长郡中学2025届高三月考试卷(八)

化　学

时量:75分钟　　满分:100分

可能用到的相对原子质量:H～1　C～12　N～14　O～16　Na～23　S～32　Fe～56　Ni～59

一、选择题(本题包括14小题,每小题3分,共42分,在每小题给出的四个选项中,只有一项是符合题目要求的)

1. 湖南省地质博物馆始建于1958年,系国家一级博物馆,常设展厅有4个,分别为地球奥秘厅、地质矿产厅、地质环境厅和生命演化厅。下列相关说法正确的是　(C)

A. 硅元素不活泼,在自然界中多以游离态形式存在

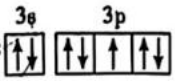
B. 矿石藏品橄榄石的化学式可表示为$(Mg,Fe)_2SiO_4$,其中Mg和Fe都是+1价

C. 岩石风化是泥石流的诱因之一,其中黄铁矿(主要成分为FeS_2)风化为可溶性产物主要是由于其与O_2和H_2O作用导致的

D. 天然存在的同位素相互间保持一定的比率,因此古代化石和现代骨骼中^{13}C和^{14}C的比值相同

【解析】A项,Si在自然界易与O结合,多以二氧化硅和硅酸盐形式存在,故A项错误;B项,Mg和Fe都是+2价,故B项错误;C项,FeS_2与O_2和H_2O作用生成可溶性的$Fe_2(SO_4)_3$,故C项正确;D项,碳-14随着衰变所占比例会逐渐减小,故D项错误。

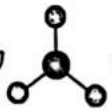
2. 下列化学用语表达正确的是　(A)

A. 基态氯原子的价层电子轨道表示式:

B. p-p σ键的电子云轮廓图:

C. NO_3^-的价层电子对互斥(VSEPR)模型:

D. 2-丁烯的键线式:

【解析】基态氯原子价层电子排布式为$3s^23p^5$,3p能级有3个能量相同、取向不同的轨道,根据洪特规则,先填入3个电子满足单独分占,且自旋平行,剩下2个电子根据泡利原理任意排入能量相同的p_x、p_y、p_z轨道,A正确;p轨道以"头碰头"的方式重叠形成p-p σ键,电子云轮廓图为,B错误;NO_3^-中N上的孤电子对数为$\frac{5+1-3\times2}{2}=0$,价层电子对数为3+0=3,NO_3^-的价层电子对互斥(VSEPR)模型为,C错误;2-丁烯的结构简式为$CH_3—CH=CH—CH_3$,键线为,D错误。

3. 下列有关实验安全方面的相关描述，正确的是

A. 实验中如有少量酸滴到实验桌上，应立即用大量水冲洗，然后用 3%～5%的 $NaHCO_3$ 溶液冲洗

B. 实验中未用完的金属钾可放回原试剂瓶

C. 稀释浓硫酸时，应将水用玻璃棒缓慢引流至浓硫酸中，并用玻璃棒不断搅拌

D. 用排水法收集氧气，结束时先熄灭酒精灯，再把导管从水槽中移出

【解析】A 项，题干描述为酸滴到皮肤上的处理办法，故 A 项错误；C 项，不能将水注入浓硫酸，故 C 项错误；D 项，应先把导管从水槽中移出来，再熄灭酒精灯，故 D 项错误。

4. 下列有关化学概念或性质的判断正确的是 (A)

A. 环己烷与苯分子中 C—H 的键能不相等

B. 某一可逆反应平衡常数越大，反应速率、反应物的转化率就越大

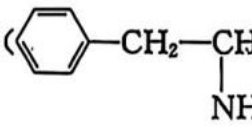
C. $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 中 Cu 的杂化方式为 sp^3

D. NaCl 溶液和 CH_3COONH_4 溶液均显中性，故两溶液中水的电离程度相同

【解析】环己烷中碳原子采取 sp^3 杂化，苯分子中碳原子采取 sp^2 杂化，由于同能层中 s 轨道更接近原子核，因此杂化轨道的 s 成分越多，其杂化轨道更接近原子核，由此可知，sp^2 杂化轨道参与形成的 C—H 共价键的电子云更偏向碳原子核，即苯分子中的 C—H 键长小于环己烷中的，键能更大，A 正确；对于放热反应，降低温度，平衡向正反应方向移动，平衡常数变大，反应速率减小，反应物的转化率增大，B 错误；$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 为平面形结构，Cu 不是 sp^3 杂化，C 错误；CH_3COONH_4 促进水的电离，NaCl 对水的电离无影响，所以两溶液中水的电离程度不同，D 错误。

5. 氨基酸通过肽键相互连接可形成蛋白质。下列关于氨基酸和蛋白质的说法，错误的是 (A)

A. 氨基酸为有机小分子，一般都能溶于乙醇等有机溶剂

B. 一分子甘氨酸($H_2N—CH_2—COOH$)和一分子苯丙氨酸()相互反应可形成 3 种二肽(考虑环二肽)

C. 肽链盘绕或折叠形成蛋白质的二级结构，该过程存在氢键作用

D. 采用多次盐析和溶解，可以分离提纯蛋白质

【解析】A 项，氨基酸能形成内盐，一般都能溶于水，难溶于乙醇等有机溶剂，故 A 项错误。

6. 下列离子方程式与相应化学反应不相符的是 (B)

A. 用 $CuSO_4$ 溶液去除乙炔中混有的 H_2S：$Cu^{2+}+H_2S=\!=\!=CuS\downarrow+2H^+$

B. 苯酚钠溶液中通入少量二氧化碳气体：$2C_6H_5O^-+CO_2+H_2O=\!=\!=2C_6H_5OH+CO_3^{2-}$

C. 向 $FeSO_4$ 溶液中滴加 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液：$Fe^{2+}+K^++[Fe(CN)_6]^{3-}=\!=\!=KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$

D. 用丙烯腈电合成己二腈，阴极发生的电极反应：

$2CH_2=\!=\!=CHCN+2H^++2e^-=\!=\!=NC(CH_2)_4CN$

【解析】实验室通过硫酸铜溶液除去乙炔中的硫化氢气体，离子方程式为 $Cu^{2+}+H_2S=\!=\!=CuS\downarrow+2H^+$，A 正确；苯酚钠溶液中通入少量二氧化碳气体，因为酸性：碳酸＞苯酚＞HCO_3^-，正确的离子方程式为 $C_6H_5O^-+CO_2+H_2O=\!=\!=C_6H_5OH+HCO_3^-$，B 错误；硫酸亚铁溶液与铁氰化钾溶液反

立生成硫酸钾和 $KFe[Fe(CN)_6]$ 沉淀，反应的离子方程式为 $Fe^{2+}+K^++[Fe(CN)_6]^{3-}=KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$，C 正确；用丙烯腈电合成己二腈的阴极反应为酸性条件下丙烯腈在阴极得到电子发生还原反应生成己二腈，电极反应式为 $2CH_2=CHCN+2H^++2e^-=NC(CH_2)_4CN$，D 正确。

