2022 北京西城高三一模

化　　学

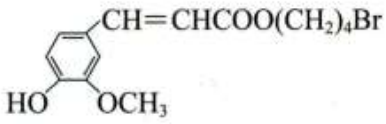
本试卷共 10 页，100 分。考试时长 90 分钟。考生务必将答案答在答题卡上，在试卷上作答无效。考试结束后，将本试卷和答题卡一并交回。

可能用到的相对原子质量：H 1　S 32

第一部分

本部分共 14 题，每题 3 分，共 42 分。在每题列出的四个选项中，选出最符合题目要求的一项。

1. 化合物 M 是一种治疗脑卒中药物中间体，其结构简式如下图。下列关于该有机物的说法不正确的是



A. 存在顺反异构

B. 分子中有 3 种含氧官能团

C. 能与 Br_2 发生取代反应和加成反应

D. 1mol 该有机物最多消耗 2mol $NaOH$

2. 中国科学家经过光谱分析发现了一颗锂元素含量极高的恒星。下列说法不正确的是

A. LiOH 的碱性弱于 $Be(OH)_2$

B. 在碱金属元素中，锂元素的第一电离能最大

C. 依据对角线规则，锂元素和镁元素的有些性质相似

D. 原子光谱的产生与电子跃迁有关，可利用原子光谱中的特征谱线来鉴定锂元素

3. 下列说法正确的是

A. HCl 和 Cl_2 分子中均含有 s-pσ 键

B. NH_3 和 NH_4^+ 的 VSEPR 模型和空间结构均一致

C. 熔点：金刚石>碳化硅>晶体硅

D. 酸性：$CH_3COOH > CHCl_2COOH > CCl_3COOH$

4. 新冠病毒是一种具有包膜的 RNA 病毒，包膜的主要成分是蛋白质和脂质。核酸检测就是检测新冠病毒的 RNA。下列说法不正确的是

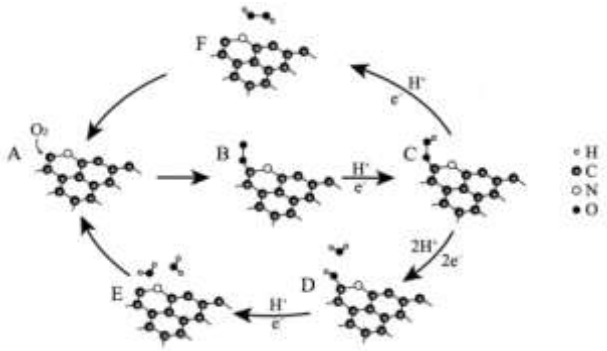
A. 核酸和蛋白质都是生物大分子

B. 核酸和蛋白质都不能发生水解反应

C. 核酸中核苷酸之间通过磷酯键连接

D. 一定浓度的含氯消毒液可使新冠病毒中的蛋白质变性

5. 氮掺杂的碳材料可以有效催化燃料电池中 O_2 的还原反应，其催化机理如图。



途径一：A→B→C→F

途径二：A→B→C→D→E

下列说法不正确的是

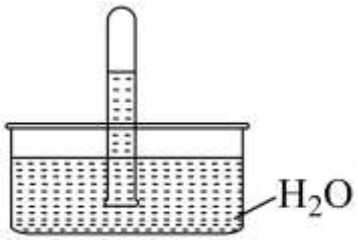
A. 途径一中存在极性共价键的断裂与形成

B. 途径一　电极反应是$O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$

C. 途径二，1mol O_2得到 4mol e^-

D. 氮掺杂的碳材料降低了反应的焓变

6. 室温下，将充满 NO_2 的试管倒立在水中，实验现象如图。下列分析不正确的是



A. NO_2 易溶于水，不能用排水法收集

B. 试管中剩余的无色气体是未溶解的 NO_2

C. 取试管中的溶液，滴加紫色石蕊溶液，溶液显红色，是因为 NO_2 与 H_2O 反应生成了酸

D. 向试管中再缓缓通入一定量的 O_2，试管中的液面上升

7. 下列方程式不能准确解释相应实验现象的是

A. MnO_2 和浓盐酸共热产生黄绿色气体：$MnO_2+4H^++2Cl^-\overset{\Delta}{=}Mn^{2+}+Cl_2\uparrow+2H_2O$

B. Na 加入滴有酚酞的水中，溶液变红：$2Na+2H_2O=2Na^++2OH^-+H_2\uparrow$

C. 加热 Fe 和 S 的混合物生成黑色固体：$2Fe+3S\overset{\Delta}{=}Fe_2S_3$

D. 加热蓝色的 $CuCl_2$ 溶液，溶液变绿：$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$(aq，蓝色) $+4Cl^-$(aq) $\rightleftharpoons$ $[CuCl_4]^{2-}$(aq，黄色)$+4H_2O(l)$ $\Delta H>0$

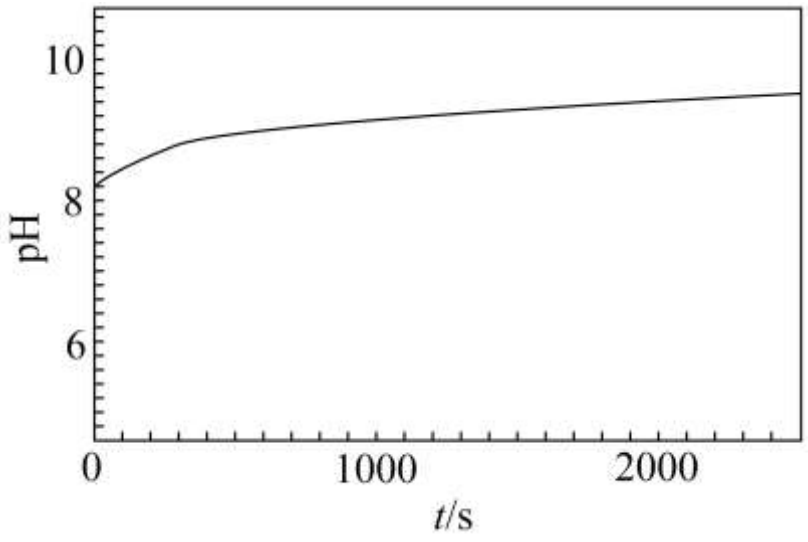
8. 用下图装置(夹持、加热装置已略)进行实验，②中现象不能证实①中发生了反应的是



	①中实验	②中现象
A	加热 1-溴丁烷与 NaOH 的乙醇溶液的混合物	酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色
B	加热 NH_4Cl 溶液和浓 NaOH 溶液的混合物	$AgNO_3$ 溶液先变浑浊后澄清
C	加热乙酸、乙醇和浓硫酸的混合物	饱和 Na_2CO_3 溶液的上层有无色油状液体产生
D	将铁粉、碳粉和 NaCl 溶液的混合物放置一段时间	导管中倒吸一段水柱

A. A　　B. B　　C. C　　D. D

9. 向盛有1mol / L NH_4Cl 溶液的烧杯中，加入少量氨水，再加入过量 Mg 粉，有大量气泡产生。将湿润的红色石蕊试纸放在烧杯口，试纸变蓝。溶液的 pH 随时间的变化如图。



下列说法不正确的是

A. 随着反应的进行，$c\left(NH_4^+\right)$ 降低

B. 产生的气体是混合物

C. pH=9 时，溶液中 $c\left(NH_4^+\right)+2c\left(Mg^{2+}\right)<c\left(Cl^-\right)$

D. 溶液的 pH 升高可能是 Mg 与 NH_4^+、H_2O 反应的结果

10. ORP 传感器(如下图)测定物质　氧化性的原理：将 Pt 电极插入待测溶液中，Pt 电极、Ag/AgCl 电极与待测溶液组成原电池，测得的电压越高，溶液的氧化性越强。向 $NaIO_3$ 溶液、$FeCl_3$ 溶液中分别滴加 2 滴 H_2SO_4 溶液，测得前者的电压增大，后者的几乎不变。



下列说法不正确的是

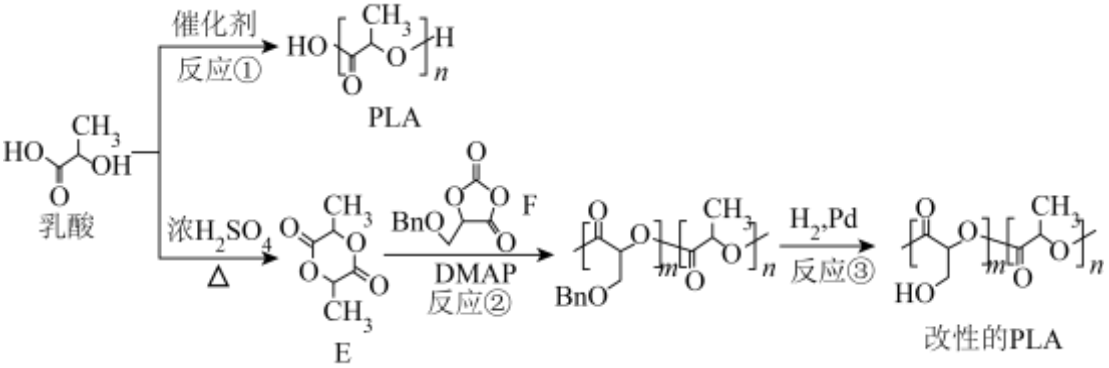
A. 盐桥中的 Cl^-移向 Ag/AgCl 电极

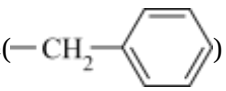
B. Ag/AgCl 电极反应是 $Ag-e^-+Cl^-=AgCl$

C. 酸性越强，IO_3^- 的氧化性越强

D. 向 $FeCl_3$ 溶液中滴加浓 NaOH 溶液至碱性，测得电压几乎不变

11. 聚乳酸(PLA)是最具潜力的可降解高分子材料之一，对其进行基团修饰可进行材料的改性，从而拓展 PLA 的应用范围。PLA 和某改性的 PLA 的合成路线如图。



注：Bn 是苯甲基()

下列说法不正确　是

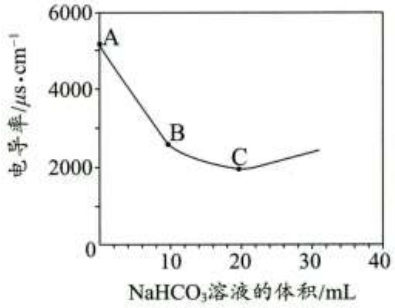
A. 反应①是缩聚反应

B. 反应②中，参与聚合的 F 和 E 的物质的量之比是 m：n

C. 改性的 PLA 中，m：n 越大，其在水中的溶解性越好

D. 在合成中 Bn 的作用是保护羟基，防止羟基参与聚合反应

12. 向 100mL $0.01mol/L$ $Ba(OH)_2$ 溶液中滴加 $0.1mol/L$ $NaHCO_3$ 溶液，测得溶液电导率的变化如图。下列说法不正确的是



A. $Ba(OH)_2$ 和 $NaHCO_3$ 都是强电解质

B. A→B 电导率下降的主要原因是发生了反应：$Ba^{2+}+2OH^-+2HCO_3^-=BaCO_3\downarrow+2H_2O+CO_3^{2-}$

C. B→C，溶液中的 $c(OH^-)$ 减小

D. A、B、C 三点水的电离程度：A＜B＜C

13. 一定温度下，在 2 个容积均为 1L 的恒容密闭容器中，加入一定量的反应物，发生反应：

$2NO(g)+2CO(g)\rightleftharpoons N_2(g)+2CO_2(g)$ $\Delta H<0$，相关数据见下表。

容器编号	温度/℃	起始物质的量/mol		平衡物质的量/mol
		$NO(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$
I	T_1	0.2	0.2	0.1
II	T_2	0.2	0.2	0.12

