

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

P—31 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. 1981 年, 我国在世界上首次人工合成核糖核酸。下列物质属于高分子化合物的是 ()

- A. 核酸 B. 磷酸 C. 核糖 D. 脱氧核糖

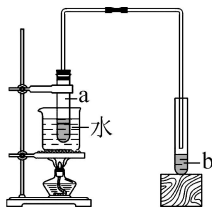
2. 下列实验选用的实验药品正确的是 ()

- A. 稀硫酸: 去除锅炉内水垢 B. 浓硝酸: 进行苯的硝化反应
C. 浓硫酸: 进行蔗糖的水解实验 D. 稀盐酸: 清洗残留 MnO_2 的试管

3. 反应 $\text{SO}_2 + 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{CO}_2$ 可用于燃煤烟气脱硫。下列说法正确的是 ()

- A. SO_2 的 VSEPR 模型为 V 形 B. CO_2 的空间构型为直线形
C. 第一电离能: $I_1(\text{C}) > I_1(\text{O})$ D. 上述反应中 SO_2 作还原剂

4. 实验室在如图所示装置中制备乙酸乙酯。下列说法正确的是 ()



A. 在试管 a 中先加入浓硫酸, 再加入乙醇和乙酸

B. 试管 b 中的试剂为饱和 NaOH 溶液

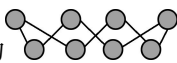
C. 试管 b 中的导管应伸入溶液液面以下

D. 若改为酒精灯直接加热, 则产物的纯度下降

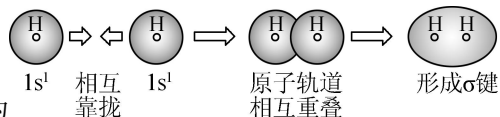
5. 石油加工时获得副产物 H_2S , 催化热解 H_2S 可同时回收 S_8 和 H_2 。下列说法正确的是 ()

A. 石油经分馏、催化裂化和裂解加工时, 均主要发生化学变化

B. H_2S 的形成可用电子式表示为 $\text{H} \cdot + \cdot \ddot{\text{S}} \cdot + \cdot \text{H} \rightarrow \text{H} : \ddot{\text{S}} : \text{H}$

C. S_8 (结构为 ) 分子中含有非极性键, 固态时为共价晶体

D. H_2 中 σ 键的形成可用电子云轮廓图表示为



阅读下列材料, 完成 6~8 题。

青蒿素是治疗疟疾的有效药物。科学家经历了用水、乙醇、乙醚提取青蒿素的过程, 最终选用乙醚冷浸法提取青蒿素, 并确定了其结构如图 1 所示。进一步研究发现, 将青蒿素选择性地还原成双氢青蒿素(结构如图 2 所示), 极大提高了治疗疟疾的效果。

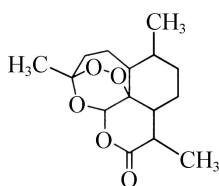


图 1

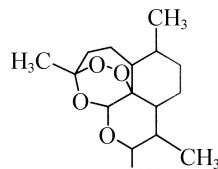


图 2

6. 下列有关说法正确的是()

- A. H_2O 分子为非极性分子
- B. 乙醇与乙醚互为同系物
- C. 青蒿素中 C 原子轨道杂化类型均为 sp^3
- D. 双氢青蒿素比青蒿素多 1 个手性碳原子

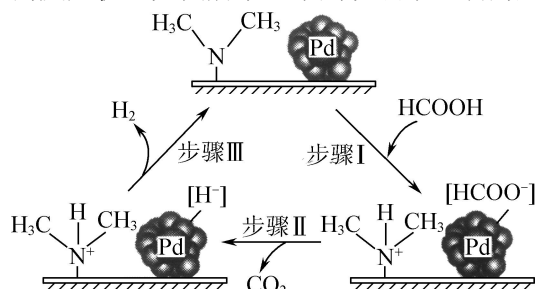
7. 下列有关研究青蒿素的实验说法不正确的是()

- A. 通过萃取法可获得含青蒿素的提取液
- B. 通过元素分析仪可确定青蒿素的元素组成
- C. 通过核磁共振氢谱可确定青蒿素的分子式
- D. 通过 X 射线衍射可确定青蒿素的分子结构

