


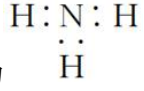
可能用到的相对原子质量: H—1 C—12 N—14 O—16 Na—23 Mg—24 Sc—45

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。

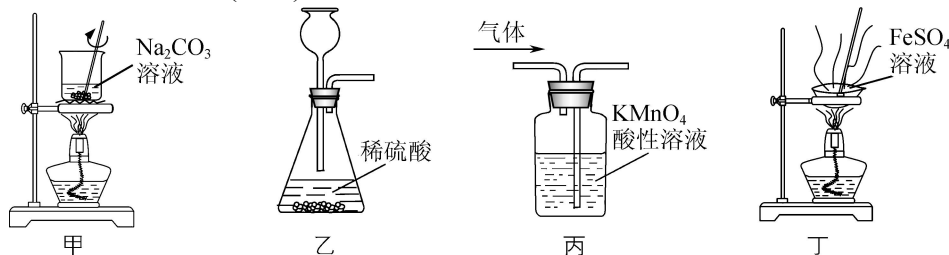
1. 科技进步为人类发展作出了巨大贡献。下列科技成果获得的物质属于有机物的是 ()

- A. 工业合成氨 B. 制取单晶硅
C. 人工合成结晶胰岛素 D. 侯氏联合制碱

2. Mg_3N_2 能与水发生反应: $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow$ 。下列说法正确的是 ()

- A. Mg^{2+} 的结构示意图为  B. NH_3 的电子式为 
C. H_2O 分子中含有非极性键 D. Mg_3N_2 中只含离子键

3. 以废铁屑(主要成分为 Fe, 含少量 Fe_2O_3 、 FeS 等)为原料制备 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。下列相关原理、装置及操作正确的是 ()



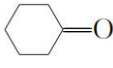
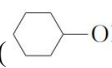
- A. 用装置甲去除废铁屑表面的油污 B. 用装置乙将废铁屑转化为 FeSO_4
C. 用装置丙吸收 H_2S 气体 D. 用装置丁蒸干溶液获得 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

4. 铝土矿除主要成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 还存在多种第三周期元素如 Mg、S。下列说法正确的是 ()

- A. 半径: $r(\text{Al}^{3+}) > r(\text{Mg}^{2+})$ B. 热稳定性: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$
C. 碱性: $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Mg}(\text{OH})_2$ D. 电离能: $I_1(\text{Al}) > I_1(\text{Mg})$

阅读下列材料, 完成 5~7 题。

氨硼烷(NH_3BH_3)是一种储氢材料, N、H、B 的电负性关系为 $\chi(\text{N}) > \chi(\text{H}) > \chi(\text{B})$ 。 NH_3BH_3 能与 H_2O 发生反应: $\text{NH}_3\text{BH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{BO}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$, 催化剂 CoHAP 能提高 H_2 生成的速率。 NH_3BH_3 热解时能生成 NH_3 、 BH_3 、BN 等。BN 晶体有多种结构, 其中的六方相 BN 与石墨相似具有层状结构, 立方相 BN 与金刚石相似具有空间网状结构。 NaBH_4 能与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

反应生成 NH_3BH_3 , 也能将环己酮()还原为环己醇()。

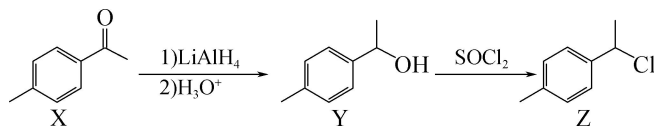
5. 下列说法正确的是 ()

- A. NH_3 是极性分子 B. NH_3 能通过提供空轨道与 Co^{3+} 形成配合物
C. NH_3 的键角比 BH_3 的大 D. NH_4^+ 与 BH_4^- 的空间构型不同

6. 下列有关反应描述正确的是 ()