下列说法不正确的是

A. $T_1>T_2$

B. I中反应达到平衡时，CO 的转化率为 50%

C. 达到平衡所需要的时间：II>I

D. 对于I，平衡后向容器中再充入 0.2mol CO 和 0.2mol CO_2，平衡正向移动

14. 某小组对 $FeCl_3$ 溶液与 Cu 粉混合后再加 KSCN 溶液的实验进行如下研究。

①向 2mL 0.1mol/L $FeCl_3$ 溶液中加入过量 Cu 粉，充分反应后，溶液变蓝。2 天后，溶液变为浅蓝色，有白色不溶物生成。

②取①中浅蓝色的上层清液，滴加 KSCN 溶液，溶液变红，出现白色浑浊。振荡后白色浑浊物增多，红色褪去。经检验，白色不溶物是 CuSCN。

③向 2mL 0.1mol/L$CuSO_4$ 溶液中滴加 KSCN 溶液，未观察到白色浑浊。放置 24 小时后，出现白色不溶物。

已知：CuCl 和 CuSCN 均为白色不溶固体

下列说法不正确的是

A. ①中产生白色不溶物的可能原因是 $Cu+Cu^{2+}+2Cl^-=2CuCl\downarrow$

B. 由③可知②中白色浑浊不是 Cu^{2+} 与 SCN^- 直接反应生成的

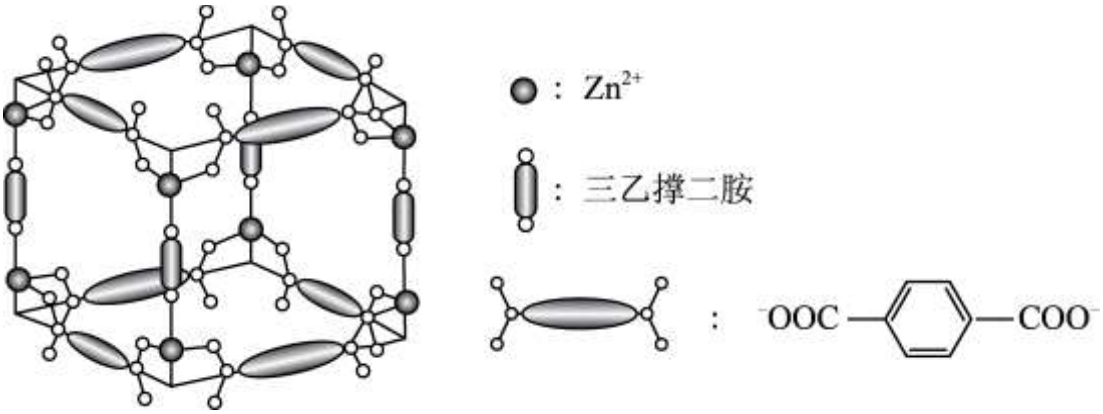
C. ②中红色褪去的原因是 Fe^{3+} 被完全消耗了

D. 实验表明：$K_{sp}(CuSCN)<K_{sp}(CuCl)$

第二部分

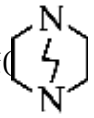
本部分共 5 题，共 58 分。

15. Zn^{2+}、三乙撑二胺和对苯二甲酸根离子可形成晶体 M，其晶胞示意图如下。

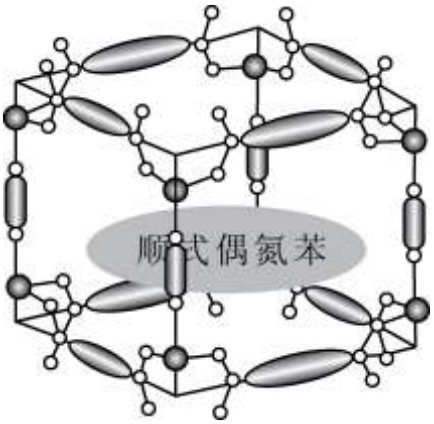


（1） Zn^{2+}的价层电子排布式是_____。

（2）C、O、N 的电负性从大到小的顺序是_____。

（3）三乙撑二胺()与 Zn^{2+}能形成配位键的原因是_____。

（4）在晶体 M 每个空腔中装入一个顺式偶氮苯分子后形成晶体 M_1，晶胞示意图如图。一定条件下随着偶氮苯顺反结构的变化，晶体骨架发生畸变，晶体在 M_1 和 M_2 两种结构之间相互转化，可以吸收和释放 N_2，被称为“会呼吸”的晶体。

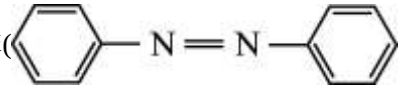


晶体	装载分子	晶胞中 Zn^{2+}个数	晶胞体积/cm^3
M_1	顺式偶氮苯	x	1.30×10^{-24}
M_2	反式偶氮苯	4	2.46×10^{-24}

资料：i. 反式偶氮苯 $\underset{\text{可见光}}{\overset{\text{紫外光}}{\rightleftharpoons}}$ 顺式偶氮苯

ii. M_1 和 M_2 相互转化时，Zn^{2+}的配体和配体数均不变

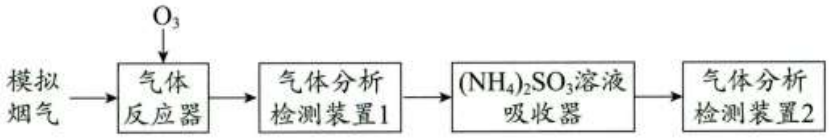
①N_2 的电子式是_____。

②偶氮苯()中 N 的杂化轨道类型是_____。偶氮苯存在顺反异构的原因是分子中两个氮原子间存在_____(填“σ 键”或“π 键”)。

③x=_____。

④晶胞密度小则晶体内部的空隙大。能让“会呼吸”的晶体吸收 N_2 的条件是_____光照射。

16. 烟气脱硫脱硝技术是环境科学研究的热点。某小组模拟 O_3 氧化结合 $(NH_4)SO_3$ 溶液吸收法同时脱除 SO_2 和 NO 的过程示意图如下。



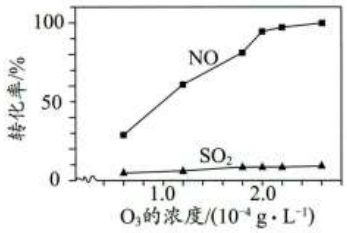
（1）气体反应器中的主要反应原理及相关数据如下表。

反应	平衡常数 (25℃)	活化能 /(kJ/mol)
反应 a：$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$ $\Delta H_1 = -286.6kJ/mol$	1.6×10^{57}	24.6
反应 b：$NO(g)+O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g)+O_2(g)$ $\Delta H_2 = -200.9kJ/mol$	6.2×10^{34}	3.17
反应 c：$SO_2(g)+O_3(g) \rightleftharpoons SO_3(g)+O_2(g)$ ΔH_3	1.1×10^{41}	58.17

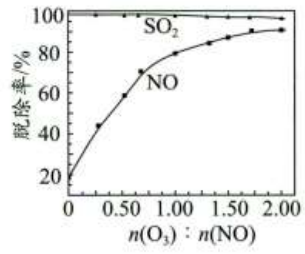
①已知：$2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ $\Delta H = -196.6kJ/mol$，则 ΔH_3 = _____。

②其他条件不变时，高于 150℃，在相同时间内 SO_2 和 NO 的转化率均随温度升高而降低，原因是_____。

③其他条件不变，SO_2 和 NO 初始的物质的量浓度相等时，经检测装置 1 分析，在相同时间内，SO_2 和 NO 的转化率随 O_3 的浓度的变化如图。结合数据分析 NO 的转化率高于 SO_2 的原因_____。



（2）其他条件不变，SO_2 和 NO 初始的物质的量浓度相等时，经检测装置 2 分析，在相同时间内，O_3 与 NO 的物质的量之比对 SO_2 和 NO 脱除率的影响如图。



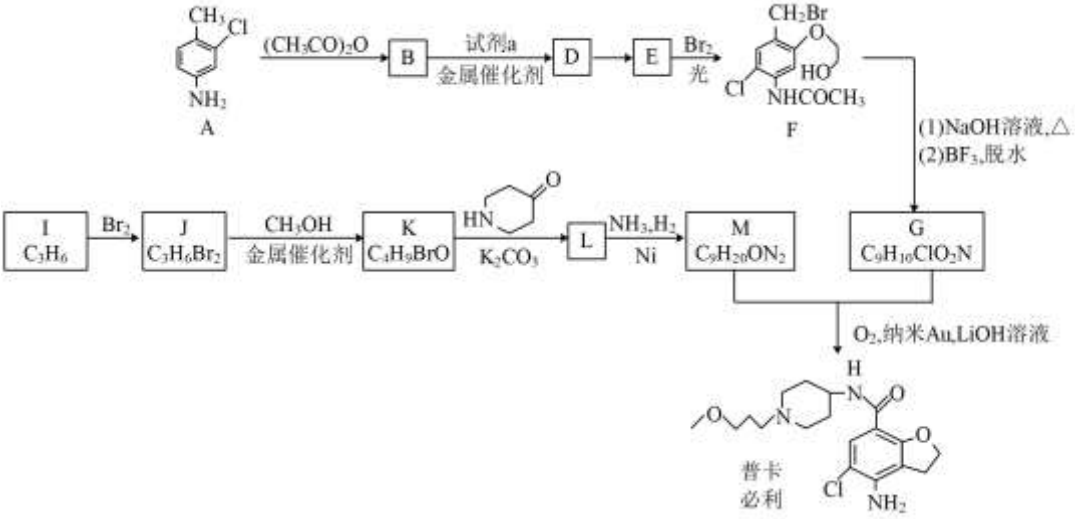
①$(NH_4)_2SO_3$溶液显碱性，用化学平衡原理解释：_____。

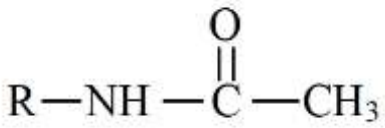
②O_3的浓度很低时，SO_2的脱除率超过97%，原因是_____。

③在吸收器中，SO_3^{2-}与NO_2反应生成NO_2^-和SO_4^{2-}的离子方程式是_____。

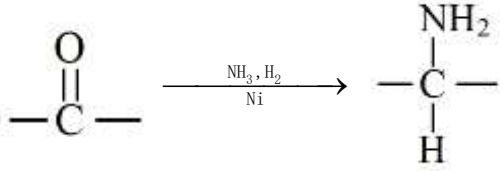
④在吸收器中，随着吸收过程的进行，部分NH_4^+被转化为N_2，反应中NH_4^+和N_2的物质的量之比为1：1，该反应的离子方程式是_____。

17. 普卡必利可用于治疗某些肠道疾病，其合成路线如下(部分条件和产物略去)：



已知：i. $RNH_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ 

ii. $R\text{-}X \xrightarrow[\text{金属催化剂}]{R_1\text{-}OH} R\text{-}O\text{-}R_1$

iii. 