8. NaBH_4 可将青蒿素还原成双氢青蒿素。下列有关物质结构、性质或转化的推测不正确的是()

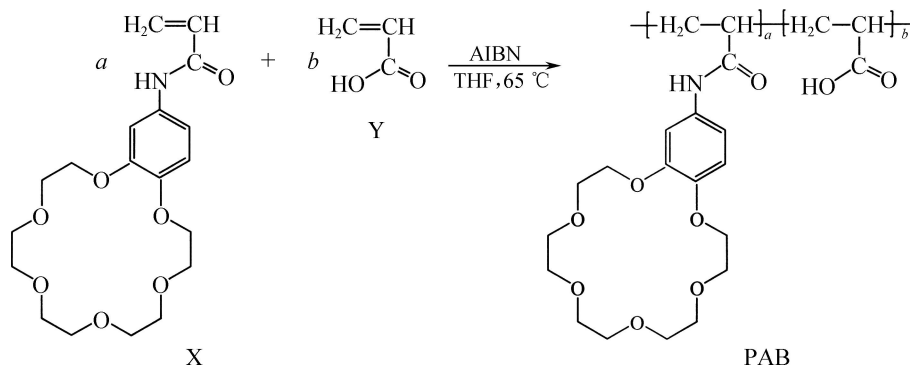
- A. 青蒿素中的 $-\text{O}-\text{O}-$ 对热不稳定
- B. 双氢青蒿素能使淀粉 KI 溶液变蓝
- C. 双氢青蒿素的水溶性优于青蒿素
- D. 可用 H_2 代替 NaBH_4 实现上述转化

9. 甲酸在金属—有机胺催化剂作用下分解制氢的反应为 $\text{HCOOH}(\text{l}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 可能的反应机理如图所示。下列说法不正确的是()



- A. 催化剂中的 Pd 带部分正电荷
- B. 步骤 I 有配位键形成
- C. 步骤 III 中每生成 1 mol H_2 , 转移电子的数目约为 $2 \times 6.02 \times 10^{23}$
- D. 若以 DCOOH 代替 HCOOH , 则生成 HD

10. 某高分子冠醚 PAB 可识别碱金属铯离子(Cs^+), 其合成方法如下:



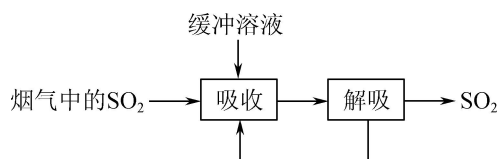
下列说法不正确的是()

- A. X 分子中所有原子可在同一平面内 B. PAB 没有固定的熔、沸点
C. 该合成反应属于加聚反应 D. PAB 的空腔直径与 Cs^+ 的直径接近

11. 室温下, 下列实验过程和现象能验证相应实验结论的是()

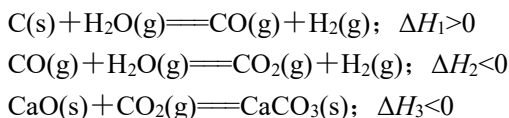
选项	实验过程和现象	实验结论
A	向等质量的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体中分别加入等体积蒸馏水, NaHCO_3 固体未完全溶解	溶解性: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$
B	向 Fe_2O_3 粉末和 Al 粉的均匀混合物中插入点燃的 Mg 条, 火星四射, 有液态 Fe 从固体中流出	金属活动性: $\text{Mg} > \text{Fe}$
C	向 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeI_2 溶液中滴入几滴新制氯水, 溶液变为黄色	还原性: $\text{I}^- > \text{Cl}^-$
D	向 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液中滴入几滴饱和 H_2S 溶液, 产生黑色沉淀	酸性: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{S}$

12. 室温下, 用 pH 为 6 的缓冲溶液(NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 以一定比例组成的混合溶液) 吸收烟气中的 SO_2 并进行资源化回收的过程如图所示。经加热解吸后的溶液可以直接循环利用, 实现全过程的连续稳定运行。已知: H_3PO_4 的电离平衡常数分别为 $K_{a1}=7.5 \times 10^{-3}$ 、 $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$ 、 $K_{a3}=2.2 \times 10^{-13}$, H_2SO_3 的电离平衡常数分别为 $K_{a1}=1.5 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2}=1.0 \times 10^{-7}$, SO_3^{2-} 的还原能力随酸性增强而减弱, 通入 SO_2 所引起的溶液体积变化和水分挥发均可忽略。下列说法正确的是()