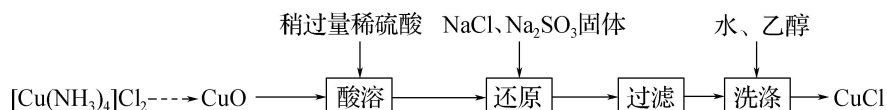
- A. 催化剂 CoHAP 能够降低 NH_3BH_3 与水反应的焓变
B. 反应 $\text{NH}_3\text{BH}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{NH}_4\text{BO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta S < 0$

- C. 环己酮还原为环己醇时断裂碳氧 σ 键
- D. NaBH_4 能还原环己酮, 是因为 NaBH_4 中显负电性的 H 有还原性
7. 下列说法正确的是()
- A. 空间网状结构的立方相 BN 熔点低
- B. 层状结构的六方相 BN 可作润滑剂
- C. 空间网状结构的立方相 BN 的硬度比层状结构的六方相 BN 的小
- D. 相同条件下, 等质量的立方相 BN 与六方相 BN 在足量 O_2 中燃烧放出的热量相同
8. 非金属及其化合物的转化具有重要应用。下列说法正确的是()
- A. 漂白粉溶于水与 CO_2 反应: $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{HClO}$
- B. 实验室制备少量 Cl_2 : $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{Cl}^- \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- C. 工业制硝酸过程中的物质转化: $\text{NH}_3 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{O}_2, \Delta} \text{NO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3$
- D. 工业制硫酸过程中的物质转化: $\text{S} \xrightarrow[\text{点燃}]{\text{O}_2} \text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$
9. 化合物 Z 是合成药物洛索洛芬钠的中间体, 其合成路线如下:



- 下列说法正确的是()
- A. X 与足量 H_2 反应生成的产物中含 3 个手性碳原子
- B. X、Y 可用 FeCl_3 溶液鉴别
- C. 25°C , Y 在水中的溶解度比 Z 的大
- D. Z 在浓硫酸催化下加热可发生消去反应

10. CuCl 难溶于水和乙醇, 在潮湿空气中易被氧化。以碱性蚀刻废液中的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 为原料制备 CuCl 的部分流程如下。下列说法正确的是()



- A. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶于水所得溶液中 $c(\text{NH}_3) : c(\text{Cl}^-) = 2 : 1$
- B. “酸溶”时不用稀硝酸的主要原因是硝酸易挥发
- C. “还原”后溶液的 pH 增大
- D. “洗涤”时先用水再用乙醇可提高产品的纯度
11. 室温下, 根据下列实验过程及现象, 能得出相应实验结论的是()

选项	实验过程及现象	实验结论
A	向试管中加 5 mL 乙醇、15 mL 浓硫酸和几片碎瓷片, 加热, 将产生的气体通入酸性 KMnO_4 溶液, 溶液褪色	有 C_2H_4 生成
B	测定等浓度的 CCl_3COOH 溶液和 CH_3COOH 溶液的 pH, CCl_3COOH 溶液的 pH 较小	CCl_3COOH 是强电解质
C	向 6% 双氧水中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液, 溶液褪色	H_2O_2 具有还原性

D	用 pH 计测定 NH_4HSO_3 溶液的 pH, $\text{pH} < 7$	HSO_3^- 的电离程度大于水解程度
---	--	------------------------------

12. 室温下, 通过下列实验探究 NaHS 溶液的性质。

已知: $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{HS}^-) = 1.0 \times 10^{-13}$, $K_{sp}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$ 。

实验 1: 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHS 溶液中逐滴加入 NaOH 溶液, 至溶液 $\text{pH} = 11$ 。

实验 2: 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHS 溶液中滴加新制氯水, 氯水褪色, 有淡黄色沉淀产生。

实验 3: 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHS 溶液中滴加几滴 CuSO_4 溶液, 有黑色沉淀生成。

下列说法正确的是()