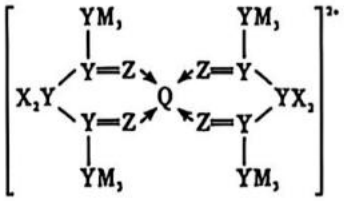
7. 由五种元素组成的某配离子是一种常用的有机催化剂，结构如图所示。X、Y、Z、M、Q 五种元素的原子序数依次增大，Y、Z、M 同周期，基态 Y 原子各能级上的电子数相等，基态 Q^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^9$。下列说法正确的是 (D)

A. Y 的氢化物的沸点一定低于 Z 的氢化物的沸点

B. M 单质与水反应生成两种酸

C. Q 的最高价氧化物对应的水化物能溶于强酸，不溶于任何碱

D. Z 的同周期元素中，第一电离能比 Z 小的元素有 4 种



【解析】X、Y、Z、M、Q 五种元素的原子序数依次增大，基态 Y 原子各能级上的电子数相等，则基态 Y 原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^2$，即 Y 为 C；Y、Z、M 同周期，由有机催化剂的结构可知，X 形成 1 个共价键、Z 形成 2 个共价键、M 形成 1 个共价键，则 X 为 H、Z 为 O、M 为 F；基态 Q^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^9$，则 Q 为 Cu。

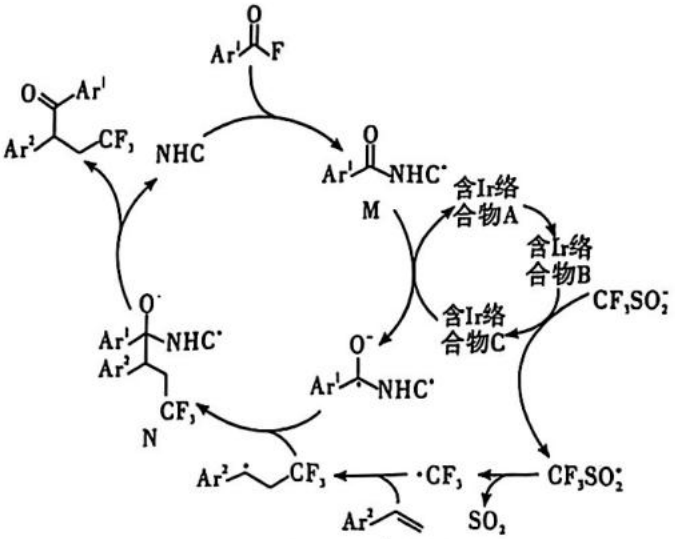
碳的氢化物有多种，其中包含碳数很大的烃类物质，其沸点不一定比水低，A 错误；F_2 与水反应生成 HF 和 O_2，B 错误；氢氧化铜是弱碱，能溶于弱碱氨水形成四氨合铜离子，C 错误；Z 为 O；同周期元素中第一电离能比 O 小的有 Li、Be、B、C 四种元素，D 正确。

8. 下列实验操作所对应的现象和结论(或解释)均合理的是 (C)

选项	实验操作	现象	结论(或解释)
A	向 KBr 溶液中加入过量氯水，再用淀粉-KI 试纸检验上述混合液	溶液变为橙黄色，试纸变蓝	结论：氧化性 $Cl_2>Br_2>I_2$
B	两支试管各盛 10 mL 0.2 mol·L^{-1} 草酸溶液，分别加入 2 mL 0.2 mol·L^{-1} 和 0.1 mol·L^{-1} 酸性高锰酸钾溶液	加入 0.2 mol·L^{-1} 酸性高锰酸钾溶液的混合液褪色时间更短	结论：浓度越大，化学反应速率越快
C	两支试管中各盛 2 mL 紫红色的碘的 CCl_4 溶液，分别加入 2 mL 水和浓 KI 水溶液	溶液分层，加入浓 KI 水溶液后的下层紫红色变浅更多	解释：I_2 可与浓 KI 水溶液反应
D	溴乙烷中加入 NaOH 水溶液，振荡后加热，静置，取上层清液，加入 $AgNO_3$ 溶液	生成浅黄色沉淀	解释：溴乙烷在 NaOH 水溶液、加热条件下水解生成 NaBr

【解析】A 项，过量的氯水会使淀粉-KI 试纸变蓝干扰实验，无法比较 Br_2 和 I_2 的氧化性，故 A 项错误；B 项，酸性高锰酸钾溶液浓度大，虽然反应速率更快，但褪色时间更长，故 B 项错误；D 项，操作中未进行酸化，无法观察到淡黄色沉淀，故 D 项错误。

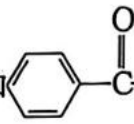
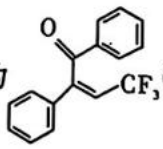
9. 2024 年初，我国在研究氮杂环卡宾与铱等过渡金属协同催化反应中取得重要进展。下图所示是三唑卡宾和铱络合物协同催化芳乙烯和芳甲酰氟反应机理(·CF_3 表示自由基)。下列有关说法正确的是 (C)



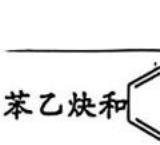
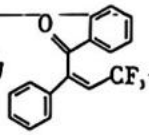
注：—Ar^1和—Ar^2为含苯环的烃基。

A. 三种含 Ir 络合物的转化中，元素的化合价没有变化

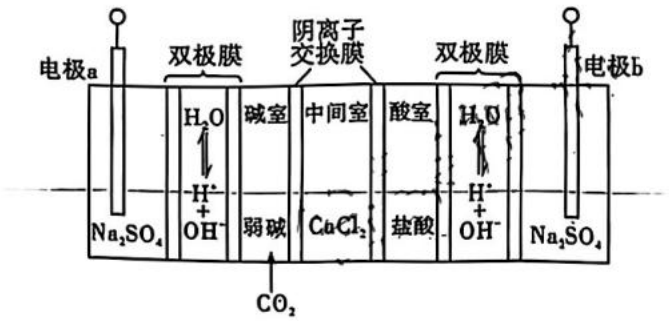
B. 该合成过程中只存在非极性键的断裂和形成

C. 若将反应物改为苯乙炔和，则产物为（不考虑顺反异构）

D. NHC 为催化剂，既能提高化学反应速率又能提高平衡转化率

【解析】由 $CF_3SO_2^-$ 生成 $\cdot CF_3SO_2$，失去一个电子，故含 Ir 络合物 B 得到一个电子生成含 Ir 络合物 C，元素化合价改变，A 错误；该合成过程中存在极性键、非极性键的断裂和形成，B 错误；若将反应物改为苯乙炔和，则产物为，C 正确；由反应的机理图可知，NHC 为催化剂，催化剂不能提高平衡转化率，D 错误。

10. 在直流电场作用下，双极膜中间层中的 H_2O 解离为 H^+ 和 OH^-，并分别向两极迁移。下图所示的装置可将捕捉的废气二氧化碳转化为 $CaCO_3$ 而矿化封存，减少碳排放，同时得到氧气、氢气、高浓度盐酸等产品。下列说法正确的是 (C)



