

化学

本卷满分 100 分,考试时间 75 分钟。

本卷答题卡

可能用到的相对原子质量: H 1 C 12 O 16 Na 23 Si 28

Cl 35.5 W 184

一、选择题:本题共 14 小题,每小题 3 分,共 42 分。在每小题给出的四个选项中,只有一项符合题目要求。

1. 历史文物见证了中华民族共同体在发展中的交往交流交融。下列贵州出土的文物中主要由天然高分子材料制成的是 ()

文物图示	东汉	南朝	宋	明
选项	A. 青陶罐	B. 带盖铜托杯	C. 鹭鸟纹蜡染百褶裙	D. 九凤三龙嵌宝石金冠

2. 下列叙述正确的是 ()

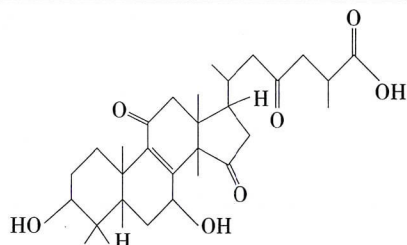
- A. KBr 的电子式: $K^+[:Br:]^-$
 B. 聚乙烯的结构简式: $[-CH_2-CH_2-]_n$
 C. SO_3^{2-} 的空间结构: 平面三角形
 D. $CH_3CH_2C(CH_3)=CH_2$ 的名称: 2-甲基-2-丁烯

3. 厨房中处处有化学。下列说法错误的是 ()

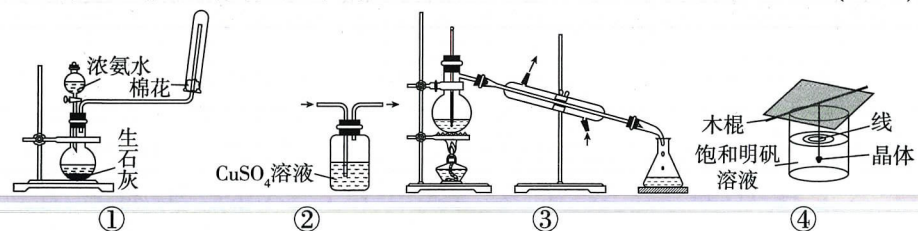
选项	生活情境	涉及化学知识
A	清洗餐具时用洗洁精去除油污	洗洁精中的表面活性剂可使油污水解为水溶性物质
B	炒菜时不宜将油加热至冒烟	油脂在高温下容易生成对身体有害的稠环化合物
C	长期暴露在空气中的食盐变成了糊状	食盐中常含有容易潮解的 $MgCl_2$
D	久煮的鸡蛋蛋黄表面常呈灰绿色	蛋白中硫元素与蛋黄中铁元素生成的 FeS 和蛋黄混合呈灰绿色

4. 贵州盛产灵芝等中药材。灵芝酸 B 是灵芝的主要活性成分之一,其结构简式如图。下列说法错误的是 ()

- A. 分子中只有 4 种官能团
 B. 分子中仅含 3 个手性碳原子
 C. 分子中碳原子的杂化轨道类型是 sp^2 和 sp^3
 D. 该物质可发生酯化反应、加成反应和氧化反应



5. 下列装置不能达到实验目的的是 ()



- A. 图①可用于实验室制 NH_3
 B. 图②可用于除去 C_2H_2 中少量的 H_2S
 C. 图③可用于分离 CH_2Cl_2 和 CCl_4
 D. 图④可用于制备明矾晶体

6. 二氧化氯 (ClO_2) 可用于自来水消毒。实验室用草酸 ($H_2C_2O_4$) 和 $KClO_3$ 制取 ClO_2 的反应为 $H_2C_2O_4 + 2KClO_3 + H_2SO_4 = 2ClO_2 \uparrow + 2CO_2 \uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O$ 。设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。下列说法正确的是 ()