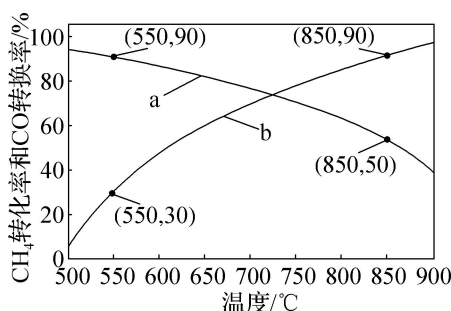
- A. 实验 1 所得溶液中: $c(\text{S}^{2-}) < c(\text{H}_2\text{S})$
 B. 实验 1 所得溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$
 C. 实验 2 中主要反应的离子方程式: $\text{Cl}_2 + \text{S}^{2-} = 2\text{Cl}^- + \text{S} \downarrow$
 D. 实验 3 中反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{S}$ 的平衡常数 $K = 1.0 \times 10^{16}$

13. 甲烷和水蒸气催化重整制氢过程中的主要反应如下:

① $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}); \Delta H = 205.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

② $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}); \Delta H = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

在装有催化剂的密闭容器中, $4.3 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、 $n(\text{CH}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 6$ 时, 若仅考虑上述反应, 平衡时 CH_4 转化率和 CO 转换率 [CO 转换率 $= \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)} \times 100\%$] 随温度的变化如图所示。

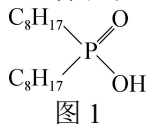


下列说法正确的是()

- A. 反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H = 247.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 B. 曲线 a 表示平衡时 CH_4 转化率随温度的变化
 C. 850°C 平衡时生成的 CO_2 比 550°C 平衡时生成的多
 D. 相同条件下, CH_4 和 H_2O 总物质的量不变, $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_4)}$ 越大, H_2 产量越高

二、 非选择题: 本题共 4 小题, 共 61 分。

14. (15 分) 钪(Sc)是一种重要稀土元素。由含钪矿渣制备 ScCl_3 , 再电解 ScCl_3 可制得 Sc 。



(1) 矿渣酸浸所得 Sc^{3+} 可被萃取剂 X(结构如图 1 所示)萃取。

① 萃取原理是 Sc^{3+} 与萃取剂进行离子交换, 萃取完成后水相的 pH _____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

② 两分子萃取剂易形成含 2 个氢键的二聚体, 请写出该二聚体的结构:

_____。

(2) 萃取液经系列工序制得 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 将其与 NH_4Cl 混合, 加热脱水制备无水 ScCl_3 , 再电解熔融 ScCl_3 获得 Sc 。若不加 NH_4Cl , 加热脱水时 Sc^{3+} 易水解生成 ScOCl 。 ScOCl

难溶于水、易溶于盐酸。

① 加热脱水时， ScCl_3 水解生成 ScOCl 的化学方程式为_____。

② 电解熔融 ScCl_3 时，常加入 NaCl 、 KCl ，其主要目的是通过降低熔点、_____，从而提高 Sc 的回收率、降低成本。

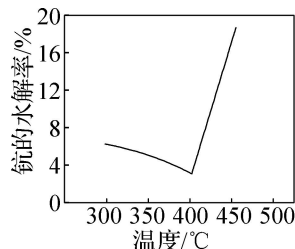
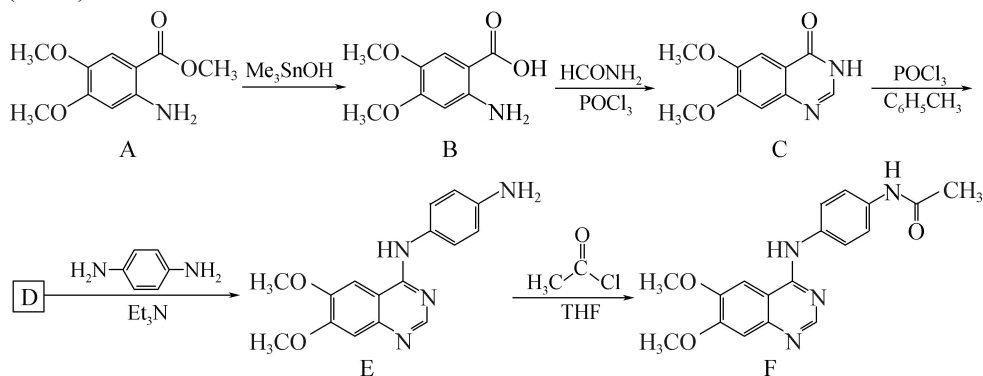


