

江苏省镇江市 2025-2026 学年高三期初监测化学试卷

学校:_____姓名:_____班级:_____考号:_____

一、单选题

1. 海洋蕴藏着丰富的化学资源, 其中 NaCl 含量丰富。下列工业生产中以 NaCl 为原料的是

- A. 工业合成氨 B. 氯碱工业 C. 工业制硝酸 D. 工业制硫酸

【答案】B

【详解】A. 工业合成氨以 N_2 和 H_2 为原料, 原料不是 NaCl (H_2 是氯碱工业的产品), A 错误;

B. 氯碱工业通过电解饱和食盐水 (NaCl 溶液) 生产 Cl_2 、NaOH 和 H_2 , 原料为 NaCl, B 正确;

C. 工业制硝酸以 NH_3 为原料, 通过催化氧化生成 NO, 与 NaCl 无关, C 错误;

D. 工业制硫酸以硫磺或黄铁矿为原料生成 SO_2 , 与 NaCl 无关, D 错误;

故选 B。

2. 卢瑟福用阿尔法粒子(4_2He)轰击金箔实验推翻了汤姆生提出的“枣核模型”, 下列说法不正确的是

- A. 4_2He 是一种核素 B. 4_2He 与 3_2He 互为同位素
C. 4_2He 的基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2$ D. He 与 Ne 化学性质相似

【答案】C

【详解】A. 核素是具有一定质子数和中子数的原子, 4_2He 质子数为 2, 中子数为 2, 属于特定核素, A 正确;

B. 同位素需质子数相同、中子数不同, 4_2He 与 3_2He 质子数均为 2, 中子数分别为 2 和 1, 互为同位素, B 正确;

C. 基态 4_2He 的电子排布应为 $1s^2$ (仅填满 K 层), C 错误;

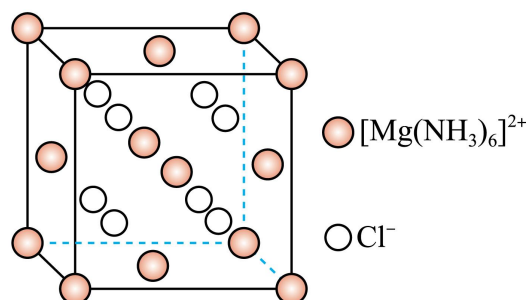
D. He 与 Ne 均为稀有气体, 最外层电子排布稳定, 化学性质相似, D 正确;

故选 C。

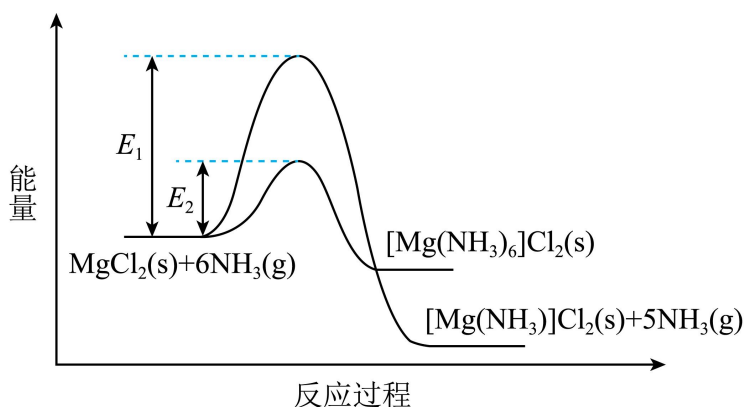
3. 实验室制取少量 SO_2 并探究其性质, 下列实验装置和操作能达到实验目的的是

阅读下列材料，完成下面小题：

氨气用途广泛。工业合成氨是通过 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{高温高压}]{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3(\text{g}) \Delta H_1$ ，氨可用于制硝酸、纯碱、银氨溶液、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等。氨气作为未来能源载体，可通过 MgCl_2 和 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 的相互转化实现 NH_3 的高效存储和利用。向无水 MgCl_2 的乙二醇溶液中通入 NH_3 可制备 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 晶体(结构如图所示)。



5. 下列说法正确的是
- $\Delta H_1 = 6E(\text{N-H}) - E(\text{N} \equiv \text{N}) - 3E(\text{H-H})$ (E 表示键能)
 - NH_3 分子中 H-N-H 键角大于 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 中 H-N-H 键角
 - 氨气转化为水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，氮原子轨道的杂化类型由 sp^3 转变为 sp^2
 - $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 晶胞中每个 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 周围距离最近且相等的 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 数目为 12
6. 下列化学反应表示正确的是
- 氯化镁晶体制备无水氯化镁： $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 - 向饱和氨盐水中通入 CO_2 ： $\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
 - 向硝酸银溶液中通入过量 NH_3 ： $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^-$
 - 氨气催化氧化： $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
7. MgCl_2 和 NH_3 的反应过程如图所示，下列描述正确的是



- A. 相同条件下: $[\text{Mg}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2(\text{s})$ 比 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$ 更稳定
- B. $E_1 > E_2$, 相同时间生成 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$ 多
- C. 1 mol $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 中含有 18 mol σ 键
- D. 反应 $\text{MgCl}_2(\text{s}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) = [\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$ 在任何温度都能自发

【答案】5. D 6. D 7. A

【解析】5. A. 反应热 ΔH_1 等于反应物总键能减去生成物总键能, 即

$$\Delta H_1 = E(\text{N} \equiv \text{N}) + 3E(\text{H}-\text{H}) - 6E(\text{N}-\text{H}), \text{ A 错误};$$

B. NH_3 中 N 原子有孤电子对, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 中 NH_3 的 N 原子与 NH_4^+ 形成配位键, 孤电子对被占用, 孤电子对与成键电子对的斥力大于成键电子对之间的斥力, 所以 NH_3 分子中 H-N-H 键角小于 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 中 H-N-H 键角, B 错误;

C. 氮气中 N 原子为 sp^3 杂化, 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)中 N 原子为 sp^3 杂化, C 错误;

D. 以顶点 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 为例, 周围距离最近且相等的 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 为面心位置, 其数目为 12, D 正确;

故答案选 D。

6. A. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 直接加热会水解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 无法得到无水 MgCl_2 , 应在 HCl 气流中加热, A 错误;

B. 向饱和氨盐水中通入 CO_2 , 生成的是 NaHCO_3 沉淀, 反应为



C. 向硝酸银溶液中通入过量 NH_3 , 离子方程式为 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$, C 错误;

D. 氨气催化氧化生成 NO 和水, 反应方程式为 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, D 正确;

故答案选 D。

7. A. 能量越低越稳定, 由图可知 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2(\text{s})$ 能量低于 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$, 所以 $\text{Mg}(\text{Mg}_3)\text{Cl}_2(\text{s})$ 更稳定, A 正确;

