2022 北京石景山高三一模

化　　学

本试卷共 9 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，将答题卡交回。

可能用到的相对原子质量：H1　C12　N14　O16　S32　Ti48　Fe56　Cu64

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. 我国提出力争在 2030 年前实现碳达峰，2060 年实现碳中和。碳中和是指 CO_2 的排放总量和减少总量相当。不利于实现“碳达峰、碳中和”的是

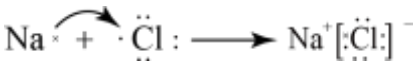
A. 植树造林　　B. 绿色出行　　C. 发展氢能源　　D. 大力推广燃煤发电

2. 下列物质中，不能由单质直接化合生成的是

A. $FeCl_2$　　B. $CuCl_2$　　C. HCl　　D. Mg_3N_2

3. 下列化学用语对事实的表述正确的是

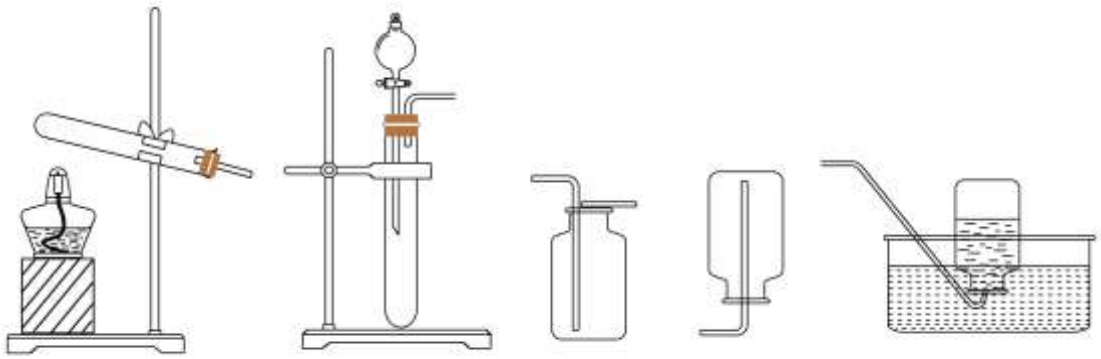
A. 用碳酸钠溶液处理锅炉水垢：$Ca^{2+}+CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow$

B. 由 Na 和 Cl 形成离子键的过程：

C. 三价铁腐蚀铜的电路板：$2Fe^{3+}+3Cu=2Fe+3Cu^{2+}$

D. 电解饱和食盐水阳极的电极反应：$2H_2O+2e^-=2OH^-+H_2\uparrow$

4. 实验室制备下列气体所选试剂、制备装置及收集方法均正确的是



	气体	试剂	制备装置	收集方法
A	NO	Cu+稀 HNO_3	b	c
B	NH_3	NH_4Cl	a	d
C	O_2	过氧化氢溶液+MnO_2	b	e
D	Cl_2	MnO_2+浓盐酸	b	c

A. A　　B. B　　C. C　　D. D

5. 已知：$_{34}$Se(硒)、S、O 为同族元素。下列说法正确的是

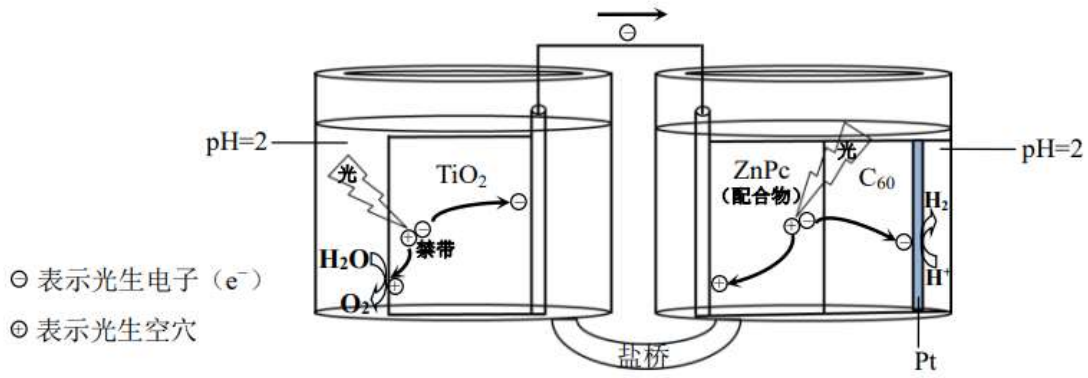
A. 原子半径：Se>S>O

B. 沸点：$H_2O<H_2S<H_2Se$

C 非金属性：Se>S>O

D. 电负性：Se>S>O

6. 光解水制氢被认为是最理想的未来能源生产方式，一种双光电极光解水的示意图如下。下列说法不正确的是



A. 该装置实现了光能向化学能的转化

B. Pt 电极：$2H^++2e^-=H_2\uparrow$

C. H_2O 被氧化为 O_2 的反应：$2H_2O-4e^-+4OH^-=O_2\uparrow+4H_2O$

D. 总反应：$2H_2O\overset{光}{=\!=}O_2\uparrow+2H_2\uparrow$

7. 下列说法正确的是

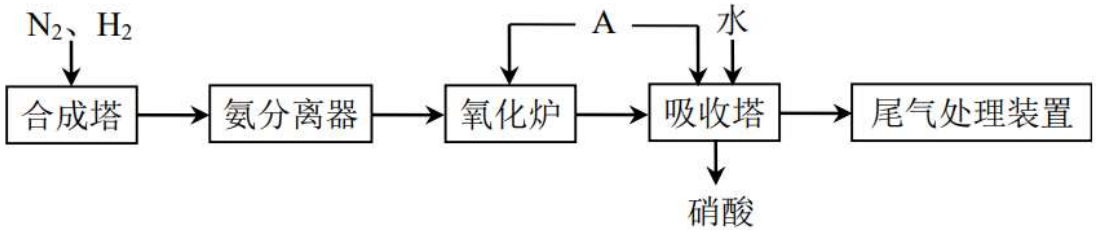
A. 室温下，pH 相同的盐酸和醋酸溶液，溶质的物质的量浓度相同

B. 等物质的量的 Na_2O 和 Na_2O_2 含有相同数目的离子

C. 同温同压下，O_2 和 O_3　密度相同

D. 0.5mol/LNa_2SO_4 溶液中约含有 3.01×10^{23} 个 Na^+

8. 氨既是一种重要的化工产品，又是一种重要的化工原料。下图为合成氨以及氨催化制硝酸的流程示意图。下列说法不正确的是



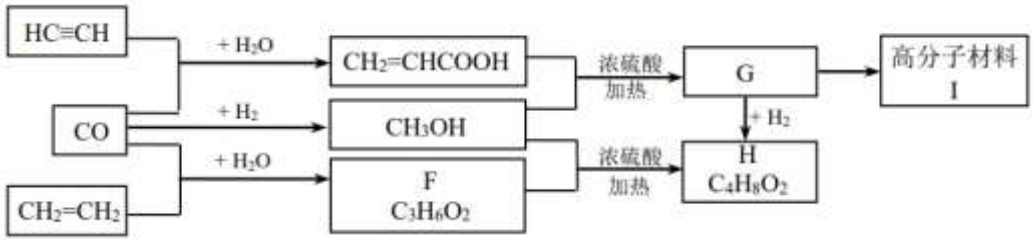
A. 可以利用 NH_3 易液化的性质分离出 NH_3

B. 吸收塔中通入 A 是为了提高原料的利用率

C. 可以用 NH_3 进行氮氧化物的尾气处理

D. 合成氨以及氨催化制硝酸的流程中氮元素均被氧化

9. 下图是合成高分子材料I和部分物质转化的过程示意。已知：G、H 和 I 均含有酯基，下列说法正确的是



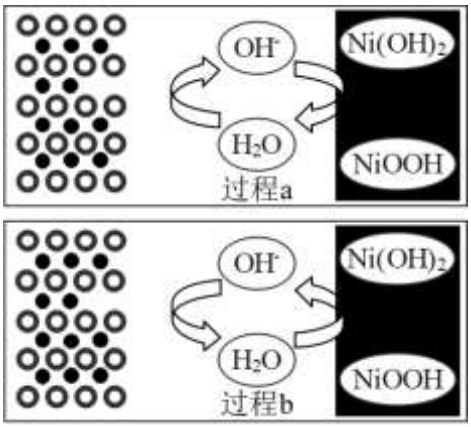
A. $H_2C=CHCOOH$ 存在顺反异构

B. G 合成高分子材料 I 是缩聚反应

C. F 是 CH_3CH_2COOH

D. G 发生氧化反应生成 H

10. 以金属氢化物(MH_x)为负极材料的 Ni/MH_x 电池，其充放电原理利用了储氢合金的吸放氢性能，氢通过碱性电解液在金属氢化物电极和 $Ni(OH)_2$ 电极之间运动，充放电过程中的氢像摇椅一样在电池的正负极之间摇动，因此又称为“摇椅”机理，其反应机理如图所示。下列说法错误的是