图 2

③ 其他条件相同，钪的水解率[钪的水解率 = $\frac{n(\text{ScOCl})}{n(\text{ScOCl}) + n(\text{ScCl}_3)} \times 100\%$]随脱水温度的变化如图 2 所示。低于 400 °C，随着温度升高钪的水解率减小的原因是_____。

(3) 测定钪的水解率：取 0.500 0 g 制得的无水 ScCl_3 ，加水溶解，过滤，滤液中加入指示剂后，用 $0.040\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)溶液滴定至终点(反应为 $\text{Sc}^{3+} + \text{Y}^{4-} = \text{ScY}^-$)，平行滴定 3 次，平均消耗 EDTA 溶液 23.00 mL。另取 0.500 0 g 制得的无水 ScCl_3 ，加浓盐酸溶解，并滴加氨水调节 pH，加指示剂后，用 $0.040\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定至终点，平行滴定 3 次，平均消耗 EDTA 溶液 25.00 mL。计算钪的水解率(写出计算过程)。

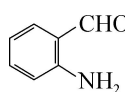
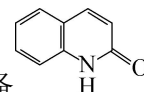
15. (15 分) F 是合成苯胺喹啉类化合物的中间体，其合成路线如下：



- (1) A 中碳原子的杂化方式为_____。
- (2) D 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$ ，其结构简式为_____。
- (3) $\text{E} \rightarrow \text{F}$ 的反应类型为_____。
- (4) 写出同时满足下列条件的 C 的一种芳香族同分异构体的结构简式：_____。

碱性条件下水解后的产物均能发生银镜反应，且产物之一中有 4 种不同化学环境的氢原子，其个数之比为 1 : 1 : 2 : 4。

(5) 已知：① $\text{RCOOH} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{RCOCl}$ ；② $\text{RCHO} + \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \xrightarrow{\text{一定条件}} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 。写出以

 和 $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 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)。

16. (15 分) 单质硫有 S_2 、 S_4 、 S_6 、 S_8 等同素异形体，可由闪锌矿(主要含 ZnS 、 FeS)制备。已知： S_8 在低于 112°C 时在水溶液中呈固态，高于 150°C 易分解，易溶于 CCl_4 。

(1) 制备：将闪锌矿置于敞口容器中，加入硫酸浸取，边搅拌边通入 O_2 。部分浸取过程如图 1 所示。

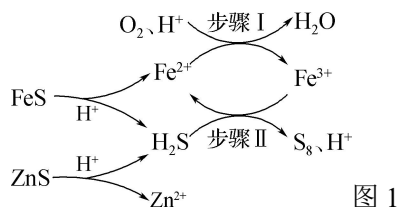


图 1

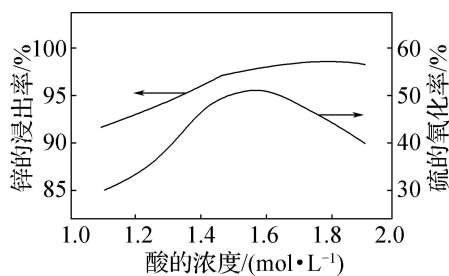


图 2

① 步骤 II 反应的离子方程式为_____。

② 高于 112°C 时，锌的浸出率更高，除反应速率加快外，主要原因是_____。

③ 相同条件下，锌的浸出率和硫的氧化率随初始酸浓度的变化如图 2 所示，初始酸浓度大于 $1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，硫的氧化率随酸浓度的增加而下降，主要原因是_____。