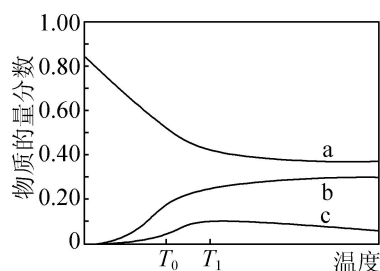


- A. pH 为 6 的缓冲溶液中: $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-})$
B. 吸收和解吸时, 主要发生反应: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HPO}_4^{2-} \xrightleftharpoons[\text{解吸}]{\text{吸收}} \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
C. 当缓冲溶液吸收 SO_2 至溶液的 pH=5 时: $c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{SO}_3^{2-})$
D. 当缓冲溶液中 $\frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$ 越大, 则烟气中 SO_2 的吸收效率越高

13. CaO 用于 CH_2O 体系制 H_2 工艺的主要反应(忽略其他副反应)如下:



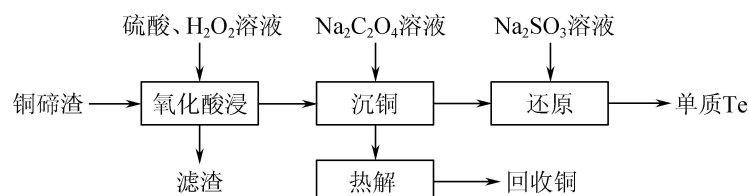
一定压强下, CH_2OCaO 体系达平衡后, 气态物质中 CO 、 CO_2 和 H_2 的物质的量分数随温度的变化关系[在图示温度范围内, C(s) 已完全反应]如图所示。下列说法不正确的是()



- A. 反应 $\text{C(s)} + \text{CaO(s)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$ 的焓变 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$
 B. 曲线 a 表示平衡时 H_2 的物质的量分数随温度的变化
 C. 温度为 T_0 时, 向平衡体系中通入少量 CO_2 , 重新达平衡后, $c(\text{CO}_2)$ 增大
 D. 温度高于 T_1 时, $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ 可能已经完全分解

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 61 分。

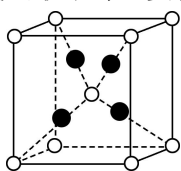
14. (15 分) 以铜碲渣为原料制备单质碲(Te)并回收铜的过程如下:



已知: ① $K_{a1}(\text{H}_2\text{TeO}_3) = 2.7 \times 10^{-3}$ 、 $K_{a2}(\text{H}_2\text{TeO}_3) = 1.8 \times 10^{-8}$; $K_{sp}(\text{CuC}_2\text{O}_4) = 2.8 \times 10^{-8}$ 。
 ② $\text{CuC}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ $K = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

图 1

(1) 原料铜碲渣主要成分为 Cu_2Te (晶胞结构如图 1 所示)、 Ag_2Te 、Cu 等, “氧化酸浸”的浸出液中碲主要以 H_2TeO_3 形式存在, 滤渣可用于提炼贵金属银。



- ① Cu_2Te 晶胞中 Te 的配位数为_____。
 ② 酸浸时温度控制在 80°C 左右, 目的是_____。
 ③ 写出 Cu_2Te 发生反应的离子方程式: _____。
 ④ 滤渣中含银物质的化学式为_____。

(2) “沉铜”时测得铜沉淀率随 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 投入量的变化关系如图 2 所示。后续向沉铜后的溶液中加入 Na_2SO_3 溶液“还原”制得单质 Te。

① 铜沉淀率随 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 投入量的增大先增加后下降, 原因是_____。

② 增大 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 投入量, 碲损失率略有增加的原因可用离子方程式解释为_____。