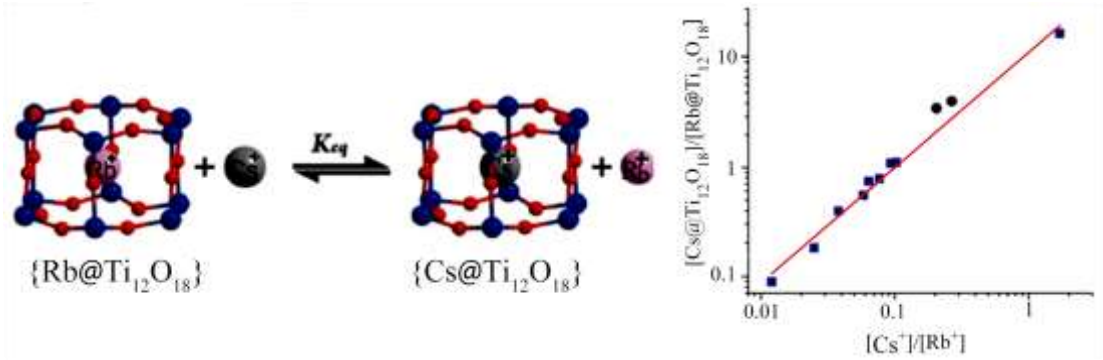
A. 过程 a 表示电池充电过程

B. 电池总反应：$MH_x+xNiOOH \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} M+xNi(OH)_2$

C. 放电时负极的电极反应：$MH_x+xOH^- - xe^- = M+xH_2O$

D. 放电时正极的电极反应：$NiOOH+H_2O+e^- = Ni(OH)_2+OH^-$

11. $\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇是比较罕见的一个穴醚无机类似物，我国科学家通过将$\{Rb@Ti_{12}O_{18}\}$和 Cs^+反应，测定笼内 Cs^+的浓度，计算 Cs^+取代 Rb^+反应的平衡常数(K_{eq})，反应示意图和所测数据如下。有关说法不正确的是



图中$[Cs^+]/[Rb^+]$表示平衡时铯离子浓度和铷离子浓度之比，其它类似

A. 离子半径：$r(Cs^+)>r(Rb^+)$

B. 研究发现：Cs^+的直径显著大于$\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇表面的孔径且$\{Ti_{12}O_{18}\}$的骨架结构在Cs^+交换过程中没有被破坏。据此推断：$\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇表面的孔是柔性的

C. $K_{eq}\approx0.1$

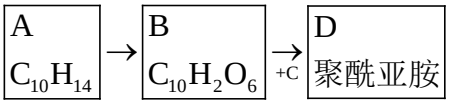
D. $\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇对于Cs^+具有比Rb^+大的亲和力

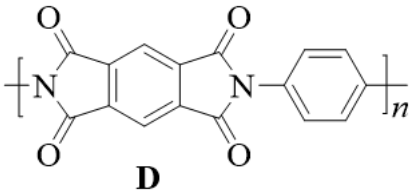
12. 利用下列实验药品进行实验，能顺利达到实验目的的是

	实验目的	实验药品
A	证明乙炔能和Br_2反应	电石、饱和食盐水、$CuSO_4$溶液和溴水
B	除去粗盐中的Ca^{2+}、Mg^{2+}和SO_4^{2-}	粗盐、蒸馏水、NaOH溶液和Na_2CO_3溶液
C	检验溴乙烷中的溴原子	溴乙烷、NaOH溶液和$AgNO_3$溶液
D	验证乙醇消去产物有乙烯	乙醇、浓硫酸和溴水

A. A　　B. B　　C. C　　D. D

13. 嫦娥四号月球探测器上的五星红旗由一类特殊的聚酰亚胺制成。以下为某种芳香族聚酰亚胺的合成路线，下列说法不正确的是

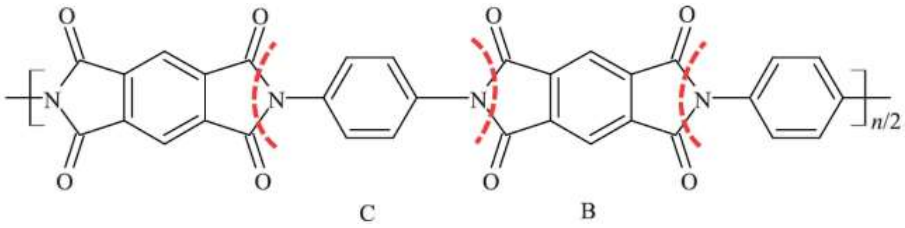


已知：nB+nC→

+2nH_2O

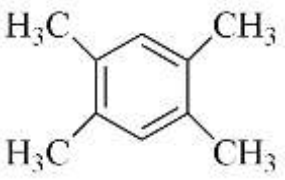
D

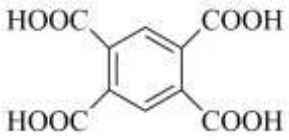
A. 将链节重复一次，并按虚线处切断，结合B的分子式确定B和C的骨架：



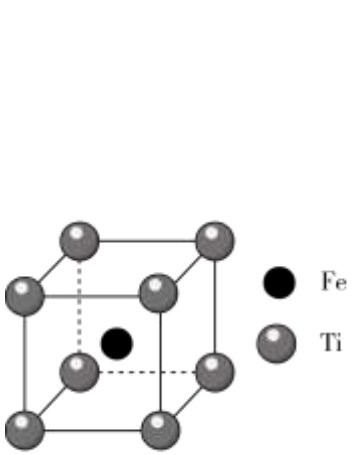
C　　B

B. 有机化合物C的结构简式：

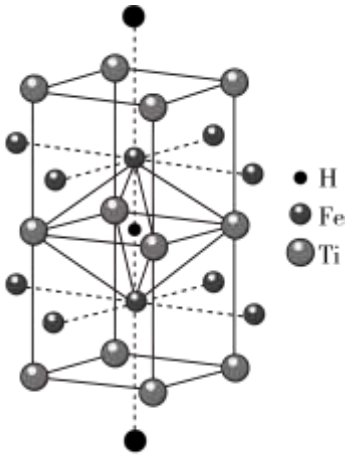
C. 有机化合物A的结构简式：

D. 有机化合物 B 的结构简式：

14. 钛铁基储氢合金是由钛、铁两种元素组成的金属间化合物。一种钛铁合金的晶胞如图i所示，晶胞边长约为 3×10^{-10}m，该合金吸收的氢位于体心立方正八面体的中心，氢被 4 个钛原子和 2 个铁原子包围，如图ii所示。下列说法不正确的是



图i



图ii

A. 钛铁合金的化学式：TiFe

B. 钛铁合金中每个 Ti 周围距离最近且等距的 Fe 有 8 个

C. 钛铁合金的密度约为 $6g/cm^3$(计算结果保留到整数)

D. 如图ii所示的每个体心立方正八面体均填充 1 个氢原子，则理论上形成的金属氢化物的化学式：$TiFeH_2$

第二部分

本部分共 5 题，共 58 分。

15. 工业上用 Fe(III)作为可再生氧化剂回收工业废气中的 H_2S，生产单质硫。

（1）铁元素属于_____区(填“s”、“d”、“ds”、“p”)。

（2）Fe^{3+}生化氧化再生法分为吸收和再生两部分。

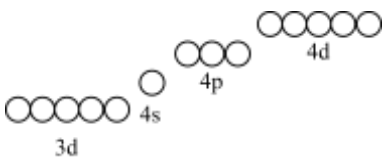
①吸收：用 Fe^{3+}将 H_2S 氧化为 S，该反应的离子方程式是_____。

②再生：O_2　氧化亚铁硫杆菌作用下再生 Fe^{3+}。

缺点：氧化亚铁硫杆菌生长的最佳 pH 范围是 1.4～3.0，但酸性条件不利于 H_2S 的吸收，结合平衡移动原理解释原因_____。

（3）络合铁法脱硫技术吻合节能减排、经济高效的工业化指导思想。

①碱性条件有利于 H_2S 的吸收，但 Fe^{3+}极易形成氢氧化物和硫化物沉淀，请在图中用“↑”或“↓”补全 Fe^{3+}的电子分布图。从图中可以看出 Fe^{3+}有空轨道，可以形成溶于水的 $Fe^{3+}L_n$(配合物，L 表示配体，n 表示配位数)。_____