A. 电极 b 为阴极，电极反应式为 $2H_2O+2e^- = H_2\uparrow+2OH^-$

B. 向碱室中加入 $NaHCO_3$ 固体，有利于 CO_2 的矿化封存

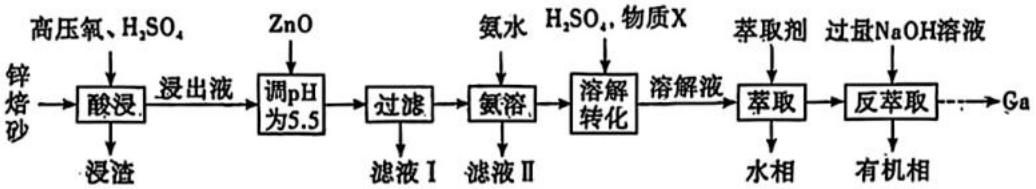
C. 中间室中发生反应：$CO_3^{2-}+Ca^{2+} = CaCO_3\downarrow$

D. b 极收集到 11.2 L(标准状况)气体时，理论上左侧 Na_2SO_4 溶液质量减少 2 g

解析】由图可知，CO_2 通入碱室反应转化为 CO_3^{2-} 并通过阴离子交换膜进入中间室产生碳酸钙沉淀，则电极 b 为阳极，电极 a 为阴极。左侧双极膜产生的 H^+ 进入阴极室中放电生成氢气，OH^- 进入碱室；右侧双极膜产生的 OH^- 进入阳极室中放电产生氧气，H^+ 进入酸室；中间室中的 Cl^- 向右移动，通过阴离子交换膜进入酸室。

电极 b 为阳极，发生反应 $2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$，故 A 错误；向碱室中加入 $NaHCO_3$ 固体，会消耗 OH^- 而不利于 CO_2 的吸收，故 B 错误；由分析可知，中间室中发生的反应为碱室中的 CO_3^{2-} 进入中间室与溶液中 Ca^{2+} 反应生成碳酸钙沉淀，离子方程式为 $CO_3^{2-}+Ca^{2+}=\!=\!=CaCO_3\downarrow$，故 C 正确；电极 b 为阳极，$OH^-$ 在阳极失去电子发生氧化反应生成氧气，电极反应式为 $2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$，b 极收集到 11.2 L(标准状况)气体时，转移 2 mol 电子，a 极上双极膜产生的 H^+ 进入阴极室中放电生成氢气，由 $2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$ 知产生 1 mol 氢气，其质量为 2 g，但此氢元素由双极膜产生，不由左侧 Na_2SO_4 溶液提供，故理论上左侧 Na_2SO_4 溶液质量不减少，故 D 错误。

11. 从某锌焙砂[主要成分为 ZnO、CuO、Fe_3O_4、SiO_2、$Ga_2(Fe_2O_4)_3$]中回收金属 Ga 的流程如下。



已知：①“浸出液”中含有的金属离子有 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Ga^{3+}、Fe^{3+}；Ga 和 Al 的性质相似。

②萃取剂对 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ca^{3+} 有很好的萃取效果，不能萃取“溶解液”中的其他金属离子。

③常温下，“浸出液”中金属离子形成氢氧化物沉淀的 pH 如下表。

金属离子	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Cu^{2+}
开始沉淀 pH	1.7	5.6	3.0	4.5
完全沉淀 pH	2.9	8.0	4.9	6.5

下列说法错误的是 (D)

A. “酸浸”步骤中会发生反应：$Ga_2(Fe_2O_4)_3+12H_2SO_4=\!=\!=Ga_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+12H_2O$

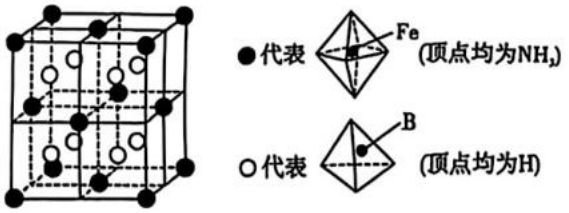
B. 滤液Ⅰ中金属阳离子有 Zn^{2+} 和 Cu^{2+}

C. “溶解转化”步骤中加入的物质 X 具有还原性

D. 若通过电解反萃取液制备金属 Ga，则阴极电极反应为 $Ga^{3+}+3e^-=\!=\!=Ga$

【解析】向锌焙砂[ZnO、CuO、Fe_3O_4、SiO_2、$Ga_2(Fe_2O_4)_3$]中加入高压氧和稀硫酸浸出，“酸浸”后的溶液中，含有的金属离子有 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Ga^{3+}、Fe^{3+}，硫酸具有酸性，所以发生反应的化学方程式为 $Ga_2(Fe_2O_4)_3+12H_2SO_4=\!=\!=Ga_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+12H_2O$；A 项正确。浸出液中加入氧化锌调 pH 为 5.5，生成氢氧化铁、氢氧化镓及部分氢氧化铜，滤液有 Zn^{2+}、Cu^{2+}，B 项正确。萃取剂对 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ga^{3+} 有很好的萃取效果，向沉淀中加入氨水，氢氧化铜溶解，再通入硫酸和还原剂，沉淀溶解得到含 Ga^{3+}、Fe^{2+} 溶液，加入物质 X 的目的是将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}，防止干扰 Ga^{3+} 的萃取，C 项正确。加入萃取剂，得到含 Ga^{3+} 溶液，反萃取步骤加入过量氢氧化钠溶液，因为 Ga 的性质与 Al 类似，则得 $[Ga(OH)_4]^-$ 溶液，电解时阴极反应为 $[Ga(OH)_4]^-+3e^-=\!=\!=Ga+4OH^-$，D 项错误。

12. 一种新型储氢材料的晶胞如图所示，该晶体属立方晶系，晶胞棱边夹角均为 90°，棱长 a pm，阿伏加德罗常数的值为 N_A。下列说法错误的是



A. 该物质的化学式为$[Fe(NH_3)_6](BH_4)_2$

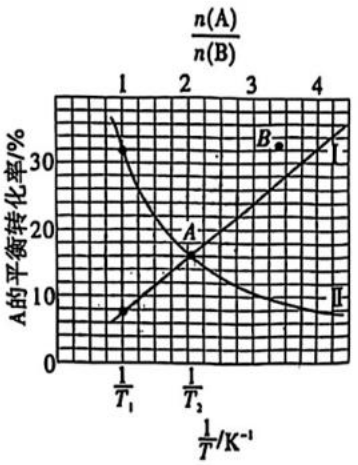
B. 1 mol $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$含有 σ 键的数目为 $24N_A$

C. 每个 BH_4^- 周围与它最近且距离相等的$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$有 2 个

D. 金属离子 Fe^{2+} 与硼原子间最短距离为$\frac{\sqrt{3}}{4}a\times10^{-10}$cm

【解析】晶胞中黑球的个数$=8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，白球的个数$=8$，1 个黑球代表 1 个 $Fe(NH_3)_6$，1 个白球代表 1 个 BH_4，所以化学式为$[Fe(NH_3)_6](BH_4)_2$，A 正确；$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ 中，Fe^{2+} 为中心离子提供空轨道，配体 NH_3 中氮原子提供孤对电子形成配位键，NH_3 中含有 3 个 σ 键，配位键也是 σ 键，$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ 中含有 $6+3\times6=24$ 个 σ 键，B 正确；选 1 个白球为研究对象，以这个白球为体心的小正方体，离白球最近的黑球位于这个小正方体的 4 个顶点上，因此，每个 BH_4^- 周围与它最近且距离相等的$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$有 4 个，C 错误；金属离子 Fe^{2+} 与硼原子间最短距离为晶胞的体对角线长($\sqrt{3}a$ pm)的四分之一，故为$\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm$=\frac{\sqrt{3}}{4}a\times10^{-10}$cm，D 正确。