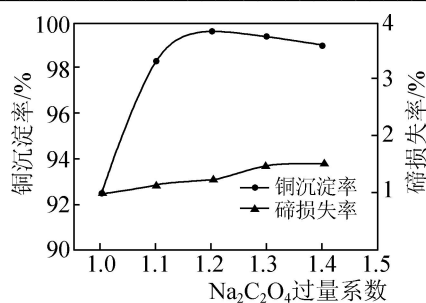


图 2

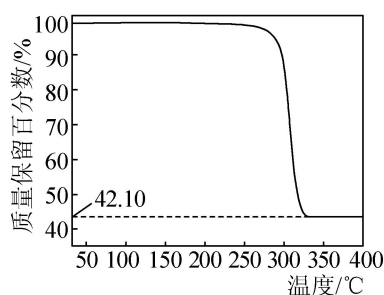
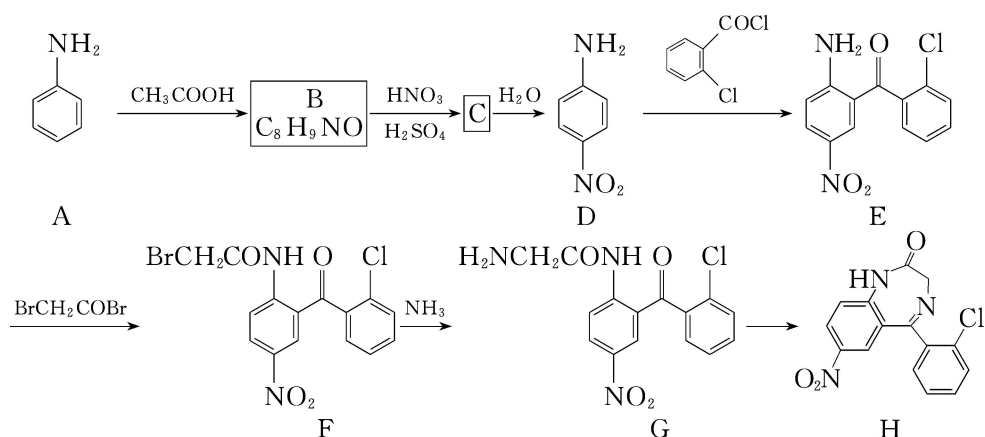


图 3

(3) “热解”在氩气氛围中进行。实验测得升温过程中固体质量保留百分数(剩余固体质量与起始 CuC_2O_4 质量的比值)随温度变化的关系如图 3 所示。温度在 $330 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 剩余固体的质量保持恒定, 此时获得的含铜固体产物为_____ (填化学式)。

15. (16 分) 氯硝西洋(H)可用作镇静药物, 其合成路线如下:



已知：氨基易被氧化； LiAlH_4 可选择性地将羰基还原为羟基，但不影响苯环的结构。

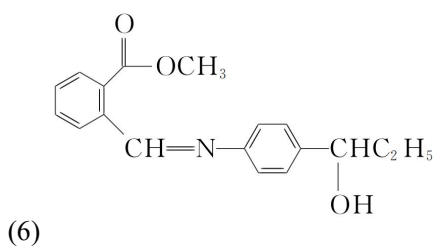
(1) A 的碱性比 D 的_____ (填“强”“弱”或“无差别”)。

(2) B 中含氧官能团的名称是_____。

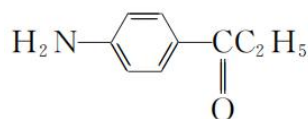
(3) 未直接使用“A→D”合成，而使用“A→B→C→D”三步的原因是_____。

(4) 整个合成路线中，与 D→E 的反应类型相同的步骤共有_____步(含 D→E)。

(5) G→H 的反应需要经历 G→X→H 的过程，中间体 X 与 G 互为同分异构体。X 的结构简式为_____。

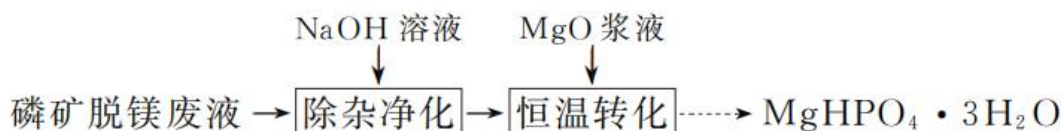


是某种抗血栓药物中间体。写出以 、



和 CH_3OH 为原料制备该中间体的合成路线流程图(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)用磷矿脱镁废液制备磷酸氢镁($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)的实验过程如下：