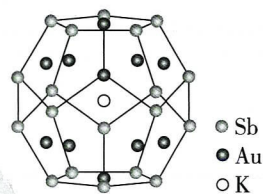
- A. 0.1 mol $H_2^{18}O$ 中含有的中子数为 $1.2N_A$
 B. 每生成 67.5 g ClO_2 , 转移电子数为 $2.0N_A$
 C. 0.1 mol $\cdot L^{-1} H_2C_2O_4$ 溶液中含有的 H^+ 数目为 $0.2N_A$
 D. 标准状况下, 22.4 L CO_2 中含 σ 键数目为 $2.0N_A$

7. 下列离子方程式书写错误的是 ()

- A. 用氢氟酸雕刻玻璃: $SiO_2 + 4H^+ + 4F^- = SiF_4 \uparrow + 2H_2O$
 B. 用绿矾 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 处理酸性废水中的 $Cr_2O_7^{2-}$: $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
 C. 用泡沫灭火器灭火的原理: $Al^{3+} + 3HCO_3^- = Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$
 D. 工业电解饱和食盐水制烧碱和氯气: $2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{电解}} 2OH^- + H_2 \uparrow + Cl_2 \uparrow$

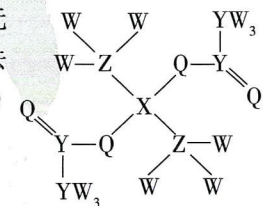
8. 我国科学家首次合成了化合物 $[K(2,2,2\text{-crypt})]_5[K@Au_{12}Sb_{20}]$ 。其阴离子 $[K@Au_{12}Sb_{20}]^{5-}$ 为全金属富勒烯(结构如图), 具有与富勒烯 C_{60} 相似的高对称性。下列说法错误的是 ()

- A. 富勒烯 C_{60} 是分子晶体
 B. 图示中的 K^+ 位于 Au 形成的二十面体笼内
 C. 全金属富勒烯和富勒烯 C_{60} 互为同素异形体
 D. 锑 (Sb) 位于第五周期第 V A 族, 则其基态原子价层电子排布式是 $5s^2 5p^3$



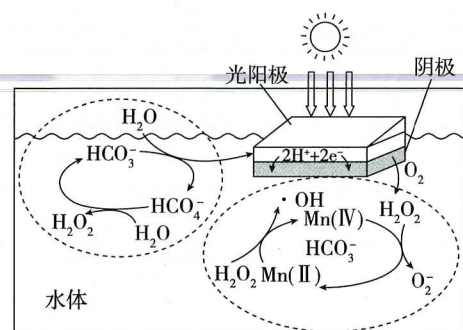
9. 某化合物由原子序数依次增大的短周期主族元素 W、X、Y、Z、Q 组成(结构如图)。X 的最外层电子数等于内层电子数, Y 是有机物分子骨架元素, Q 和 W 能形成两种室温下常见的液态化合物。下列说法错误的是 ()

- A. 第一电离能: $Y < Z < Q$
 B. 该化合物中 Q 和 W 之间可形成氢键
 C. X 与 Al 元素有相似的性质
 D. W、Z、Q 三种元素可形成离子化合物



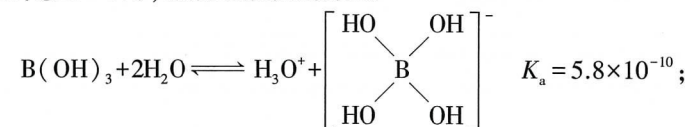
10. 根据下列实验操作及现象所推出的结论正确的是 ()

选项	实验操作及现象	结论
A	将 Zn 和 $ZnSO_4$ 溶液与 Cu 和 $CuSO_4$ 溶液组成双液原电池, 连通后铜片上有固体沉积	原电池中 Zn 作正极, Cu 作负极
B	向洁净试管中加入新制银氨溶液, 滴入几滴乙醛, 振荡, 水浴加热, 试管壁上出现银镜	乙醛有氧化性
C	向苯酚浊液中加入足量 Na_2CO_3 溶液, 溶液由浑浊变澄清	苯酚的酸性比 H_2CO_3 强
D	向 $BaCl_2$ 溶液中先通入适量 SO_2 , 无明显现象, 再加入稀 HNO_3 , 有白色沉淀生成	稀 HNO_3 有氧化性

