

# 江苏省连云港市 2025-2026 学年高三上学期 11 月期中考试 化学试题

学校:\_\_\_\_\_ 姓名:\_\_\_\_\_ 班级:\_\_\_\_\_ 考号:\_\_\_\_\_

## 一、单选题

1. NaCl 有重要的用途。下列生产中 NaCl 的作用与其他三个不同的是

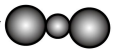
- A. 油脂皂化      B. 制金属 Na      C. 侯氏制碱      D. 氯碱工业

【答案】A

【详解】A 中 NaCl 通过降低物质的溶解度使其析出，为物理作用使肥皂析出，未发生化学变化；B（电解熔融氯化钠制备金属钠）、C（ $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ ）、D（电解饱和食盐水得到氢氧化钠、氢气和氯气）中 NaCl 均作为反应物参与化学反应。因此，A 的作用与其他三个不同。

故选 A。

2. 反应  $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$  可用于测定空气中  $\text{SO}_2$  的含量。下列说法正确的是

- A.  $\text{SO}_2$  的空间填充模型为       B.  $\text{H}_2\text{O}$  分子中 O 原子为  $sp^3$  杂化  
C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中含有离子键和共价键      D. Br 的基态外围电子排布式为  $3s^2 3p^5$

【答案】B

【详解】A.  $\text{SO}_2$  的价层电子对 =  $2 + \frac{6 - 2 \times 2}{2} = 3$ ，含有 2 个成键电子对和 1 个孤电子对，根据价层电子对互斥模型可知其空间填充模型为 V 形，故 A 错误；

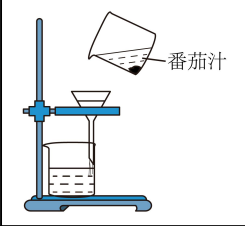
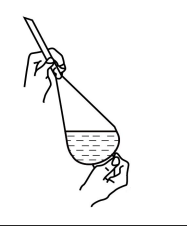
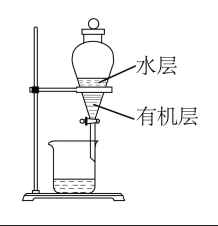
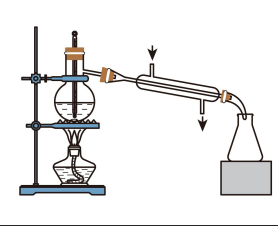
B.  $\text{H}_2\text{O}$  分子中 O 原子价层电子对 =  $2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$ ，O 原子为  $sp^3$  杂化，故 B 正确；

C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  是只由共价键构成的共价化合物，不含有离子键，故 C 错误；

D. Br 的基态外围电子排布式为  $4s^2 4p^5$ ，故 D 错误；

故选 B。

3. 实验室用环己烷提取番茄中的番茄红素。下列相关原理、装置及操作正确的是

			
A. 过滤番茄汁	B. 振荡萃取	C. 静置分液	D. 蒸馏提取

A. A

B. B

C. C

D. D

**【答案】B**

**【详解】**A. 过滤操作需要用玻璃棒引流，A 错误；

B. 萃取操作需要用分液漏斗，操作正确，B 正确；

C. 用环己烷做萃取剂，环己烷的密度比水小，下层为水层，上层为环己烷，C 错误；

D. 蒸馏时，温度计应在蒸馏烧瓶支管口的位置，冷凝水应下进上出，D 错误；

故选 B。

4. 碱性条件下，氧化铜和羟胺发生反应： $4\text{CuO}+2\text{NH}_2\text{OH}=2\text{Cu}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}\uparrow+3\text{H}_2\text{O}$ 。下列说法正确的是

A. 羟胺是非极性分子

B. 电负性： $\chi(\text{N}) < \chi(\text{H})$

C. 沸点： $\text{H}_2\text{O} > \text{N}_2\text{O}$

D.  $\text{N}_2\text{O}$  分子中存在  $\text{N}_2$  与 O 间共价键

**【答案】C**

**【详解】**A. 羟胺 ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) 分子中，电负性： $\text{N} < \text{O}$ ，键的极性不同，且结构不对称，为极性分子，A 错误；

B. 根据元素周期律，氮元素的非金属性强于氢元素，故电负性： $\chi(\text{N}) > \chi(\text{H})$ ，B 错误；

C. 由于  $\text{H}_2\text{O}$  分子间存在氢键，所以沸点高于  $\text{N}_2\text{O}$ ，C 正确；

D.  $\text{N}_2\text{O}$  分子中，原子间以共价键直接连接，不存在独立的  $\text{N}_2$  与 O 间的键，D 错误；

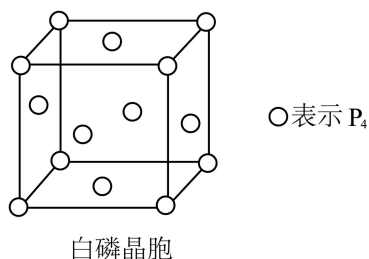
故选 C。

阅读下列材料，完成下列各题：

VA 族氮、磷及其化合物应用广泛。白磷 ( $\text{P}_4$ ) 可由  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和过量的 C 焙烧制得，其晶胞如图所示，黑磷结构类似石墨。 $\text{PH}_3$  气体被害虫吸入体内干扰细胞能量代谢，最终导致死亡。次磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ，一元弱酸) 可由  $\text{PH}_3$  与  $\text{I}_2$  反应制得。用尿素 [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] 可制得三



液体，其燃烧热为  $621.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  可用来处理汽车尾气中的氮氧化物，含  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  的碱性废水可用电解法转化为  $\text{N}_2$  除去。

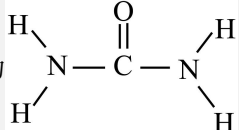


5. 下列有关说法正确的是
- A. 白磷与黑磷互为同位素                      B.  $\text{NH}_3$  和  $\text{PH}_3$  的空间构型相同
- C.  $1\text{molCO}(\text{NH}_2)_2$  中含有  $8\text{mol}\sigma$  键              D. 三聚氰酸和二氯异氰尿酸钠晶体类型相同
6. 下列化学反应表示正确的是
- A.  $\text{N}_2\text{H}_4$  的燃烧:  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})+\text{O}_2(\text{g})=\text{N}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H=-621.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- B.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  与足量  $\text{KOH}$  溶液反应:  $\text{H}_3\text{PO}_2+3\text{OH}^-=\text{PO}_2^{3-}+3\text{H}_2\text{O}$
- C. 惰性电极电解  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  的阳极反应:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-6\text{e}^-+8\text{OH}^-=\text{N}_2\uparrow+\text{CO}_3^{2-}+6\text{H}_2\text{O}$
- D. 单质白磷制取:  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2+6\text{SiO}_2+5\text{C}\xrightarrow{\text{焙烧}}6\text{CaSiO}_3+\text{P}_4\uparrow+5\text{CO}_2\uparrow$
7. 下列有关物质的结构与性质或物质性质与用途具有对应关系的是
- A.  $\text{N}_2\text{H}_4$  共价键数目大于  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  沸点比  $\text{NH}_3$  高
- B.  $\text{NH}_3$  极易溶于水, 可用作制冷剂
- C.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  具有还原性, 可用于处理汽车尾气
- D.  $\text{PH}_3$  具有可燃性, 可用于防治虫害