(1) 磷矿脱镁废液中主要含 H_2PO_4^- 及少量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 。

① 向废液中加入 NaOH 溶液调节 pH 为 4.5，可达到 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的最佳沉淀效果。其中 Ca^{2+} 转化为 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的离子方程式为_____。

② 将除杂净化后的清液控制在一定温度，加入 MgO 浆液搅拌即可获得磷酸氢镁固体。

实验测得镁回收率($\frac{\text{固体中镁元素的质量}}{\text{体系中镁元素的总质量}} \times 100\%$)、产品纯度与反应后溶液 pH 关系如图 1 所示。pH>6 时, 产品纯度随 pH 的增大而降低的可能原因是_____。

③ 实验室采用如图 2 所示装置对产品进行“抽滤”, 操作时将固液混合物置于布氏漏斗中。与普通过滤相比, “抽滤”的优点是_____。

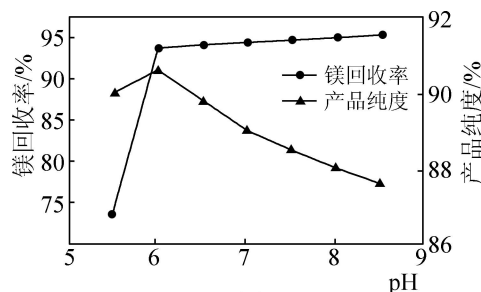


图 1

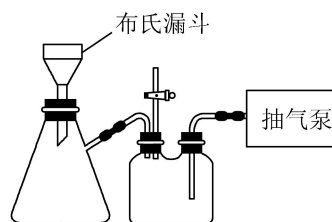


图 2

(2) 湿法磷酸(主要含 H_3PO_4 及少量 H_2SO_4 、 H_2SiF_6)也常用作制备磷酸氢镁的原料。

已知: ① H_2SiF_6 为强电解质; 磷酸钡不溶于水, 在常温下可溶于大多数酸。

② BaSO_4 、 BaSiF_6 、 Na_2SiF_6 的溶度积常数依次为 1.0×10^{-10} 、 1.0×10^{-6} 和 4.0×10^{-6} 。

③ 磷酸氢镁体系的状态、结晶水合物的组成与原磷酸氢镁溶液中溶质的含量及温度关系如图 3 所示。

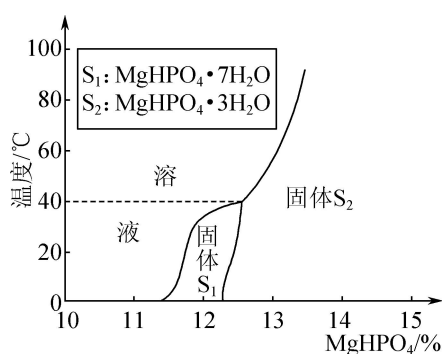


图 3

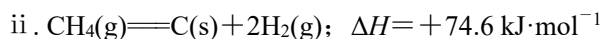
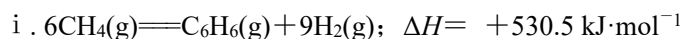
为获得较高产率和纯度的 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 请补充完整下列实验方案: 用比浊法测定湿法磷酸中 SO_4^{2-} 的浓度后, 在搅拌下向一定体积的湿法磷酸中_____。

过滤、洗涤, 低温干燥。(须使用的试剂: BaCO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 MgO 浆液)

(3) 磷酸氢镁吸附沉淀法是处理氨氮(含 NH_3 或 NH_4^+)废水的新方法。25~30 °C 下, 调节 pH 为 9.5, 磷酸氢镁可将废水中的氨氮转化为 MgNH_4PO_4 沉淀而除去。在上述实验条件下, 向 2 L 含氨氮 $288 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 N 元素计) 的废水中加入 $6.96 \text{ g MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (摩尔质量为 $174 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 理论上氨氮的去除率可达到_____%。(写出计算过程, 结果保留两位有效数字)