13. 向一体积为 1 L 的密闭容器中充入 3 mol B(g)和一定量的A(g)，发生反应：$A(g)+3B(g)\rightleftharpoons C(g)+D(g)\quad\Delta H<0$。当$\frac{n(A)}{n(B)}=\frac{1}{3}$时A 的平衡转化率～$\frac{1}{T}$、500 K 时 A 的平衡转化率～$\frac{n(A)}{n(B)}$的关系如图所示。下列说法错误的是 (B)



A. 曲线Ⅱ表示 500 K 时 A 的平衡转化率～$\frac{n(A)}{n(B)}$的关系

B. A 点时，曲线Ⅰ和Ⅱ表示的平衡常数相等

C. B 点时，题干条件下，逆反应速率一定大于正反应速率

D. 曲线Ⅰ条件下，A 点平衡转化率为 16%，则 A 点平衡时与反应开始时体系压强之比为23∶25

【解析】该反应为放热反应，升高温度，平衡向逆反应方向移动，A 的转化率减小；$\frac{n(A)}{n(B)}$增大相当于增大 A 的浓度，平衡向正反应方向移动，但 A 的转化率减小；则曲线Ⅰ表示$\frac{n(A)}{n(B)}=\frac{1}{3}$时，A 的平衡转化率～$\frac{1}{T}$的关系，曲线Ⅱ表示 500 K 时，A 的平衡转化率～$\frac{n(A)}{n(B)}$的关系。

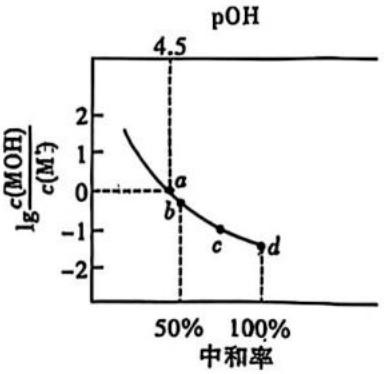
分析可知，曲线Ⅱ表示500 K时，A的平衡转化率～$\frac{n(A)}{n(B)}$的关系，A正确；平衡常数是温度函数，温度不变，平衡常数不变，由图可知，A点时，曲线Ⅰ和Ⅱ表示的平衡转化率相等，假设曲线Ⅰ对应的温度为500 K，与曲线Ⅱ相比，$\frac{n(A)}{n(B)}$增大，A的转化率降低，要使转化率相等，则需要降低温度使平衡正移，能分析确定A点时曲线Ⅰ的反应温度小于500 K，则曲线Ⅰ和Ⅱ表示的平衡常数不相等，B错误；B点时，若温度为500 K，由曲线Ⅱ可知，反应要逆向进行减小转化率达到平衡，若条件为$\frac{n(A)}{n(B)}=\frac{1}{3}$，由曲线Ⅰ可知，反应要逆向进行减小转化率达到平衡，则逆反应速率一定大于正反应速率，C正确；曲线Ⅰ表示$\frac{n(A)}{n(B)}=\frac{1}{3}$时，A的平衡转化率～$\frac{1}{T}$的关系，开始时充入3 mol B(g)和1 mol A(g)发生反应，A的平衡转化率为16%，列三段式：

$$A(g)+3B(g)\rightleftharpoons C(g)+D(g)$$

起始(mol)	1	3	0	0
变化(mol)	0.16	0.48	0.16	0.16
平衡(mol)	0.84	2.52	0.16	0.16

则曲线Ⅰ上A点平衡时与反应开始时体系压强之比$\frac{p_{平}}{p_{始}}=\frac{(0.84+2.52+0.16+0.16)}{(1+3)}=\frac{3.68}{4}=\frac{23}{25}$，D正确。

14. 25 ℃时，向20 mL 0.5 mol·L^{-1}弱碱(MOH)溶液中逐滴加入0.25 mol·L^{-1}盐酸，溶液中$\lg\frac{c(MOH)}{c(M^+)}$和溶液的pOH[pOH=$-\lg c(OH^-)$]随中和率(中和率=$\frac{被中和的MOH的物质的量}{反应前MOH的总物质的量}$)的变化关系如图所示。下列有关叙述错误的是 (B)



A. MOH的电离常数$K_b=1.0\times10^{-4.5}$

B. a点时，$c(MOH)+c(M^+)<2c(Cl^-)$

C. b点时，溶液中各离子的浓度关系为$c(M^+)>c(Cl^-)>c(OH^-)>c(H^+)$

D. a、b、c、d四点中，d点对应溶液中水的电离程度最大

【解析】a点时，$\lg\frac{c(MOH)}{c(M^+)}=0$，$\frac{c(MOH)}{c(M^+)}=1$，溶液的pOH=4.5，MOH的电离常数$K_b=\frac{c(M^+)\cdot c(OH^-)}{c(MOH)}=1.0\times10^{-4.5}$，A正确；$a$点中和率小于50%，根据元素守恒可知，$c(MOH)+c(M^+)>2c(Cl^-)$，B错误；$b$点中和率为50%，溶液中溶质为等物质的量浓度的MOH和MCl，MOH电离程度大于M^+的水解程度，溶液呈碱性，所以$c(M^+)>c(Cl^-)>c(OH^-)>c(H^+)$，C正确；$d$点酸碱恰好完全中和，溶质为MCl，$d$点对应的溶液中水的电离程度最大，D正确。

选择题答题卡

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
答案	C	A	B	A	A	B	D	C	C	C	D	C	B	B

二、非选择题(本题包括4小题,共58分)

15.(14分,每空2分)某实验小组为测定钢铁中镍含量,设计了如下实验。

步骤Ⅰ:准确称取钢铁试样 a g,置于烧杯中,加入适量盐酸和硝酸的混合酸,盖上表面皿,低温加热溶解后,煮沸除去氮的氧化物。放置冷却至室温,在不断搅拌下,滴加氨水至溶液 pH≈8。将沉淀过滤,并用洗涤液洗涤沉淀数次,将洗涤液与滤液合并。

步骤Ⅱ:滤液用盐酸酸化,用热水稀释,加热至 70 ℃,在不断搅拌下,加入过量的 10 g·L^{-1} 丁二酮肟乙醇溶液沉淀 Ni^{2+}。在不断搅拌下,滴加氨水,使溶液的 pH 逐渐变为 9。在 70 ℃下保温 30~40 min,得到红色沉淀二丁二酮肟合镍。

步骤Ⅲ:取下,冷却后,减压过滤,用温热水洗涤沉淀。放置于烘箱中烘 1 h,冷却,称量,得到产品二丁二酮肟合镍的质量为 b g。

已知:①丁二酮肟为二元弱酸,可用 H_2D 表示,相对分子质量为 116,易溶于乙醇,不溶于水,HD^- 状态下可在氨性溶液中与 Ni^{2+} 发生沉淀反应。

②在本实验中,常温下,Ni^{2+} 开始沉淀为 $Ni(OH)_2$ 的 pH 为 8.8,Fe^{2+}、Fe^{3+} 完全沉淀的 pH 分别为 9.2 和 3.7。