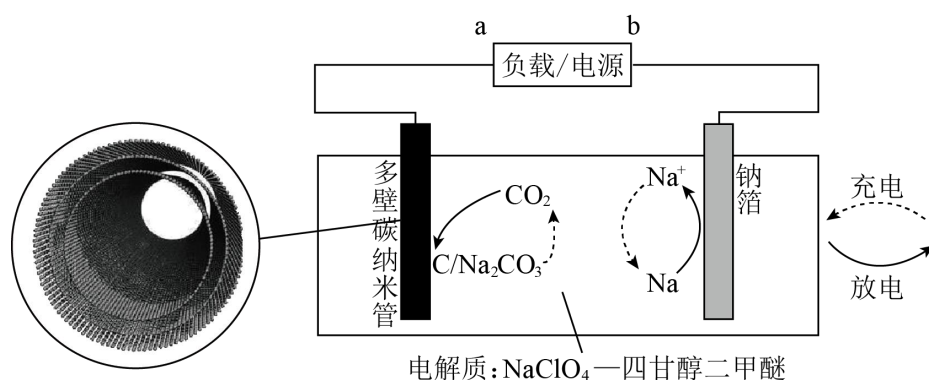
B. E_1 是生成 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 的活化能, E_2 是生成 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$ 的活化能, 活化能越小反应速率越快, 所以相同时间生成 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 多, B 错误;

C. 1 个 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中, Mg 与 NH_3 间有 6 个配位键 (σ 键), 每个 NH_3 中有 3 个 σ 键, 所以 1 mol $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 中含有 $6 + 6 \times 3 = 24$ mol σ 键, C 错误;

D. 反应 $\text{MgCl}_2(\text{s}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) = [\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$ 是熵减的放热反应, 若要自发进行, 需 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 则需要在较低温度下进行, 不是任何温度都能自发, D 错误;

故答案选 A。

8. 我国科研人员研制出以钠箔和多壁碳纳米管为电极的可充电“ $\text{Na}-\text{CO}_2$ ”电池, Na_2CO_3 与 C 均沉积在多壁碳纳米管电极。其工作原理如图所示。下列叙述不正确的是



- A. 充电时, 电源电极 a 为正极, Na^+ 向钠箔电极方向移动
- B. 充电时, 阳极反应式为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} - 4\text{e}^- = 3\text{CO}_2 + 4\text{Na}^+$
- C. 放电时, 电路中转移 0.4 mol e^- , 多壁碳纳米管电极增重 13.2 g
- D. 放电时, 采用多壁碳纳米管作电极可以增强吸附 CO_2 的能力

【答案】C

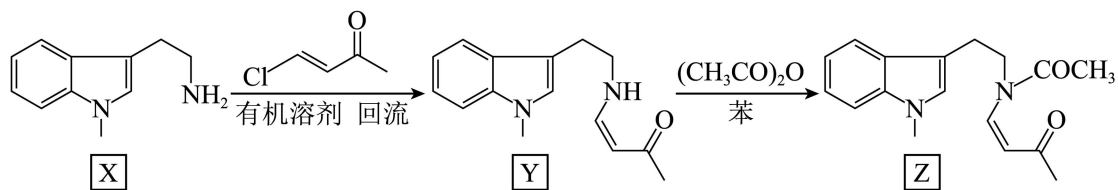
【详解】A. 充电时，原电池的负极（钠箔）作电解池阴极，连接电源负极；原电池的正极（多壁碳纳米管）作电解池阳极，连接电源正极，故电源电极 a 为正极。电解池中阳离子(Na^+)向阴极（钠箔电极）移动，A 正确；

B. 充电时阳极发生氧化反应，为放电时正极反应的逆过程。放电时正极反应为 $3\text{CO}_2 + 4\text{Na}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ ，故阳极反应式为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} - 4\text{e}^- = 3\text{CO}_2\uparrow + 4\text{Na}^+$ ，B 正确；

C. 放电时正极反应为 $3\text{CO}_2 + 4\text{Na}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ ，转移 4mol e^- 时，正极生成 $2\text{mol Na}_2\text{CO}_3$ 和 1mol C ，增重质量为 $2 \times 106\text{ g} + 12\text{ g} = 224\text{ g}$ 。则转移 0.4 mol e^- 时，增重 $224\text{ g} \times \frac{0.4\text{ mol}}{4\text{ mol}} = 22.4\text{ g}$ ，而非 13.2 g ，C 错误；

D. 多壁碳纳米管表面积大，吸附能力强，可增强对 CO_2 的吸附以促进反应，D 正确；
故选 C。

9. 化合物 Z 是合成药物长春碱的中间体，部分合成路线如下：



下列说法正确的是

- A. X 分子存在顺反异构体 B. Y 分子能与盐酸反应
C. 1 mol Z 最多能和 5 mol H_2 发生加成反应 D. Y→Z 的反应类型为加成反应

【答案】B

【详解】A. X 分子中含有碳碳双键，且双键两端的碳原子连接的原子或原子团不同，但碳碳双键参与形成了五元环，不存在顺反异构体，A 错误；

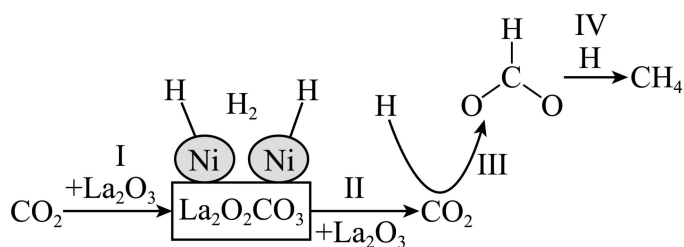
B. Y 分子中含有氨基 (-NH-)，氨基为碱性基团，能与盐酸发生酸碱反应生成盐，B 正确；

C. Z 分子中含有 1 个苯环，2 个碳碳双键，1 个羰基，1 mol Z 最多能和 6 mol H_2 发生加成反应，C 错误；

D. Y→Z 的反应是 Y 中 -NH- 的 H 被乙酰基 (-COCH₃) 取代生成酰胺基，属于取代反应，非加成反应，D 错误；

故选 B。

10. CO_2 在催化剂上转化为 CH_4 的反应机理如图所示。下列说法不正确的是



- A. 过程I中发生了氧化还原反应
- B. H_2 在金属 Ni 表面解离为 H
- C. 过程III和IV都有极性共价键的形成
- D. 该过程的总反应方程式为 $CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_4 + 2H_2O$

【答案】A

【详解】A. 过程I为 CO_2 与 La_2O_3 反应生成 $La_2O_2CO_3$ ，该反应中 C (+4 价)、La (+3 价)、O (-2 价) 的化合价均未发生变化，无电子转移，不属于氧化还原反应，A 错误；