【答案】5. B    6. C    7. C

【解析】5. A. 白磷与黑磷都是磷单质，二者的结构不同，互为同素异形体，A 不正确；

B.  $\text{NH}_3$  和  $\text{PH}_3$  中 N、P 都形成 3 个  $\sigma$  键，孤电子对数都为  $\frac{5-3}{2}=1$ ，价电子对数都为 4，都发生  $\text{sp}^3$  杂化，所以空间构型相同，B 正确；

C.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  的结构式为 ，则  $1\text{molCO}(\text{NH}_2)_2$  中含有  $7\text{mol}\sigma$  键，C 不正确；

D. 三聚氰酸由分子构成，形成分子晶体，二氯异氰尿酸钠由阴、阳离子构成，形成离子晶体，则二者的晶体类型不同，D 不正确；

故选 B。

6. A.  $\text{N}_2\text{H}_4(1)$  的燃烧热应该生成液态水，而热化学方程式中的水呈气态，A 不正确；

B.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  为一元酸，则  $\text{H}_3\text{PO}_2$  与足量  $\text{KOH}$  溶液反应的离子方程式应为：

$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ，B 不正确；

C. 惰性电极电解碱性  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  溶液时，N 元素由 -3 价升高到 0 价，则  $1\text{mol CO}(\text{NH}_2)_2$  失去  $6\text{mole}^-$ ，依据得失电子守恒、电荷守恒和原子守恒，可得出阳极反应式：

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - 6\text{e}^- + 8\text{OH}^- = \text{N}_2\uparrow + \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ ，C 正确；

D. 单质白磷时，在高温条件下， $\text{CO}_2$  与 C 反应，最终生成 CO，所以反应方程式为：

$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \xrightarrow{\text{焙烧}} 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4\uparrow + 10\text{CO}\uparrow$ ，D 不正确；

故选 C。

7. A.  $\text{N}_2\text{H}_4$  沸点比  $\text{NH}_3$  高，原因是  $\text{N}_2\text{H}_4$  分子间氢键的数目比  $\text{NH}_3$  多，而不是  $\text{N}_2\text{H}_4$  的共价键数目大于  $\text{NH}_3$ ，A 不具有对应关系；

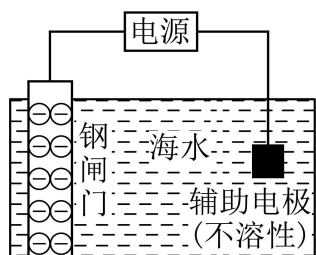
B.  $\text{NH}_3$  可用作制冷剂，是因为液氨气化时吸收大量的热，而不是因为  $\text{NH}_3$  极易溶于水，B 不具有对应关系；

C.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  中 N 元素显 -3 价，具有还原性，能还原汽车尾气中的氮氧化物，所以可用于处理汽车尾气，C 具有对应关系；

D.  $\text{PH}_3$  可用于防治虫害，是因为  $\text{PH}_3$  有毒，而不是因为具有可燃性，D 不具有对应关系；

故选 C。

8. 利用外加电流的阴极保护法减缓海水中钢铁闸门的腐蚀，其装置如图所示。下列有关说法正确的是



- A. 该保护法实现了电能全部转化为化学能  
 B. 钢闸门作阳极，与电源的正极相连  
 C. 辅助电极可以使用石墨  
 D. 钢铁设施在河水中的腐蚀速率比在海水中的快

【答案】C

【分析】利用外加电流的阴极保护法减缓海水中钢铁闸门的腐蚀，则钢闸门作阴极，与直流电源负极相连。

【详解】A. 该保护法可阻止铁失电子，但由于有一部分电能转化为热能等，所以电能不能全部转化为化学能，A 不正确；

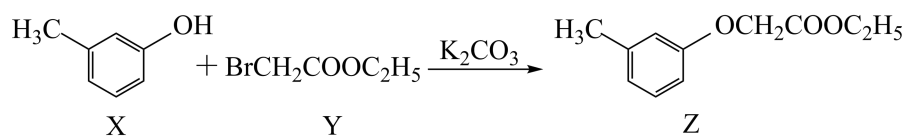
B. 由分析可知，钢闸门作阴极，与电源的负极相连，B 不正确；

C. 辅助电极作阳极，应具有不溶性，而石墨是不溶性的惰性电极，所以可使用石墨作辅助电极，C 正确；

D. 海水中含有大量的电解质，导电性比河水强，钢铁在海水中更容易形成原电池，所以钢铁设施在河水中的腐蚀速率比在海水中的慢，D 不正确；

故选 C。

9. 化合物 Z 是一种药物的重要中间体，部分合成路线如下：



下列说法正确的是

- A. X 可以发生氧化、取代和消去反应      B. 1molY 最多能与 1molNaOH 发生反应  
 C. Z 分子中含有 2 个手性碳原子      D. 可用 FeCl<sub>3</sub> 溶液检验产品 Z 中是否含有 X

【答案】D

【详解】A. X 含有的酚羟基和甲基均可以被氧化，发生氧化反应；酚羟基的邻、对位上的氢和甲基上的氢均可以发生取代反应，即 X 可以发生氧化、取代反应，但不能发生消去反

应，A 错误；

B. Y 中的碳溴键和酯基均能与 NaOH 发生反应，1 mol Y 最多能与 2 mol NaOH 发生反应，

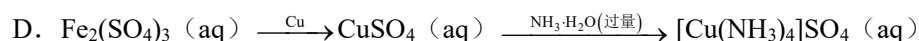
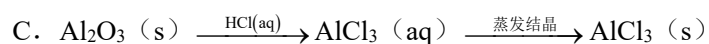
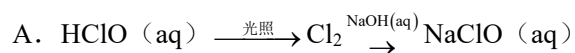
B 错误；