17. (15 分) 天然气的主要成分 CH_4 是重要的化工原料。

(1) 在无氧环境下, CH_4 经催化脱氢制备 C_6H_6 时主要发生如下反应:



① 反应 i 在_____ (填“低温”“高温”或“任何温度”)可自发进行。

② 随着反应的进行， CH_4 转化率和 C_6H_6 产率均逐渐降低，原因是_____。

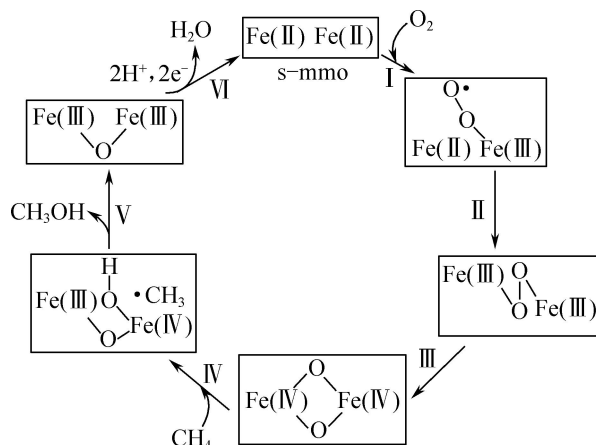
(2) CH_4 在高温下可分解制得乙烷： $2\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ 。实验测得，反应初始阶段的化学反应速率 $v = k \times c(\text{CH}_4)$ ，其中 k 为速率常数。

① 对于处于初始阶段的该反应，下列说法正确的是_____ (填字母)。

- A. 增加甲烷浓度， v 增大 B. 增加 H_2 浓度， v 增大
C. 乙烷的生成速率逐渐增大 D. 降低反应温度， k 减小

② 反应开始时的化学反应速率为 v_1 。反应初始阶段，当甲烷转化率为 α 时的化学反应速率为 v_2 ，则 $v_2 =$ _____ (用含 α 、 v_1 的代数式表示)。

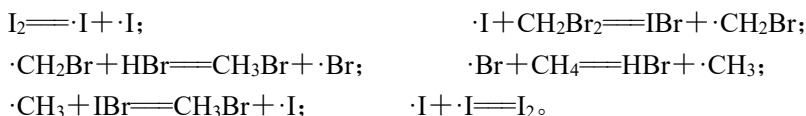
(3) CH_4 在甲烷单加氧酶(smmo)作用下，与 O_2 反应可制得 CH_3OH ，反应过程如图所示。



① 该过程中存在铁和氧元素之间电子转移的步骤有_____ (填序号)。

② 该过程的总反应方程式为_____。

(4) 将 CH_4 溴化后再偶联可制得 C_3H_6 ，反应原理如下： $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$ ； $3\text{CH}_3\text{Br} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{HBr}$ 。 CH_4 溴化时，部分 CH_3Br 会进一步溴化为 CH_2Br_2 ，从而影响 C_3H_6 的产率。研究表明， I_2 可提高 CH_4 溴化生成 CH_3Br 的选择性，可能机理如下：



已知： CH_4 溴化生成 CH_3Br 的选择性可表示为 $\frac{n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{Br})}{n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{Br}) + n_{\text{生成}}(\text{CH}_2\text{Br}_2)} \times 100\%$ 。

实际生产时，加入少量的 I_2 即可提高 CH_3Br 的选择性，其原因为_____。

化学参考答案及评分标准

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

14. (15 分)

(1) ① 4(2 分)

② 温度较低时反应速率较慢, 但温度过高会加速 H_2O_2 分解(2 分)③ $\text{Cu}_2\text{Te} + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{Cu}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$ (2 分)④ Ag_2SO_4 (2 分)(2) ① $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 增加, 生成的 CuC_2O_4 沉淀增多; 继续增大 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 生成的 CuC_2O_4 沉淀与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应生成 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 而溶解(2 分)② $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Te} \downarrow + 4\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(3) Cu(3 分)

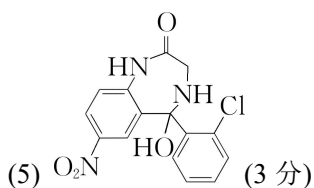
15. (16 分)