回答下列问题:

(1)步骤Ⅰ中加入的混酸中硝酸的作用是 溶解试样并将 Fe 氧化为 Fe^{3+},便于后续除去(答出"氧化 Fe 至 Fe^{3+}"即可得分) 。

(2)已知当某离子浓度小于等于 1.0×10^{-5} mol/L 时,代表其已经完全沉淀,则 $\frac{K_{sp}[Fe(OH)_3]}{K_{sp}[Fe(OH)_2]}$ 的值为 $10^{-21.3}$ 。

(3)步骤Ⅱ中加入丁二酮肟生成红色沉淀的总离子方程式为 $Ni^{2+}+2H_2D+2NH_3\cdot H_2O \xlongequal{70\ ℃} Ni(HD)_2\downarrow+2NH_4^+ +2H_2O$(条件写"△"也可,未写条件得1分) 。

(4)下列关于该实验的说法,错误的是 BC(少选得1分,有错选不得分) (填标号)。

A. 步骤Ⅱ中若反应温度超过 70 ℃,可能会导致乙醇挥发,丁二酮肟析出

B. 步骤Ⅱ向酸性溶液中加入沉淀剂,再滴加氨水使 pH 逐渐升高,慢慢反应有利于得到小颗粒晶体

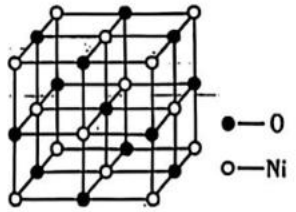
C. 减压过滤需要用到的玻璃仪器有玻璃棒、普通漏斗、烧杯

D. 为保证产品质量准确,应将产品再烘干,称量,直至恒重为止

(5)将二丁二酮肟合镍灼烧成氧化镍再称量(至恒重)也可用于测定镍含量。灼烧过程中需要用到的下列仪器有 坩埚、泥三角(少写得1分,有错误不得分) (填名称)。



(6)NiO 的晶胞结构如图所示,其中 Ni 周围距离最近的 Ni 和 O 的个数比为 2∶1(写数字"2"也得分) 。



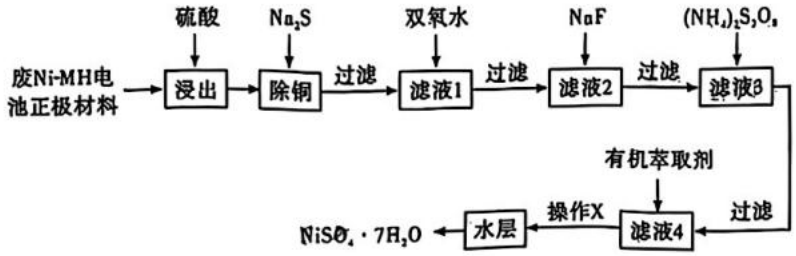
(7)本实验测得钢铁试样中镍的质量分数为 $\frac{59b}{289a}\times100\%$(不乘以 100%也得分) 。

【解析】(2)Fe^{2+} 完全沉淀时 pH 为 9.2,此时 $c(OH^-)=10^{-4.8}$ mol/L,由此可推出 $K_{sp}[Fe(OH)_2]=10^{-14.6}$。同理可推出 $K_{sp}[Fe(OH)_3]=10^{-35.9}$,故 $\frac{K_{sp}[Fe(OH)_3]}{K_{sp}[Fe(OH)_2]}$ 的值为 $10^{-21.3}$。

(4)B 项,慢慢反应有利于晶体长大,最终得到较大的颗粒,故 B 项错误。

(7)产品 $Ni(HD)_2$ 的物质的量为 $\frac{b}{289}$ mol,故 a g 钢铁试样中镍的质量为 $\frac{59b}{289}$ g,故钢铁试样中镍的质量分数为 $\frac{59b}{289a}\times100\%$。

16. (14 分,每空 2 分)一种利用废 Ni - MH 电池正极材料[主要含有 $Ni(OH)_2$,还含有少量 Fe、Cu、Mg、Mn、Zn 的氢氧化物]制备电子级硫酸镍晶体的工艺流程如下图所示。



已知:$(NH_4)_2S_2O_8$ 中含有过氧键,具有强氧化性。

回答下列问题:

(1)该流程中“操作 X”的名称是 分液(答“萃取分液”不给分) 。

(2)在“滤液 1”中加入双氧水可将 Fe^{2+} 转化为难溶的针铁矿(FeOOH),写出反应的离子方程式: $2Fe^{2+}+H_2O_2+2H_2O=\!=\!=2FeOOH\downarrow+4H^+$ 。

(3)“滤液 2”中加入 NaF 的同时需调 pH 约为 5,若 pH 过低,导致沉淀率下降,原因是 F^- 与 H^+ 结合生成弱电解质 HF,导致 $c(F^-)$ 降低,沉淀率下降[关键词“导致 $c(F^-)$ 降低”] ,加适量 MgO 调 pH 之后,取 2 L 含有 Mg^{2+} 0.2 mol 的“滤液 2”,若要使溶液中的 $c(Mg^{2+})=7\times10^{-7}$ mol/L,则应加入 NaF 0.42 mol。[已知:$K_{sp}(MgF_2)=7\times10^{-11}$]

(4)向“滤液 3”中加入 $(NH_4)_2S_2O_8$ 可以除锰,在此过程中 $(NH_4)_2S_2O_8$ 与 $MnSO_4$ 反应生成含锰元素的一种黑色不溶性氧化物,写出该反应的化学方程式: $(NH_4)_2S_2O_8+MnSO_4+2H_2O=\!=\!=MnO_2\downarrow+(NH_4)_2SO_4+2H_2SO_4$ 。

(5)滴定法测定 $NiSO_4\cdot7H_2O$ 纯度:取 3.00 g 样品,酸溶后配成 100 mL 溶液,取 20.00 mL 于锥形瓶中,滴入几滴紫脲酸铵指示剂,用浓度为 0.100 mol/L 的 Na_2H_2Y 标准液滴定,重复操作2~3次,平均消耗 Na_2H_2Y 标准液 17.60 mL。

已知:ⅰ. $Ni^{2+}+H_2Y^{2-}=\!=\!=[NiY]^{2-}+2H^+$;ⅱ. 紫脲酸铵:紫色试剂,遇 Ni^{2+} 显橙黄色。

①滴定至终点时溶液颜色变化为 溶液由橙黄色变为紫色 。

②该产品纯度为 82.4(带百分符号不给分) %(保留三位有效数字)。

【解析】(1)“滤液 4”中加入有机萃取剂将 Zn^{2+} 萃取,出现分层现象,将有机层与水层分离的“操作 X”的名称为分液。

(2)双氧水将 Fe^{2+} 转化为 FeOOH 沉淀,Fe^{2+} 被氧化,H_2O_2 被还原,根据得失电子守恒、原子守恒和电荷守恒,反应的离子方程式为 $2Fe^{2+}+H_2O_2+2H_2O=\!=\!=2FeOOH\downarrow+4H^+$。