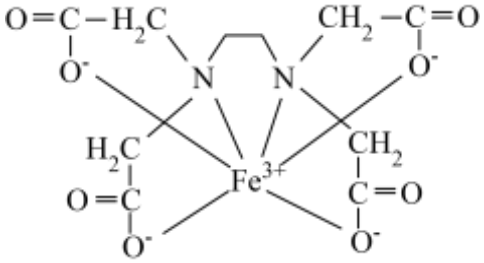


②i.写出碱性条件下 $Fe^{3+}L_n$ 氧化 H_2S 生成 S_8 的离子方程式_____。

ii.O_2氧化再生$Fe^{3+}L_n$的离子方程式：$4Fe^{2+}L_n+O_2+2H_2O=4Fe^{3+}L_n+4OH^-$

写出总反应的化学方程式_____。

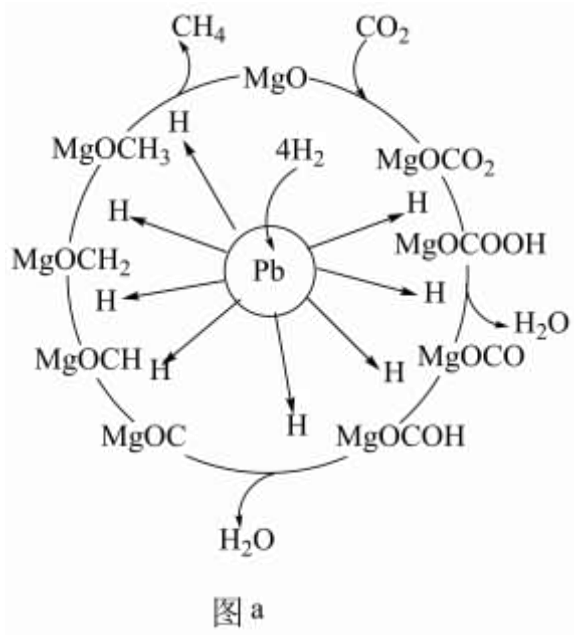
③下图是EDTA与Fe^{3+}形成配合物的结构示意图，Fe^{3+}外层空轨道采取sp^3d^2杂化，1mol该配合物中配位键有_____mol。



16. CO_2分子结构稳定，难以给出电子，较容易接受电子，较难活化。采用CO_2作为碳源，通过CO_2催化加氢方式，不仅可以减少温室气体的排放，还可以将CO_2转化为高附加值的化学产品，具有重要的战略意义。

（1）若活化CO_2，通常需要采取适当的方式使CO_2的分子结构从_____(填分子的空间结构名称)变为弯曲型，便于下一步反应。

（2）一种CO_2直接加氢的反应机理如图a所示。



图a

①写出总反应的化学方程式_____。

②$MgOCO_2$也可以写成$MgCO_3$，写出CO_3^{2-}的VSEPR模型名称_____。

（3）①已知：主反应CO_2催化加氢制甲醇是放热反应

$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(g)\ \Delta H_1$

$2CH_3OH(g)+3O_2(g)=4H_2O(g)+2CO_2(g)\ \Delta H_2$

写出CO_2催化加氢制甲醇的热化学方程式_____(ΔH用含ΔH_1和ΔH_2的代数式表示)。

②CO_2催化加氢制甲醇过程中的主要竞争反应为：$CO_2(g)+H_2(g)=CO(g)+H_2O(g)\ \Delta H=+41kJ/mol$，在恒温密闭容器中，维持压强和投料不变，将$CO_2$和$H_2$按一定流速通过反应器，$CO_2$转化率和$CH_3OH$选择性[$x(CH_3OH)\%=\frac{n(生成CH_3OH)\times 100\%}{n(消耗CO_2)}$]随温度变化关系如图b所示，分析236℃以后，图b中曲线下降的原因_____。

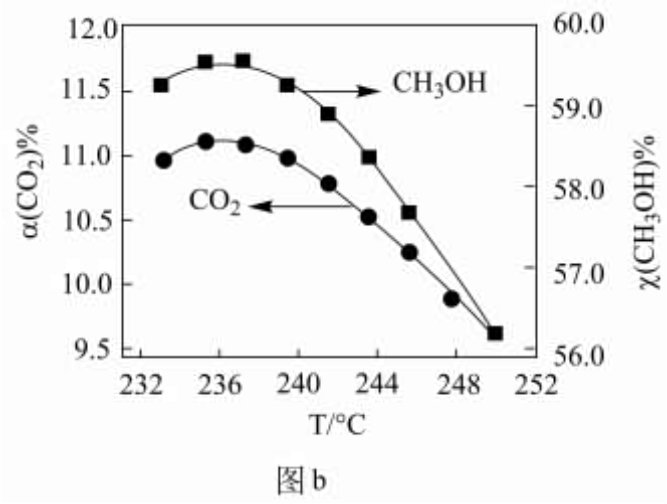
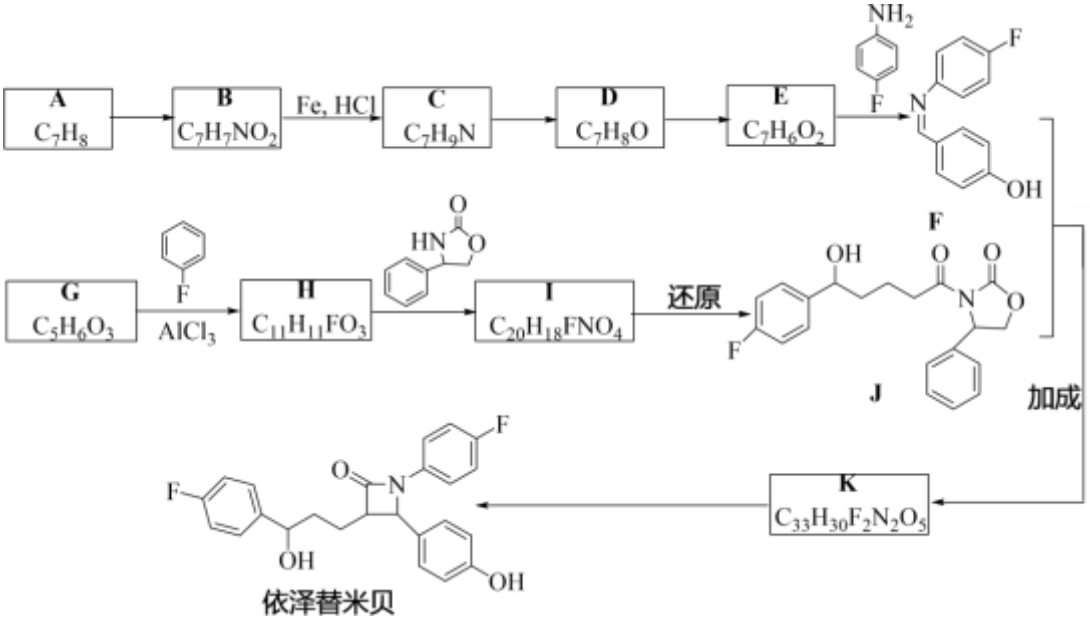
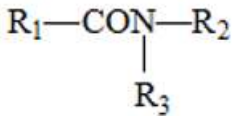