11. 一种太阳能驱动环境处理的自循环光催化芬顿系统工作原理如图。光阳极发生反应: $HCO_3^- + H_2O = HCO_4^- + 2H^+ + 2e^-$, $HCO_4^- + H_2O = HCO_3^- + H_2O_2$ 。体系中 H_2O_2 与 $Mn(II)/Mn(IV)$ 发生反应产生的活性氧自由基可用于处理污水中的有机污染物。

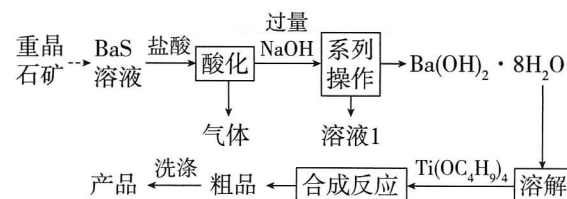
下列说法错误的是 ()

- A. 该芬顿系统能量转化形式为太阳能 $\rightarrow$ 电能 $\rightarrow$ 化学能
 B. 阴极反应式为 $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$
 C. 光阳极每消耗 1 mol H_2O , 体系中生成 2 mol H_2O_2
 D. H_2O_2 在 $Mn(II)/Mn(IV)$ 的循环反应中表现出氧化性和还原性

12. 硼砂 $[Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O]$ 水溶液常用于 pH 计的校准。硼砂水解生成等物质的量的 $B(OH)_3$ (硼酸) 和 $Na[B(OH)_4]$ (硼酸钠)。已知: ① 25 $^{\circ}C$ 时, 硼酸显酸性的原理② $\lg \sqrt{5.8} \approx 0.38$ 。

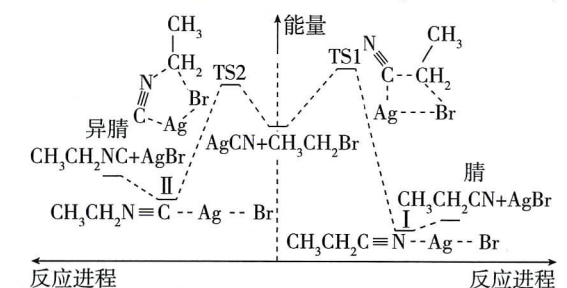
下列说法正确的是 ()

- A. 硼砂稀溶液中 $c(Na^+) = c[B(OH)_3]$
 B. 硼酸水溶液中的 H^+ 主要来自水的电离
 C. 25 $^{\circ}C$ 时, 0.01 mol $\cdot L^{-1}$ 硼酸水溶液的 pH ≈ 6.38
 D. 等浓度等体积的 $B(OH)_3$ 和 $Na[B(OH)_4]$ 溶液混合后, 溶液显酸性

13. 贵州重晶石矿(主要成分 $BaSO_4$) 储量占全国 1/3 以上。某研究小组对重晶石矿进行“富矿精开”研究, 开发了制备高纯纳米钛酸钡 ($BaTiO_3$) 工艺。部分流程如下:

下列说法正确的是 ()

- A. “气体”主要成分是 H_2S , “溶液 1”的主要溶质是 Na_2S
 B. “系列操作”可为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥
 C. “合成反应”中生成 $BaTiO_3$ 的反应是氧化还原反应
 D. “洗涤”时可用稀 H_2SO_4 去除残留的碱, 以提高纯度

14. $AgCN$ 与 CH_3CH_2Br 可发生取代反应, 反应过程中 CN^- 的 C 原子和 N 原子均可进攻 CH_3CH_2Br , 分别生成腈 (CH_3CH_2CN) 和异腈 (CH_3CH_2NC) 两种产物。通过量子化学计算得到的反应历程及能量变化如图 (TS 为过渡态, I、II 为后续物)。

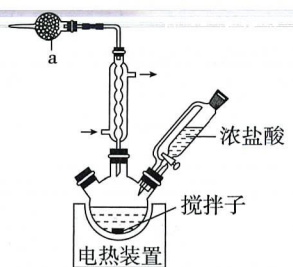
由图示信息, 下列说法错误的是 ()