(1) 强(2 分)

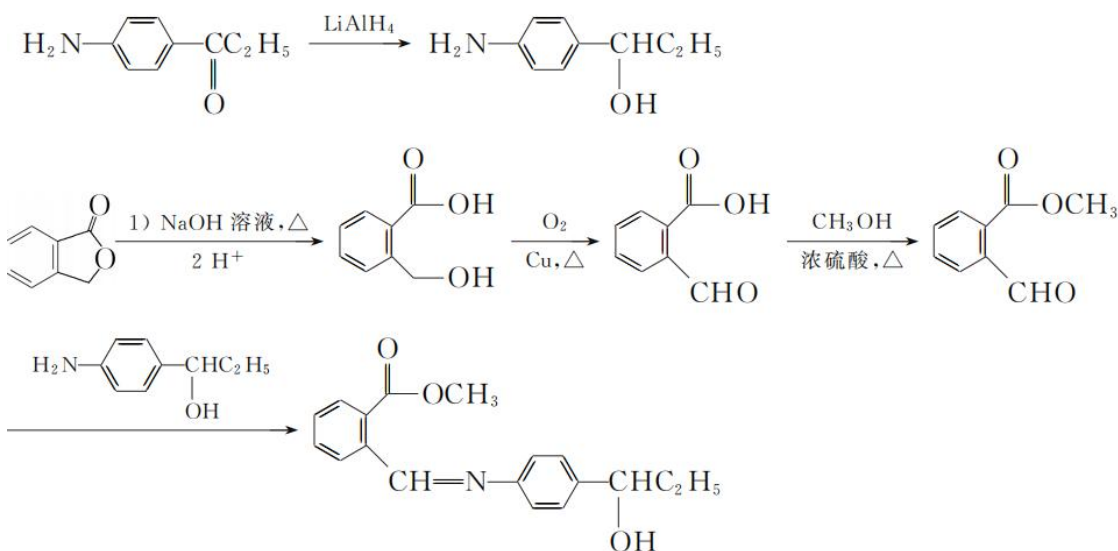
(2) 酰胺基(2 分)

(3) 保护氨基, 防止硝化时被氧化, (同时酰胺基因空间位阻增大, 有利于硝基在其对位发生取代)(2 分)

(4) 6(2 分)



(6) (每步 1 分, 共 5 分)



16. (15 分)

(1) ① $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$ (2 分)② $c(\text{OH}^-)$ 增大, 镁回收率变化不明显, 部分 MgHPO_4 转化为 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, 部分 MgHPO_4 转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO 不再溶解(3 分)

③ 减小抽滤瓶内压强, 有利于加快过滤速率, 且可使固体更干燥(2 分)

(2) 边搅拌边加入计算量的 BaCO_3 粉末, 再向其中加入 Na_2CO_3 粉末至不再产生沉淀, 过滤, 将滤液水浴加热至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 边搅拌边加入 MgO 浆液, 直至溶液 pH 为 6(5 分)

$$(3) n(\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 6.96 \text{ g} \div 174 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.04 \text{ mol}$$

$$n(\text{N})_{\text{去除}} = n(\text{NH}_3 \text{ 或 } \text{NH}_4^+)_{\text{去除}} = n(\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0.04 \text{ mol}$$

$$m(\text{N})_{\text{去除}} = 0.04 \text{ mol} \times 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.56 \text{ g}$$

$$\text{氨氮去除率: } \frac{0.56 \text{ g}}{2 \text{ L} \times 288 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}} \times 100\% = 97\% (3 \text{ 分})$$

17. (15 分)

(1) ① 高温(2 分)

② 反应 ii 中有积炭生成, 随着生成的积炭逐渐增多, 催化剂表面活性位点减少, 催化性能降低, 反应速率减慢(2 分)

(2) ① AD(2 分)

② $(1-\alpha)v_1$ (2 分)

(3) ① I、II、III(2 分)

② $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(4) $\cdot\text{I}$ 消耗 CH_2Br_2 生成了 CH_3Br ; $\cdot\text{Br}$ 和 CH_4 最终也生成了 CH_3Br ; I_2 作为该反应的催化剂(3 分)