图 b

③我国科学家设计了离子液体电还原 CO_2 合成 CH_3OH 工艺，写出碱性条件下 CO_2 生成甲醇的电极反应式_____。

17. 依泽替米贝是一种新型高效、副作用低的调脂药，其合成路线如下。



已知：$R_1\text{-}COOH+R_2\text{-}NH\text{-}R_3 \xrightarrow{-H_2O}$ 

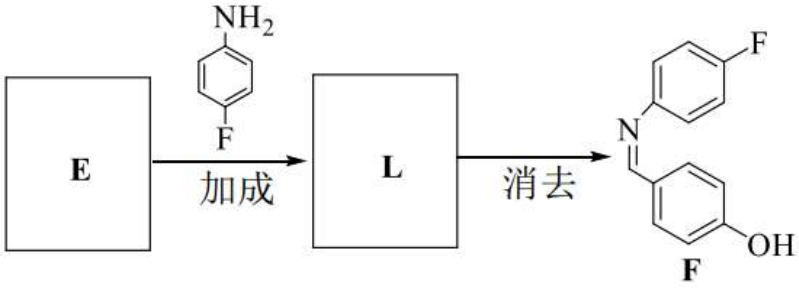
（1）A 属于芳香烃，A→B 的反应类型是_____。

（2）C 含有氨基，写出 C 的结构简式_____。

（3）D 的芳香族同分异构体有_____种(不含 D 本身)。

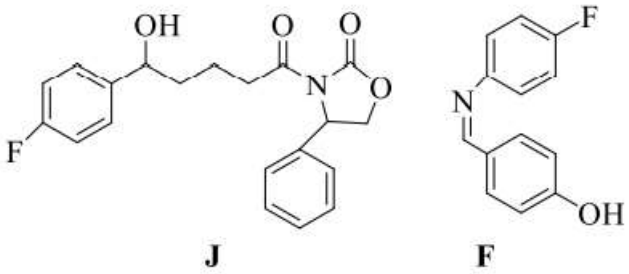
（4）E 中含有的官能团：_____。

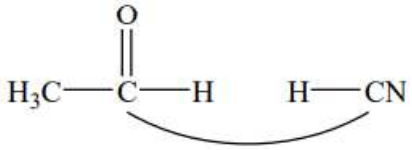
（5）写出 E 制备 F 时中间产物 L 的结构简式_____。



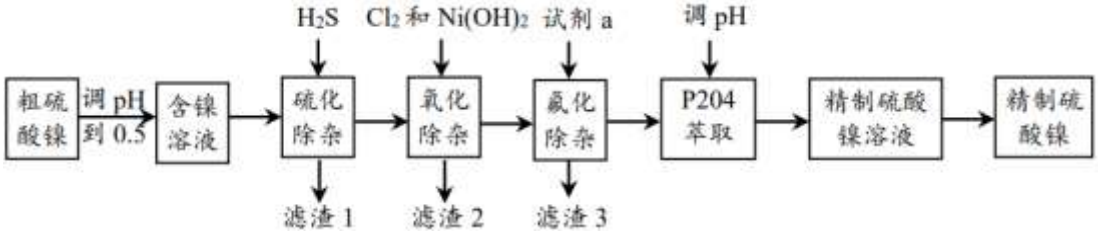
（6）环状化合物 G 的核磁共振氢谱有 2 组峰，且峰面积比为 2：1，G→H 的化学方程式是_____。

（7）参考如下示例，画出 J 和 F 生成 K 时新形成的碳碳键。_____



示例：

18. 从铜电解液中分离得到的粗硫酸镍晶体中含有大量的杂质元素(Cu、Fe、As、Ca、Zn 等)，我国科学家对粗硫酸镍进行精制提纯，其工艺流程如下。



已知：i.含镍溶液中的主要离子有：Ni^{2+}、SO_4^{2-}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、AsO_4^{3-}、Ca^{2+}和 Zn^{2+}

ii.饱和 H_2S 溶液中，$c(H_2S)\approx0.1mol/L$

iii.部分物质的电离常数和溶度积常数如下表

物质	电离常数	物质	溶度积常数	物质	溶度积常数
H_2S	$K_{a1}=1.1\times10^{-7}$ $K_{a2}=1.3\times10^{-13}$	CuS	6.3×10^{-36}	FeS	6.3×10^{-18}
		NiS	3.2×10^{-19}	$Ni(OH)_2$	5.5×10^{-16}
		CaF_2	4×10^{-11}	$Fe(OH)_3$	2.8×10^{-39}

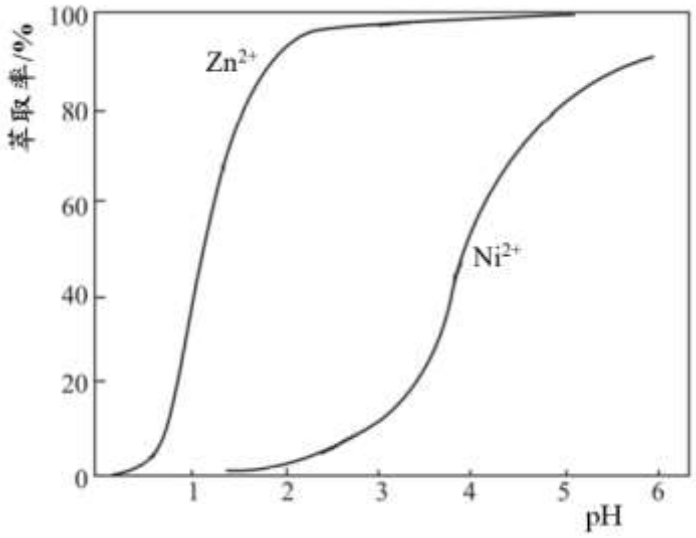
（1）H_2S 是弱电解质，$K_{a1}\times K_{a2}$=_____[用 $c(H_2S)$、$c(H^+)$和 $c(S^{2-})$表示]=1.43×10^{-20}。

（2）滤渣 1 中含有 As_2S_3 和 S，写出生成 As_2S_3 和 S 的离子方程式_____。

（3）解释“氧化除杂”中析出 $Fe(OH)_3$ 的原因_____。

（4）“氟化除杂”中试剂 a 为_____。

（5）“P204 萃取”水溶液的 pH 约为 3.3，结合下图解释原因_____。



（6）理论上“硫化除杂”之后，溶液中 $c(Cu^{2+})$=_____mol/L[计算时 $c(H_2S)$取 0.1mol/L，结果保留两位有效数字]。

19. 某实验小组从电极反应角度探究银镜反应中物质氧化性和还原性的变化。

资料：i.$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$ $K_1=10^{-3.81}$

$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$ $K_2=10^{-3.24}$

ii.AgOH 不稳定，极易分解为黑色 Ag_2O，Ag_2O 溶于氨水

（1）实验发现：乙醛和 $AgNO_3$ 溶液水浴加热无明显现象；银氨溶液水浴加热无明显现象；滴加乙醛的银氨溶液水浴加热，试管壁逐渐出现一层光亮的银镜。

①有研究表明：配制银氨溶液时，$AgNO_3$ 和氨水生成 $Ag(NH_3)_2NO_3$，写出生成 $Ag(NH_3)_2NO_3$ 化学方程式

_____。

②从氧化还原角度分析：发生银镜反应时，氧化性微粒可能是 Ag^+、_____。

（2）甲同学查阅资料：银镜反应时，Ag^+被还原成 Ag。

①电极反应式：

i.还原反应：$Ag^+ + e^- = Ag$

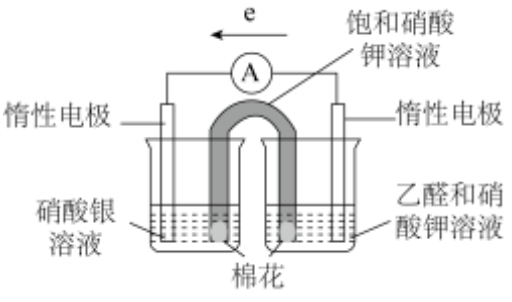
ii.氧化反应：_____。(碱性条件下)

②从电极反应角度分析物质氧化性和还原性的变化：

i.随 $c(Ag^+)$降低，Ag^+氧化性减弱。

ii.随 $c(OH^-)$增大，乙醛还原性增强。

③补充实验验证②中 分析。



实验操作及现象：

实验I.插入“饱和 KNO_3 溶液”盐桥，电流表指针偏转； 实验II.电流稳定后向右侧烧杯滴加 NaOH 溶液，指针偏转幅度增大； 实验III.电流再次稳定后向左侧烧杯滴加氨水，指针偏转幅度减小

乙同学认为实验III不能证明“随 $c(Ag^+)$降低，Ag^+氧化性减弱”，理由是_____。

（3）设计实验进一步验证。

实验	实验操作	实验现象
IV	往盛有银氨溶液的试管中滴加浓氨水，无明显现象，加入 3 滴乙醛，振荡，水浴加热	闻到刺激性气味，溶液略显灰色，试管壁未见银镜
V	往盛有银氨溶液的试管中滴加较浓的 NaOH 溶液至 pH 与实验IV相同，振荡，溶液变浑浊，加入 3 滴乙醛，振荡，水浴加热	试管壁立即出现银镜

①乙同学认为通过实验IV能证明“随 $c(Ag^+)$降低，Ag^+氧化性减弱”，你认为是否合理并说明原因_____。

②分析实验V中“立即出现银镜的原因”，提出假设：随 $c(OH^-)$增大，可能是 $\overset{-3}{N}$ 也参与了还原 $\overset{+1}{Ag}$。经检验该假设成立，实验方案及现象是_____。

（4）总结：i.银氨溶液和乙醛发生银镜反应时，氧化剂主要是 Ag^+，还原剂主要是乙醛；ii.银氨溶液中滴加较浓的 NaOH 溶液能促进银镜反应的发生，此法不适用于检验醛基，请解释原因_____。