C. 手性碳原子是指连有 4 个不同原子或原子团的碳原子，由结构简式可知，Z 结构中不存在这样的碳原子，则 Z 分子中不含手性碳原子，C 错误；

D. X 含酚羟基，Z 不含酚羟基，FeCl<sub>3</sub> 溶液可与酚羟基发生显色反应(显紫色)，则可用 FeCl<sub>3</sub> 溶液检验产品 Z 中是否含有 X，D 正确；

故选 D。

10. 在指定条件下，下列选项所示的物质间转化能实现的是



【答案】D

【详解】A. HClO(aq)光照分解生成 HCl 和 O<sub>2</sub>，而非 Cl<sub>2</sub>，无法后续生成 NaClO，A 错误；

B. NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 与少量 SO<sub>2</sub> 反应生成(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 而非 NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>，B 错误；

C. AlCl<sub>3</sub> 溶液蒸发时因水解生成 Al(OH)<sub>3</sub>，无法直接得到 AlCl<sub>3</sub> 固体，C 错误；

D. Fe<sup>3+</sup>氧化 Cu 生成 Cu<sup>2+</sup>，Fe<sup>3+</sup>被还原成 Fe<sup>2+</sup>，Cu<sup>2+</sup>与过量 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 形成[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>，D 正确；

故选 D。

11. 室温下，进行含铁化合物的相关实验，根据实验操作和现象得到的结论正确的是

选项	实验操作和现象	实验结论
A	将 FeSO <sub>4</sub> 溶液滴入酸性 KMnO <sub>4</sub> 溶液中，KMnO <sub>4</sub> 溶液紫红色褪去	Fe <sup>2+</sup> 具有还原性
B	用 pH 试纸测量 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 溶液的 pH，测得 pH<7	Fe <sup>2+</sup> 能发生水解

C	向 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中先滴加几滴 $\text{KSCN}$ 溶液，呈血红色，再加入 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液，溶液颜色变浅	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 $\text{KSCN}$ 的反应属于可逆反应
D	向 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中滴入淀粉，再滴加 $\text{HI}$ 溶液，溶液颜色变蓝	$\text{Fe}^{3+}$ 氧化性比 $\text{I}_2$ 强

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】A

【详解】A.  $\text{Fe}^{2+}$  在酸性条件下被氧化剂  $\text{KMnO}_4$  氧化， $\text{KMnO}_4$  溶液褪色，说明  $\text{Fe}^{2+}$  具有还原性，A 正确；

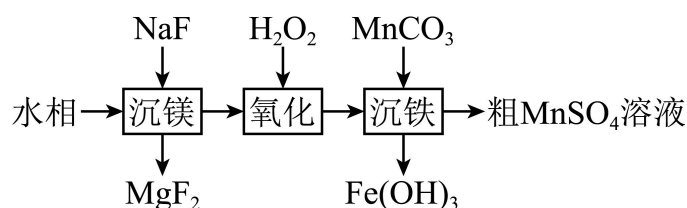
B.  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  溶液中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Fe}^{2+}$  都能发生水解呈酸性，因此溶液的  $\text{pH} < 7$  可能是  $\text{NH}_4^+$  水解导致，也可能是  $\text{Fe}^{2+}$  水解导致，B 错误；

C. 加入  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液使溶液被稀释，浓度降低，同时该反应的平衡会向逆反应方向移动，二者均导致溶液颜色变浅，故该实验不能严谨地证明该反应为可逆反应，C 错误；

D. 往加有淀粉的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中滴加  $\text{HI}$  溶液，使得溶液中  $\text{NO}_3^-$  在  $\text{H}^+$  作用下氧化性增强，同样可以氧化  $\text{I}^-$  生成  $\text{I}_2$ ，使溶液颜色变蓝，因而无法比较  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{I}_2$  的氧化性，D 错误；

故答案选 A。

12. 室温下，有色金属冶炼所得水相中含有浓度近似相等的  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Mg}^{2+}$ 。经三道工序可分离三种金属。已知： $K_{sp}(\text{MgF}_2) = 7.5 \times 10^{-11}$ ， $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$ ，下列说法正确的是



A.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$  溶液中： $c(\text{F}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

B. 沉铁时，调节溶液的  $\text{pH}$  大于 3，则溶液中  $c(\text{Fe}^{3+})$  小于  $2.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. “沉铁”后的滤液中： $c(\text{H}^+) + 2c(\text{Mn}^{2+}) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

D. 由以上工序可判断  $K_{sp}(\text{MgF}_2) > K_{sp}(\text{MnF}_2)$

【答案】B

【分析】水相中含有浓度近似相等的  $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  及  $Mg^{2+}$ ，在沉镁时，加入 NaF 使  $Mg^{2+}$  转化为  $MgF_2$  沉淀，过滤得到的滤液中剩余  $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ ，加入  $H_2O_2$ ，将  $Fe^{2+}$  氧化为  $Fe^{3+}$ ，加入  $MnCO_3$ ，将  $Fe^{3+}$  转化为  $Fe(OH)_3$ ，实现 Fe 与 Mn 的分离，据此作答。

【详解】A. NaF 为强碱弱酸盐，溶液显碱性，溶液中离子浓度大小顺序为  $c(Na^+) > c(F^-) > c(OH^-) > c(H^+)$ ，A 错误；

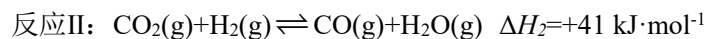
B. 沉铁时，调节溶液的 pH 大于 3 时， $c(OH^-) > 10^{-11} \text{ mol/L}$ ， $c(Fe^{3+}) < \frac{K_{sp}[Fe(OH)_3]}{c^3(OH^-)}$   
 $= \frac{2.8 \times 10^{-39}}{(1.0 \times 10^{-11})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，B 正确；

C. “沉铁”后的滤液中除含有  $Mn^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $H^+$ 、 $OH^-$  外，还有  $Na^+$ ，由电荷守恒可知， $c(H^+) + 2c(Mn^{2+}) < 2c(SO_4^{2-}) + c(OH^-)$ ，C 错误；

D. 由题可知，在沉镁工序中，加入 NaF 时， $Mg^{2+}$  转化为  $MgF_2$  沉淀而  $Mn^{2+}$  未形成  $MnF_2$  沉淀，故  $K_{sp}(MgF_2) < K_{sp}(MnF_2)$ ，D 错误；