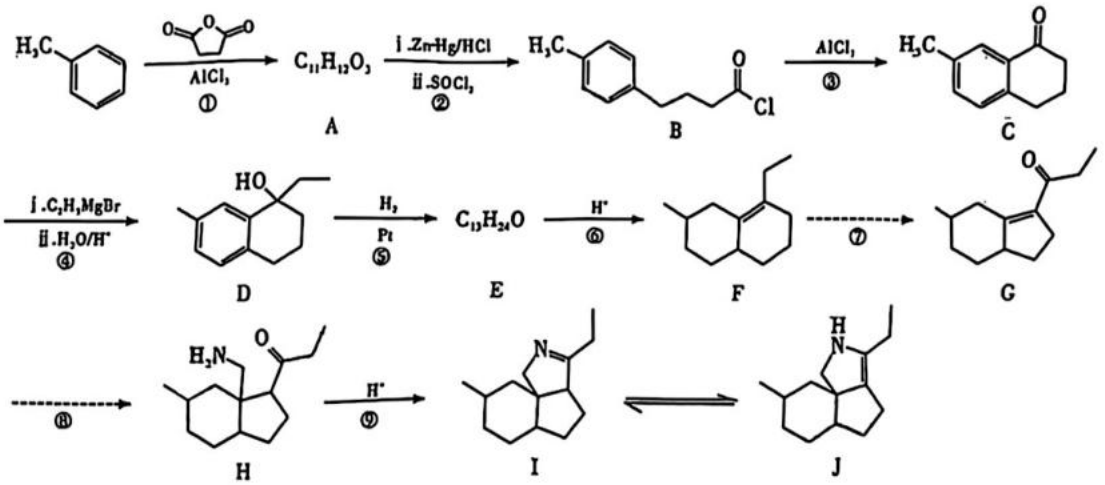
(3)在加入 NaF 的同时需调 pH 约为 5，HF 是弱酸，若 pH 过低，F^- 与 H^+ 结合生成弱电解质，导致 $c(F^-)$ 降低，沉淀率下降；将 0.2 mol Mg^{2+} 完全沉淀生成 MgF_2 需加入 0.4 mol NaF，$c(Mg^{2+})=7\times10^{-7}$ mol/L，此时溶液中 $c(F^-)=\sqrt{\frac{K_{sp}}{c(Mg^{2+})}}=\sqrt{\frac{7\times10^{-11}}{7\times10^{-7}}}$ mol/L$=10^{-2}$ mol/L，需要 $n(NaF)$ 为 2 L$\times10^{-2}$mol/L$=0.02$ mol，所以应加入 NaF 共 0.42 mol。

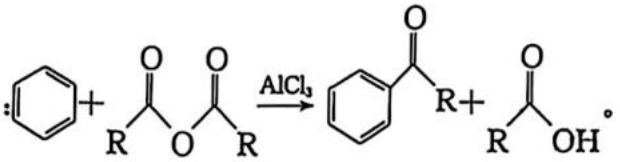
(4)$(NH_4)_2S_2O_8$ 与 $MnSO_4$ 反应生成的含锰元素的一种黑色不溶性氧化物为 MnO_2，反应为 $(NH_4)_2S_2O_8+MnSO_4\longrightarrow MnO_2\downarrow+(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4$，Mn 的化合价由+2 价升至+4 价，$(NH_4)_2S_2O_8$ 中含有一个过氧键，两个−1 价 O 得到 2 个电子降至−2 价，根据得失电子守恒和原子守恒配平，$(NH_4)_2S_2O_8$ 与 $MnSO_4$ 反应的化学方程式为 $(NH_4)_2S_2O_8+MnSO_4+2H_2O=\!=\!=MnO_2\downarrow+(NH_4)_2SO_4+2H_2SO_4$。

(5)①在 Ni^{2+} 与 H_2Y^{2-} 恰好完全反应之前，溶液呈橙黄色，恰好完全反应后，溶液中无 Ni^{2+}，溶液将会呈紫色，所以滴定终点的现象是：当滴入最后半滴 Na_2H_2Y 标准液后，溶液由橙黄色变为紫色，且半分钟内不变回橙黄色；

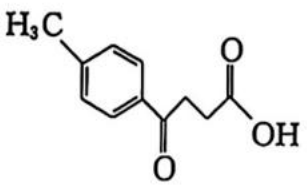
②根据 $Ni^{2+}+H_2Y^{2-}=\!=\!=[NiY]^{2-}+2H^+$，$n(NiSO_4\cdot7H_2O)=n(Ni^{2+})=n(H_2Y^{2-})=0.100$ mol/L$\times$0.017 6 L$=1.76\times10^{-3}$mol，产品纯度为 $\frac{1.76\times10^{-3}\text{mol}\times281\text{ g/mol}\times\frac{100\text{ mL}}{20\text{ mL}}}{3.00\text{ g}}\times100\%\approx82.4\%$。

17.(15 分，除标注外，每空 2 分)物质 J 以甲苯和丁二酸酐为主要原料合成，合成路线(部分条件省略，溶剂未写出)如下。



已知：

回答下列问题：

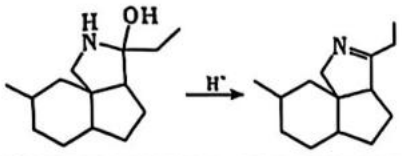
(1)A 的结构简式为 

(2)G 中官能团的名称为 碳碳双键、(酮)羰基(答对一个给 1 分) 。

(3)C→D 经历的反应类型是 加成反应、取代反应(答对一个给 1 分) 。

(4)反应⑤和反应⑥的顺序不能调换的原因是 防止碳碳双键与 H_2 发生加成反应 。

(5)H→I 的合成过程中，经历了加成和消去两步反应，其中消去反应的化学方程式为



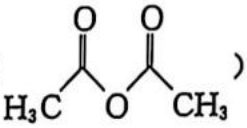
。

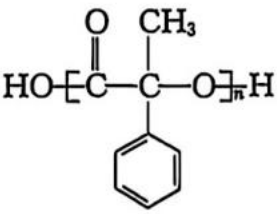
(6)B 的一种同系物 B′($C_{10}H_{11}OCl$)有多种同分异构体，同时满足下列条件的同分异构体有 30 种。