参考答案

1. 我国提出力争在2030年前实现碳达峰，2060年实现碳中和。碳中和是指CO_2的排放总量和减少总量相当。不利于实现“碳达峰、碳中和”的是

A. 植树造林　　B. 绿色出行　　C. 发展氢能源　　D. 大力推广燃煤发电

【答案】D

【解析】

【详解】A．树林能吸收CO_2，A不符合题意；

B．绿色出行能减少排放CO_2，B不符合题意；

C．发展氢能源能减少排放CO_2，C不符合题意；

D．煤燃烧增加CO_2的排放，不利于实现“碳达峰、碳中和”，D符合题意；

故选D。

2. 下列物质中，不能由单质直接化合生成的是

A. $FeCl_2$　　B. $CuCl_2$　　C. HCl　　D. Mg_3N_2

【答案】A

【解析】

【详解】A．Cl_2具有强氧化性，Fe与Cl_2反应生成$FeCl_3$，不能生成$FeCl_2$，故A符合题意；

B．Cu与Cl_2反应生成$CuCl_2$，故B不符合题意；

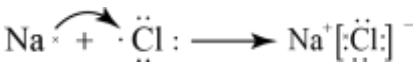
C．H_2与Cl_2点燃或光照时，化合生成HCl，故C不符合题意；

D．Mg和N_2化合生成Mg_3N_2，故D不符合题意；

故选A。

3. 下列化学用语对事实的表述正确的是

A. 用碳酸钠溶液处理锅炉水垢：$Ca^{2+}+CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow$

B. 由Na和Cl形成离子键的过程：

C. 三价铁腐蚀铜的电路板：$2Fe^{3+}+3Cu=2Fe+3Cu^{2+}$

D. 电解饱和食盐水阳极的电极反应：$2H_2O+2e^-=2OH^-+H_2\uparrow$

【答案】B

【解析】

【详解】A．水垢中含有微溶于水的硫酸钙，可用碳酸钠溶液处理，$CaSO_4+CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3+SO_4^{2-}$，故A错误；

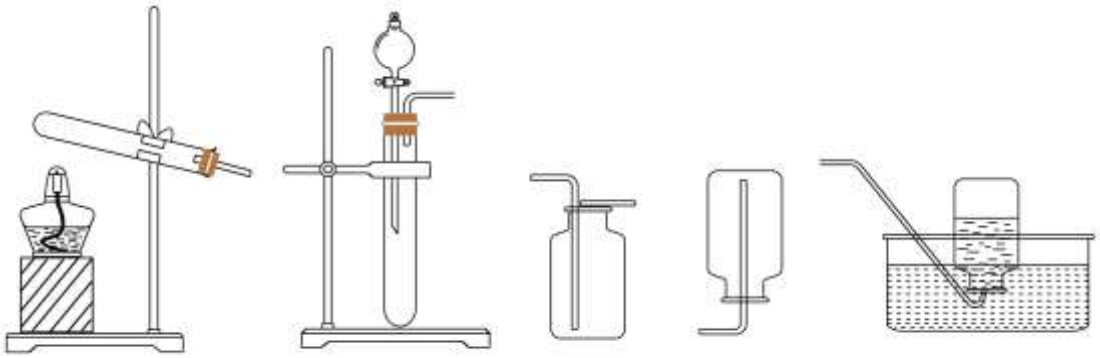
B．Na原子（最外层有1个电子）容易失去1个电子，Cl原子（最外层有7个电子）容易得到1个电子，二者形成离子键的过程：，故B正确；

C．三价铁腐蚀铜的电路板时发生反应：$2Fe^{3+}+Cu=2Fe^{2+}+Cu^{2+}$，故C错误；

D．电解饱和食盐水，阴极的电极反应为$2H_2O+2e^-=2OH^-+H_2\uparrow$，阳极的电极反应为$2Cl^--2e^-=Cl_2\uparrow$，故D错误；

故答案　B。

4. 实验室制备下列气体所选试剂、制备装置及收集方法均正确的是



	气体	试剂	制备装置	收集方法
A	NO	Cu+稀 HNO_3	b	c
B	NH_3	NH_4Cl	a	d
C	O_2	过氧化氢溶液+MnO_2	b	e
D	Cl_2	MnO_2+浓盐酸	b	c

A. A　　B. B　　C. C　　D. D

【答案】C

【解析】

【详解】A．Cu 与稀 HNO_3 反应生成 NO 气体，NO 能够与 O_2 反应生成 NO_2 气体，因此不能用排空气法收集，故 A 错误；

B．NH_4Cl 受热分解生成 NH_3 和 HCl，NH_3 和 HCl 在试管口遇冷又化合生成 NH_4Cl，不能用图 a 所示装置及药品制取 NH_3，应该加热氯化铵和氢氧化钙的混合物制取 NH_3，故 B 错误；

C．用过氧化氢溶液制取氧气，MnO_2 作催化剂，反应不需要加热，发生装置选 b，氧气难溶于水，可用排水集气法收集，故 C 正确；

D．MnO_2 和浓盐酸反应需要加热，不能用图 b 所示装置及药品制取 Cl_2，故 D 错误；

答案选 C。

5. 已知：$_{34}$Se(硒)、S、O 为同族元素。下列说法正确的是

A. 原子半径：Se>S>O　　B. 沸点：$H_2O<H_2S<H_2Se$

C. 非金属性：Se>S>O　　D. 电负性：Se>S>O

【答案】A

【解析】

【详解】A．O、S 、Se 为原子序数逐渐增大的同族元素，同族元素从上到下原子半径逐渐增大，所以原子半径：Se>S>O，故 A 正确；

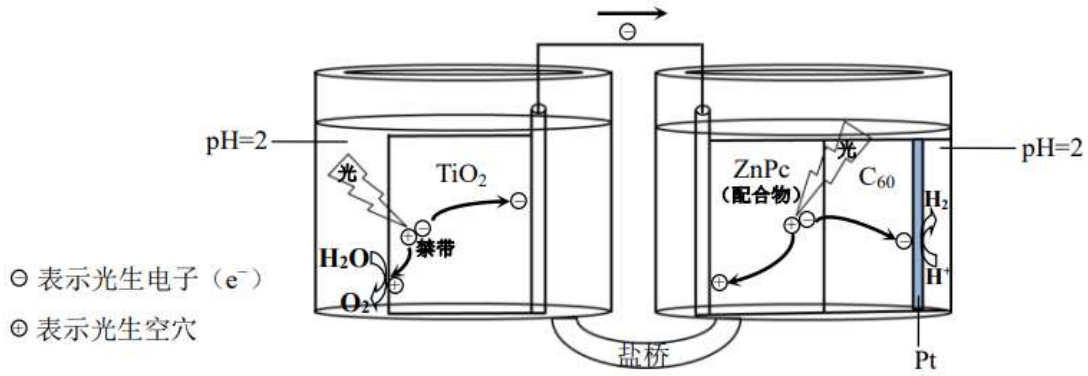
B．H_2S 和 H_2Se 都是分子晶体，相对分子质量越大，沸点越高，所以 $H_2S<H_2Se$，水中存在氢键，是同族元素形成的氢化物中沸点最高的，所以沸点：$H_2O> H_2Se> H_2S$，故 B 错误；

C．同主族元素，从上到下非金属性逐渐减弱，所以非金属性：O>S> Se，故 C 错误；

D．一般来说，非金属性越强，电负性越强，故电负性：O>S> Se，故 D 错误；

故答案为：A

6. 光解水制氢被认为是最理想的未来能源生产方式，一种双光电极光解水的示意图如下。下列说法不正确的是



A. 该装置实现了光能向化学能的转化

B. Pt 电极：$2H^++2e^-=H_2\uparrow$

C. H_2O 被氧化为 O_2 的反应：$2H_2O-4e^-+4OH^-=O_2\uparrow+4H_2O$

D. 总反应：$2H_2O\overset{光}{=\!=}O_2\uparrow+2H_2\uparrow$

【答案】C

【解析】

【详解】A．该装置实现了光解水制氢，即光能向化学能的转化，A 正确；

B．从图中可知，在 Pt 电极表面，光生电子与 H^+结合放出 H_2，Pt 电极：$2H^++2e^-=H_2\uparrow$，B 正确；

C．该电解质溶液 pH=2，溶液显酸性，H_2O 被氧化为 O_2 的反应：$2H_2O-4e^-=O_2\uparrow+4H^+$，C 错误；

D．光解水制氢，另一产物是氧气，总反应：$2H_2O\overset{光}{=\!=}O_2\uparrow+2H_2\uparrow$，D 正确；

故选 C。

7. 下列说法正确的是

A. 室温下，pH 相同的盐酸和醋酸溶液，溶质的物质的量浓度相同

B. 等物质的量的 Na_2O 和 Na_2O_2 含有相同数目的离子

C. 同温同压下，O_2 和 O_3 的密度相同

D. 0.5mol/LNa_2SO_4 溶液中约含有 3.01×10^{23} 个 Na^+

【答案】B

【解析】

【详解】A． pH 相同的盐酸和醋酸溶液，氢离子的物质的量浓度相同，盐酸是强酸，醋酸是弱酸，醋酸的物质的量浓度大于盐酸的，故 A 错误；

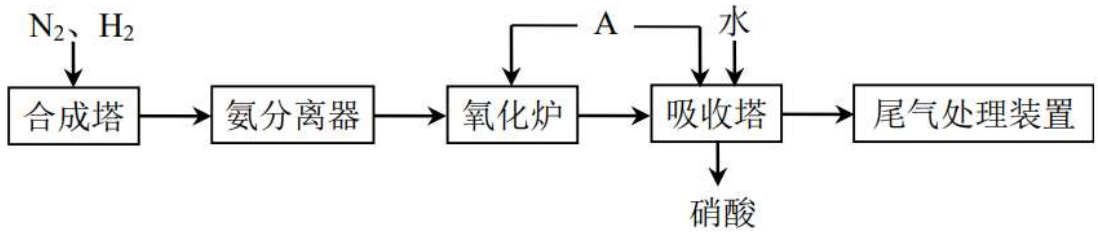
B． Na_2O 和 Na_2O_2 所含阴阳离子个数比都是 1:2，所以等物质的量的二者含有相同数目的离子，故 B 正确；