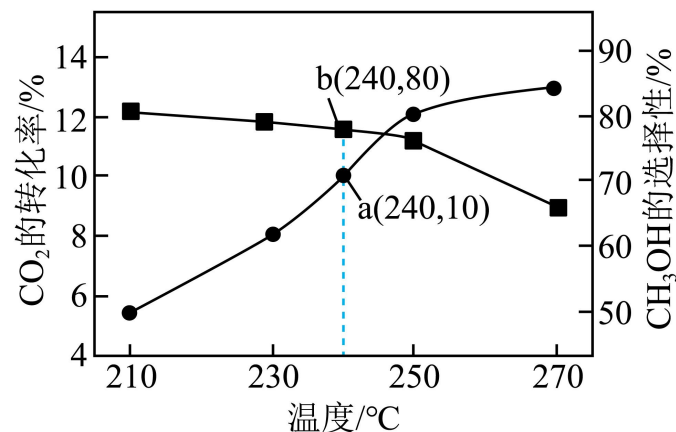
故答案选 B。

13. 利用  $CO_2$  与  $H_2$  合成重要化工原料甲醇，主要发生如下反应(忽略其他副反应)：



在一刚性密闭容器中，充入 1 mol  $CO_2$  和 3 mol  $H_2$  在催化剂作用下反应，测得  $CO_2$  平衡转化率、 $CH_3OH$  的选择性随温度的变化如图所示。 $CH_3OH$  的选择性可表示为

$$\frac{n(CH_3OH)}{n(CH_3OH) + n(CO)} \times 100\%$$



下列说法正确的是

- A. 反应  $\text{CO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})=\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的焓变  $\Delta H=+99\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- B. 一定温度下, 加入  $\text{CaO}(\text{s})$  或选用高效催化剂, 均能提高平衡时  $\text{CH}_3\text{OH}$  产率
- C.  $240^\circ\text{C}$  时, 反应 II 的化学平衡常数约为  $1.6\times 10^{-4}$
- D. 向原料气中掺入适量的  $\text{CO}$  有利于提高  $\text{CH}_3\text{OH}$  的物质的量

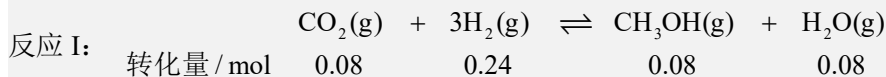
【答案】D

【分析】反应 I 为放热反应, 反应 II 为吸热反应, 所以升高温度, 反应 I 逆向进行, 反应 II 正向进行, 则  $\text{CH}_3\text{OH}$  的选择性降低, 故曲线 b 对应的是  $\text{CH}_3\text{OH}$  的选择性随温度的变化曲线, 曲线 a 是  $\text{CO}_2$  平衡转化随温度的变化曲线。

【详解】A. 依据盖斯定律: 反应 I-反应 II 得  $\text{CO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})=\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的  $\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2=(-58\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-(+41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-99\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , A 错误;

B.  $\text{CaO}(\text{s})$  可与产物  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应, 使平衡向正反应方向移动, 能提高  $\text{CH}_3\text{OH}$  产率, 但高效催化剂只能提高反应速率, 不能提高平衡时  $\text{CH}_3\text{OH}$  产率, B 错误;

C.  $240^\circ\text{C}$  反应达到平衡时二氧化碳的转化率为 10%、甲醇的选择性为 80%, 则反应 I 消耗的  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $1\text{mol}\times 10\%\times 80\%=0.08\text{mol}$ , 反应 II 消耗的  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $1\text{mol}\times 10\%-0.08\text{mol}=0.02\text{mol}$ , 可列式:



则反应平衡时,  $n(\text{CO}_2)=1-0.08-0.02=0.9\text{mol}$ ,  $n(\text{H}_2)=3-0.24-0.02=2.74\text{mol}$ ,

$n(\text{CO})=0.02\text{mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O})=0.08+0.02=0.1\text{mol}$ , 设反应容器的容积为  $V\text{L}$ , 反应 II 的; 平

$$\text{平衡常数 } K = \frac{c(\text{CO})\cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2)\cdot c(\text{H}_2)} = \frac{\left(\frac{0.02}{V}\right)\cdot\left(\frac{0.1}{V}\right)}{\left(\frac{0.9}{V}\right)\cdot\left(\frac{2.74}{V}\right)} = 8\times 10^{-4}, \text{ C 错误;}$$

D. 在原料气中掺入适量的  $\text{CO}$  会抑制副反应  $\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{CO}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的正向进行, 从而减少了原料  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  在副反应中的消耗, 使得更多原料参与主反应

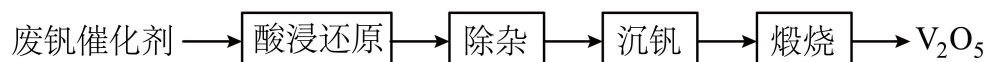
$\text{CO}_2(\text{g})+3\text{H}_2\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 因此有利于提高  $\text{CH}_3\text{OH}$  的物质的量, D 正确;

故答案为: D。

## 二、解答题

14. 以废钒催化剂(主要含有  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  等)为原料制备  $\text{V}_2\text{O}_5$  的流

程如下图所示：



已知：pH>9.6 时 Al 元素在溶液中主要以  $[Al(OH)_4]^-$  形式存在。下表列出了几种离子生成氢氧化物沉淀的 pH（开始沉淀的 pH 按金属离子浓度为  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  计算）。

金属离子	$Al^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$
开始沉淀的 pH	3.7	2.2	7.5
沉淀完全的 pH	4.7	3.8	9.5

(1)酸浸还原。将废钒催化剂粉碎后，加入  $H_2SO_4$  和  $Na_2SO_3$  浸取，过滤。

①浸取时，先向废钒催化剂中加入  $Na_2SO_3$  后缓慢滴加  $H_2SO_4$ ，这样操作的主要原因是\_\_\_\_\_。

②浸取后的溶液中有  $VO^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  等离子， $V_2O_5$  转化为  $VOSO_4$  的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2)除杂。向酸浸还原后所得滤液中加入氨水调节溶液的 pH 至 8.0，过滤得到含有  $VO_2$  的滤渣。所得滤渣中加入  $NaOH$  溶液，再通入  $O_2$ ，调节溶液 pH 大于 13，充分反应后过滤，向滤液中加入盐酸调节溶液的 pH 至 8.5 后过滤，得到  $NaVO_3$  溶液和滤渣 X。

①碱性条件下， $VO_2$  和  $O_2$  反应生成  $VO_3^-$  的离子方程式为\_\_\_\_\_。

②滤渣 X 的主要成分是\_\_\_\_\_（填化学式）。

(3)沉钒。向所得  $NaVO_3$  溶液中加入一定量  $NH_4Cl$  固体，充分反应后得到  $NH_4VO_3$  沉淀。沉钒率（沉淀中钒的质量与原料中钒的总质量之比）随温度的变化如图-1 所示。