- A. 从 CH_3CH_2Br 生成 CH_3CH_2CN 和 CH_3CH_2NC 的反应都是放热反应
 B. 过渡态 TS1 是由 CN^- 的 C 原子进攻 CH_3CH_2Br 的 $\alpha-C$ 而形成的
 C. I 中 “N---Ag” 之间的作用力比 II 中 “C---Ag” 之间的作用力弱
 D. 生成 CH_3CH_2CN 放热更多, 低温时 CH_3CH_2CN 是主要产物

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 58 分。

15. (14 分) 十二钨硅酸在催化方面有重要用途。某实验小组制备十二钨硅酸晶体, 并测定其结晶水含量的方法如下(装置如图, 夹持装置省略):

- I. 将适量 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 加入三颈烧瓶中, 加适量水, 加热, 溶解。
 II. 持续搅拌下加热混合物至近沸, 缓慢滴加浓盐酸至 pH 为 2, 反应 30 分钟, 冷却。



Ⅲ.将反应液转至萃取仪器中,加入乙醚,再分批加入浓盐酸,萃取。
Ⅳ.静置后液体分上、中、下三层,下层是油状钨硅酸酯合物。
Ⅴ.将下层油状物转至蒸发皿中,加少量水,加热至混合液表面有晶膜形成,冷却结晶,抽滤,干燥,得到十二钨硅酸晶体($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$)。

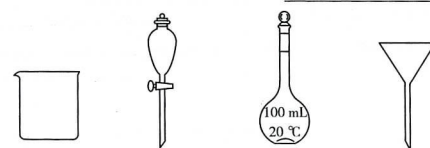
已知:

- ①制备过程中反应体系 pH 过低会产生钨的水合氧化物沉淀;
②乙醚易挥发、易燃,难溶于水且密度比水小;

③乙醚在高浓度盐酸中生成的 $[C_2H_5-O-C_2H_5]^+$ 与 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 缔合成密度较大的油状钨硅酸酯合物。

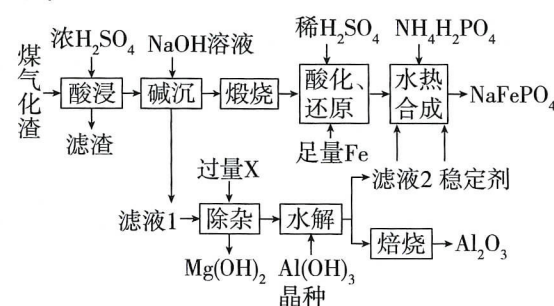
回答下列问题:

- (1)仪器 a 中的试剂是 (填名称),其作用是。
(2)步骤Ⅱ中浓盐酸需缓慢滴加的原因是。
(3)下列仪器中,用于“萃取、分液”操作的有 (填名称)。



- (4)步骤Ⅳ中“静置”后液体中间层的溶质主要是。
(5)步骤Ⅴ中“加热”操作 (选填“能”或“不能”)使用明火,原因是。
(6)结晶水测定:称取 m g 十二钨硅酸晶体($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$,相对分子质量为 M),采用热重分析法测得失去全部结晶水时失重 $\omega\%$,计算 $n =$ (用含 ω 、 M 的代数式表示);若样品未充分干燥,会导致 n 的值 (选填“偏大”“偏小”或“不变”)。

16. (15 分) 煤气化渣属于大宗固废,主要成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 及少量 MgO 等。一种利用“酸浸—碱沉—充钠”工艺,制备钠基正极材料 $NaFePO_4$ 和回收 Al_2O_3 的流程如下:



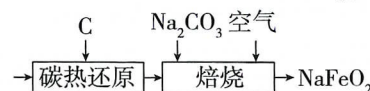
已知:

①25 °C 时, $K_{sp}[Fe(OH)_3] = 2.8 \times 10^{-39}$, $K_{sp}[Al(OH)_3] = 1.3 \times 10^{-33}$, $K_{sp}[Mg(OH)_2] = 5.6 \times 10^{-12}$;

② $2Na[Al(OH)_4](aq) \xrightleftharpoons[\text{加热溶出}]{\text{Al(OH)}_3 \text{ 晶种}} Al_2O_3 \cdot 3H_2O(s) + 2NaOH(aq)$ 。