C．同温同压下，密度之比等于摩尔质量之比，所以 O_2 和 O_3 的密度不同，故 C 错误；

D．溶液体积未知，无法求算 Na^+的物质的量和个数，故 D 错误；

故答案　：B

8. 氨既是一种重要的化工产品，又是一种重要的化工原料。下图为合成氨以及氨催化制硝酸的流程示意图。下列说法不正确的是



A. 可以利用 NH_3 易液化的性质分离出 NH_3

B. 吸收塔中通入 A 是为了提高原料的利用率

C. 可以用 NH_3 进行氮氧化物的尾气处理

D. 合成氨以及氨催化制硝酸的流程中氮元素均被氧化

【答案】D

【解析】

【分析】本实验为氮气与氢气在合成塔中反应生成氨气，因氨气容易液化分离出氨气，氨气被氧气氧化成硝酸和一氧化氮，通入吸收塔中吸收形成硝酸，因氮的氧化物有毒，最后尾气处理。

【详解】A．因为氨气容易液化，故可利用 NH_3 易液化的性质分离出 NH_3，A 正确；

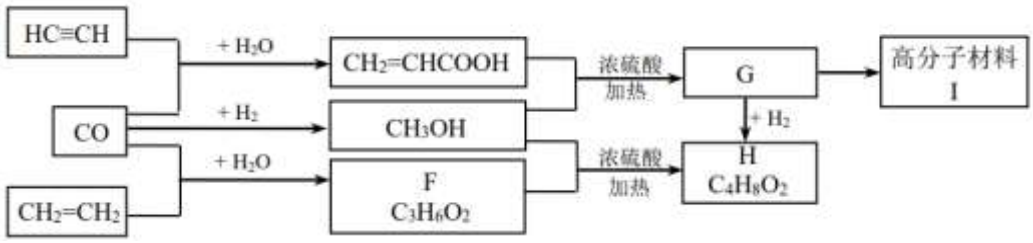
B．分析可知，A 为氧气，氨气的催化氧化需要氧气，一氧化氮转换成二氧化氮需要氧气，故吸收塔中通入氧气是为了提高原料的利用率，B 正确；

C．氨气与二氧化氮反应生成氮气和水，故可以用 NH_3 进行氮氧化物的尾气处理，C 正确；

D．制硝酸的流程中二氧化氮和水反应生成硝酸和一氧化氮，NO_2 转化成 NO 时，氮元素化合价有+4 价变成+2 价，氮元素被还原，D 错误；

故选 D。

9. 下图是合成高分子材料I和部分物质转化的过程示意。已知：G、H 和 I 均含有酯基，下列说法正确的是



A. H_2C=CHCOOH 存在顺反异构

B. G 合成高分子材料 I 是缩聚反应

C. F 是 CH_3CH_2COOH

D. G 发生氧化反应生成 H

【答案】C

【解析】

【分析】乙炔和一氧化碳生成 $CH_2=CHCOOH$，$CH_2=CHCOOH$ 和甲醇酯化生成 G，G 结构简式为 $CH_2=CHCOOCH_3$，G 中含有碳碳双键发生加聚反应生成高分子材料 I；G 加成生成 H，F 与甲醇酯化生成 H，则 F 为 CH_3CH_2COOH；

【详解】A．$H_2C=CHCOOH$ 中碳碳双键左端碳上有 2 个氢原子，不存在顺反异构，A 错误；

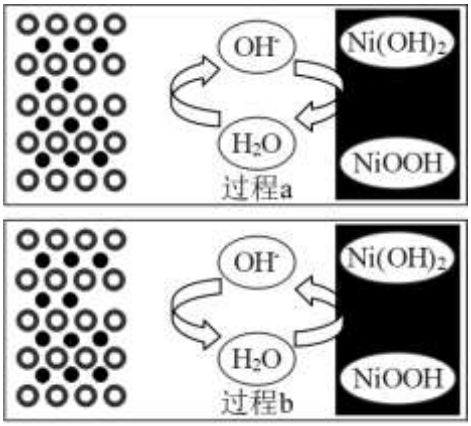
B．由流程可知，G 结构简式为 $CH_2=CHCOOCH_3$，G 中含有碳碳双键发生加聚反应生成高分子材料 I，B 错误；

C．G 和氢气加成生成 H：$CH_3CH_2COOCH_3$，F 与甲醇酯化生成 H，则 F 为 CH_3CH_2COOH，C 正确；

D．G 和氢气加成生成 H，为加成反应，D 错误；

故选 C。

10. 以金属氢化物(MH_x)为负极材料的 Ni/MH_x 电池，其充放电原理利用了储氢合金的吸放氢性能，氢通过碱性电解液在金属氢化物电极和 $Ni(OH)_2$ 电极之间运动，充放电过程中的氢像摇椅一样在电池的正负极之间摇动，因此又称为“摇椅”机理，其反应机理如图所示。下列说法错误的是



A. 过程 a 表示电池充电过程

B. 电池总反应：$MH_x+xNiOOH \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} M+xNi(OH)_2$

C. 放电时负极的电极反应：$MH_x+xOH^- - xe^- = M+xH_2O$

D. 放电时正极的电极反应：$NiOOH+H_2O+e^- = Ni(OH)_2+OH^-$

【答案】B

【解析】

【分析】放电时，负极金属氢化物(MH_x)失去电子发生氧化反应，正极 NiOOH 得到电子被还原，则放电时电池反应为 $MH_x+xNiOOH=M+xNi(OH)_2$，充电时反应逆转，据此回答。

【详解】A．过程 a 左边电极上水转变为氢氧根离子，电极反应为 $M+xH_2O+xe^- = MH_x+xOH^-$，为氧化反应，并不是放电时的负极反应、而是充电时的阳极反应，则过程 a 表示电池充电过程，A 正确；

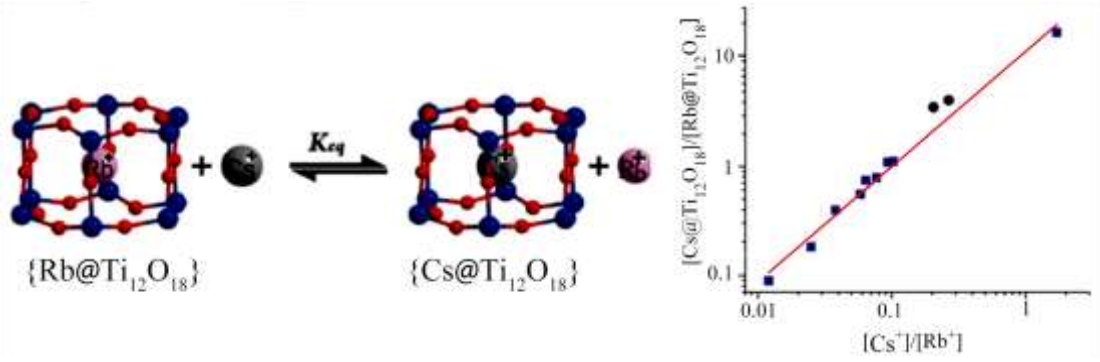
B． 据分析，电池总反应：$M+xNi(OH)_2 \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} MH_x+xNiOOH$，B 不正确；

C． 放电时，负极金属氢化物(MH_x)失去电子发生氧化反应、在碱性环境中生成水，电极反应：$MH_x+xOH^- - xe^- = M+xH_2O$，C 正确；

D． 放电时正极 NiOOH 得到电子被还原，电极反应：$NiOOH+H_2O+e^- = Ni(OH)_2+OH^-$，D 正确；

答案选 B。

11. $\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇是比较罕见的一个穴醚无机类似物，我国科学家通过将$\{Rb@Ti_{12}O_{18}\}$和Cs^+反应，测定笼内Cs^+的浓度，计算Cs^+取代Rb^+反应的平衡常数(K_{eq})，反应示意图和所测数据如下。有关说法不正确的是



图中$[Cs^+]/[Rb^+]$表示平衡时铯离子浓度和铷离子浓度之比，其它类似

A. 离子半径：$r(Cs^+)>r(Rb^+)$

B. 研究发现：Cs^+的直径显著大于$\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇表面的孔径且$\{Ti_{12}O_{18}\}$的骨架结构在Cs^+交换过程中没有被破坏。据此推断：$\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇表面的孔是柔性的