（1）A中的官能团名称是氨基和_____。

（2）试剂a的结构简式是_____。

（3）E→F的反应类型是_____。

（4）D→E的化学方程式是_____。

（5）I的核磁共振氢谱只有一组峰，I的结构简式是_____。

（6）下列说法正确的是_____(填序号)。

a．J→K的反应过程需要控制CH_3OH不过量

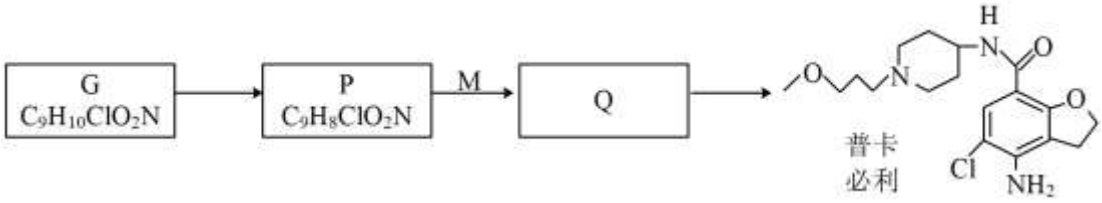
b．G与$FeCl_3$溶液作用显紫色

c．普卡必利中含有酰胺基和氨基，能与盐酸反应

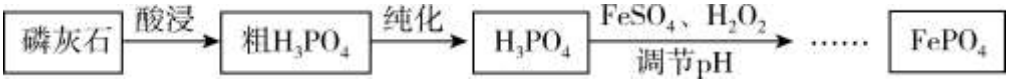
（7）K→L加入K_2CO_3的作用是_____。

（8）以 G 和 M 为原料合成普卡必利时，在反应体系中检测到有机物 Q，写出中间产物 P、Q 的结构简式：

_____、_____。



18. 制备锂离子电池的正极材料的前体 $FePO_4$ 的一种流程如下：



资料：i．磷灰石的主要成分是 $Ca_5(PO_4)_3F$

ii．$Ca(H_2PO_4)_2$ 可溶于水，$CaSO_4\cdot 2H_2O$ 微溶于水

ii．$K_{sp}(FePO_4)=1.3\times10^{-22}$

iv．$Fe^{3+}+EDTA^{4-}\rightleftharpoons[Fe(EDTA)]^-$

（1）制备 H_3PO_4

①用 H_3PO_4 溶液、H_2SO_4 溶液分步浸取磷灰石生成 HF、$CaSO_4\cdot 2H_2O$ 和 H_3PO_4，主要反应是

$Ca_5(PO_4)_3F+7H_3PO_4=5Ca(H_2PO_4)_2+HF\uparrow$ 和_____。

②增大酸浸反应速率的措施有_____(只写 1 条)。

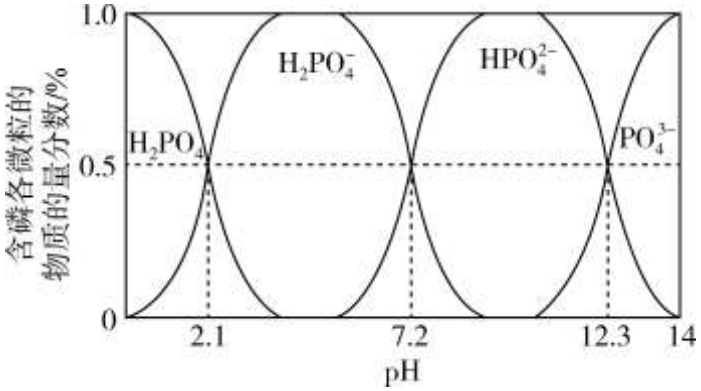
③其他条件不变时，若仅用 H_2SO_4 溶液酸浸，浸取的速率低于用 H_3PO_4、H_2SO_4 分步浸取法，原因是_____。

（2）制备 $FePO_4$

将 H_3PO_4、$FeSO_4$、H_2O_2 混合并调节溶液的 pH 制备 $FePO_4$。

①酸性条件下，生成 $FePO_4$ 的离子方程式是_____。

②含磷各微粒的物质的量分数与 pH 的关系如图。



pH=1 时，溶液中的 $c(HPO_4^{2-})=10^{-7.3}mol/L$，则 $c(PO_4^{3-})=$_____mol/L。再加入 $FeSO_4$ 晶体、H_2O_2 溶液使溶液中的 $c(Fe^{3+})=1mol/L$，不考虑溶液体积的变化，通过计算说明此时能否产生 $FePO_4$ 沉淀_____。

③$FePO_4$的纯度及颗粒大小会影响其性能，沉淀速率过快容易团聚。

i．研究表明，沉淀时可加入含$EDTA^{4-}$的溶液，$EDTA^{4-}$的作用是_____。

ii．其他条件不变时，工业上选择 pH=2 而不是更高的 pH 制备$FePO_4$，可能的原因是_____(答出 2 点)。

19. 探究溶液中Ag^+与单质 S 的反应。

资料：Ag_2S不溶于6mol/L 盐酸，Ag_2SO_3和Ag_2SO_4在6mol/L 盐酸中均发生沉淀的转化

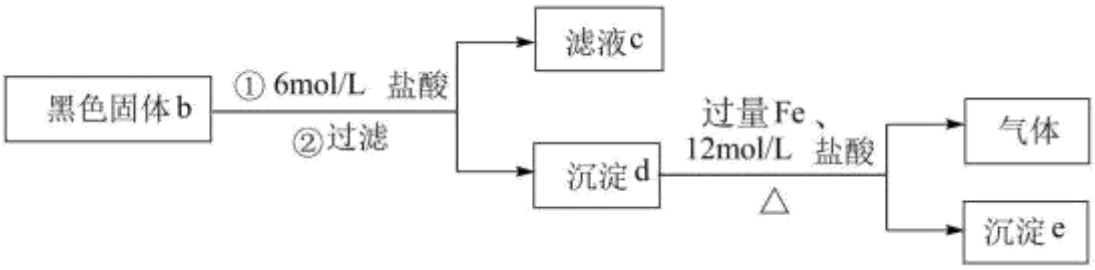
实验I 将 10mL $0.04mol/L$ $AgNO_3$溶液与 0.01g S 粉混合，水浴加热，充分反应后，过滤，得到无色溶液 a(pH≈1)，沉淀除 S、洗涤后得到黑色固体 b。

（1）研究黑色固体 b 组成

①根据 S 具有_____性，推测 b 中可能含有Ag_2S、Ag、Ag_2SO_3或Ag_2SO_4。

②检验黑色固体 b 成分

实验II 具体操作如图所示



i．取少量滤液 c，先加入足量稀盐酸，再滴加$BaCl_2$溶液，未出现白色沉淀，判断黑色固体 b 中不含_____。

ii．用滤液 c 继续实验证明了黑色固体 b 中不含Ag_2SO_3，可选择的试剂是_____(填序号)。

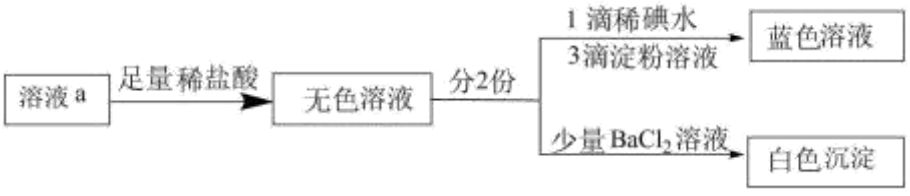
a．酸性$KMnO_4$溶液 b．H_2O_2和$BaCl_2$的混合溶液 c．溴水

iii．进一步实验证实了黑色固体 b 中不含 Ag。根据沉淀 e 含有 Ag、气体含有H_2S，写出同时生成 Ag 和H_2S的离子方程式：_____。

（2）研究无色溶液 a 的组成

结合上述实验结果，分析溶液 a 中可能存在SO_4^{2-}或H_2SO_3，依据是_____。

实验III 具体操作如图所示



①说明溶液 a 中不含H_2SO_3的实验证据是_____。

②加入足量稀盐酸的作用是_____。

（3）在注射器中进行实验IV，探究Ag_2SO_4溶液与 S 的反应，所得产物与实验I相同。

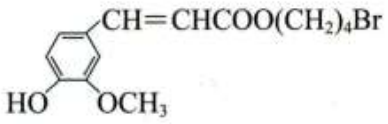
①向注射器中加入的物质是_____。

②改用Ag_2SO_4溶液的目的是_____。

（4）用 $NaNO_3$ 溶液与 S 进行实验V，发现二者不反应。综合以上实验，写出溶液中 Ag^+ 与 S 反应的离子方程式并简要说明 Ag^+ 的作用：_____。

参考答案

1. 化合物 M 是一种治疗脑卒中药物中间体，其结构简式如下图。下列关于该有机物的说法不正确的是



A. 存在顺反异构

B. 分子中有 3 种含氧官能团

C. 能与 Br_2 发生取代反应和加成反应

D. 1mol 该有机物最多消耗 2mol $NaOH$

【答案】D

【解析】

【详解】A．该有机物分子中含有碳碳双键，且双键碳原子连有两个不同的基团，所以有顺反异构，故 A 正确；

B．分子中有羟基、醚键和酯基三种含氧官能团，故 B 正确；

C．苯环上直接连有羟基，具有酚的性质，在酚羟基的邻对位上的氢原子可以被溴取代，分子中有碳碳双键，可以和溴发生加成反应，故 C 正确；

D．酚能和 NaOH 发生中和反应，酯基在 NaOH 溶液中可以发生水解反应，卤代烃也能在 NaOH 溶液中发生水解反应，所以 1mol 该有机物最多消耗 3molNaOH，故 D 错误；

故选 D。

2. 中国科学家经过光谱分析发现了一颗锂元素含量极高的恒星。下列说法不正确的是

A. LiOH　碱性弱于 $Be(OH)_2$

B. 在碱金属元素中，锂元素的第一电离能最大

C. 依据对角线规则，锂元素和镁元素的有些性质相似

D. 原子光谱的产生与电子跃迁有关，可利用原子光谱中的特征谱线来鉴定锂元素

【答案】A

【解析】

【详解】A．同周期元素，从左到右元素的金属性依次减弱，最高价氧化物对应水化物的碱性减弱，则氢氧化锂的碱性强于氢氧化铍，故 A 错误；

B．同主族元素，从上到下的第一电离能依次减小，所以在碱金属元素中，锂元素的第一电离能最大，故 B 正确；

C．依据对角线规则可知，元素周期表中位于对角线上的锂元素和镁元素的有些性质相似，故 C 正确；

D．用光谱仪器摄取各种元素的电子的吸收光谱或发射光谱总称原子光谱，原子光谱的产生与电子跃迁有关，不同元素原子的吸收光谱或发射光谱不同，所以可以利用原子光谱中的特征谱线来鉴定锂元素，故 D 正确；

故选 A。

3. 下列说法正确的是

A. HCl 和 Cl_2 分子中均含有 s-pσ 键

B. NH_3 和 NH_4^+ 的 VSEPR 模型和空间结构均一致

C. 熔点：金刚石>碳化硅>晶体硅

D. 酸性：$CH_3COOH > CHCl_2COOH > CCl_3COOH$

【答案】C

【解析】

【详解】A．氯气分子中含有 p—pσ 键，不含有 s—pσ 键，故 A 错误；

B．氨分子中氮原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 1，VSEPR 模型为四面体形、空间结构为三角锥形，铵根离子中氮原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 0，VSEPR 模型为四面体形、空间结构为正四面体形，所以氨分子和铵根离子的空间结构不同，故 B 错误；

C．原子晶体的熔点大小取决于共价键的强弱，共价键越强，晶体的熔点越高，金刚石、碳化硅、晶体硅都为原子晶体，晶体中成键原子形成共价键的键长的大小顺序为 Si—Si>C—Si>C—C，键能大小顺序为 C—C> C—Si >Si—Si，共价键的强弱顺序为 C—C> C—Si >Si—Si，所以晶体的熔点大小顺序为金刚石>碳化硅>晶体硅，故 C 正确；

D．氯元素的电负性大，吸电子的能力强，羧酸分子中烃基上氯原子数目越多，吸电子能力越强，羧基中氢氧键的活性越强，越容易电离出氢离子，羧酸的酸性更强，则羧酸的酸性强弱顺序为 $CCl_3COOH>CHCl_2COOH>CH_3COOH$，故 D 错误；