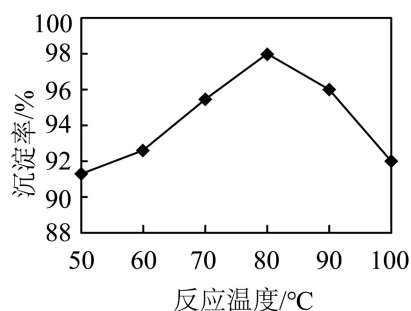


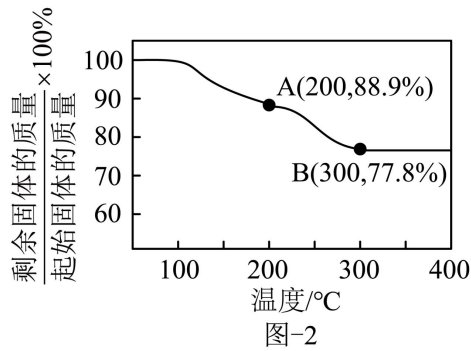
图-1

①温度高于  $80^\circ\text{C}$ ，沉钒率随温度升高而减小的可能原因有\_\_\_\_\_。

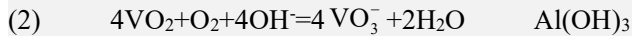
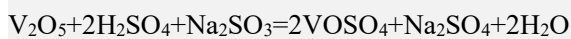
②反应过程中加入一定量的醇类溶剂可以提高沉钒率，原理是\_\_\_\_\_。

(4)制备  $V_2O_5$ 。将一定质量的  $NH_4VO_3$  在空气中煅烧至恒重时，固体残留率随温度的变化如

图-2 所示。A 点产物可表示为  $aV_2O_5 \cdot bNH_3 \cdot cH_2O$ ，则其中  $a : b : c$  的比值为\_\_\_\_\_。



【答案】(1) 减少  $Na_2SO_3$  与  $H_2SO_4$  反应生成  $SO_2$  逸出，提高  $Na_2SO_3$  的利用率



(3) 温度高于  $80^\circ C$ ， $NH_4Cl$  受热分解，使沉钒率下降； $NH_4VO_3$  的溶解度增大 降低  $NH_4VO_3$  的溶解度，有利于  $NH_4VO_3$  析出

(4) 2: 2: 1

【分析】废钒催化剂（主要含有  $V_2O_5$ 、 $CaO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  等），经过还原酸浸，酸浸液中存在  $VO^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  等离子，除杂除去  $Fe$ 、 $Al$  元素，再经过沉钒，得到  $NH_4VO_3$  沉淀，最后煅烧得到  $V_2O_5$ 。

【详解】(1) ①  $Na_2SO_3$  中硫元素是+4价，主要体现为还原性，但在酸性条件下会反应逸出为  $SO_2$ ，丧失还原效果，故答案为：减少  $Na_2SO_3$  与  $H_2SO_4$  反应生成  $SO_2$  逸出，提高  $Na_2SO_3$  的利用率；

②  $V_2O_5$  中  $V$  元素的化合价为+5价，产物  $VO^{2+}$  中  $V$  的化合价为+4价，被还原，浸取液中起到还原性的作用的还原剂为  $Na_2SO_3$ ，结合得失电子守恒、溶液的酸碱性，元素守恒，故答案为： $V_2O_5 + 2H_2SO_4 + Na_2SO_3 = 2VOSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ ；

(2) ①  $VO_2$  中  $V$  元素化合价为+4，升到产物  $VO_3^-$  中的+5价，氧的化合价从0价降到-2价，则根据电子得失守恒， $VO_2$  和  $O_2$  化学计量数之比为4:1，结合环境为碱性，得到离子方程式为  $4VO_2 + O_2 + 4OH^- = 4VO_3^- + 2H_2O$ ；

②  $V$  元素之外，酸浸还原后所得的滤液中含有的阳离子为  $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$ ，由题干信息， $pH$  大于8.0后， $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  都已经完全以沉淀形式进入滤渣，加入  $NaOH$  后， $Al(OH)_3$  沉淀会被溶解， $Fe(OH)_3$  沉淀不会反应。且根据已知信息， $pH > 9.6$  时  $Al$  元素在溶液中主要以  $[Al(OH)_4]^-$

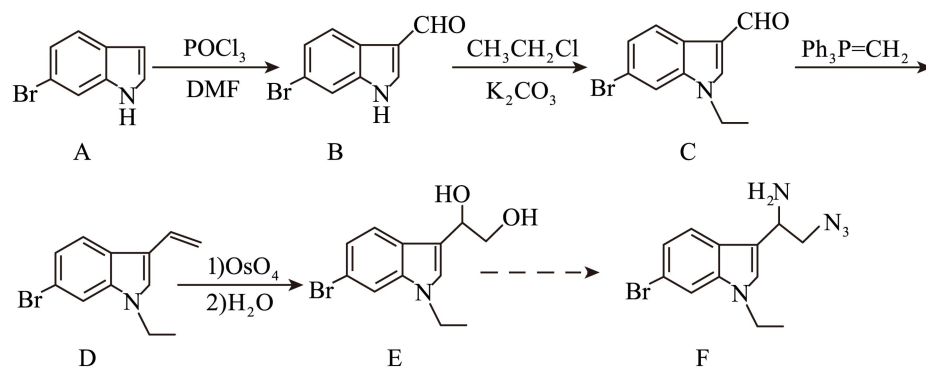
形式存在，往滤液中加入盐酸调节溶液的 pH 至 8.5 后， $[\text{Al}(\text{OH})_4]$  形式又会以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  形式存在，故滤渣 X 为  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ；

(3) ①沉钒率随温度升高而减小可以从两个方面考虑，一是温度升高，一般物质的溶解度会增大；二是反应物容易受热分解，导致产物产率下降，故答案为：温度高于  $80^\circ\text{C}$ ， $\text{NH}_4\text{Cl}$  受热分解，使沉钒率下降； $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的溶解度增大；

②反应过程中加入一定量的醇类溶剂，可以降低溶剂的极性，从而降低产物的溶解度，使沉钒率增大，故答案为：降低  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的溶解度，有利于  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  析出；

(4) 灼烧失重的可能原因来自于水和氨气的流失，金属元素不减少。则灼烧的化学方程式为  $2a\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\Delta} (\text{V}_2\text{O}_5)_a (\text{NH}_3)_b (\text{H}_2\text{O})_c + x\text{NH}_3 + y\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NH}_4\text{VO}_3$  相对分子质量为 117，A 点其固体残留率为 88.9%，根据 N 元素守恒有： $b+x=2a$ ；根据 O 元素守恒有： $5a+c+y=6a$ ；根据 H 元素守恒有： $3(x+b)+2(c+y)=8a$ ；根据 A 点残留率有： $\frac{17x+18y}{117 \times 2a} = 1 - 88.9\%$ ；解得 a: b: c=2: 2: 1。故答案为：2: 2: 1。