C. $K_{eq}\approx0.1$

D. $\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇对于Cs^+具有比Rb^+大的亲和力

【答案】C

【解析】

【详解】A．根据元素所在周期表的位置关系可知，Cs与Rb同一主族，Cs在Rb的下一周期，电子层数越多离子半径越大，所以离子半径：$r(Cs^+)>r(Rb^+)$，A正确；

B．Cs^+的直径显著大于$\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇表面的孔径且$\{Ti_{12}O_{18}\}$的骨架结构在Cs^+交换过程中没有被破坏，则说明$\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇表面的孔允许Cs^+进入笼内时，是柔性的，不是刚性的，否则交换过程中骨架结构会被破坏，B正确；

C．根据上述平衡可知，$K_{eq}=\dfrac{\left[Rb^+\right]\times\left[Cs@Ti_{12}O_{18}\right]}{\left[Cs^+\right]\times\left[Rb@Ti_{12}O_{18}\right]}=\dfrac{\dfrac{\left[Cs@Ti_{12}O_{18}\right]}{\left[Rb@Ti_{12}O_{18}\right]}}{\dfrac{\left[Cs^+\right]}{\left[Rb^+\right]}}$，从右侧图像的意义看，$K_{eq}$=直线的斜率

$\approx\dfrac{1-0.1}{0.1-0.01}=10$，C错误；

D．根据C项分析可知，上述平衡容易向正向进行，即$\{Ti_{12}O_{18}\}$团簇对于Cs^+具有比Rb^+大的亲和力，D正确；

故选C。

12. 利用下列实验药品进行实验，能顺利达到实验目的的是

	实验目的	实验药品
A	证明乙炔能和Br_2反应	电石、饱和食盐水、$CuSO_4$溶液和溴水
B	除去粗盐中的Ca^{2+}、Mg^{2+}和SO_4^{2-}	粗盐、蒸馏水、NaOH溶液和Na_2CO_3溶液

C	检验溴乙烷中的溴原子	溴乙烷、NaOH 溶液和 $AgNO_3$ 溶液
D	验证乙醇消去产物有乙烯	乙醇、浓硫酸和溴水

A. A　　B. B　　C. C　　D. D

【答案】A

【解析】

【详解】A．用电石和饱和食盐水制取的乙炔中混有硫化氢等气体，通过硫酸铜溶液可以除去硫化氢等杂质，然后通过溴水，乙炔能和溴发生加成反应从而使溴水褪色，可以证明乙炔能和溴反应，故 A 能达到实验目的；

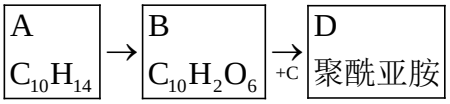
B．粗盐中的 Ca^{2+}能和 Na_2CO_3 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀，Mg^{2+}能和 NaOH 反应生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀而除去，但不能除去 SO_4^{2-}，同时为了将杂质尽可能除去，加入的试剂一般要稍过量，所以加入 Na_2CO_3 和 NaOH 后溶液中还含有 OH^-、CO_3^{2-}，故 B 不能达到实验目的；

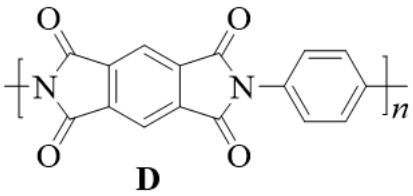
C．检验溴乙烷中的溴原子可以将溴乙烷在 NaOH 溶液中发生水解，然后加入稀硝酸中和剩余的 NaOH，最后加入硝酸银溶液观察是否有淡黄色沉淀生成，如果不加稀硝酸则剩余的 NaOH 会和硝酸银溶液反应生成 AgOH，AgOH 不稳定容易分解为棕黑色的氧化银而不能观察到淡黄色的溴化银沉淀，故 C 不能达到实验目的；

D．乙醇在浓硫酸、加热条件下发生消去反应生成乙烯，但由于浓硫酸的强氧化性，会生成二氧化硫，而二氧化硫能和溴水反应也能使溴水褪色，故 D 不能达到实验目的；

故选 A。

13. 嫦娥四号月球探测器上的五星红旗由一类特殊的聚酰亚胺制成。以下为某种芳香族聚酰亚胺的合成路线，下列说法不正确的是

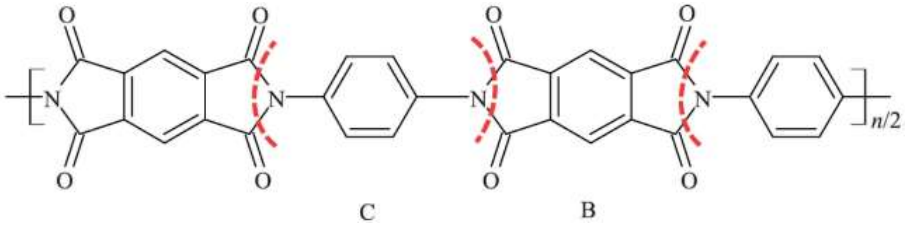


已知：nB+nC→

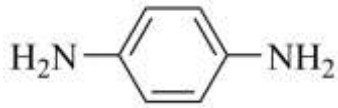
+2nH_2O

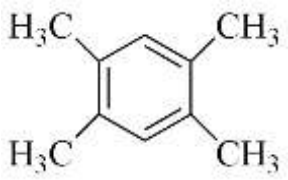
D

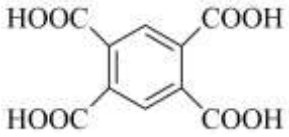
A. 将链节重复一次，并按虚线处切断，结合 B 的分子式确定 B 和 C 的骨架：



C　　B

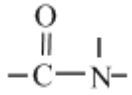
B. 有机化合物 C 的结构简式：

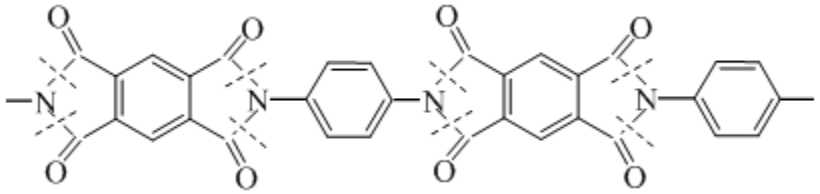
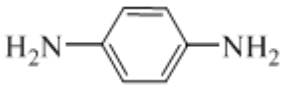
C. 有机化合物 A 的结构简式：

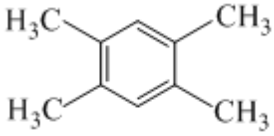
D. 有机化合物 B　结构简式：

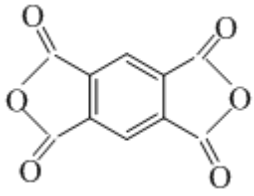
【答案】D

【解析】

【详解】A．观察高分子结构，该高聚物含有酰胺键结构（），C-N 键断裂，在上加氢，上加羟基，即得高聚物单体，故 A 正确；

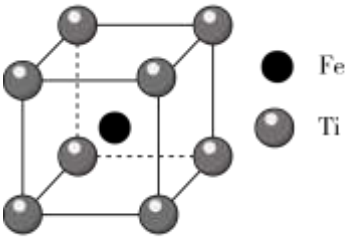
B．观察高分子结构，，再结合形成高分子时脱去水分子的个数，可判断 C 应该为：，故 B 正确；

C．A 的分子式为 $C_{10}H_{14}$，分子中不含 C、H 以外的原子，不饱和度为 3，对比 B 即容易推出 A 为，故 C 正确；

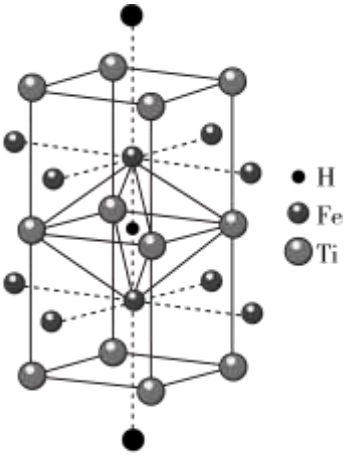
D．B 的分子式为 $C_{10}H_2O_6$，A 氧化生成 B，则 B 的结构为：，故 D 错误；

答案选 D。

14. 钛铁基储氢合金是由钛、铁两种元素组成的金属间化合物。一种钛铁合金的晶胞如图i所示，晶胞边长约为 3×10^{-10}m，该合金吸收的氢位于体心立方正八面体的中心，氢被 4 个钛原子和 2 个铁原子包围，如图ii所示。下列说法不正确的是