故选 C。

4. 新冠病毒是一种具有包膜的 RNA 病毒，包膜的主要成分是蛋白质和脂质。核酸检测就是检测新冠病毒的 RNA。下列说法不正确的是

A. 核酸和蛋白质都是生物大分子

B. 核酸和蛋白质都不能发生水解反应

C. 核酸中核苷酸之间通过磷酯键连接

D. 一定浓度的含氯消毒液可使新冠病毒中的蛋白质变性

【答案】B

【解析】

【详解】A．蛋白质、核酸都是由单体聚合形成的生物大分子，选项 A 正确；

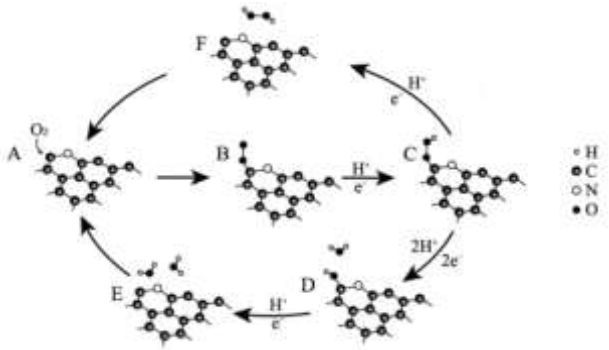
B．蛋白质最终水解为氨基酸、核酸最终水解为核苷酸，均能发生水解反应，选项 B 不正确；

C．所有的核酸都是核苷酸的多聚体，通过磷酸二酯键相连，选项 C 正确；

D．次氯酸钠等含氯消毒剂可用于杀死新冠病毒是因为它们都能使蛋白质变性，选项 D 正确；

答案选 B。

5. 氮掺杂的碳材料可以有效催化燃料电池中 O_2 的还原反应，其催化机理如图。



途径一：A→B→C→F

途径二：A→B→C→D→E

下列说法不正确的是

A. 途径一中存在极性共价键的断裂与形成

B. 途径一的电极反应是$O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$

C. 途径二，1mol O_2得到4mol e^-

D. 氮掺杂的碳材料降低了反应的焓变

【答案】D

【解析】

【详解】A．由图中信息可知，途径一中有C-O键、O-H键的形成，也有C-O键的断裂，选项A正确；

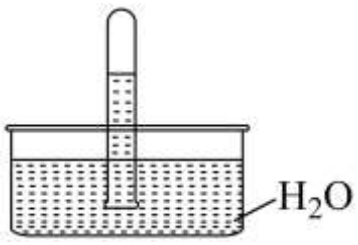
B．途径一的过程中有O_2的参与和二次增加H^+、e^-，最后从催化剂中放出H_2O_2,其电极反应是$O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$，选项B正确；

C．途径二中，有O_2参与，途中二次增加H^+、e^-和一次增加$2H^+$、$2e^-$，故1mol O_2得到4mol e^-，选项C正确；

D．氮掺杂的碳材料降低了反应的活化能，但不能改变焓变，选项D不正确；

答案选D。

6. 室温下，将充满NO_2的试管倒立在水中，实验现象如图。下列分析不正确的是



A. NO_2易溶于水，不能用排水法收集

B. 试管中剩余的无色气体是未溶解的NO_2

C. 取试管中的溶液，滴加紫色石蕊溶液，溶液显红色，是因为NO_2与H_2O反应生成了酸

D. 向试管中再缓缓通入一定量的O_2，试管中的液面上升

【答案】B

【解析】

【详解】A．从图中可以看出，水进入试管约三分之二体积，表明NO_2易溶于水，不能用排水法收集，A正确；

B．NO_2呈红棕色，而试管中剩余气体呈无色，所以试管中剩余气体不是NO_2，B不正确；

C．紫色石蕊溶液显红色，表明溶液显酸性，从而表明NO_2与H_2O反应生成了酸等物质，C正确；

D. 试管中剩余气体为NO，通入一定量的O_2，发生反应$4NO+3O_2+2H_2O=4HNO_3$，NO气体转化为HNO_3，所以试管中的液面上升，D正确；

故选B。

7. 下列方程式不能准确解释相应实验现象的是

A. MnO_2和浓盐酸共热产生黄绿色气体：$MnO_2+4H^++2Cl^-\overset{\Delta}{=}Mn^{2+}+Cl_2\uparrow+2H_2O$

B. Na加入滴有酚酞的水中，溶液变红：$2Na+2H_2O=2Na^++2OH^-+H_2\uparrow$

C. 加热 Fe 和 S 的混合物生成黑色固体：$2Fe+3S\overset{\Delta}{=}Fe_2S_3$

D. 加热蓝色的$CuCl_2$溶液，溶液变绿：$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$(aq，蓝色) $+4Cl^-(aq)\rightleftharpoons[CuCl_4]^{2-}$(aq，黄色)$+4H_2O(l)$ $\Delta H>0$

【答案】C

【解析】

【详解】A．MnO_2和浓盐酸共热产生黄绿色气体Cl_2，其离子反应方程式为

$MnO_2+4H^++2Cl^-\overset{\Delta}{=}Mn^{2+}+Cl_2\uparrow+2H_2O$，故 A 项正确；

B．Na 加入滴有酚酞的水中，发生反应生成 NaOH，溶液呈碱性，酚酞遇碱变红，其离子反应方程式为：

$2Na+2H_2O=2Na^++2OH^-+H_2\uparrow$，故 B 项正确；

C．加热 Fe 和 S 的混合物生成黑色固体 FeS，其化学反应方程式为$Fe+S\overset{\Delta}{=}FeS$，故 C 项错误；

D．加热蓝色的$CuCl_2$溶液，溶液变绿，体系中发生了络合反应生成了黄色的$[CuCl_4]^{2-}$，且正反应方向吸热，最终看到的绿色是它们的混合颜色，其离子反应方程式为：$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$(aq，蓝色)$+4Cl^-$(aq)$\rightleftharpoons[CuCl_4]^{2-}$(aq，黄色)$+4H_2O$(l) $\Delta H>0$，故 D 项正确；

答案选 C。

8. 用下图装置(夹持、加热装置已略)进行实验，②中现象不能证实①中发生了反应的是



	①中实验	②中现象
A	加热 1-溴丁烷与 NaOH 的乙醇溶液的混合物	酸性$KMnO_4$溶液褪色
B	加热NH_4Cl溶液和浓 NaOH 溶液的混合物	$AgNO_3$溶液先变浑浊后澄清
C	加热乙酸、乙醇和浓硫酸的混合物	饱和Na_2CO_3溶液的上层有无色油状液体产生
D	将铁粉、碳粉和 NaCl 溶液的混合物放置一段时间	导管中倒吸一段水柱

A. A　　B. B　　C. C　　D. D

【答案】A

【解析】

【详解】A．乙醇易挥发，乙醇及生成的 1-丁烯均使高锰酸钾溶液褪色，所以溶液褪色不能证明①中有 1-丁烯的生成，故 A 符合题意；

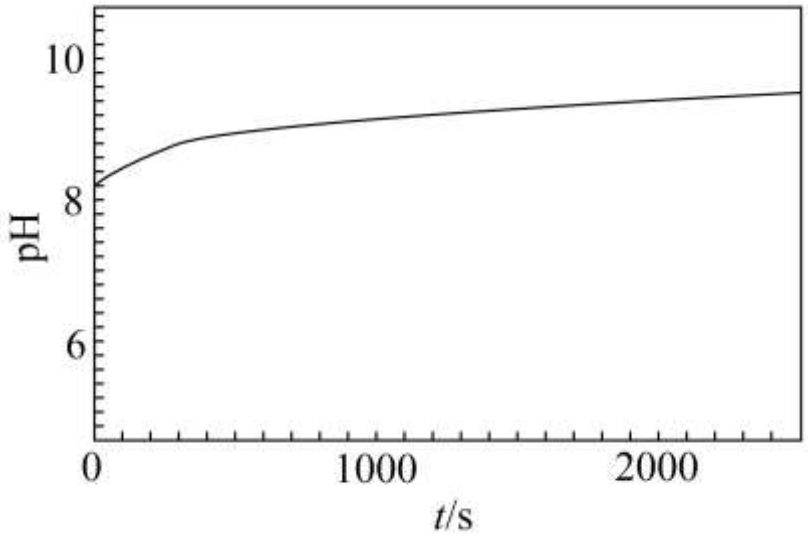
B．加热 NH_4Cl 溶液和浓 NaOH 溶液的混合物产生氨气，将氨气通入 $AgNO_3$ 溶液，最初产生沉淀，后沉淀溶解，得到银氨溶液，则可以证明①中发生反应，故 B 不符合题意；

C．加热乙酸、乙醇和浓硫酸的混合物制备乙酸乙酯，加热蒸馏后，在饱和 Na_2CO_3 溶液的上层得到无色油状液体，则可以证明①中发生反应，故 C 不符合题意；

D．将铁粉、碳粉和 NaCl 溶液的混合物放置一段时间，发生吸氧腐蚀，试管①中压强减小，导管中倒吸一段水柱，则可以证明①中发生反应，故 D 不符合题意；

答案选 A。

9. 向盛有1mol / L NH_4Cl 溶液的烧杯中，加入少量氨水，再加入过量 Mg 粉，有大量气泡产生。将湿润的红色石蕊试纸放在烧杯口，试纸变蓝。溶液的 pH 随时间的变化如图。



下列说法不正确的是

A. 随着反应的进行，$c\left(NH_4^+\right)$ 降低

B. 产生的气体是混合物

C. pH=9 时，溶液中 $c\left(NH_4^+\right)+2c\left(Mg^{2+}\right)<c\left(Cl^-\right)$

D. 溶液的 pH 升高可能是 Mg 与 NH_4^+、H_2O 反应的结果

【答案】C

【解析】

【详解】A．由产生的气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝可知，镁与氯化铵溶液中的铵根离子反应生成氢气和氨气，所以随着反应的进行，溶液中铵根离子浓度减小，

B．由产生的气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝可知，镁与氯化铵溶液中的铵根离子反应生成氢气和氨气，所以反应产生的气体是混合物，故 B 正确；

C．pH 为 9 的碱性溶液中存在电荷守恒关系 $c(H^+)+c(NH_4^+)+2c(Mg^{2+})=c(Cl^-)+c(OH^-)$，溶液中氢离子浓度小于氢氧根离子浓度，所以溶液中 $c(NH_4^+)+2c(Mg^{2+})>c(Cl^-)$，故 C 错误；

D．由产生的气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝可知，镁与溶液中的铵根离子反应生成一水合氨和氢气，反应中一水合氨浓度增大，会分解逸出氨气，使溶液中氢氧根离子浓度增大，溶液 pH 升高，故 D 正确；

故选 C。

10. ORP 传感器(如下图)测定物质的氧化性的原理：将 Pt 电极插入待测溶液中，Pt 电极、Ag/AgCl 电极与待测溶液组成原电池，测得的电压越高，溶液的氧化性越强。向 $NaIO_3$ 溶液、$FeCl_3$ 溶液中分别滴加 2 滴 H_2SO_4 溶液，测得前者的电压增大，后者的几乎不变。



下列说法不正确的是

A. 盐桥中的 Cl^- 移向 Ag/AgCl 电极

B. Ag/AgCl 电极反应是 $Ag-e^-+Cl^-=AgCl$

C. 酸性越强，IO_3^- 的氧化性越强

D 向 $FeCl_3$ 溶液中滴加浓 NaOH 溶液至碱性，测得电压几乎不变

【答案】D

【解析】

【分析】Ag、Pt、待测溶液组成原电池，由于 Ag 的金属活动性比 Pt 强，所以 Ag 作负极，Pt 作正极。

【详解】A．在原电池中，阴离子向负极移动，在该电池中，Ag 作负极，所以盐桥中的 Cl^- 移向 Ag/AgCl 电极，A 正确；

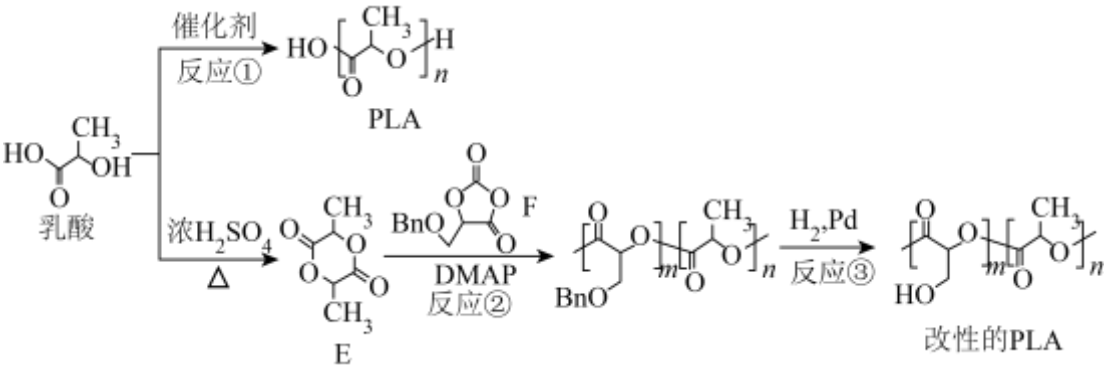
B．Ag/AgCl 电极作负极，则 Ag 失电子生成的 Ag^+ 与溶液中的 Cl^- 反应生成 AgCl，电极反应式是 $Ag-e^-+Cl^-=AgCl$，B 正确；