(2) 检验：请补充完整检测过滤所得固体中是否残留 ZnS 等难溶硫化物的实验方案：取少量浸取后过滤所得固体，加适量 CCl_4 充分溶解，过滤，加热所得固体至 CCl_4 完全挥发，_____(实验须选用的试剂：饱和溴水，蒸馏水， BaCl_2 溶液。已知：饱和溴水可将硫化物氧化为硫酸盐)。

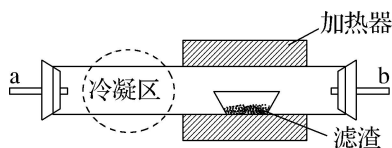


图 3

(3) 蒸硫：将浸取后冷却所得粗硫置于如图 3 所示装置中加热得到硫蒸气，再冷凝得到

硫单质。

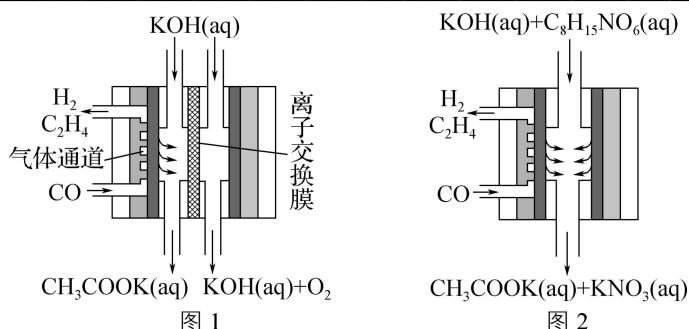
① 蒸硫过程中， N_2 的进气口是_____ (填“a”或“b”)。蒸硫前，需通入一段时间 N_2 ，目的是_____。

② 已知 S_8 沸点约 $445\text{ }^\circ\text{C}$ 。温度约为 $280\text{ }^\circ\text{C}$ ，硫单质完全变为蒸气，原因是_____。

17. (16分)乙酸是一种重要的有机化工原料，其制备方法受到广泛研究和关注。

(1) CO 催化电解制乙酸。

① 将 CO 通入附着催化剂的多孔石墨电极，以 KOH 溶液为电解液，电解装置如图 1 所示。生成的 CH_3COOK 经处理后得到乙酸。阴极上 CO 生成 CH_3COO^- 的电极反应式为_____。



② $C_8H_{15}NO_6$ 是一种来源广、价格低的化工原料。其他条件不变，改进工艺，以 KOH 和 $C_8H_{15}NO_6$ 的混合液为电解液也可制备乙酸，电解装置如图 2 所示。从装置和物质转化的角度分析，改进后的优点有_____。

(2) CH_4 光催化制乙酸。

在光照条件下，以 PdO/Pd 为催化剂，向反应器中匀速通入一定比例的 CH_4 和 H_2O 进行反应。 H_2O 在 Pd 表面产生 $\cdot OH$ 。生成乙酸的一种机理如图 3 所示。