B. H_2 在金属 Ni 表面会发生解离，生成活性 H 原子（吸附态 H），这是氢气在金属催化剂表面常见的活化过程，B 正确；

C. 过程III涉及含新的 C-H 键的中间体形成，过程IV生成 CH_4 中的 C-H 键，均为极性共价键，故过程III和IV都有极性共价键形成，C 正确；

D. 根据反应机理，总反应为 CO_2 与 H_2 在催化剂作用下生成 CH_4 和 H_2O ，C 元素从+4 价降为-4 价（得 $8e^-$ ），H 元素从 0 价升为+1 价（ $4H_2$ 失 $8e^-$ ），电子守恒，原子守恒，总反应方程式正确，D 正确；

故答案选 A。

11. 电石(主要含 CaC_2 ，还含 CaS 等杂质)与水制乙炔反应剧烈及探究其性质实验如下：

步骤I：取一定量的电石，滴加饱和食盐水，有气体产生。

步骤II：将产生的气体通入足量 $CuSO_4$ 溶液。

步骤III：将步骤II所得气体通入酸性 $KMnO_4$ 溶液。

步骤IV：将步骤II所得气体干燥后通入 Br_2 的 CCl_4 溶液。

下列说法不正确的是

- A. 滴加饱和食盐水的目的是减缓 CaC_2 与 H_2O 反应速率
- B. 步骤 II 中 $CuSO_4$ 溶液的作用是除去 H_2S

C. 乙炔与酸性 KMnO_4 溶液反应: $\text{CH}\equiv\text{CH}+2\text{MnO}_4^-+6\text{H}^+=2\text{CO}_2\uparrow+2\text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$

D. 步骤 IV 中的反应只有 π 键的断裂

【答案】D

【详解】A. 饱和食盐水可降低水的浓度, 减缓 CaC_2 与 H_2O 的剧烈反应, A 正确;

B. CaC_2 与 H_2O 反应生成的乙炔中混有 H_2S 杂质, 步骤 II 中 CuSO_4 溶液用于除去杂质 H_2S (生成 CuS 沉淀), B 正确;

C. 乙炔与酸性 KMnO_4 反应生成二氧化碳、 Mn^{2+} 和 H_2O , 根据得失电子守恒和电荷守恒配平离子方程式为: $\text{CH}\equiv\text{CH}+2\text{MnO}_4^-+6\text{H}^+=2\text{CO}_2\uparrow+2\text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$, C 正确;

D. 乙炔与 Br_2 的加成反应中, Br_2 的 σ 键和乙炔的 π 键均断裂, D 错误;

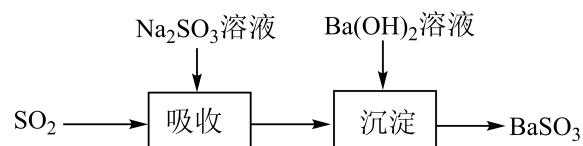
故选 D。

12. 室温下, 用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液吸收废气中的 SO_2 , 并获得 BaSO_3 的过程如图所示。

忽略吸收废气所引起的溶液体积变化和 H_2O 的挥发, 溶液中含硫物种的浓度

$c_{\text{总}}=c(\text{H}_2\text{SO}_3)+c(\text{HSO}_3^-)+c(\text{SO}_3^{2-})$ 。已知: $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)=1.54\times 10^{-2}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)=1.02\times 10^{-7}$ 。

下列说法正确的是



A. $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液吸收 SO_2 至 $\text{pH}=4$ 的溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_3)<c(\text{SO}_3^{2-})$

B. 吸收 SO_2 后, $c_{\text{总}}=0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液: $c(\text{OH}^-)+c(\text{SO}_3^{2-})=c(\text{H}^+)+c(\text{H}_2\text{SO}_3)$

C. 沉淀后的上层清液: $c(\text{Ba}^{2+})>\frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_3)}{c(\text{SO}_3^{2-})}$

D. 沉淀后的上层清液: $c(\text{Na}^+)+c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)$

【答案】B

【详解】A. 在 $\text{pH}=4$ 时, 利用 H_2SO_3 的 K_{a1} 和 K_{a2} 计算 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}=\frac{(K_{a1}\cdot K_{a2})}{c^2(\text{H}^+)}$, 代入数据得

$\frac{1.54\times 10^{-2}\times 1.02\times 10^{-7}}{10^{-8}}\approx 0.157$, 即 $c(\text{SO}_3^{2-})\approx 0.157c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, 故 $c(\text{H}_2\text{SO}_3)<c(\text{SO}_3^{2-})$, A 错误;

B. 当 $c_{\text{总}}=0.2\text{ mol/L}$ 时, 溶液中溶质为 NaHSO_3 (Na_2SO_3 与 SO_2 完全反应)。电荷守恒:

$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-})$ ，物料守恒：

$c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$ ，联立两式消去 $c(\text{Na}^+)$ 和 $c(\text{HSO}_3^-)$ ，可得

$c(\text{OH}^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ ，B 正确；

C. 沉淀后的上层清液为 BaSO_3 饱和溶液，满足 $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_3^{2-}) = K_{sp}$ ，故

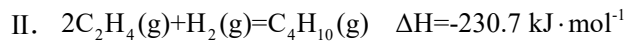
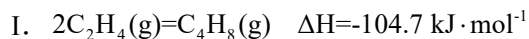
$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_3)}{c(\text{SO}_3^{2-})}$ ，C 错误；

D. 沉淀后溶液中存在 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 H^+ 、 OH^- 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} ，电荷守恒应为

$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-})$ ，D 错误；

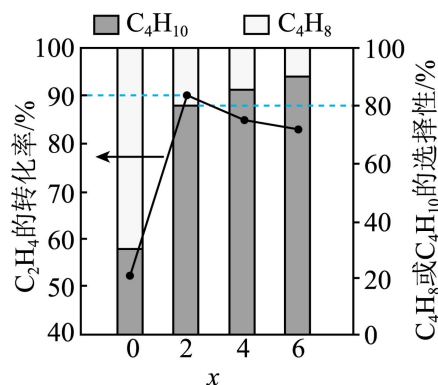
故选 B。

13. 一定温度下， CO 、 C_2H_4 和 H_2 (体积比为 $x:2:1$) 按一定流速进入装有催化剂的恒容反应器 (入口压强为 100 kPa) 发生反应：

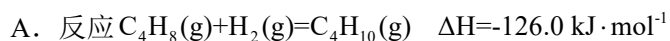


随着 x 的增加， C_2H_4 的转化率和产物的选择性 (选择性

$= \frac{\text{转化为目的产物所消耗的乙烯的量}}{\text{已转化的乙烯的总量}} \times 100\%$) 如图所示：



已知：当 $x \geq 2$ 时，混合气体以较低的流速经过恒容反应器时，反应近似达到平衡。下列说法不正确的是



B. $x > 2$ 时， C_4H_{10} 的选择性大于 C_4H_8

C. 当 $x=2$ 时, 达到平衡时 C_4H_{10} 的物质的量分数为 52.2%

D. 当 $x>2$ 时, 随着 x 的增大, 反应 I 和反应 II 平衡均逆向移动, C_2H_4 的转化率减小

【答案】C

【详解】A. 根据盖斯定律, 反应 II 减去反应 I 可得目标反应: $C_4H_8(g)+H_2(g)=C_4H_{10}(g)$,

$\Delta H=(-230.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-(-104.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-126.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A 正确;