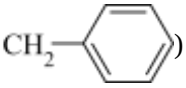
C．向 $NaIO_3$ 溶液滴加 2 滴 H_2SO_4 溶液，电压增大，则表明酸性越强，IO_3^- 的氧化性越强，C 正确；

D．向 $FeCl_3$ 溶液中滴加浓 NaOH 溶液至碱性，生成 NaCl 和 $Fe(OH)_3$ 沉淀，溶液的氧化性减弱，测得的电压减小，D 不正确；

故选 D。

11. 聚乳酸(PLA)是最具潜力的可降解高分子材料之一，对其进行基团修饰可进行材料的改性，从而拓展 PLA 的应用范围。PLA 和某改性的 PLA 的合成路线如图。



注：Bn 是苯甲基()

下列说法不正确的是

A. 反应①是缩聚反应

B. 反应②中，参与聚合的 F 和 E 的物质的量之比是 m：n

C. 改性的 PLA 中，m：n 越大，其在水中的溶解性越好

D. 在合成中 Bn 的作用是保护羟基，防止羟基参与聚合反应

【答案】B

【解析】

【详解】A．由图可知，反应①为乳酸分子间发生酯化反应生成聚乳酸，是缩聚反应，A 项正确；

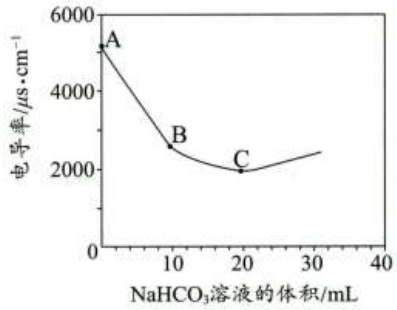
B．由化合物 G 的结构可知，参与聚合的 F 和 E 物质的量之比是 2m：n，B 项错误；

C．改性的 PLA 中，m：n 越大，含羟基越多，其在水中的溶解性越好，C 项正确；

D．反应①中羟基也参与聚合反应，故反应②发生聚合反应时为要先引入 Bn, 以防止羟基参与聚合反应中，D 项正确；

答案选 B。

12. 向 100mL $0.01mol/L$ $Ba(OH)_2$ 溶液中滴加 $0.1mol/L$ $NaHCO_3$ 溶液，测得溶液电导率的变化如图。下列说法不正确的是



A. $Ba(OH)_2$ 和 $NaHCO_3$ 都是强电解质

B. A→B 电导率下降的主要原因是发生了反应：$Ba^{2+}+2OH^-+2HCO_3^-=BaCO_3\downarrow+2H_2O+CO_3^{2-}$

C. B→C，溶液中的 $c(OH^-)$ 减小

D. A、B、C 三点水的电离程度：A＜B＜C

【答案】B

【解析】

【详解】A. $Ba(OH)_2$ 和 $NaHCO_3$ 在溶液中均完全电离，均属于强电解质，故 A 正确；

B．A→B 加入 $NaHCO_3$ 的物质的量小于 $Ba(OH)_2$ 的物质的量，发生的反应为 $Ba^{2+}+OH^-+HCO_3^-=BaCO_3\downarrow+H_2O$，故 B 错误；

C．B→C 时加入的 $NaHCO_3$ 继续消耗氢氧根离子，C 点两者恰好完全反应，因此 B→C 溶液中 $c(OH^-)$ 减小，故 C 正确；

D．酸或碱抑制水的电离，含有弱离子的盐水解促进水的电离，A 点溶液中全部是 $Ba(OH)_2$，水的电离受到抑制，电离程度最小，B 点为反应一半点，氢氧化钡还有剩余，C 点 $Ba(OH)_2$ 和 $NaHCO_3$ 恰好完全反应，因此水的电离程度：A＜B＜C，故 D 正确；

答案选 B。

13. 一定温度下，在 2 个容积均为 1L 的恒容密闭容器中，加入一定量的反应物，发生反应：$2NO(g)+2CO(g)\rightleftharpoons N_2(g)+2CO_2(g)$ $\Delta H<0$，相关数据见下表。

容器编号	温度/℃	起始物质的量/mol		平衡物质的量/mol
		$NO(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$
I	T_1	0.2	0.2	0.1
II	T_2	0.2	0.2	0.12

下列说法不正确的是

A. $T_1>T_2$

B. I中反应达到平衡时，CO 的转化率为 50%

C. 达到平衡所需要的时间：II>I

D. 对于I，平衡后向容器中再充入 0.2mol CO 和 0.2mol CO_2，平衡正向移动

【答案】D

【解析】

【详解】A．两次实验起始投入量相同，该反应为放热反应，温度 T_2 达到平衡时，二氧化碳的量少，降温平衡正向移动，故 $T_1>T_2$，A 正确；

B．I中反应达到平衡时，CO_2 的物质的量为 0.1mol，则参加反应的 CO 的物质的量为 0.1mol 起始投入量为 0.2mol，则其转化率为 50%，B 正确；

C． $T_1>T_2$，温度越高，反应速率越快，达到平衡所需要的的时间越短，C 正确；

D．恒容 1L 的容器中，对于反应 I 平衡时 NO、CO、N_2、CO_2 的物质的量分别为 0.1mol、0.1mol、0.05mol、0.1mol，平衡常数 K=$\frac{0.05\times0.1^2}{0.1^2\times0.1^2}=5$，平衡后向容器中再充入 0.2mol CO 和 0.2mol CO_2，此时浓度商 Q_c=$\frac{0.05\times0.3^2}{0.1^2\times0.3^2}=5$，K=$Q_c$，平衡不移动，D 错误；

故选 D。

14. 某小组对 $FeCl_3$ 溶液与 Cu 粉混合后再加 KSCN 溶液的实验进行如下研究。

①向 2mL 0.1mol/L $FeCl_3$ 溶液中加入过量 Cu 粉，充分反应后，溶液变蓝。2 天后，溶液变为浅蓝色，有白色不溶物生成。

②取①中浅蓝色的上层清液，滴加 KSCN 溶液，溶液变红，出现白色浑浊。振荡后白色浑浊物增多，红色褪去。经检验，白色不溶物是 CuSCN。

③向 2mL 0.1mol/L$CuSO_4$ 溶液中滴加 KSCN 溶液，未观察到白色浑浊。放置 24 小时后，出现白色不溶物。

已知：CuCl 和 CuSCN 均为白色不溶固体

下列说法不正确的是

A. ①中产生白色不溶物的可能原因是 $Cu+Cu^{2+}+2Cl^-=2CuCl\downarrow$

B. 由③可知②中白色浑浊不是 Cu^{2+}与 SCN^-直接反应生成的

C. ②中红色褪去的原因是 Fe^{3+}被完全消耗了

D. 实验表明：$K_{sp}(CuSCN)<K_{sp}(CuCl)$

【答案】C

【解析】

【详解】A．①中，$FeCl_3$ 溶液中加入过量 Cu 粉，充分反应后，溶液变蓝，表明有 Cu^{2+}生成；2 天后，溶液变为浅蓝色，则表明 Cu^{2+}浓度减少，Cu^{2+}被 Cu 还原为 Cu^+，Cu^+与 Cl^-结合为 CuCl 沉淀，从而得出可能原因是 $Cu+Cu^{2+}+2Cl^-=2CuCl\downarrow$，A 正确；

B．由③可知，$CuSO_4$ 溶液中滴加 KSCN 溶液，未观察到白色浑浊，则表明②中白色浑浊不是 Cu^{2+}与 SCN^-直接反应生成的，B 正确；

C．②中红色褪去的原因可能是生成的 Cu^+与溶液中的 SCN^-结合为 CuSCN，从而促进 $Fe(SCN)_3$ 的不断电离，不一定是 Fe^{3+}被完全消耗了，C 不正确；

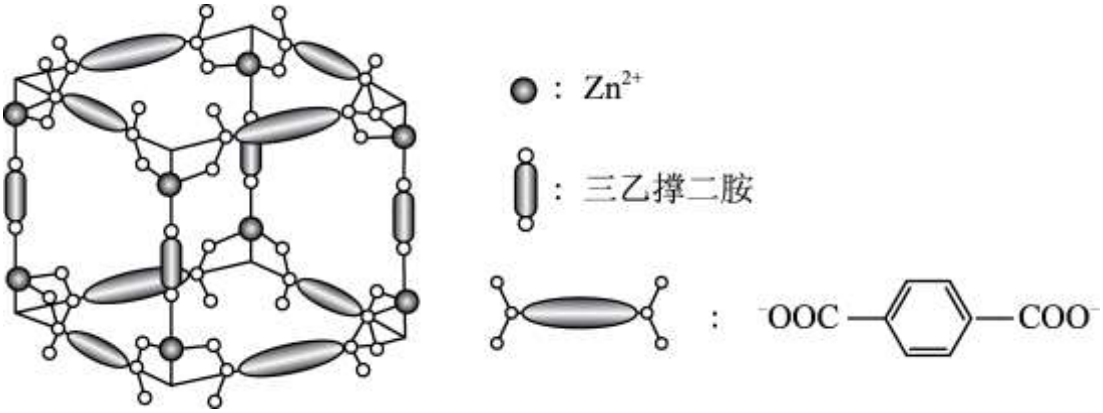
D．从②中可以看出，当溶液中既有 Cl^-又有 SCN^-时，优先生成 CuSCN，则表明：$K_{sp}(CuSCN)<K_{sp}(CuCl)$，D 正确；

故选 C。

第二部分

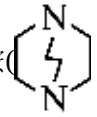
本部分共 5 题，共 58 分。

15. Zn^{2+}、三乙撑二胺和对苯二甲酸根离子可形成晶体 M，其晶胞示意图如下。

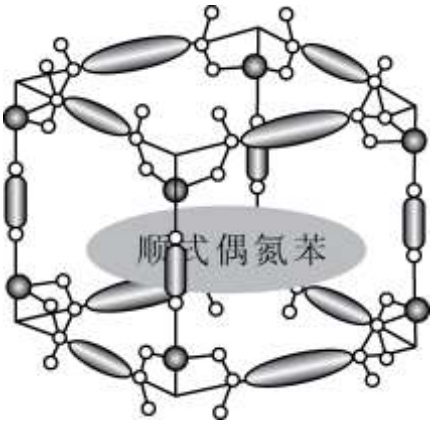


（1） Zn^{2+}的价层电子排布式是_____。

（2）C、O、N 的电负性从大到小的顺序是_____。

（3）三乙撑二胺()与 Zn^{2+}能形成配位键的原因是_____。

（4）在晶体 M 每个空腔中装入一个顺式偶氮苯分子后形成晶体 M_1，晶胞示意图如图。一定条件下随着偶氮苯顺反结构的变化，晶体骨架发生畸变，晶体在 M_1 和 M_2 两种结构之间相互转化，可以吸收和释放 N_2，被称为“会呼吸”的晶体。

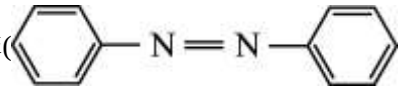


晶体	装载分子	晶胞中 Zn^{2+}个数	晶胞体积/cm^3
M_1	顺式偶氮苯	x	1.30×10^{-24}
M_2	反式偶氮苯	4	2.46×10^{-24}