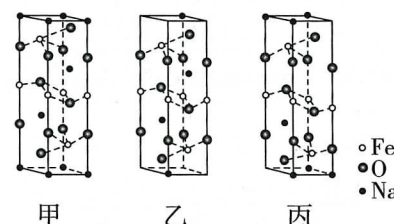
回答下列问题:

- (1)“滤渣”的主要成分为 (填化学式)。
(2)25 °C 时,“碱沉”控制溶液 pH 至 3.0,此时溶液中 $c(Fe^{3+}) =$ mol $\cdot$ L $^{-1}$ 。
(3)“除杂”时需加入的试剂 X 是。
(4)“水热合成”中, $NH_4H_2PO_4$ 作为磷源,“滤液 2”的作用是,水热合成 $NaFePO_4$ 的离子方程式为。
(5)“煅烧”得到的物质也能合成钠基正极材料 $NaFeO_2$,其工艺如下:



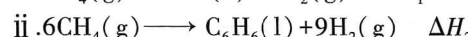
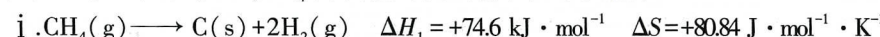
①该工艺经碳热还原得到 Fe_3O_4 ,“焙烧”生成 $NaFeO_2$ 的化学方程式为。

② $NaFeO_2$ 的晶胞结构示意图如甲所示。每个晶胞中含有 $NaFeO_2$ 的单元数有 个。



③若“焙烧”温度为 700 °C, $n(Na_2CO_3) : n(Fe_3O_4) = 9 : 8$ 时,生成纯相 $Na_{1-x}FeO_2$,则 $x =$,其可能的结构示意图为 (选填“乙”或“丙”)。

17. (14 分) 在无氧环境下, CH_4 经催化脱氢芳构化可以直接转化为高附加值的芳烃产品。一定温度下, CH_4 芳构化时同时存在如下反应:



回答下列问题:

- (1)反应 i 在 1 000 K 时 (选填“能”或“不能”)自发进行。
(2)已知 25 °C 时有关物质的燃烧热数据如表,则反应 ii 的 $\Delta H_2 =$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ (用含 a 、 b 、 c 的代数式表示)。

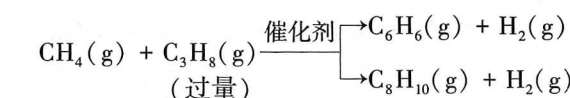
物质	$CH_4(g)$	$C_6H_6(l)$	$H_2(g)$
$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	a	b	c

- (3)受反应 i 影响,随着反应进行,单位时间内甲烷转化率和芳烃产率逐渐降低,原因是。
(4)对催化剂在不同的 pH 条件下进行处理,能够改变催化剂的活性。将催化剂在 5 种不同 pH 条件下处理后分别用于催化 CH_4 芳构化,相同反应时间内测定相关数据如下表,其中最佳 pH 为,理由是。

pH	CH_4 平均转化率/%	芳烃平均产率/%	产物中积碳平均含量/%
2.4	9.60	5.35	40.75
4.0	9.80	4.60	45.85
7.0	9.25	4.05	46.80
10.0	10.45	6.45	33.10
12.0	9.95	4.10	49.45

(5)973 K、100 kPa 下,在某密闭容器中按 $n(C_6H_6) : n(CH_4) = 1 : 5$ 充入气体,发生反应 $C_6H_6(g) + CH_4(g) \longrightarrow C_7H_8(g) + H_2(g)$,平衡时 C_6H_6 与 C_7H_8 的分压比为 4 : 1,则 C_6H_6 的平衡转化率为,平衡常数 $K_p =$ (用平衡分压代替平衡浓度计算,分压=总压 $\times$ 物质的量分数,列出计算式即可)。