B. 由图像可知, $x>2$ 时, C_4H_{10} 的选择性曲线始终处于较高位置 (约 80%), 而 C_4H_8 的选择性较低, 故 C_4H_{10} 的选择性大于 C_4H_8 , B 正确;

C. $x=2$ 时, 进料物质的量比为 $CO:C_2H_4:H_2=2:2:1$ 。设初始量为 2 mol CO、2 mol C_2H_4 、1 mol H_2 , 乙烯转化率按图像约 90%, 则转化的乙烯物质的量为 $2\text{ mol}\times 90\%=1.8\text{ mol}$, 剩余的乙烯的物质的量 $n(C_2H_4)=2\text{ mol}-1.8\text{ mol}=0.2\text{ mol}$; C_4H_{10} 选择性约 80%, 则转化为 C_4H_{10} 的乙烯为 $1.8\text{ mol}\times 80\%=1.44\text{ mol}$, 转化为 C_4H_8 的乙烯为 $1.8\text{ mol}-1.44\text{ mol}=0.36\text{ mol}$; 由反应 I 方程式知,

生成 C_4H_8 的物质的量 $n(C_4H_8)=\frac{0.36\text{ mol}}{2}=0.18\text{ mol}$, 由反应 II 方程式知, 生成 C_4H_{10} 的物

质的量 $n(C_4H_{10})=\frac{1.44\text{ mol}}{2}=0.72\text{ mol}$, 消耗 H_2 的物质的量 $=\frac{1.44\text{ mol}}{2}=0.72\text{ mol}$, 则剩余 H_2 的物

质的量 $n(H_2)=1\text{ mol}-0.72\text{ mol}=0.28\text{ mol}$, 总物质的量

$n(\text{总})=n(CO)+n(C_2H_4)+n(H_2)+n(C_4H_8)+n(C_4H_{10})=2\text{ mol}+0.2\text{ mol}+0.28\text{ mol}+0.18\text{ mol}+0.72$

$\text{mol}=3.38\text{ mol}$, C_4H_{10} 物质的量分数 $=\frac{n(C_4H_{10})}{n(\text{总})}\times 100\%=\frac{0.72\text{ mol}}{3.38\text{ mol}}\times 100\%\approx 21.3\%\neq 52.2\%$, C 错

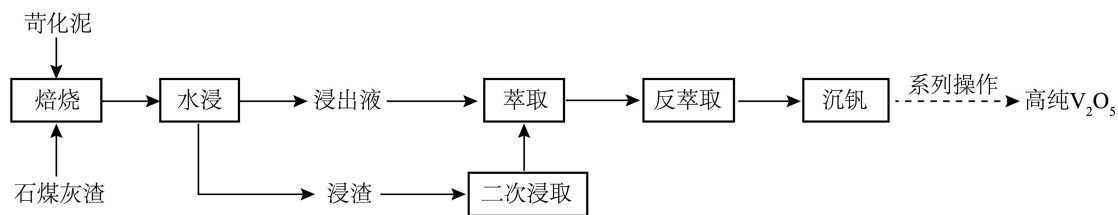
误;

D. x 增大即 CO 增多, C_2H_4 和 H_2 分压降低。反应 I ($2C_2H_4\rightleftharpoons C_4H_8$) 和反应 II ($2C_2H_4+H_2\rightleftharpoons C_4H_{10}$) 均为气体分子数减少的反应, 减小压强平衡逆向移动, 乙烯转化率减小, D 正确;

故选 C。

二、解答题

14. V_2O_5 是石油化工中的催化剂, 利用苛化泥 ($CaCO_3$ 、 $NaOH$) 焙烧工艺从石煤 (主要含 V_2O_3 , 杂质为 SiO_2 、 Al_2O_3 、灰渣、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等) 中提取 V_2O_5 的工艺如下:



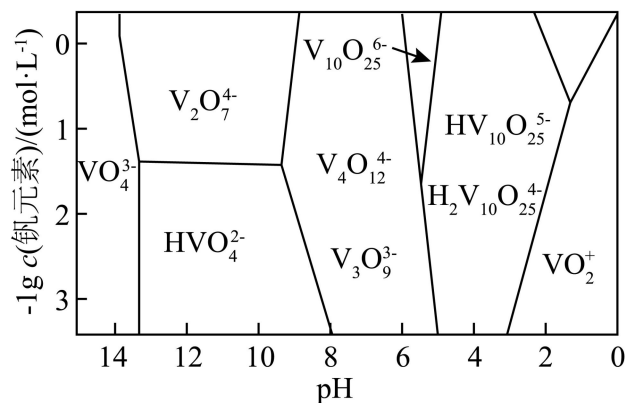
已知：I. 常温下， NH_4VO_3 微溶于水， $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 难溶于水。

II. $K_{sp}(\text{CuS})=6\times 10^{-36}$ ； $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})=1\times 10^{-7}$ ， $K_{a2}(\text{H}_2\text{S})=6\times 10^{-15}$ 。

(1) 碱化焙烧时， V_2O_3 转化为 NaVO_3 的化学方程式为_____。

(2) 萃取原理可表示为 $\text{VO}_3^- (\text{水层}) + \text{RA}(\text{Cl}) (\text{有机层}) \xrightleftharpoons[\text{萃取}]{\text{反萃取}} \text{RA}(\text{VO}_3) (\text{有机层}) + \text{Cl}^- (\text{水层})$ ，反萃取时将有机层中 VO_3^- 转移到水层。使 VO_3^- 尽可能多地发生上述转移，应选择的实验条件或采取的实验操作有_____。(填两项)。

(3) 钒在溶液中的聚合状态不仅与溶液 pH 值有关，而且与溶液中钒的浓度密切相关。溶液中五价钒在不同 pH 值和钒浓度下的聚合状态如图所示。反萃取后含钒溶液中，钒元素浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶液 $\text{pH}=12$ ，推测溶液中钒元素主要以_____离子形式存在。画出该离子的结构式_____。



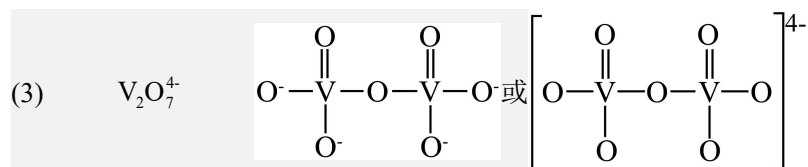
(4) “沉钒”时加入过量 NH_4Cl 的目的是_____。

(5) 在实际工业生产中，“沉钒”前要加入 NH_4HS 除掉溶液中微量的 Cu^{2+} ，反应

$\text{Cu}^{2+} + \text{HS}^- = \text{CuS} + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