资料：i. 反式偶氮苯 $\underset{\text{可见光}}{\overset{\text{紫外光}}{\rightleftharpoons}}$ 顺式偶氮苯

ii. M_1 和 M_2 相互转化时，Zn^{2+}的配体和配体数均不变

①N_2 的电子式是_____。

②偶氮苯()中 N 的杂化轨道类型是_____。偶氮苯存在顺反异构的原因是分子中两个氮原子间存在_____(填“σ 键”或“π 键”)。

③x=_____。

④晶胞密度小则晶体内部的空隙大。能让“会呼吸”的晶体吸收 N_2 的条件是_____光照射。

【答案】（1）$3d^{10}$

（2）O＞N＞C　（3）三乙撑二胺中的 N 给出孤电子对，Zn^{2+}有空轨道能接受孤电子对

（4）　①.$:N\vdots\vdots N:$　②. sp^2　③. π 键　④. 2　⑤. 紫外

【解析】

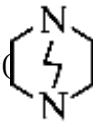
【小问 1 详解】

Zn^{2+}的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$，则其价层电子排布式是 $3d^{10}$。答案为：$3d^{10}$；

【小问 2 详解】

C、O、N 为同周期元素，从左到右的排列顺序为 C、N、O，非金属依次增强，所以电负性从大到小的顺序是 O＞N＞C。答案为：O＞N＞C；

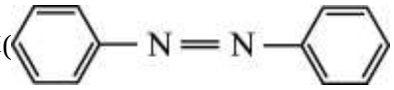
【小问 3 详解】

Zn^{2+}具有空轨道，三乙撑二胺()中的 N 原子具有孤对电子，所以三乙撑二胺与 Zn^{2+}能形成配位键的原因是：

三乙撑二胺中的 N 给出孤电子对，Zn^{2+}有空轨道能接受孤电子对。答案为：三乙撑二胺中的 N 给出孤电子对，Zn^{2+}有空轨道能接受孤电子对；

【小问 4 详解】

①N 原子的价电子数为 5，需要形成三对共用电子，所以 N_2 的电子式是$:N\vdots\vdots N:$。

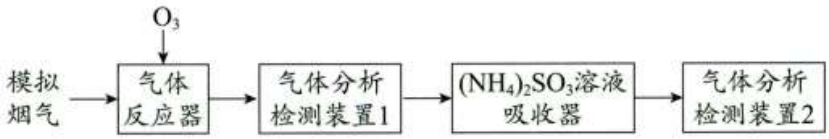
②偶氮苯()中 N 的价层电子对数为 3，则杂化轨道类型是 sp^2。偶氮苯分子中，双键氮原子存在孤对电子，所以存在顺反异构，其原因是分子中两个氮原子间存在 π 键。

③在晶体 M 的晶胞中，Zn^{2+}位于棱上，每个棱被 4 个晶胞共用，则 $x=8\times\frac{1}{4}=2$。

④M_1 和 M_2 相互转化时，Zn^{2+}的配体和配体数均不变，即 Zn^{2+}、三乙撑二胺和对苯二甲酸根离子的个数比不变，现 M_1 和 M_2 中 Zn^{2+}个数比为 2:4=1:2，所以相对分子质量比也为 1:2，而 M_1 的体积为$1.30\times10^{-24}\ cm^3$，M_2 的体积为$2.46\times10^{-24}\ cm^3$，所以二者的密度比为$\frac{1}{1.30\times10^{-24}}:\frac{2}{2.46\times10^{-24}}$＜1:1，所以 M_1 的密度小。晶胞密度小则晶体内部的空隙大，从而得出 M_1 能让“会呼吸”的晶体吸收 N_2，依据“反式偶氮苯$\underset{\text{可见光}}{\overset{\text{紫外光}}{\rightleftharpoons}}$顺式偶氮苯”，可得出条件是紫外光照射。答案为：$:N\vdots\vdots N:$；$sp^2$；π 键；2；紫外。

【点睛】形成配合物时，配位数等于中心原子与配体间形成的配位键的数目。

16. 烟气脱硫脱硝技术是环境科学研究的热点。某小组模拟 O_3 氧化结合$(NH_4)SO_3$ 溶液吸收法同时脱除 SO_2 和 NO 的过程示意图如下。



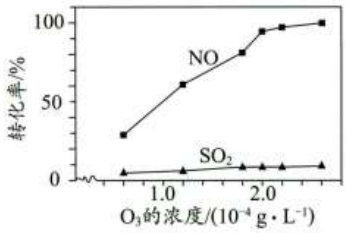
（1）气体反应器中的主要反应原理及相关数据如下表。

反应	平衡常数 (25℃)	活化能 /(kJ/mol)
反应 a：$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$ $\Delta H_1 = -286.6kJ/mol$	1.6×10^{57}	24.6
反应 b：$NO(g)+O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g)+O_2(g)$ $\Delta H_2 = -200.9kJ/mol$	6.2×10^{34}	3.17
反应 c：$SO_2(g)+O_3(g) \rightleftharpoons SO_3(g)+O_2(g)$ ΔH_3	1.1×10^{41}	58.17

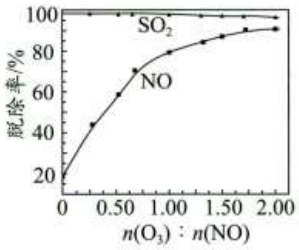
①已知：$2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ $\Delta H=-196.6kJ/mol$，则 $\Delta H_3=$ _____。

②其他条件不变时，高于 150℃，在相同时间内 SO_2 和 NO 的转化率均随温度升高而降低，原因是_____。

③其他条件不变，SO_2 和 NO 初始的物质的量浓度相等时，经检测装置 1 分析，在相同时间内，SO_2 和 NO 的转化率随 O_3 的浓度的变化如图。结合数据分析 NO 的转化率高于 SO_2 的原因_____。



（2）其他条件不变，SO_2 和 NO 初始的物质的量浓度相等时，经检测装置 2 分析，在相同时间内，O_3 与 NO 的物质的量之比对 SO_2 和 NO 脱除率的影响如图。



①$(NH_4)_2SO_3$ 溶液显碱性，用化学平衡原理解释：_____。

②O_3 的浓度很低时，SO_2 的脱除率超过 97%，原因是_____。

③在吸收器中，SO_3^{2-} 与 NO_2 反应生成 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 的离子方程式是_____。

④在吸收器中，随着吸收过程的进行，部分 NH_4^+ 被转化为 N_2，反应中 NH_4^+ 和 N_2 的物质的量之比为 1：1，该反应的离子方程式是_____。

【答案】（1） ①. −241.6kJ/mol ②. 高于 150℃，温度升高，反应 a 的速率增大，c(O_3)减小，反应 b 和 c 的速率减小，导致 SO_2 和 NO 的转化率均降低 ③. 反应 b 的活化能小于反应 c，反应 b 的速率大于反应 c，因此 NO 的转化率高于 SO_2

（2） ①. 溶液中存在：$SO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HSO_3^-+OH^-$ 、$NH_4^++H_2O\rightleftharpoons NH_3\cdot H_2O+H^+$，$SO_3^{2-}$ 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度，使溶液显碱性 ②. $(NH_4)_2SO_3$ 溶液直接与 SO_2 反应是脱除 SO_2 的主要原因 ③. $2NO_2+3SO_3^{2-}+H_2O=2NO_2^-+SO_4^{2-}+2HSO_3^-$ ④. $NO_2^-+NH_4^+=N_2\uparrow+2H_2O$

【解析】

【小问 1 详解】

①已知：反应 a：$2O_3(g)\rightleftharpoons 3O_2(g)$ $\Delta H_1=-286.6kJ/mol$，

$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$ $\Delta H=-196.6kJ/mol$，根据盖斯定律，将两反应相加再除以 2 得反应 $SO_2(g)+O_3(g)\rightleftharpoons SO_3(g)+O_2(g)$，$\Delta H_3=\frac{1}{2}(\Delta H_1+\Delta H)=\frac{1}{2}[(-286.6kJ/mol)+(-196.6kJ/mol)]=-241.6kJ/mol$，故答案为：$-241.6kJ/mol$。

②反应 a 为气体分子数增大的反应，$\Delta S>0$，较高温度下更有利于反应 a 进行，所以在其他条件不变时，高于 150℃，温度升高，反应 a 的速率增大，$c(O_3)$减小，导致反应 b 和 c 的速率减小，SO_2 和 NO 的转化率均降低，故答案为：高于 150℃，温度升高，反应 a 的速率增大，$c(O_3)$减小，反应 b 和 c 的速率减小，导致 SO_2 和 NO 的转化率均降低。

③由表中数据可知，反应 b 的活化能小于反应 c，则反应 b 的速率大于反应 c，因此 NO 的转化率高于 SO_2，故答案为：反应 b 的活化能小于反应 c，反应 b 的速率大于反应 c，因此 NO 的转化率高于 SO_2。

【小问 2 详解】

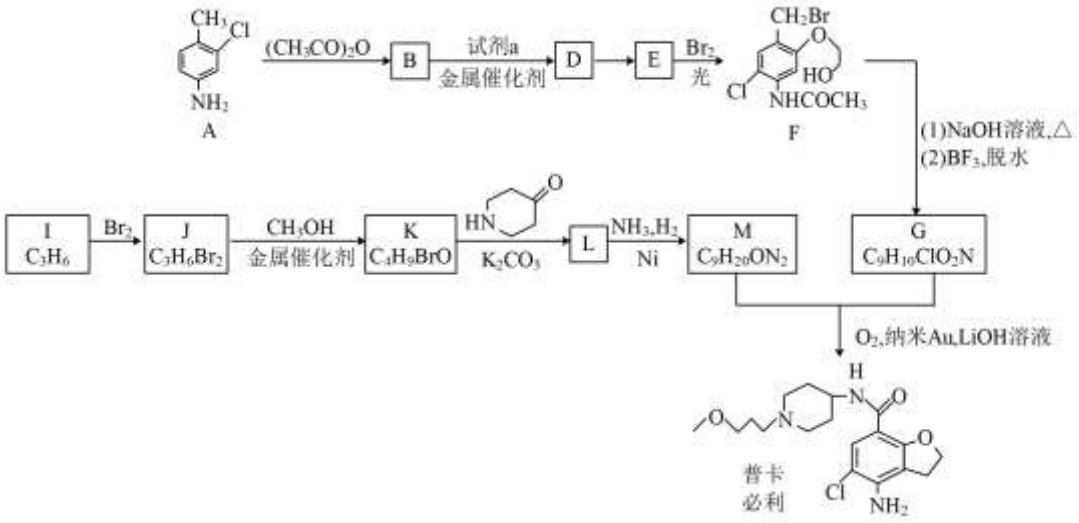
①$(NH_4)_2SO_3$ 溶液中存在：$SO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HSO_3^-+OH^-$ 、$NH_4^++H_2O\rightleftharpoons NH_3\cdot H_2O+H^+$，$SO_3^{2-}$ 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度，使溶液显碱性，故答案为：溶液中存在：$SO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HSO_3^-+OH^-$ 、$NH_4^++H_2O\rightleftharpoons NH_3\cdot H_2O+H^+$，$SO_3^{2-}$ 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度，使溶液显碱性。

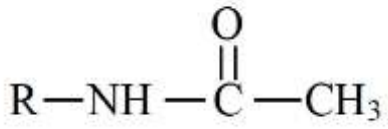
②O_3 的浓度很低时，$(NH_4)_2SO_3$ 溶液直接与 SO_2 反应是脱除 SO_2 的主要原因，即 SO_2 的脱除率几乎不受 O_3 的浓度的影响，SO_2 的脱除率超过 97%，故答案为：$(NH_4)_2SO_3$ 溶液直接与 SO_2 反应是脱除 SO_2 的主要原因。