①苯环上有 3 个取代基；

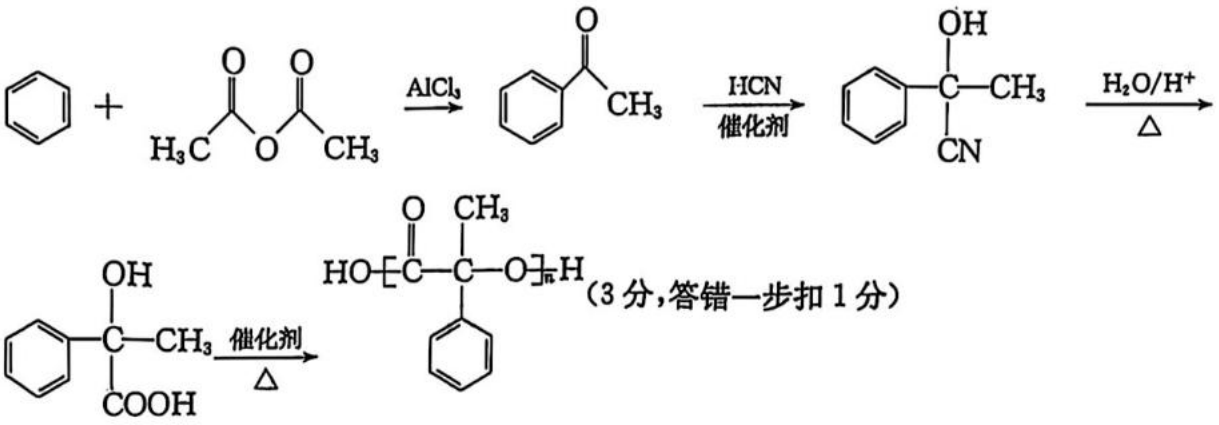
②能够发生银镜反应；

③分子中存在—CH_2Cl。

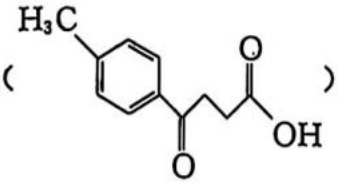
(7)依据以上流程信息，结合所学知识，设计以苯和乙酸酐()为原料，合成



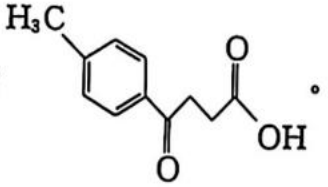
的路线(HCN 等无机试剂任选)。



(3 分，答错一步扣 1 分)

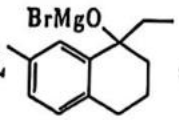
【解析】甲苯与丁二酸酐在 $AlCl_3$ 的催化下发生傅克酰基化反应生成 A()。

A 中的酮羰基先被还原，然后羧基中的羟基被 Cl 取代生成 B。B 在 $AlCl_3$ 的催化下，在甲基间位上发生取代反应生成 C 和 HCl。C 中的酮羰基先与 C_2H_5MgBr 发生加成反应，然后在酸性条件下水解生成 D。D 中苯环在 Pt 的催化下与 H_2 发生加成反应生成 E。E 在酸性条件下发生消去反应生成 F 和 H_2O。F 经过一系列反应生成 H。H 中的酮羰基与氨基发生加成反应，然后在酸性条件下发生消去反应生成 I 和 H_2O。最后生成 I 的互变异构体 J。

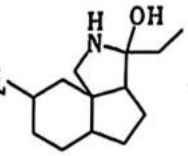
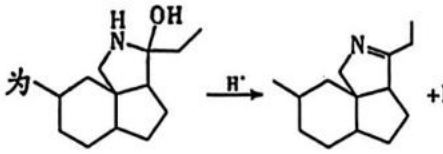
(1)由分析可知，A 的结构简式为 

。

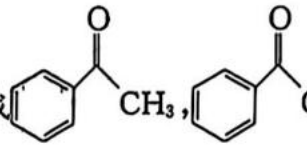
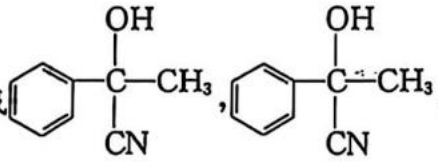
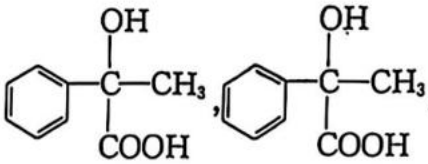
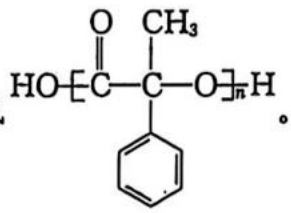
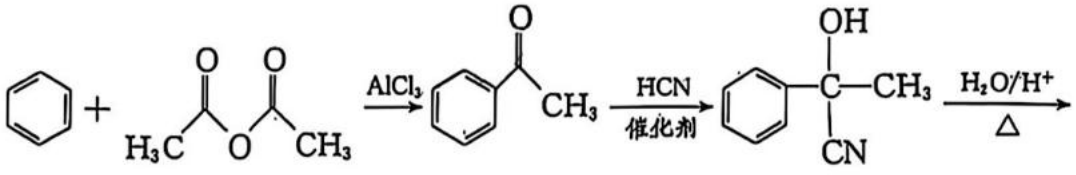
(2)由G的结构可知,G中含有的官能团为碳碳双键和酮羰基。

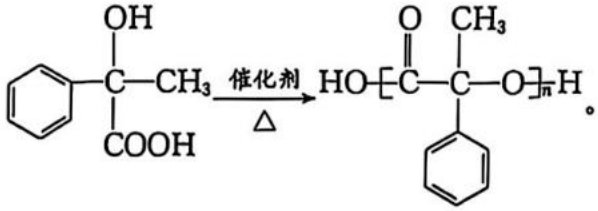
(3)在C→D的合成过程中,C中的酮羰基先与C_2H_5MgBr发生加成反应生成,然后酸性条件下水解生成D。故C→D经历的反应类型是加成反应、取代反应。

(4)若反应⑤与反应⑥的顺序调换,则碳碳双键也会与H_2发生加成反应,导致后续合成无法进行,故反应⑤和反应⑥的顺序不能调换的原因是防止碳碳双键与H_2发生加成反应。

(5)在H→I的合成过程中,H中的酮羰基与氨基发生加成反应生成,然后在酸性条件下发生消去反应生成I和H_2O。故其中消去反应的化学方程式为$+H_2O$。

(6)由B的结构可知,B的分子式为$C_{11}H_{13}OCl$,B′比B少一个CH_2,故B′中含1个苯环,取代基上有4个C、1个O、1个Cl和1个不饱和度。结合题干中同分异构体的条件,3个取代基有3种可能:①—CHO、$—CH_2Cl$、$—CH_2CH_3$;②$—CH_2CHO$、$—CH_2Cl$、$—CH_3$;③—CHO、$—CH_2CH_2Cl$、$—CH_3$。苯环上含3个不同取代基的排列方式有10种,故同时满足条件的同分异构体有3×10=30种。

(7)苯与乙酸酐在$AlCl_3$的催化下发生取代反应生成,上的酮羰基在催化剂的作用下与HCN发生加成反应生成,在酸性条件下水解生成,在催化剂的作用下发生缩聚反应生成。故具体合成路线为:

。

18.(15分，除标注外，每空2分)为了有效应对全球气候变化和构建低碳社会，将CO_2资源化利用并制备工业产品。

Ⅰ.某温度下，利用CO_2生产甲醇主要涉及以下反应。(K_1、K_2为化学平衡常数)

反应1. $CO_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$　　$\Delta H_1=-49.4\ kJ\cdot mol^{-1}$　K_1