15. 有机化合物 F 是抗炎抗病毒药物的中间体，其一种合成路线如图所示：



(1) A 分子中含有的官能团名称为亚氨基和 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

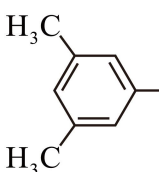
(2) B→C 的反应类型为\_\_\_\_\_。

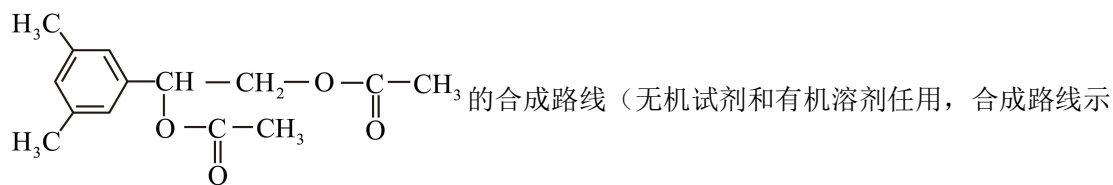
(3) D→E 会产生一种与 E 互为同分异构体的副产物，结构简式为\_\_\_\_\_。

(4) 写出同时满足下列条件的 E 的一种同分异构体的结构简式：\_\_\_\_\_。

①分子中含有硝基且与苯环直接相连。

②含有三种不同化学环境的氢，能使溴的四氯化碳溶液褪色。

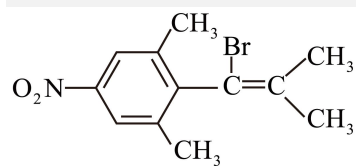
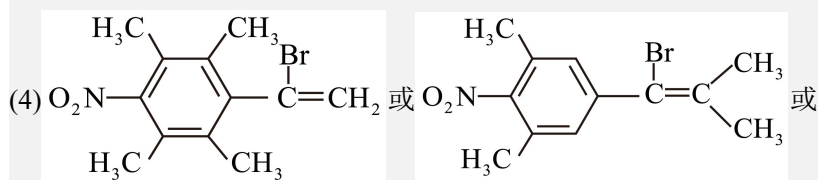
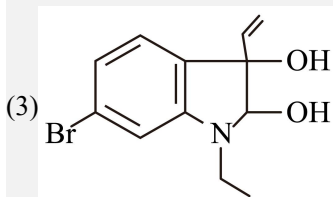
(5) 设计以 、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  为原料制备



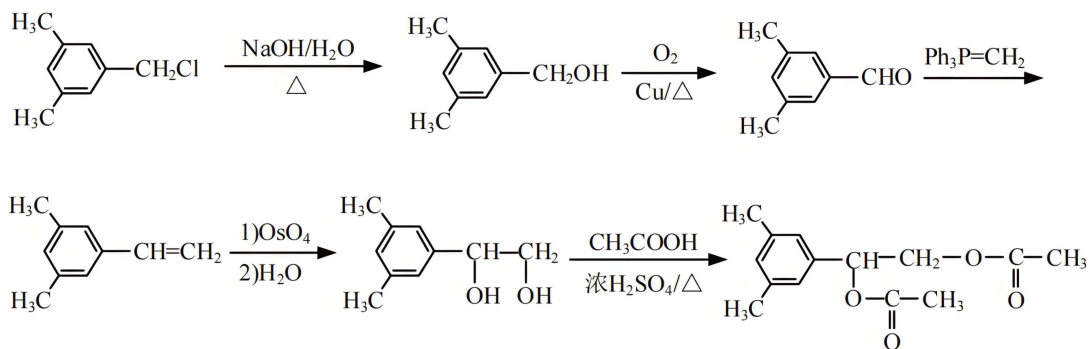
例见本题题干）\_\_\_\_\_。

【答案】(1) 碳碳双键 碳溴键

(2) 取代反应



(5)



【分析】A 到 B 为取代反应，一个醛基取代了碳碳双键上的一个氢原子；B 到 C 也是取代反应，氯乙烷中氯原子结合氨基上的 H 原子，乙基取代该 H 原子；C 到 D 是 C 和  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  发生了加成后消去反应；D 到 E 是发生了羟基加成反应。据此分析。

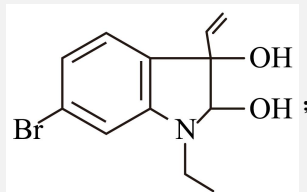
【详解】(1) 有机物 A 中官能团还有溴原子（碳溴键），碳碳双键，另苯环不是官能团，故答案为：碳碳双键、碳溴键；

(2) 根据 B 和 C 的结构简式对比，亚氨基上的 H 原子被氯乙烷中的乙基取代，另一产物为 HCl，故反应类型为取代反应；

(3)

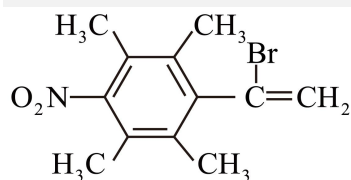
D中有两个碳碳双键，经 OsO<sub>4</sub>/水该条件下的羟基加成，除了流程中的加成类型，还可以对

另一个碳碳双键进行羟基的加成，则答案为：

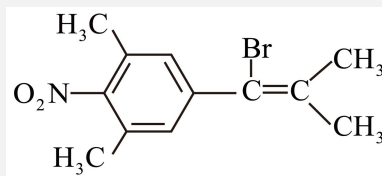


(4)

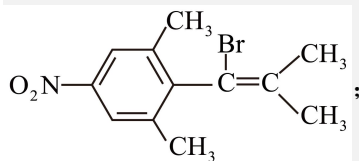
有机物 E 中共有 12 个碳原子，杂原子为 1 个 N，1 个 Br，2 个氧原子，除苯环外有 2 个不饱和度。根据条件①，同分异构体中有一个硝基，则用掉了一个不饱和度，杂原子 N、O 都用掉了；根据条件②，能使溴的四氯化碳溶液褪色，则有碳碳双键，不饱和度全部用完，且只有三种不同化学环境的氢，为高度对称结构，则符合要求的同分异构体有：



或

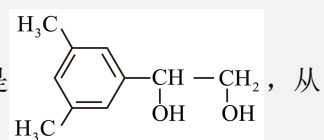


或

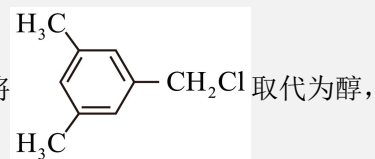


(5)