【答案】(1) $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(2) 适当提高 Cl^- 浓度；充分振摇分液漏斗；用适量萃取剂分多次萃取(任意两个即可)

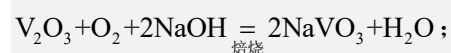


(4) 增大 $c(NH_4^+)$, 促进 NH_4VO_3 充分沉淀

(5) 10^{21}

【分析】石煤和苛化泥通入空气进行焙烧，反应生成 $NaVO_3$ 等，水浸可分离焙烧后的可溶性物质(如 $NaVO_3$)和不溶性物质[$Ca(VO_3)_2$ 等]，过滤后浸出液进行萃取，浸渣进行二次萃取，两次萃取液合并后进行反萃取，将有机层中 VO_3^- 转移到水层；加入过量 NH_4Cl 沉钒，再经系列操作得到高纯 V_2O_5 。

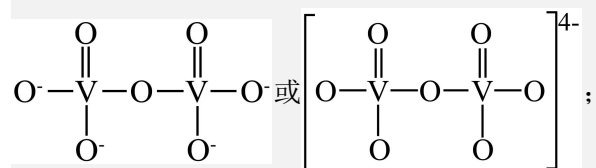
【详解】(1) 碱化焙烧时，V 的化合价升高，说明该反应需要加入氧化剂，题给信息未给出氧化剂，推测为空气中的氧气作氧化剂， V_2O_3 转化为 $NaVO_3$ 的化学方程式



(2) 根据萃取原理，欲使有机层中 VO_3^- 尽可能多地转移到水层，可适当提高 Cl^- 浓度，或充分振摇分液漏斗，或用适量萃取剂分多次萃取；

(3)

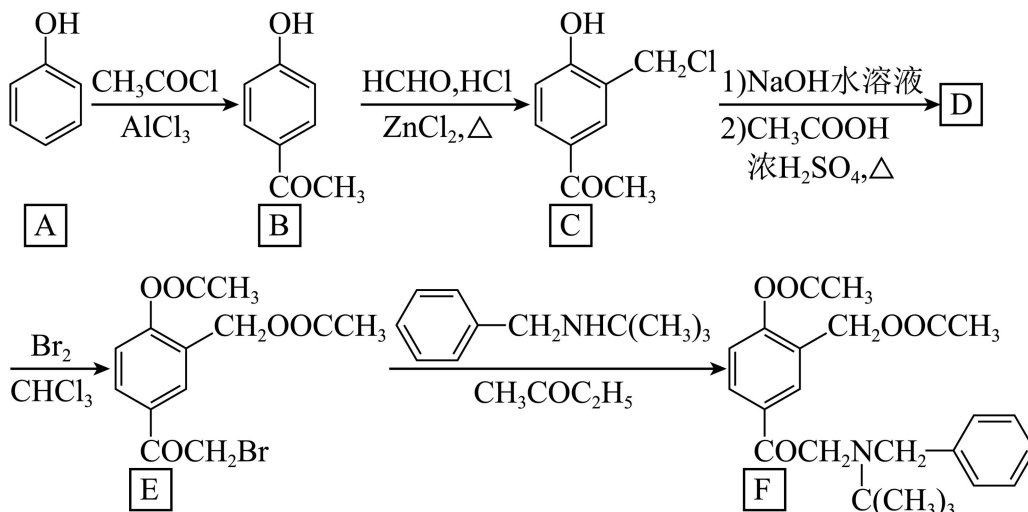
由图知，溶液 $pH=12$ 时，溶液中钒元素主要以 $V_2O_7^{4-}$ 离子形式存在，该离子的结构式



(4) “沉钒”时加入过量 NH_4Cl 的目的是增大 $c(NH_4^+)$ ，促进 NH_4VO_3 充分沉淀；

(5) 由题意可知 $Cu^{2+} + HS^- = CuS + H^+$ 的 $K = \frac{c(H^+)}{c(Cu^{2+}) \cdot c(HS^-)} = \frac{K_{a2}(H_2S)}{K_{sp}(CuS)} = 10^{21}$ 。

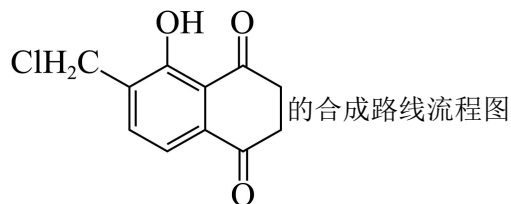
15. F 是一种呼吸系统药物合成的中间体，其合成路线如下：



- (1) B 分子和足量 H_2 的加成产物中含有手性碳原子数目为_____。
- (2) C 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：_____。
- ①既能水解又能发生银镜反应 ②分子中含有 3 种不同化学环境的氢原子
- (3) D 的结构简式_____。
- (4) F 分子中含氧官能团名称_____。

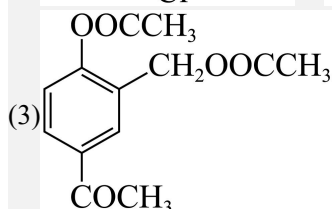
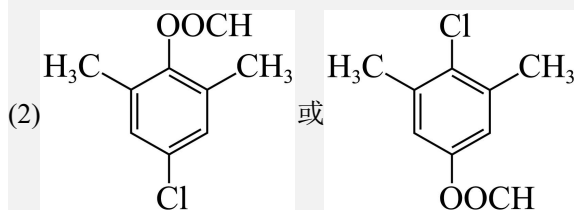