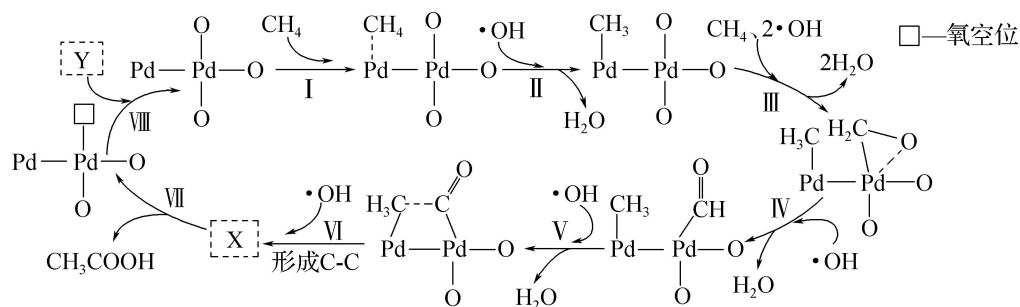


图 3

① 步骤 VI 过程中形成碳碳单键，则 X 的结构为_____。步骤 VIII 需在加热条件下，加入物质 Y 实现转化，Y 可能为_____ (填字母)。

A. CO

B. O_2

C. H_2

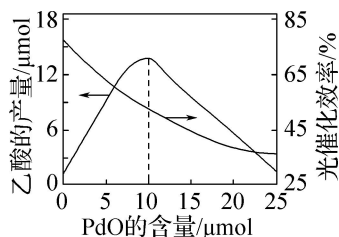


图 4

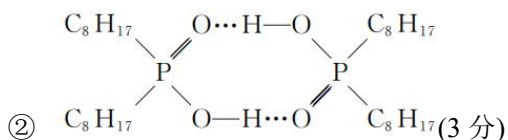
② 催化剂中 Pd 元素总量一定，乙酸的产量和光催化效率随 PdO 的含量变化如图 4 所示。

当 PdO 的含量大于 $10\ \mu\text{mol}$ 时，随着 PdO 含量的增加，乙酸的产量逐渐减少，原因是_____。若催化剂中不含 PdO 时，在 Pd 上的反应仍遵循上述反应机理，则反应得到的有机产物有 C_2H_6 、_____ (填结构简式)。

③ 在该光催化条件下， O_2 比 H_2O 更易活化，生成更多的 $\cdot\text{OH}$ 。若用 O_2 代替部分 H_2O 进行实验，随着 O_2 含量的上升，甲烷的消耗量略有增加，乙酸的产量却不升反降，原因是_____。

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

14. (15 分)(1) ① 减小(2 分)

(2) ① $\text{ScCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{ScOCl} + 2\text{HCl}$ (3 分)

② 增强导电性(2 分, 其他合理答案均给 1 分)

③ 温度升高, NH_4Cl 的分解速率加快, 生成更多的 HCl , 抑制 ScCl_3 水解(2 分)

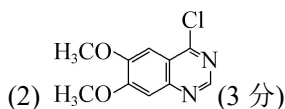
$$n(\text{ScCl}_3) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = 0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 23.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 9.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ (1 分)}$$

$$n(\text{ScCl}_3) + n(\text{ScOCl}) = c(\text{EDTA}) \cdot V'(\text{EDTA}) = 0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 10.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

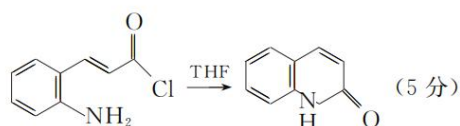
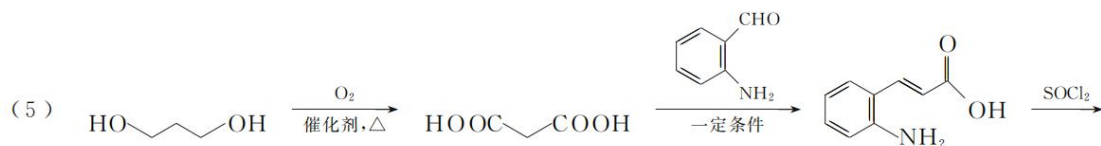
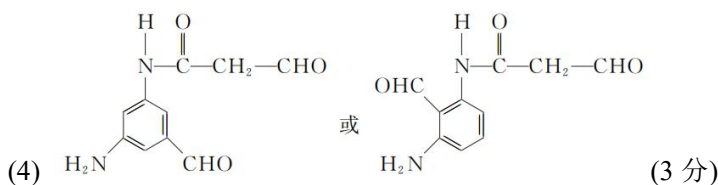
$$n(\text{ScOCl}) = c(\text{EDTA}) \cdot V'(\text{EDTA}) - c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = 10.0 \times 10^{-4} - 9.2 \times 10^{-4} = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \text{ (1 分)}$$

$$\text{钪的水解率} = \frac{n(\text{ScOCl})}{n(\text{ScOCl}) + n(\text{ScCl}_3)} \times 100\% = \frac{8.0 \times 10^{-5} \text{ mol}}{10.0 \times 10^{-4} \text{ mol}} \times 100\% = 8\% \text{ (1 分)}$$