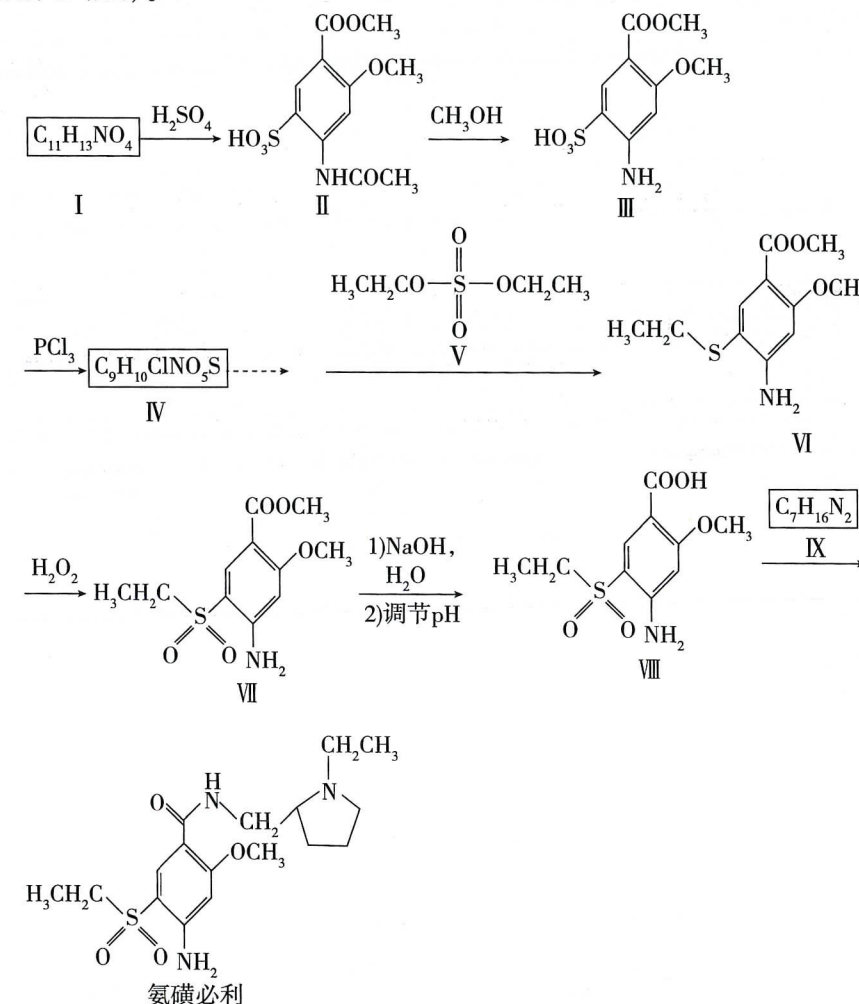
(6)引入丙烷可促进甲烷芳构化制备苯和二甲苯,反应如下:



(两个反应可视为同级数的平行反应)

对于同级数的平行反应有 $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} e^{\frac{E_{a,2} - E_{a,1}}{RT}}$,其中 v 、 k 分别为反应速率和反应速率常数, E_a 为反应活化能, A_1 、 A_2 为定值, R 为常数, T 为温度,同一温度下 $\frac{k_1}{k_2}$ 是定值。已知 $E_{a,苯} < E_{a,二甲苯}$,若要提高苯的产率,可采取的措施有。

18. (15 分) 氨磺必利是一种多巴胺拮抗剂。以下为其合成路线之一(部分试剂和条件已略去)。



氨磺必利

回答下列问题:

- (1) I 的结构简式是。
(2) II 含有的官能团名称是磺酸基、酯基、和。
(3) III $\rightarrow$ IV 的反应类型是, VI $\rightarrow$ VII 的反应中 H_2O_2 的作用是。
(4) V 是常用的乙基化试剂。若用 a 表示 V 中 $-CH_3$ 的碳氢键, b 表示 V 中 $-CH_2-$ 的碳氢键,则两种碳氢键的极性大小关系是 a b (选填“>”“<”或“=”)。
(5) VII $\rightarrow$ VIII 分两步进行,第 1) 步反应的化学方程式是。
(6) IX 的结构简式是。IX 有多种同分异构体,其中一种含五元碳环结构,核磁共振氢谱有 4 组峰,且峰面积之比为 1 : 1 : 1 : 1,其结构简式是。

(7)化合物 $H_3C-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 是合成药物艾瑞昔布的原料之一。参照上述合成路线,设计以 $H_3C-S-C_6H_4-CH_3$ 为原料合成