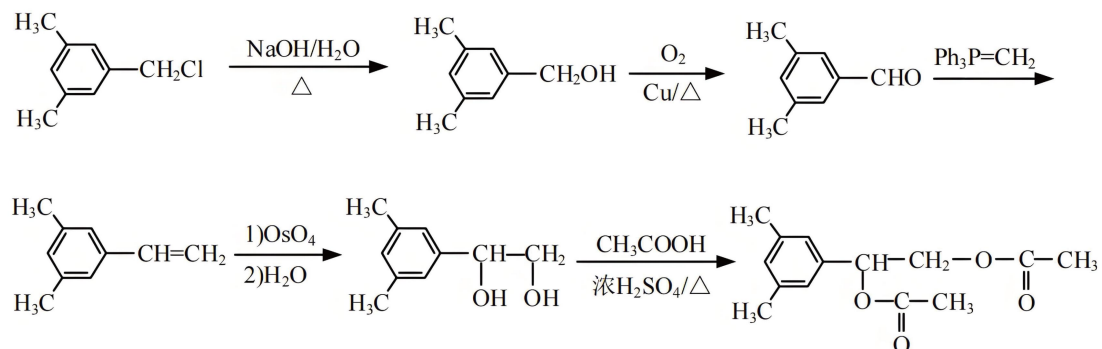
观察目标产物，采用逆推法，最后一步合成用到的主要反应物是



卤代烃到醇，其主要的路径可以参考流程中的 B 到 E，先将

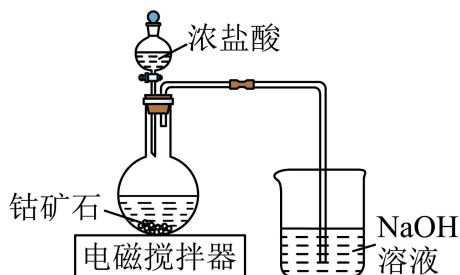


再转化为醛，再加成消去得到碳碳双键，再经过 OsO<sub>4</sub>/水该条件下的羟基加成，故答案为：



16. 实验室以钴矿石（含  $\text{Co}_2\text{O}_3$  及少量  $\text{NiO}$ ）为原料制取碱式碳酸钴。

(1) 还原。使用如图所示的装置还原钴矿石。



① 反应后烧瓶溶液中主要存在的阳离子是  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ 。 $\text{Co}_2\text{O}_3$  被浓盐酸还原的化学方程式为\_\_\_\_\_。

② 实验中提高钴元素浸出率的措施有\_\_\_\_\_。（任写两种）

(2) 提钴。通过萃取和反萃取可获得  $\text{CoCl}_2$  溶液。补充完整由“还原”后的溶液提取  $\text{CoCl}_2$  的实验方案：将反应后烧瓶中的混合物进行过滤，\_\_\_\_\_，得到  $\text{CoCl}_2$  溶液。

已知：①在浓  $\text{NaCl}$  溶液中会发生反应： $\text{Co}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-}$ ；②  $\text{CoCl}_4^{2-}$  易溶解于有机胺溶剂（密度比水小，难溶于水）， $\text{Ni}^{2+}$  不溶于有机胺。

实验中可选用的试剂： $\text{NaCl}$  固体、有机胺、蒸馏水。

(3) 沉钴。向  $\text{CoCl}_2$  溶液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液，得到  $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HCO}_3^-$ ，反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(4) 产品分析。称取 0.2140g 碱式碳酸钴产品[主要成分为  $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，含少量  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ]于锥形瓶中，加入适量稀硝酸充分溶解，滴加 2 滴  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  指示剂，用  $0.01000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  标准溶液滴定至终点时，消耗  $\text{AgNO}_3$  标准溶液 20.00mL。已知： $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  为砖红色沉淀。

① 滴定终点时的现象为\_\_\_\_\_。

② 产品中  $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的质量分数为\_\_\_\_\_（写出计算过程，否则不得分！）

**【答案】**(1)  $\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$  适当加热或适当增大盐酸的浓度或延长反应时间等

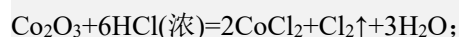
(2) 向所得滤液中加入  $\text{NaCl}$  固体至其不再溶解，充分反应；向溶液中加入适量有机胺溶剂，充分振荡，静置，分液，重复 2-3 次；向所得有机层(上层)中加入蒸馏水，充分振荡，静置，分液，有机层重复多次操作，取水层



(4) ①出现砖红色沉淀，且半分钟内不褪色 95.00%

【分析】钴矿石能浓盐酸加热生成  $\text{CoCl}_2$ ，通过萃取和反萃取可获得  $\text{CoCl}_2$  溶液，向  $\text{CoCl}_2$  溶液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液，得到  $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；

【详解】(1) ①反应后烧瓶溶液中主要存在的阳离子是  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Co}_2\text{O}_3$  被浓盐酸还原为二价钴，则  $\text{HCl}$  中部分  $\text{Cl}$  被氧化为氯气，结合电子守恒，化学方程式为



②实验中提高钴元素浸出率的措施有适当加热或适当增大盐酸的浓度或延长反应时间等；

(2) 已知：①在浓  $\text{NaCl}$  溶液中会发生反应： $\text{Co}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-}$ ；②  $\text{CoCl}_4^{2-}$  易溶解于有机胺溶剂(密度比水小，难溶于水)， $\text{Ni}^{2+}$  不溶于有机胺，“还原”后的溶液提取  $\text{CoCl}_2$ ，则应该首先加入氯化钠使得二价钴离子转化为  $\text{CoCl}_4^{2-}$ ，然后使用有机溶剂萃取  $\text{CoCl}_4^{2-}$ ，然后反萃取得到  $\text{CoCl}_2$  溶液，实验方案：将反应后烧瓶中的混合物进行过滤，向所得滤液中加入  $\text{NaCl}$  固体至其不再溶解，充分反应；向溶液中加入适量有机胺溶剂，充分振荡，静置，分液，重复 2-3 次；向所得有机层(上层)中加入蒸馏水，充分振荡，静置，分液，有机层重复多次操作，取水层，得到  $\text{CoCl}_2$  溶液。

(3) 向  $\text{CoCl}_2$  溶液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液，得到  $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HCO}_3^-$ ，反应的离子方程式为： $5\text{Co}^{2+} + 8\text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} = 2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 6\text{HCO}_3^-$ ；

(4) ①已知： $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  为砖红色沉淀。则滴定终点时的现象为：出现砖红色沉淀，且半分钟内不褪色。

②  $n(\text{AgNO}_3) = 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.0000 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ，由题意可得关系式： $\text{NH}_4\text{Cl} \sim$

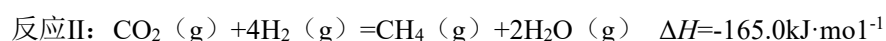
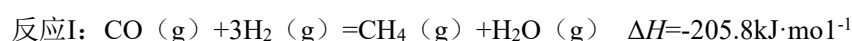
$\text{AgNO}_3$ ， $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{AgNO}_3) = 2.0000 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ，

$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2.0000 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 53.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0107 \text{ g}$ ， $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