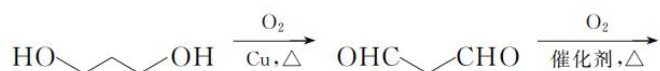
15. (15 分)

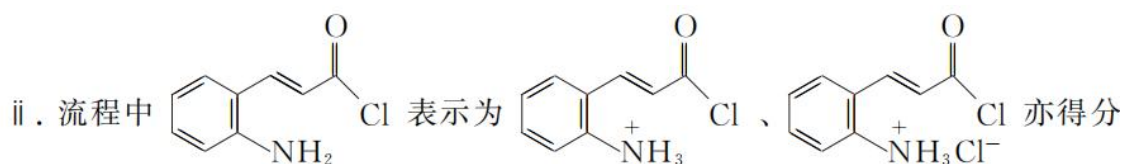
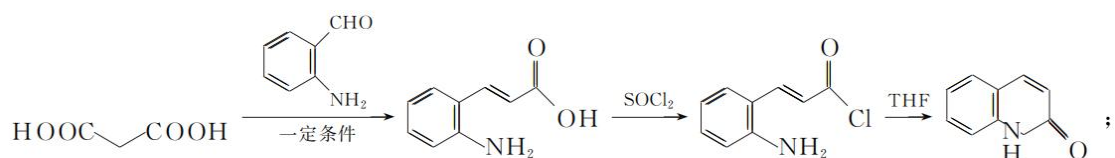
(1) sp^2 、 sp^3 (2 分)

(3) 取代反应(2 分)



(i. 丙二醇至丙二酸, 分步氧化亦得全分, 即





)

16. (15 分)

(1) ① $8\text{H}_2\text{S} + 16\text{Fe}^{3+} = \text{S}_8 \downarrow + 16\text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+$ (2 分)

② 高于 112 °C 时, 覆盖在闪锌矿表面的 S_8 熔化, 有利于锌元素浸出

(或低于 112 °C 时, S_8 会在水中以固体析出, 覆盖在闪锌矿表面, 阻碍锌元素浸出)(2 分)

③ 随着酸浓度增大, 硫元素转化为 H_2S 逸出, 导致硫的氧化率降低(2 分)

(2) 用蒸馏水洗涤浸取渣(1 分), 至取最后一次洗涤滤液滴加 BaCl_2 溶液无白色沉淀生成(1 分)。将浸取渣加入足量饱和溴水中, 充分反应(1 分)。取反应后的溶液滴加 BaCl_2 溶液, 若无白色沉淀生成(1 分), 则无 ZnS 等难溶硫化物残留

(3) ① b(1 分) 排出空气, 防止硫单质被氧化(2 分)

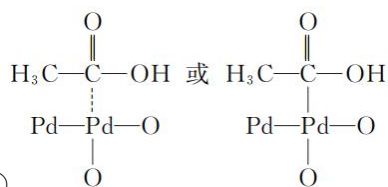
② S_8 分解为相对分子质量更小的分子, 沸点降低(2 分)

17. (16 分)

(1) ① $2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{OH}^-$ (3 分)

② 乙酸的产量更高; 无需使用离子交换膜, 装置更简单(或成本更低)(2 分)

(答“无 O_2 生成, 防止 H_2 与 O_2 混合爆炸”也给 1 分)



(2) ① (与 Pd 相连虚线、实线不作要求)(2 分) B(2 分)

② 光催化效率降低, 甲烷转化率下降; Pb 含量减少, 表面产生 $\cdot\text{OH}$ 的量减少; Pb 含量减少, 甲烷的吸附量减少(3 分) CH_3OH (答“ HCOOH , H_2O_2 ”也给 1 分)(2 分)

③ 装置中产生大量的 $\cdot\text{OH}$, 直接将甲烷氧化为 CO_2 (2 分)