③SO_3^{2-} 与 NO_2 反应氧化还原反应生成 NO_2^- 和 SO_4^{2-}，根据得失电子守恒、电荷守恒及原子守恒，写出反应的离子方程式是为 $2NO_2+3SO_3^{2-}+H_2O=2NO_2^-+SO_4^{2-}+2HSO_3^-$，故答案为：$2NO_2+3SO_3^{2-}+H_2O=2NO_2^-+SO_4^{2-}+2HSO_3^-$。

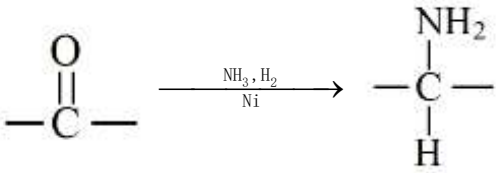
④吸收过程中，部分 NH_4^+ 和 NO_2^- 发生归中反应生成 N_2 和 H_2O，反应中 NH_4^+ 和 N_2 的物质的量之比为 1:1，根据得失电子守恒、电荷守恒及原子守恒，写出反应的离子方程式为 $NO_2^-+NH_4^+=N_2\uparrow+2H_2O$，故答案为：$NO_2^-+NH_4^+=N_2\uparrow+2H_2O$。

17. 普卡必利可用于治疗某些肠道疾病，其合成路线如下(部分条件和产物略去)：



已知：i．$RNH_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ 

ii．$R\text{-}X \xrightarrow[\text{金属催化剂}]{R_1\text{-}OH} R\text{-}O\text{-}R_1$

iii． 

（1）A 中的官能团名称是氨基和_____。

（2）试剂 a 的结构简式是_____。

（3）E→F 的反应类型是_____。

（4）D→E 的化学方程式是_____。

（5）I 的核磁共振氢谱只有一组峰，I 的结构简式是_____。

（6）下列说法正确的是_____(填序号)。

a．J→K 的反应过程需要控制 CH_3OH 不过量

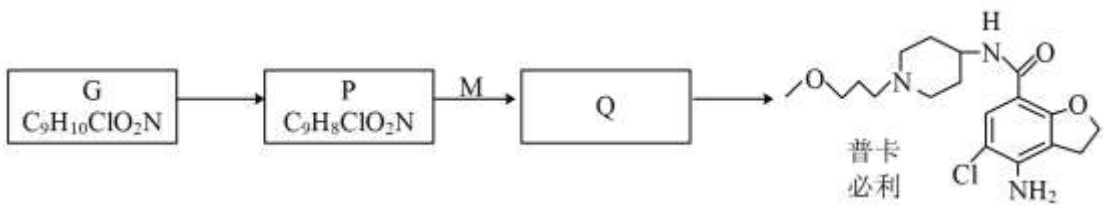
b．G 与 $FeCl_3$ 溶液作用显紫色

c．普卡必利中含有酰胺基和氨基，能与盐酸反应

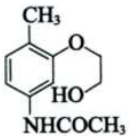
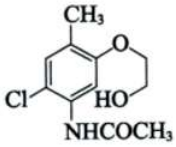
（7）K→L 加入 K_2CO_3 的作用是_____。

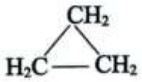
（8）以 G 和 M 为原料合成普卡必利时，在反应体系中检测到有机物 Q，写出中间产物 P、Q 的结构简式：

_____、_____。

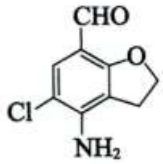
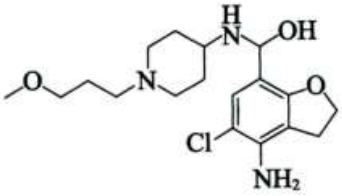


【答案】（1）碳氯键　（2）$HOCH_2CH_2OH$

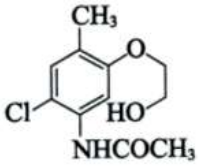
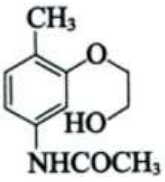
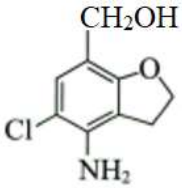
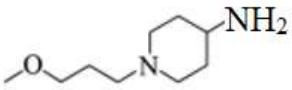
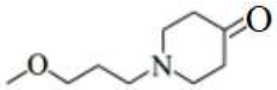
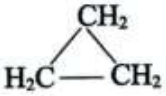
（3）取代反应　（4） $+Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3}$  +HCl

（5）　（6）ac

（7）K_2CO_3 吸收 K→L 生成的 HBr，利于 L 的生成

（8）　①. 　②. 

【解析】

【分析】根据 F 的结构简式结合已知信息可判断 A 和乙酸酐发生取代反应生成 B 为 ，E 和单质溴发生取代反应生成 F，则 E 的结构简式为 ，根据已知信息可知 B 发生取代反应生成 D 为 ，D 和氯气发生苯环上的取代反应生成 E，根据 G 的分子式结合 F 生成 G 的反应条件以及最终产品的结构简式可知 G 的结构简式为 ，根据已知信息可知 M 的结构简式为 ，则 L 的结构简式为 ，根据 K 的分子式可知 K 的结构简式为 $CH_3OCH_2CH_2CH_2Br$，根据已知信息可判断 J 的结构是 $BrCH_2CH_2CH_2Br$，I 的核磁共振氢谱只有一组峰，所以 I 的结构简式为 ，据此解答。

【小问 1 详解】

根据 A 的结构简式可判断 A 中的官能团名称是氨基和碳氯键。

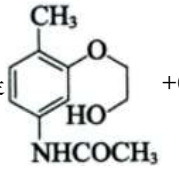
【小问 2 详解】

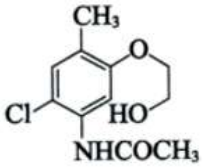
B 和试剂 a 发生取代反应生成 D，则 a 的结构简式是 $HOCH_2CH_2OH$ 。

【小问 3 详解】

根据以上分析可知 E→F 的反应类型是取代反应。

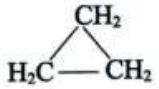
【小问 4 详解】

根据以上分析可知 D→E 的化学方程式是

$+Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3}$


+HCl。

【小问 5 详解】

I 的核磁共振氢谱只有一组峰，I 是环丙烷吗，结构简式是

。

【小问 6 详解】

a．J 中含有 2 个溴原子，所以 J→K 的反应过程需要控制CH_3OH不过量，a 正确；

b．G 分子中不存在酚羟基，与$FeCl_3$溶液作用不显紫色，b 错误；

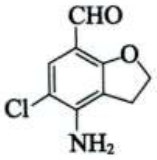
c．根据普卡必利的结构简式可知分子中含有酰胺基和氨基，能与盐酸反应，c 正确；

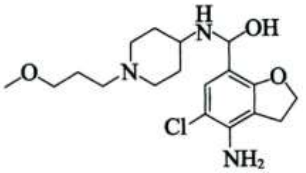
答案选 ac。

【小问 7 详解】

K→L 中有溴化氢生成，则加入K_2CO_3的作用是K_2CO_3吸收 K→L 生成的 HBr，利于 L 的生成。

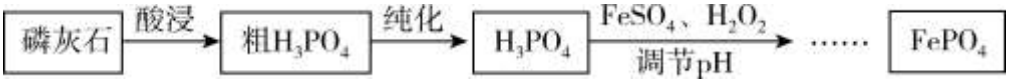
【小问 8 详解】

G 生成 P 时减少了 2 个氢原子，这说明醇羟基被氧化为醛基，则 P 的结构简式为

，由于 M 中的氨基和 P 中的醛基发生加成反应生成 Q，则 Q 的结构简式为

，最后 Q 中羟基被氧化转化为普卡必利。

18. 制备锂离子电池的正极材料的前体$FePO_4$的一种流程如下：



资料：i．磷灰石的主要成分是$Ca_5(PO_4)_3F$

ii．$Ca(H_2PO_4)_2$可溶于水，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$微溶于水

ii．$K_{sp}(FePO_4)=1.3\times10^{-22}$

iv．$Fe^{3+}+EDTA^{4-} \rightleftharpoons [Fe(EDTA)]^-$

（1）制备H_3PO_4

①用H_3PO_4溶液、H_2SO_4溶液分步浸取磷灰石生成 HF、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$和H_3PO_4，主要反应是

$Ca_5(PO_4)_3F+7H_3PO_4=5Ca(H_2PO_4)_2+HF\uparrow$和_____。

②增大酸浸反应速率的措施有_____(只写 1 条)。

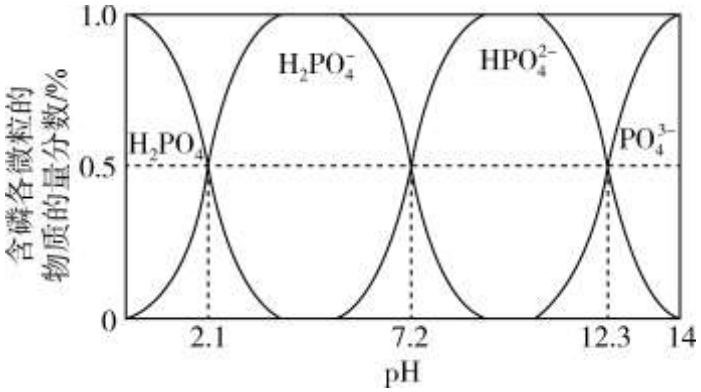
③其他条件不变时，若仅用H_2SO_4溶液酸浸，浸取的速率低于用H_3PO_4、H_2SO_4分步浸取法，原因是_____。

（2）制备$FePO_4$

将H_3PO_4、$FeSO_4$、H_2O_2混合并调节溶液的 pH 制备$FePO_4$。

①酸性条件下，生成$FePO_4$的离子方程式是_____。

②含磷各微粒的物质的量分数与 pH 的关系如图。



pH=1 时，溶液中的$c\left(HPO_4^{2-}\right)=10^{-7.3}mol/L$，则$c\left(PO_4^{3-}\right)=$_____mol/L。再加入$FeSO_4$晶体、$H_2O_2$溶液使溶液中的$c\left(Fe^{3+}\right)=1mol/L$，不考虑溶液体积的变化，通过计算说明此时能否产生$FePO_4$沉淀_____。

③$FePO_4$ 纯度及颗粒大小会影响其性能，沉淀速率过快容易团聚。

i．研究表明，沉淀时可加入含$EDTA^{4-}$的溶液，$EDTA^{4-}$的作用是_____。

ii．其他条件不变时，工业上选择 pH=2 而不是更高 pH 制备$FePO_4$，可能的原因是_____(答出 2 点)。

【答案】（1） ①. $Ca\left(H_2PO_4\right)_2+H_2SO_4+2H_2O=CaSO_4\cdot 2H_2O\downarrow+2H_3PO_4$ ②. 加热、将矿石粉碎、搅拌、适当提高酸的浓度等 ③. 生成的$CaSO_4\cdot 2H_2O$固体覆盖在磷灰石表面，减少了磷灰石与硫酸溶液的接触面积

（2） ①. $2Fe^{2+}+2H_3PO_4+H_2O_2=2FePO_4\downarrow+2H_2O+4H^+$ ②. $10^{-18.6}$ ③. $Q_c\left(FePO_4\right)=10^{-18.6}\times 1>K_{sp}\left(FePO_4\right)$，能产生$FePO_4$沉淀 ④. 发生反应$Fe^{3+}+EDTA^{4-}\rightleftharpoons\left[Fe\left(EDTA\right)\right]^-$，使$c\left(Fe^{3+}\right)$降低，减小$FePO_4$的沉淀速率，避免团聚；随着$Fe^{3+}$被沉淀，上述平衡逆向移动，生成的$Fe^{3+}$继续被沉淀 ⑤. pH 更高时，产品中可能混有$Fe\left(OH\right)_3$杂质；pH 更高时，$c\left(PO_4^{3-}\right)$大，可能沉淀速率过快导致团聚等