的质量分数 =  $\frac{0.2140 \text{ g} - 0.0107 \text{ g}}{0.2140 \text{ g}} \times 100\% = 95.00\%$ 。

17.  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的资源化利用有着重要的意义。

(1)  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  催化加氢制甲烷。在  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  催化下， $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  混合气体与  $\text{H}_2$  主要发生下列反应：



①反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $\Delta S = -4.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，通过计算说明该反应在常温下能自发进行的原因\_\_\_\_\_。

② $\text{CO}_2$  催化加氢合成  $\text{CH}_4$  过程中， $\text{CO}_2$  活化的可能途径如图-1 所示，CO 是  $\text{CO}_2$  活化的优势中间体，原因是\_\_\_\_\_。

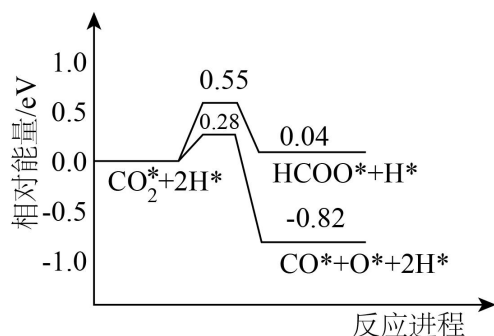


图-1

(2)  $\text{CO}$  催化加氢制丙醇。在铁的催化下  $\text{CO}$  与  $\text{H}_2$  反应可以制丙醇 ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ )，反应的机理如图-2 所示 ( $\text{H}^*$  表示吸附在催化剂上)：

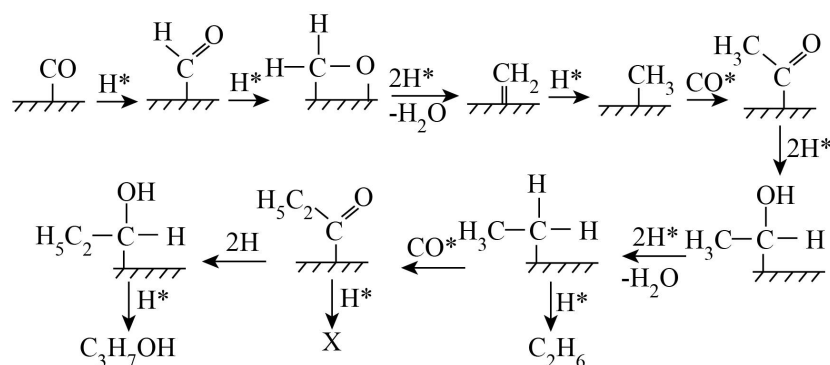


图-2

①在上述机理中若要减少  $\text{C}_2\text{H}_6$  的生成，可采取的措施有\_\_\_\_\_。

②流程中物质 X 的化学式为\_\_\_\_\_。

(3) 利用合成气制甲醇。在  $\text{Fe}/\text{CuO}$  基催化下合成气 ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ ) 加氢生成甲醇，其反应机理与上述 (2) 类似，在相同时间内测得甲醇的产率与不同比例合成气间的关系如图-3 所示。

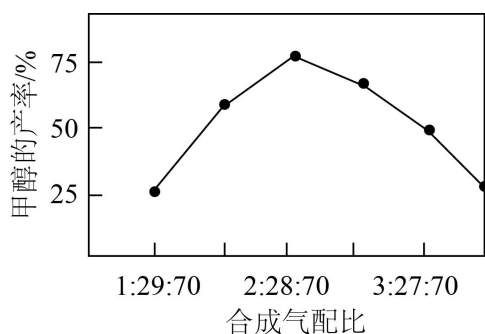


图-3

合成气比例达到  $V(\text{CO}_2):V(\text{CO}):V(\text{H}_2)=2:28:70$  后, 随着  $\text{CO}_2$  浓度增大甲醇的产率降低的原因是\_\_\_\_\_。

【答案】(1) 反应的  $\Delta H=-40.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$ , 所以该反应能自发进行 生成中间体  $\text{CO}$  反应的活化能小, 反应速率快、 $\text{CO}$  中间体能量低, 稳定, 有利于生成

(2) 应减缓加氢或促进  $\text{CO}$  的活化  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$

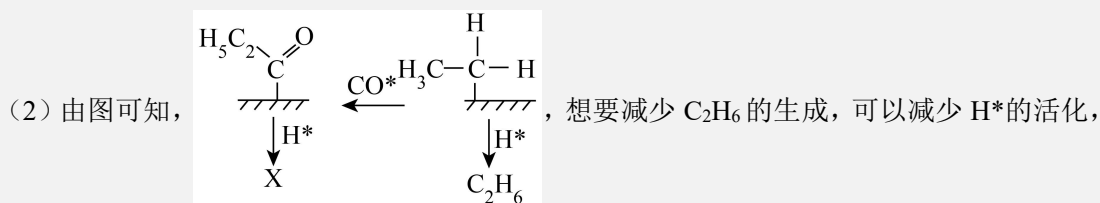
(3) $\text{CO}_2$  浓度过高,  $\text{CO}_2$  吸附性过强而占据活性位点, 抑制了  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的在催化剂表面的吸附与反应, 导致甲醇合成速率下降 (或  $\text{CO}_2$  浓度过高,  $\text{CO}_2$  加氢过程中产生的  $\text{H}_2\text{O}$  过多, 与催化剂  $\text{Fe}$  反应导致催化剂失活)

【详解】(1) ①根据盖斯定律, 该反应=反应I-反应II, 该反应

$$\Delta H = [-205.8 - (-165.0)] \text{kJ/mol} = -40.8 \text{kJ/mol},$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -40.8 \text{kJ/mol} - 298\text{K} \times (-4.4 \times 10^{-3} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) < 0, \text{ 常温下能自发进行;}$$

②由图可知,  $\text{CO}_2$  活化过程生成  $\text{CO}$  中间体所需活化能更低, 速率更快,  $\text{CO}$  中间体能量更低, 更稳定;



促进  $\text{CO}^*$  的活化, 故答案为: 应减缓加氢或促进  $\text{CO}$  的活化; 根据图示反应机理,  $\text{X}$  为  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ;

(3) 生成甲醇反应机理和(2)类似, 当  $\text{CO}_2$  浓度过高,  $\text{CO}_2$  吸附性过强而占据活性位点, 抑制了  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的在催化剂表面的吸附与反应, 导致甲醇合成速率下降, 除此之外,  $\text{CO}_2$  浓度过高,  $\text{CO}_2$  加氢过程中产生的  $\text{H}_2\text{O}$  过多, 与催化剂  $\text{Fe}$  反应导致催化剂失活, 甲醇产率降低。