- (5) 写出以甲醛、苯酚、1,4-丁二醇为原料合成

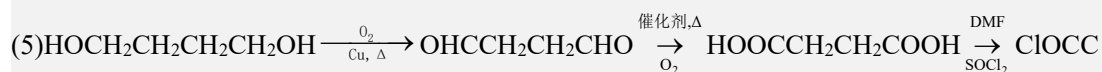


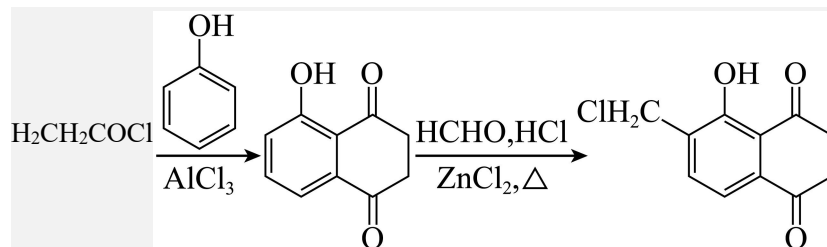
(无机试剂和有机溶剂任用，合成路线示例见本题题干)。

【答案】(1)1



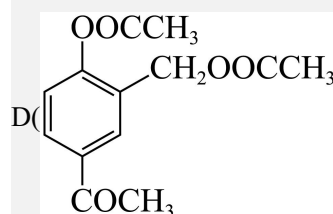
- (4) 酯基、羰基



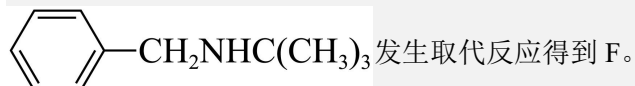


【分析】

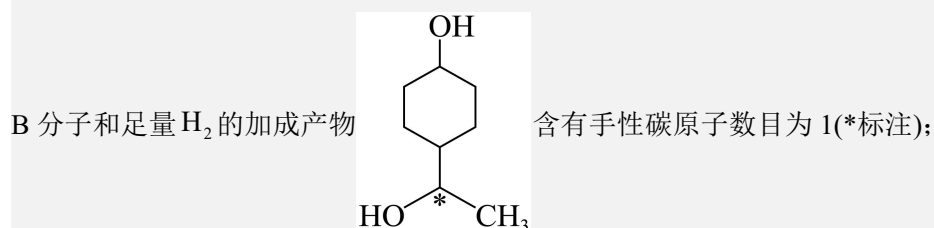
A 与 CH_3COCl 发生取代反应得到 B, B 与 HCHO 、 HCl 在 ZnCl_2 作用下, 加热得到 C, C 与 NaOH 水溶液发生取代反应(碳氯键 \rightarrow 羟基), 再与 CH_3COOH 发生酯化反应, 得到



D 与 Br_2 发生取代反应得到 E, E 与

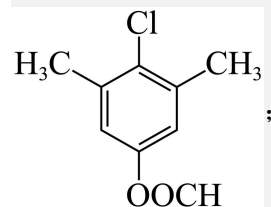
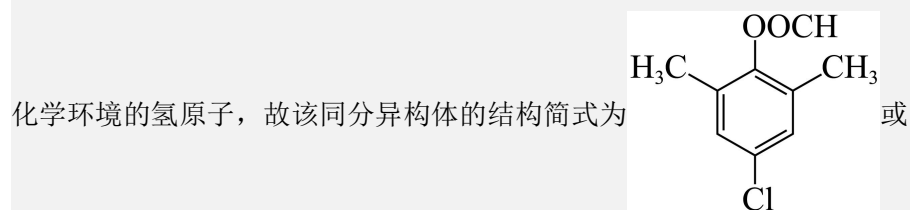


【详解】(1)

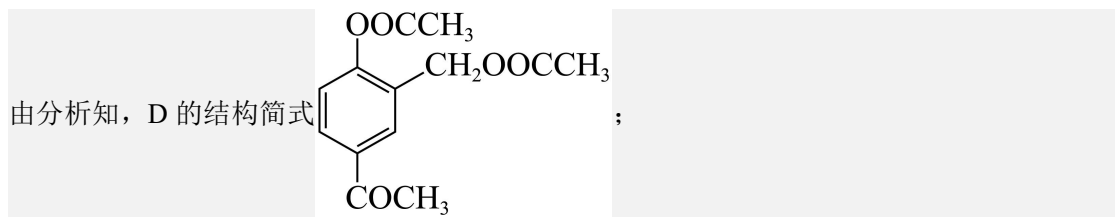


(2)

C 的同分异构体既能水解又能发生银镜反应, 说明由含 $-\text{OOCH}$, 且该分子中含有 3 种不同

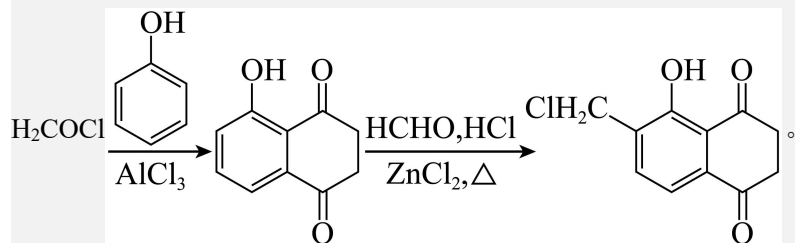


(3)



(4) F 分子中含氧官能团名称为酯基、(酮)羰基；

(5) 由题给原料，可逆向推测出，苯酚与 $\text{ClOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ 形成另一个六元环，苯酚与 HCHO 、 HCl 在 ZnCl_2 作用下，加热可引入 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ；而 $\text{ClOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ 可由原料 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 逐步氧化为 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 再与 SOCl_2 取代得到，故合成路线为



16. 氯化铬晶体($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)是一种重要的工业原料。

已知：① $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 不溶于乙醚，易溶于水、乙醇，易水解。② 甲醇易挥发。

(1) 由铬酸钠(Na_2CrO_4)制备 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，实验装置如图-1 所示。

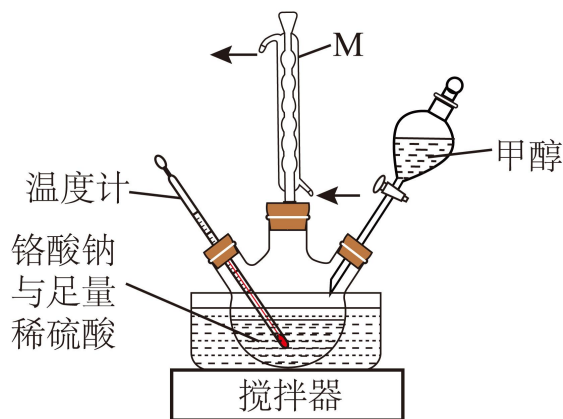


图-1

- I. 将铬酸钠、足量的稀硫酸依次加入三颈烧瓶中；
- II. 向三颈烧瓶滴加甲醇，升温至 100°C 继续反应三小时；
- III. 待反应液冷却后，用 NaOH 溶液调节 pH ，得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀；

IV. 将所得沉淀经系列操作后, 得到 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

①仪器 M 的名称是_____。

②步骤II中有 CO_2 生成, 写出该反应的离子方程式_____。

③步骤II中选用甲醇作还原剂而不用乙醇的原因_____。

④Cr(III)的存在形态的物质的量分数随溶液 pH 的分布如图-2 所示, 步骤III中缓慢滴加 NaOH 溶液调节 pH=_____。

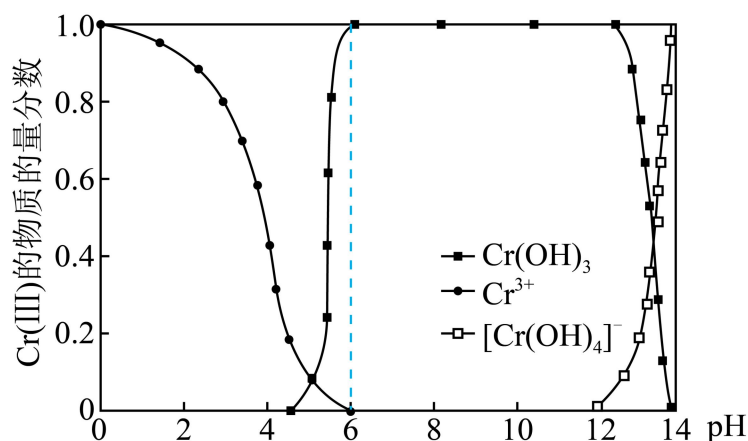


图-2

(2)请补充完整步骤IV中由 Cr(OH)_3 沉淀制得 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实验方案:

将步骤III中得到的 Cr(OH)_3 沉淀_____，得到 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。实验中须使用的试剂:

1.0 mol·L⁻¹HCl 溶液、乙醚。

(3)测定氯化铬晶体($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的质量分数。

I. 称取样品 0.7400g, 加水溶解并配成 250.0mL 的溶液。

II. 移取 25.00mL 样品溶液于带塞的锥形瓶中, 加热至沸后加入稍过量的 Na_2O_2 , 再加入过量的硫酸酸化, 稀释并加热煮沸, 将 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 待溶液中的氧气充分溢出; 再加入过量 KI 固体, 加塞摇匀, 使铬完全转化为 Cr^{3+} 。

III. 加入 1 mL 淀粉溶液, 用 0.0250 mol·L⁻¹标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 平行测定 3 次, 平均消耗标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 30.00 mL。

已知反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (未配平); $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ 。

计算 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数(写出计算过程)_____。

【答案】(1) (球形)冷凝管 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{CH}_3\text{OH} + 8\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ 还原相

同物质的量的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [或 Cr(VI)], 消耗甲醇的量更少; 用甲醇作还原剂生成 CO_2 会逸出, 用乙醇作还原剂生成乙酸, 增加步骤III中 NaOH 的用量 $\text{pH}=6$

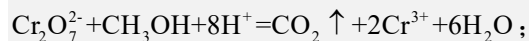
(2)溶于足量 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中, (充分反应后)蒸发浓缩、冷却结晶, 过滤, 用乙醚洗涤, 干燥后得到 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体

(3)90%

【分析】本实验的目的是制备 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将反应物依次加入三颈烧瓶中, 得到混合溶液, 然后在酸性环境中, 利用甲醇将工业铬酸钠还原为 Cr^{3+} , 蒸馏除去剩余甲醇, 待反应液冷却后, 用 NaOH 溶液调节 pH , 得到 Cr(OH)_3 沉淀, 过滤后多次洗涤沉淀, 经系列处理得到 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

【详解】(1) ①仪器 M 的名称是(球形)冷凝管;

②根据题意, 酸性环境中 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 平衡正向移动, CrO_4^{2-} 转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 将甲醇氧化为 CO_2 , 自身还原为 Cr^{3+} , 故离子方程式为:

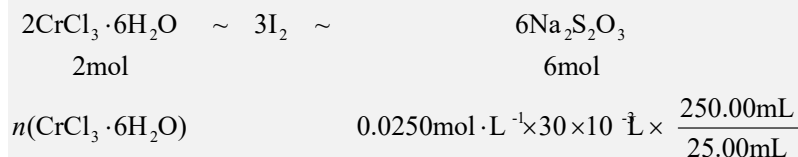


③步骤II中选用甲醇作还原剂而不用乙醇的原因: 还原相同物质的量的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [或 Cr(VI)], 消耗甲醇的量更少; 用甲醇作还原剂生成 CO_2 会逸出, 用乙醇作还原剂生成乙酸, 增加步骤III中 NaOH 的用量;

④由图知, 当 $\text{pH}=6$ 时, Cr(OH)_3 的质量分数最大, 故步骤III中应缓慢滴加 NaOH 溶液将 pH 调至 6;

(2) 将步骤到III中得到的 Cr(OH)_3 沉淀溶于足量 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中, (充分反应后)蒸发浓缩、冷却结晶, 过滤, 用乙醚洗涤, 干燥后, 得到 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

(3) 根据反应的方程式有关系式:



$$n(\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

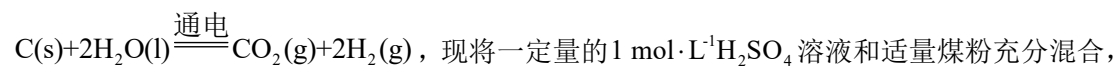
$$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ 的质量分数} = \frac{2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 266.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.7400 \text{ g}} \times 100\% = 90\%$$

三、填空题

17. 氢是清洁能源，制氢、储氢、用氢一直是重要的科研课题。

I. 制氢

(1) 煤炭电解制氢，用惰性电极电解煤浆液的方法制 H_2 的反应为：



现将一定量的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和适量煤粉充分混合，

加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 的混合溶液 (Fe^{2+} 作阳极电极反应的催化剂)，

将其配成阳极电解液，阴极电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 ，置于如图-1 所示装置中进行电解(两

电极均为惰性电极)。

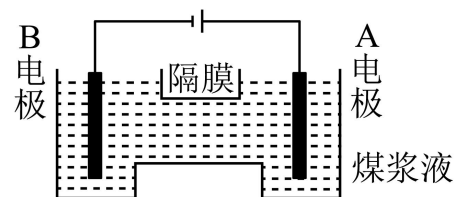
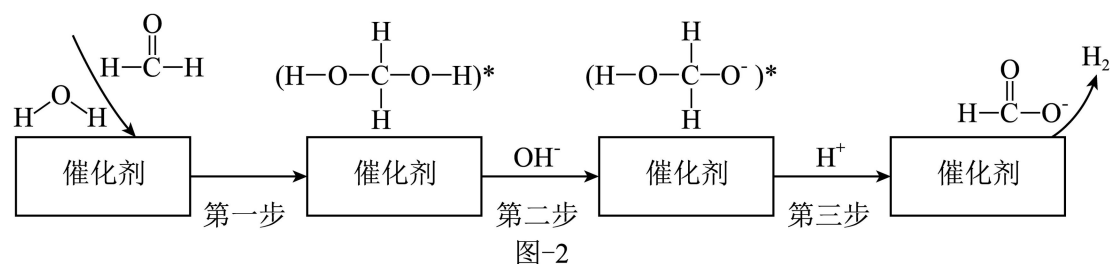