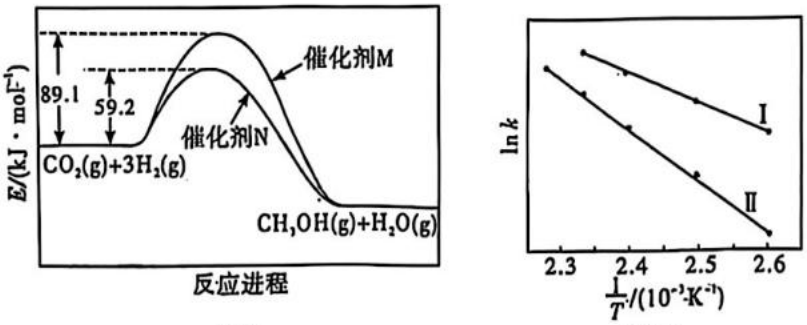
反应2. $CO_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　　$\Delta H_2=+41.2\ kJ\cdot mol^{-1}$　K_2

回答下列问题：

(1)反应1自发进行的条件是__低温(1分)__(填“高温”“低温”或“任何温度”)。

(2)升高温度时，$K_1\cdot K_2$的值将__减小(1分)__(填“增大”“减小”或“不变”)。

(3)催化剂M、N对$CO_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$反应进程的能量影响如下图(a)所示，两种催化剂对应的$\ln k \sim \frac{1}{T}$关系如下图(b)所示。(已知：$\ln k=-\frac{E_a}{RT}+C$，其中E_a为活化能，k为速率常数，R和C为常数)

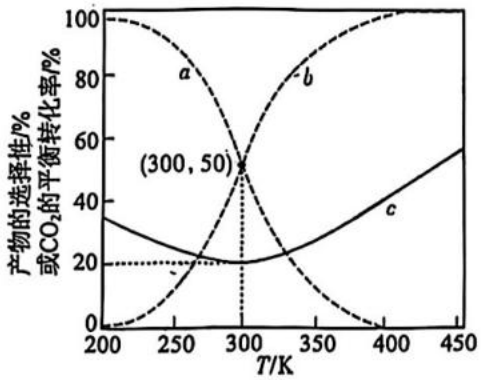


图(a)　　图(b)

①使用催化剂M时，逆反应的活化能为__138.5__$kJ\cdot mol^{-1}$。

②催化剂N对应的$\ln k \sim \frac{1}{T}$关系曲线是图(b)中的__Ⅰ__(填“Ⅰ”或“Ⅱ”)。

(4)在4.0 MPa下，按氢碳比$\left[\frac{n(H_2)}{n(CO_2)}\right]$为3∶1，向恒容密闭容器中充入气体反应物(发生反应1和2)，CO_2的平衡转化率与CH_3OH、CO的选择性随温度的变化如图所示。CH_3OH的选择性$=\frac{n_{生成}(CH_3OH)}{n_{消耗}(CO_2)}\times 100\%$。

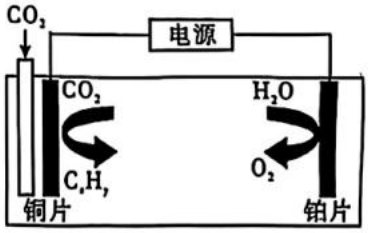


①图中曲线__a(1分)__(填“a”“b”或“c”)代表CH_3OH的选择性。

②CO_2的平衡转化率在300～450 K温度区间发生变化的原因是__300～450 K，温度变化主要影响反应2，升温使反应2平衡正移，CO_2转化率上升__。

③根据图中信息，300 K时，反应1的压强平衡常数$K_p=$__0.0014__$(MPa)^{-2}$(保留两位有效数字，用平衡分压代替平衡浓度计算，分压＝总压×该组分物质的量分数)。

Ⅱ. 如图所示是 CO_2 电催化还原为碳氢化合物(C_xH_y)的工作原理示意图，用铅蓄电池作电源，稀硫酸作电解液。



(5)铜片与铅蓄电池的__Pb__(填“Pb”或“PbO_2”)电极相连，铜片电极上发生的电极反应为 $xCO_2+(4x+y)H^++(4x+y)e^-=\!=\!=C_xH_y+2xH_2O$ 或 $CO_2+(4+\frac{y}{x})H^++(4+\frac{y}{x})e^-=\!=\!=\frac{1}{x}C_xH_y+2H_2O$ 。

【解析】(1)如果使反应 1 自发进行，则 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$，由于反应 1 $\Delta H<0$、$\Delta S<0$，所以 T 应该是低温。

(2)根据盖斯定律，反应 1 和反应 2 相加所得反应的反应热 $\Delta H<0$，所得反应的化学平衡常数为 $K_1\cdot K_2$，故升高温度，平衡逆移，$K_1\cdot K_2$ 的值减小。

(3)①该反应的反应热为 $\Delta H_1=-49.4\ kJ/mol$，使用催化剂 M 时，逆反应的活化能为 89.1 kJ/mol + 49.4 kJ/mol = 138.5 kJ/mol。

②使用催化剂 N 时，反应的活化能低，相同温度时，$\ln k$ 大，所以对应的曲线是图(b)中的Ⅰ。

(4)①由反应 1 和反应 2 可知，升温，反应 1 平衡逆移，CH_3OH 的选择性减小，反应 2 平衡正移，CO 的选择性增大。故图中曲线 a 代表 CH_3OH 的选择性，曲线 b 代表 CO 的选择性。

②图中曲线 c 代表 CO_2 的平衡转化率，升温使反应 1 平衡逆移，反应 2 平衡正移，300～450 K 温度区间，CO_2 的平衡转化率增大，说明温度变化对反应 2 影响更大。

③由图可知，300 K 时，CO_2 的平衡转化率为 20%，CH_3OH 和 CO 的选择性都是 50%，根据 $\frac{n(H_2)}{n(CO_2)}$ 为 3∶1，设反应起始时 CO_2 的物质的量为 1 mol、H_2 的物质的量为 3 mol。由反应 1 和反应 2 的方程式可计算得出，达平衡时，$n(CO_2)=0.8\ mol$、$n(H_2)=2.6\ mol$、$n(CH_3OH)=0.1\ mol$、$n(CO)=0.1\ mol$、$n(H_2O)=0.2\ mol$，体系中气体的总物质的量为 3.8 mol。反应容器为恒容容器，反应前后容器内气体总压强之比等于气体总物质的量之比，平衡时容器内气体总压强 $p_2=\frac{3.8}{4}\times 4\ MPa=3.8\ MPa$。反应 1 的压强平衡常数为 $K_p=\frac{p(CH_3OH)\cdot p(H_2O)}{p(CO_2)\cdot p^3(H_2)}=\frac{(\frac{0.1}{3.8}\times 3.8\ MPa)\times(\frac{0.2}{3.8}\times 3.8\ MPa)}{(\frac{0.8}{3.8}\times 3.8\ MPa)\times(\frac{2.6}{3.8}\times 3.8\ MPa)^3}\approx 0.0014\ (MPa)^{-2}$。

(5)由图可知，铜片附近发生还原反应，CO_2 得电子被还原为碳氢化合物(C_xH_y)，则铜片为阴极，与铅蓄电池电源的负极 Pb 电极相连，根据电荷守恒、原子守恒可得到阴极反应式为 $CO_2+(4+\frac{y}{x})H^++(4+\frac{y}{x})e^-=\!=\!=\frac{1}{x}C_xH_y+2H_2O$ 或 $xCO_2+(4x+y)H^++(4x+y)e^-=\!=\!=C_xH_y+2xH_2O$。