅TiO₂/SiO₂。光催化反应机理如图 3 所示。

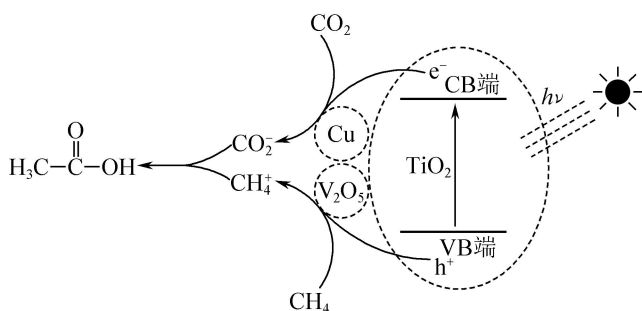


图 3

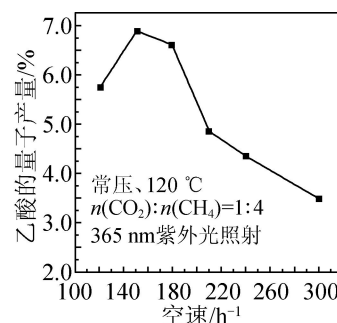


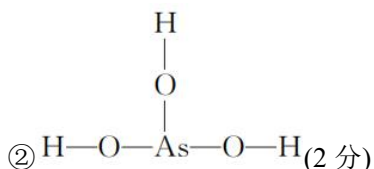
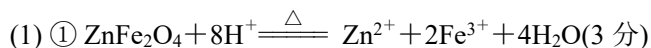
图 4

① 根据图 3 所示，在紫外光($h\nu$)照射下，将会产生光电子(e^-)和光生空穴(h^+)，请描述后续生成乙酸的过程：_____。

② 空速是指规定的条件下，单位时间单位体积催化剂通过的气体量，单位为 h^{-1} ，乙酸的量子产率与空速的变化如图 4 所示。当空速超过 180 h^{-1} 时，乙酸的量子产率明显下降的原因是_____。

(已知：乙酸的量子产率 = $\frac{\text{单位时间内生成乙酸的物质的量}}{\text{单位时间内接受辐射的光子的物质的量}} \times 100\%$)

1. A 2. B 3. D 4. C 5. B 6. B 7. C 8. A 9. C 10. D 11. B 12. D 13. A
14. (15 分)



③ 液固体积质量比大于 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 平衡 $\text{PbCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-}$ 左移使 PbCl_2 溶解量减小的幅度大于水量增多使 PbCl_2 溶解量增加的幅度, 使得 Pb 浸出率降低 (2 分)

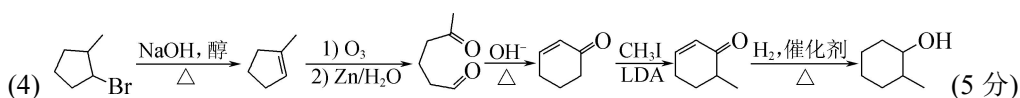
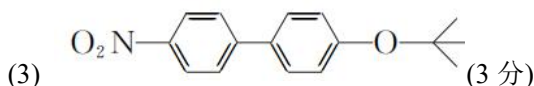
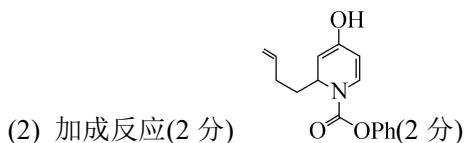
(2) ① 将 Fe^{3+} 还原为难萃取的 Fe^{2+} , 将溶液中的 PbCl_2 及 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 转化为 PbS 沉淀、 H_3AsO_3 转化为 As_2S_3 沉淀除去 (3 分)

② 6 (2 分)

(3) pH 过大, In^{3+} 和 Zn^{2+} 会形成氢氧化物沉淀; pH 过小, TBP 与 H^+ 结合, 影响 In^{3+} 和 Zn^{2+} 的萃取 (3 分)

15. (15 分)

(1) 醚键 (1 分) sp^2 杂化轨道 (2 分)



16. (16 分)

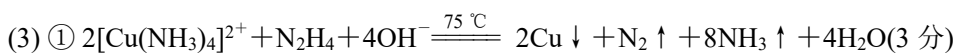
(1) 由题给反应可得关系式: $2\text{Cu}^{2+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 1.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = 1.500 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9.600 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$\text{样品中 Cu 元素的质量分数} = \frac{9.600 \times 10^{-2} \text{ g}}{0.2500 \text{ g}} \times 100\% = 38.40\% \text{ (3 分)}$$

(2) 反应 $4\text{NH}_3 + \text{CuS} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-}$ 的 $K = K_f \times K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.44 \times 10^{-27}$, 正向反应几乎不能发生, 故不采用直接氨水浸取 CuS (2 分)



② 取少量样品, 将其加入过量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中, 边加边搅拌, 若固体部分溶解, 溶液呈现蓝色, 则含有 Cu_2O ; 在通风设备里, 另取一份样品加入过量 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硝酸中, 边加边搅拌, 充分溶解后, 向其中滴加几滴 2% 硝酸银溶液, 若有白色沉淀产生, 则含有 CuCl (5 分)

分)

(4)① $\text{Cu} - \text{e}^- + \text{I}^- = \text{CuI}$ (2 分)

② Cu 极 (1 分)

17. (15 分)

(1) A (2 分)

(2) p_1 (2 分) 0.5 (2 分)

(3) 否；因为反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ 的 $\Delta S < 0$ 、 $\Delta H = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-923 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故不能自发进行 (3 分)

(4) ① CO_2 在 Cu 表面得到光生电子(e^-)形成 CO_2^- ， CH_4 在 V_2O_5 表面与光生空穴(h^+)作用形成 CH_4^+ ， CH_4^+ 和 CO_2^- 作用生成乙酸 (3 分)

② 单位时间单位体积催化剂通过的 CO_2 和 CH_4 量过大，而单位时间内接受辐射的光子的量是一定的，故 CO_2 和 CH_4 来不及反应，导致单位时间内生成乙酸的物质的量减少，故乙酸的量子产率明显下降 (3 分)