图-1

① A 电极区域生成 CO_2 的离子反应方程式_____。

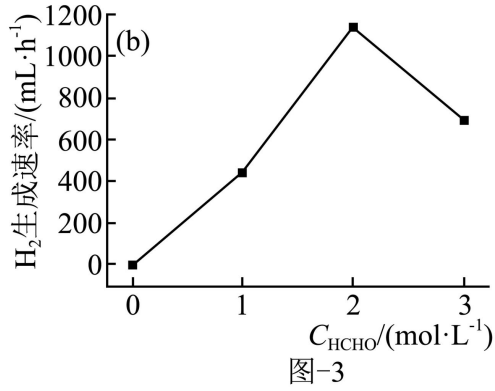
② 隔膜应选用_____交换膜(选填“阳离子”、“阴离子”或“质子”)。

(2) 甲醛氧化制氢，甲醛氧化制氢可能的反应机理如图-2 所示。

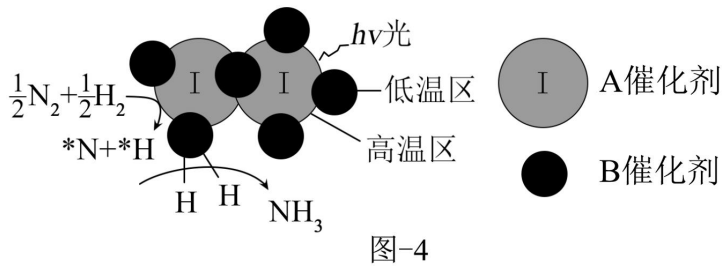


① 用语言描述第一步和第二步的反应机理：_____。

② 甲醛的起始浓度对制氢活性的影响如图-3 所示。当 HCHO 浓度大于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，随着 HCHO 浓度的增加，产生 H_2 的速率减小的原因可能是_____。



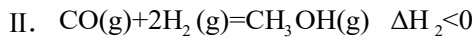
(3)合成氨是常见储氢方法，已知： $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ ，我国科学家研制出 $\text{Fe-TiO}_2-x\text{H}_y$ 双催化剂，通过光辐射产生温差，工作时纳米 Fe 的温度为 547°C ，而 TiO_2-xH_y 的温度为 415°C ，其催化合成氨机理如图-4 所示。采用 $\text{Fe-TiO}_2-x\text{H}_y$ 双催化剂双温催化可以实现高速率、高产率合成氨。



- ①反应机理中 A 催化剂为_____。
- ②高温区采用 A 催化剂的优点是_____。

II. 用氢

(4) H_2 与 CO_2 催化制甲醇： $\text{CO}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})=\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H$ ，该反应分两步实现：



将 3 mol H_2 与 1 mol CO_2 的混合原料气通入到一定体积的反应器。甲醇的平衡产率随温度变化如图-5 所示，温度在 300°C 之前，随着温度升高，甲醇的平衡产率逐渐增大的原因为_____。

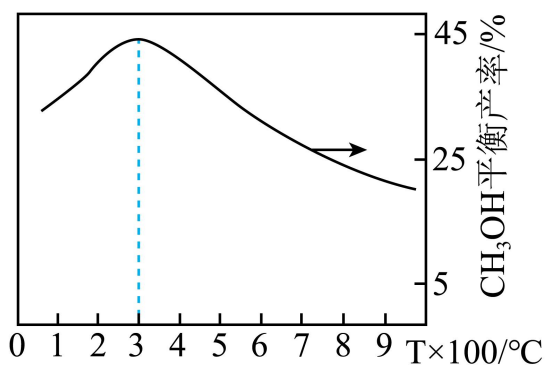


图-5

【答案】(1) $C+4Fe^{3+}+2H_2O=CO_2\uparrow+4Fe^{2+}+4H^+$ 质子

(2) 甲醛先与水发生加成反应生成 $CH_2(OH)_2$ ，然后 $CH_2(OH)_2$ 在 OH^- 条件下脱质子 (H^+) 生成 $H_2C(OH)O^-$ (阴离子) 甲醛浓度大于 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，

$HOCH_2O^-+HCHO\rightarrow HOCH_2OCH_2O^-$ 的反应速率大于第三步(或第二步)反应速率，导致 $HOCH_2O^-$ 的浓度减少，所以生成 H_2 的速率减少

(3) 纳米 Fe 催化剂 纳米 Fe 催化剂区域温度高，有利于 $N\equiv N$ 断裂，反应速率加快；纳米 Fe 比表面积大，可以吸附更多 N_2

(4) 温度在 300°C 之前，温度升高，反应 I 正向移动，CO 浓度增大；温度升高，反应 II 逆向移动；CO 浓度增大对反应 II 的影响程度大于温度升高对反应 II 的影响程度，所以甲醇的产率逐渐增大

【详解】(1) 首先，A 电极连接电源正极，为阳极。在阳极，还原性强的物质失电子发生氧化反应。已知 Fe^{2+} 作阳极电极反应的催化剂，结合反应，可知在阳极，C 在 Fe^{3+} 的催化作用下，与水反应生成 CO_2 、 H^+ ，同时 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 。其离子方程式为：

$C+4Fe^{3+}+2H_2O=CO_2\uparrow+4Fe^{2+}+4H^+$ ；阴极电解液为 1 mol/L 的 H_2SO_4 ，阴极发生的反应是

$2H^++2e^-=H_2\uparrow$ ，阴极区域生成了 H^+ ，为了维持溶液中的电中性，同时让 H^+ 能够向阴极移动，隔膜应选用质子交换膜，这样 H^+ 可以通过质子交换膜从阳极区进入阴极区。

(2) 第一步：甲醛与水在催化剂作用下，发生反应生成 $(HOCH_2OH)^*$ (羟基连接在亚甲基上且带有单电子的中间体)；第二步：生成的 $(HOCH_2OH)^*$ 与 OH^- 作用，转化为 $(HOCH_2O)^*$ (羟基连接在亚甲基上、氧原子带有单电子的中间体)。当 $HCHO$ 浓度大于 2 mol/L 时，根据已

知反应 $\text{HOCH}_2\text{O}^- + \text{HCHO} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{O}^-$ ，过多的 HCHO 会与反应过程中产生的 $(\text{HOCH}_2\text{O})^*$ 发生反应，消耗了能够参与产氢步骤的 $(\text{HOCH}_2\text{O})^*$ 中间体，从而导致产生 H_2 的速率减小。

(3) 在合成氨的催化机理中，工作时纳米 Fe 催化剂的温度为 547°C ，而 $\text{TiO}_2\text{-xHy}$ 的温度为 415°C ，纳米 Fe 催化剂的温度高于体系温度，纳米铁可以吸附更多的 N_2 ，高温有利于 $\text{N} \equiv \text{N}$ 的断裂，加快反应速率；

(4) 温度在 300°C 之前，温度升高，反应I为吸热反应，会正向移动， CO 浓度增大；温度升高，反应II为放热反应，会逆向移动， CO 浓度减小；甲醇的平衡产率逐渐增大，说明 CO 浓度增大对反应II的影响程度大于温度升高对反应II的影响程度，所以甲醇的产率逐渐增大。