【解析】

【分析】由题给流程可知，磷灰石用磷酸溶液和硫酸溶液分步浸取、过滤制得粗磷酸，粗磷酸经纯化得到磷酸，向磷酸中加入硫酸亚铁溶液和过氧化氢溶液并调节溶液 pH，充分反应、过滤得到磷酸铁。

【小问 1 详解】

由题意可知，硫酸溶液浸取时发生的反应为磷酸浸取磷灰石得到的磷酸二氢钙与硫酸溶液反应生成二水硫酸钙沉淀和磷酸，反应的化学方程式为$Ca\left(H_2PO_4\right)_2+H_2SO_4+2H_2O=CaSO_4\cdot 2H_2O\downarrow+2H_3PO_4$，故答案为：$Ca\left(H_2PO_4\right)_2+H_2SO_4+2H_2O=CaSO_4\cdot 2H_2O\downarrow+2H_3PO_4$；

②加热、将矿石粉碎、搅拌、适当提高酸的浓度等措施能增大酸浸的反应速率，故答案为：加热、将矿石粉碎、搅拌、适当提高酸的浓度等；

③其他条件不变时，若仅用硫酸溶液浸取，硫酸溶液与磷灰石反应生成的二水硫酸钙沉淀附着在在磷灰石表面，减少了磷灰石与硫酸溶液的接触面积，降低浸取的速率，故答案为：生成的$CaSO_4\cdot 2H_2O$固体覆盖在磷灰石表面，减少了磷灰石与硫酸溶液的接触面积；

【小问 2 详解】

①由题意可知，制备磷酸铁发生的反应为酸性条件下，磷酸溶液与硫酸亚铁、过氧化氢溶液反应生成磷酸铁沉淀、硫酸和水，反应的化学方程式为$2Fe^{2+}+2H_3PO_4+H_2O_2=2FePO_4\downarrow+2H_2O+4H^+$，故答案为：

$2Fe^{2+}+2H_3PO_4+H_2O_2=2FePO_4\downarrow+2H_2O+4H^+$；

②由图可知，当溶液中磷酸氢根离子浓度和磷酸根离子浓度相等时，溶液 pH 为 12.3，则磷酸的三级电离常数 K_{a3}=$\frac{c(PO_4^{3-})c(H^+)}{c(HPO_4^{2-})}$=c(H+)=10—12.3，所以溶液 pH 为 1 时，磷酸根离子的浓度为$c\left(PO_4^{3-}\right)=\frac{K_{a3}c(HPO_4^{2-})}{c(H^+)}$=

$\frac{10^{-12.3}\times10^{-7.3}mol/L}{10^{-1}mol/L}$=10—18.6mol/L；当溶液中铁离子浓度为 1mol/L 时，磷酸铁的熵 Q_c= $c(PO_4^{3-})c(Fe^{3+})$

=1mol/L×10—18.6mol/L＞$K_{sp}\left(FePO_4\right)$=1.3×10-22，所以能产生磷酸铁沉淀，故答案为：

$Q_c\left(FePO_4\right)$=$10^{-18.6}\times1>K_{sp}\left(FePO_4\right)$，能产生$FePO_4$沉淀；

③i．由题给信息可知，制备磷酸铁沉淀时加入含$EDTA^{4-}$离子的溶液，$EDTA^{4-}$离子能与溶液中的铁离子反应生成[Fe(EDTA)]-离子：$Fe^{3+}+EDTA^{4-}\rightleftharpoons\left[Fe\left(EDTA\right)\right]^-$，溶液中铁离子浓度减小，生成磷酸铁沉淀的反应速率减小，可有效防止团聚的发生，当溶液中铁离子转化为磷酸铁沉淀时，铁离子浓度减小，平衡向逆反应方向移动，生成的铁离子能继续与磷酸根离子反应生成磷酸铁沉淀，故答案为：发生反应

$Fe^{3+}+EDTA^{4-}\rightleftharpoons\left[Fe\left(EDTA\right)\right]^-$，使$c\left(Fe^{3+}\right)$降低，减小$FePO_4$的沉淀速率，避免团聚；随着$Fe^{3+}$被沉淀，上述平衡逆向移动，生成的$Fe^{3+}$继续被沉淀；

ii．其他条件不变，制备磷酸铁沉淀时若 pH 大于 2，铁离子水解程度增大会转化为氢氧化铁沉淀导致产品不纯，同时溶液中磷酸根离子浓度会增大，可能会因沉淀速率过快而导致团聚，所以工业上选择 pH=2 而不是更高的 pH 制备磷酸铁，故答案为：pH 更高时，产品中可能混有$Fe\left(OH\right)_3$杂质；pH 更高时，$c\left(PO_4^{3-}\right)$大，可能沉淀速率过快导致团聚等。

19. 探究溶液中Ag^+与单质 S 的反应。

资料：Ag_2S不溶于 6mol/L 盐酸，Ag_2SO_3和Ag_2SO_4在 6mol/L 盐酸中均发生沉淀的转化

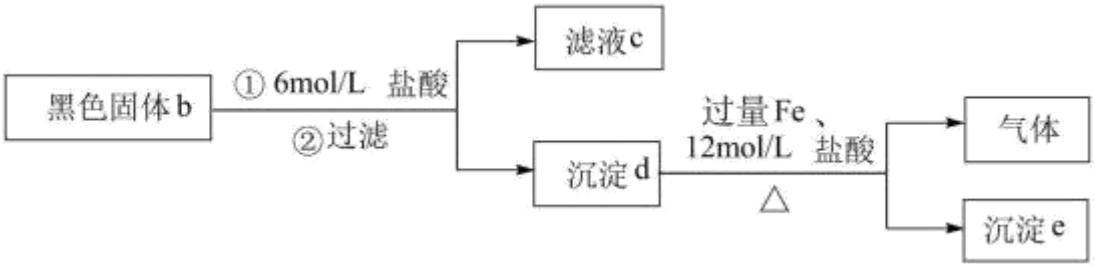
实验I 将 10mL 0.04mol/L $AgNO_3$溶液与 0.01g S 粉混合，水浴加热，充分反应后，过滤，得到无色溶液 a(pH≈1)，沉淀除 S、洗涤后得到黑色固体 b。

（1）研究黑色固体 b 的组成

①根据 S 具有_____性，推测 b 中可能含有Ag_2S、Ag、Ag_2SO_3或Ag_2SO_4。

②检验黑色固体 b 的成分

实验II　具体操作如图所示



i．取少量滤液 c，先加入足量稀盐酸，再滴加 $BaCl_2$ 溶液，未出现白色沉淀，判断黑色固体 b 中不含_____。

ii．用滤液 c 继续实验证明了黑色固体 b 中不含 Ag_2SO_3，可选择的试剂是_____(填序号)。

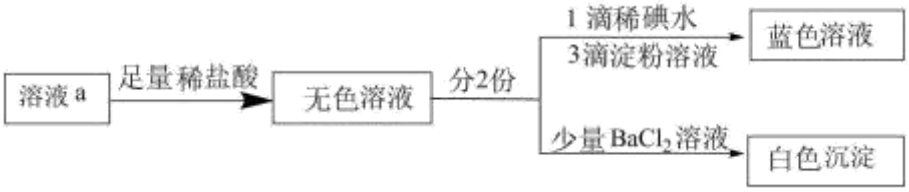
a．酸性 $KMnO_4$ 溶液　　b．H_2O_2 和 $BaCl_2$　混合溶液　　c．溴水

iii．进一步实验证实了黑色固体 b 中不含 Ag。根据沉淀 e 含有 Ag、气体含有 H_2S，写出同时生成 Ag 和 H_2S 的离子方程式：_____。

（2）研究无色溶液 a 的组成

结合上述实验结果，分析溶液 a 中可能存在 SO_4^{2-} 或 H_2SO_3，依据是_____。

实验III　具体操作如图所示



①说明溶液 a 中不含 H_2SO_3 的实验证据是_____。

②加入足量稀盐酸的作用是_____。

（3）在注射器中进行实验IV，探究 Ag_2SO_4 溶液与 S 的反应，所得产物与实验I相同。

①向注射器中加入的物质是_____。

②改用 Ag_2SO_4 溶液的目的是_____。

（4）用 $NaNO_3$ 溶液与 S 进行实验V，发现二者不反应。综合以上实验，写出溶液中 Ag^+ 与 S 反应的离子方程式并简要说明 Ag^+ 的作用：_____。

【答案】（1）　①. 氧化性和还原　②. Ag_2SO_4　③. bc　④. $Ag_2S+2H^++Fe=2Ag+Fe^{2+}+H_2S\uparrow$

（2）　①. S 转化为 Ag_2S 发生了还原反应，反应必然同时发生氧化反应，能发生氧化反应的只有 S，故在 pH≈1 的溶液中可能存在 SO_4^{2-} 或 H_2SO_3　②. 向溶液 a 中加入足量稀盐酸后，再加入碘水和淀粉溶液，蓝色不褪去　③. 排除 Ag^+ 对 SO_4^{2-} 和 H_2SO_3 检验的干扰

（3）　①. 10mL 0.04mol/L Ag_2SO_4 溶液与 0.01g S 粉　②. 排除 NO_3^- (H^+)对反应的影响

（4）$6Ag^++4S+4H_2O\overset{\Delta}{=}3Ag_2S+SO_4^{2-}+8H^+$，形成 Ag_2S 难溶物，降低 $c\left(S^-\right)$，提高 S 的氧化性，利于反应发生

【解析】

【小问 1 详解】

①由 Ag^+ 转化为 Ag_2S 、Ag、 Ag_2SO_3 或 Ag_2SO_4 可见 Ag 的化合价有上升也有下降，表现了根据 S 具有氧化还原性；

i．取少量滤液 c，先加入足量稀盐酸，再滴加 $BaCl_2$ 溶液，未出现白色沉淀，判断黑色固体 b 中不含 Ag_2SO_4，若含有硫酸根则会生成硫酸钡沉淀；

ii．用滤液 c 继续实验证明了黑色固体 b 中不含 Ag_2SO_3，可选择的试剂是 H_2O_2 和 $BaCl_2$ 的混合溶液，因为双氧水将亚硫酸根氧化为硫酸根与氯化钡生成硫酸钡白色沉淀；溴水具有氧化性将亚硫酸根氧化为硫酸根产生白色沉淀，且溴水褪色，酸性高锰酸钾溶液中可能会含有硫酸根影响检验；

iii．沉淀 e 含有 Ag、气体含有 H_2S， Ag_2S 与 Fe 在酸性环境下同时生成 Ag 和 H_2S，离子方程式：

$Ag_2S+2H^++Fe=2Ag+Fe^{2+}+H_2S\uparrow$；

【小问 2 详解】

溶液 a 中可能存在 SO_4^{2-} 或 H_2SO_3，依据是 S 转化为 Ag_2S 发生了还原反应，反应必然同时发生氧化反应，能发生氧化反应的只有 S，故在 pH≈1 的溶液中可能存在 SO_4^{2-} 或 H_2SO_3；

①说明溶液 a 中不含 H_2SO_3 的实验证据是：向溶液 a 中加入足量稀盐酸酸化后，再加入碘水和淀粉溶液，蓝色不褪去，说明碘单质没有被还原；

②加入足量稀盐酸的作用是：对溶液进行酸化，排除 Ag^+ 对 SO_4^{2-} 和 H_2SO_3 检验的干扰；

【小问 3 详解】

①向注射器中加入的物质是：10mL $0.04mol/L$ Ag_2SO_4 溶液与 0.01g S 粉；

②改用 Ag_2SO_4 溶液的目的是：排除 $NO_3^-(H^+)$对反应的影响

【小问 4 详解】

Ag^+ 与 S 反应的离子方程式并简要说明 Ag^+ 的作用：$6Ag^++4S+4H_2O\overset{\Delta}{=}3Ag_2S+SO_4^{2-}+8H^+$，形成 Ag_2S 难溶物，降低 $c\left(S^-\right)$，提高 S 的氧化性，利于反应发生。