图i



图ii

A. 钛铁合金的化学式：TiFe

B. 钛铁合金中每个 Ti 周围距离最近且等距的 Fe 有 8 个

C. 钛铁合金的密度约为 6g/cm^3(计算结果保留到整数)

D. 如图ii所示的每个体心立方正八面体均填充 1 个氢原子，则理论上形成的金属氢化物的化学式：$TiFeH_2$

【答案】D

【解析】

【详解】A．由图 i 晶胞结构可知，Ti 位于顶点，Fe 位于体心，因此每个晶胞中含有的 Ti 原子个数=$8\times\frac{1}{8}$=1，含有的 Fe 原子个数=1，则钛铁合金的化学式为 TiFe，故 A 正确；

B．由图 i 可知，该晶体中每个 Fe 被 8 个 Ti 所形成的立方体包围，每个 Ti 亦被 8 个 Fe 所形成的立方体包围，即钛铁合金中每个 Ti 周围距离最近且等距的 Fe 有 8 个，故 B 正确；

C．根据 A 选项分析，每个晶胞中含有 1 个 TiFe，一个晶胞的质量=$\frac{(48+56)}{N_A}$ g=$\frac{104}{N_A}$ g，晶胞的体积=$\left(3\times10^{-8}\right)^3$ cm^3=2.7×10^{-23}cm^3，该晶体的密度=$\frac{104}{N_A\times2.7\times10^{-23}}$ g/cm^3≈6g/cm^3，故 C 正确；

D．由图ii可知，Ti 位于晶胞的顶点和棱上，Fe 位于晶胞内部，H 位于体心和面上，因此每个晶胞中含有的 Ti 原子个数=$8\times\frac{1}{8}+4\times\frac{1}{4}$=2，含有的 Fe 原子个数=2，含有的 H 原子个数=$10\times\frac{1}{2}$+1=6，Ti:Fe:H=2:2:6=1:1:3，则理论上形成的金属氢化物的化学式：$TiFeH_3$，故 D 错误；

答案选 D。

第二部分

本部分共 5 题，共 58 分。

15. 工业上用 Fe(III)作为可再生氧化剂回收工业废气中的 H_2S，生产单质硫。

（1）铁元素属于_____区(填“s”、“d”、“ds”、“p”)。

（2）Fe^{3+}生化氧化再生法分为吸收和再生两部分。

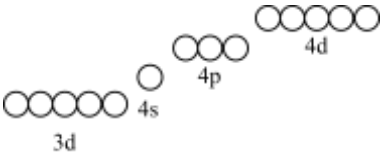
①吸收：用 Fe^{3+}将 H_2S 氧化为 S，该反应的离子方程式是_____。

②再生：O_2在氧化亚铁硫杆菌作用下再生Fe^{3+}。

缺点：氧化亚铁硫杆菌生长的最佳 pH 范围是 1.4～3.0，但酸性条件不利于H_2S的吸收，结合平衡移动原理解释原因_____。

（3）络合铁法脱硫技术吻合节能减排、经济高效的工业化指导思想。

①碱性条件有利于H_2S的吸收，但Fe^{3+}极易形成氢氧化物和硫化物沉淀，请在图中用“↑”或“↓”补全Fe^{3+}的电子分布图。从图中可以看出Fe^{3+}有空轨道，可以形成溶于水的$Fe^{3+}L_n$(配合物，L 表示配体，n 表示配位数)。_____

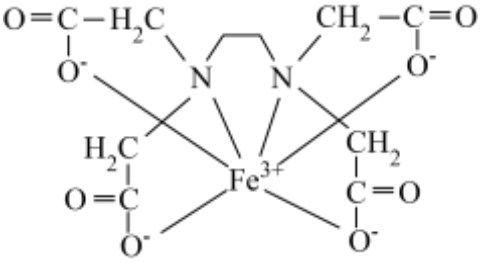


②i.写出碱性条件下$Fe^{3+}L_n$氧化H_2S生成S_8的离子方程式_____。

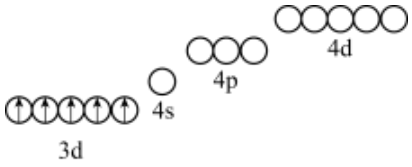
ii.O_2氧化再生$Fe^{3+}L_n$的离子方程式：$4Fe^{2+}L_n+O_2+2H_2O=4Fe^{3+}L_n+4OH^-$

写出总反应的化学方程式_____。

③下图是 EDTA 与Fe^{3+}形成配合物的结构示意图，Fe^{3+}外层空轨道采取sp^3d^2杂化，1mol 该配合物中配位键有_____mol。



【答案】（1）d　（2）　①. $2Fe^{3+}+H_2S=2Fe^{2+}+S\downarrow+2H^+$　②. $H_2S \rightleftharpoons H^++HS^-$，酸性条件下$c(H^+)$较大，平衡逆移抑制$H_2S$的吸收；或$2Fe^{3+}+H_2S \rightleftharpoons 2Fe^{2+}+S\downarrow+2H^+$，酸性条件下$c(H^+)$较大，平衡逆移抑制$H_2S$的吸收

（3）　①. 

②. $16Fe^{3+}L_n+16OH^-+8H_2S=16Fe^{2+}L_n+16H_2O+S_8\downarrow$　③. $4O_2+8H_2S \xlongequal{\text{催化剂}} 8H_2O+S_8\downarrow$　④. 6

【解析】

【小问 1 详解】

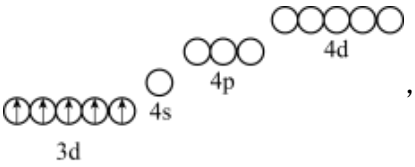
铁为 26 号元素，价电子构型为$3d^64s^2$，最后填充 d 电子，属于 d 区元素，故答案为：d。

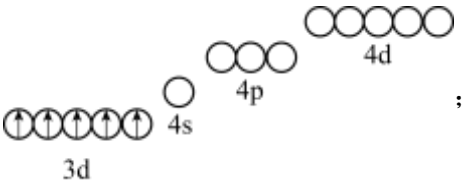
【小问 2 详解】

①Fe^{3+}与H_2S反应，Fe^{3+}被还原为Fe^{2+}，H_2S被氧化为 S，根据电子守恒、电荷守恒及原子守恒，写出反应的的离子方程式为$2Fe^{3+}+H_2S=2Fe^{2+}+S\downarrow+2H^+$，故答案为：$2Fe^{3+}+H_2S=2Fe^{2+}+S\downarrow+2H^+$；

②H_2S为弱电解质，在溶液中存在电离平衡：$H_2S \rightleftharpoons H^++HS^-$，酸性条件下，$c(H^+)$较大，平衡逆移，抑制$H_2S$的吸收，因此酸性条件不利于$H_2S$的吸收，故答案为：$H_2S \rightleftharpoons H^++HS^-$，酸性条件下$c(H^+)$较大，平衡逆移抑制$H_2S$的吸收；或$2Fe^{3+}+H_2S \rightleftharpoons 2Fe^{2+}+S\downarrow+2H^+$，酸性条件下$c(H^+)$较大，平衡逆移抑制$H_2S$的吸收。

【小问 3 详解】

①Fe^{3+}的价电子构型为 $3d^5$，3d 轨道上的电子处于半充满状态，整个体系的能量最低，处于能量较高的 4s、4p、4d 没有填充电子，为空轨道，则 Fe^{3+}的电子分布图为：

，故答案为：

；

②i.在碱性条件下 $Fe^{3+}L_n$ 和 H_2S 反应，H_2S 被氧化为 S_8，$Fe^{3+}L_n$ 被还原为 $Fe^{2+}L_n$，根据电子守恒、电荷守恒及原子守恒，写出反应的离子方程式为 $16Fe^{3+}L_n+16OH^-+8H_2S=16Fe^{2+}L_n+16H_2O+S_8\downarrow$，故答案为：$16Fe^{3+}L_n+16OH^-+8H_2S=16Fe^{2+}L_n+16H_2O+S_8\downarrow$；

ii.由两步反应可知，$Fe^{3+}L_n$ 是第一步反应的反应物，第二步又生成了 $Fe^{3+}L_n$，说明 $Fe^{3+}L_n$ 是该反应的催化剂，即总反应为 O_2 和 H_2S 在 $Fe^{3+}L_n$ 作催化剂的条件下反应生成 S_8 和 H_2O，根据电子守恒和元素守恒，写出总反应的化学方程式为 $4O_2+8H_2S\xlongequal{\text{催化剂}}8H_2O+S_8\downarrow$，故答案为：$4O_2+8H_2S\xlongequal{\text{催化剂}}8H_2O+S_8\downarrow$。

③Fe^{3+}外层空轨道采取 sp^3d^2 杂化，提供 6 个空轨道，EDTA 的阴离子的结构具有两个氨基和四个羧基，可作为六基配位体，由图可知 4 个 O 和 2 个 N 与 Fe^{3+}形成配位键，所以 1mol 该配合物中有 6mol 配位键，故答案为：6。

16. CO_2 分子结构稳定，难以给出电子，较容易接受电子，较难活化。采用 CO_2 作为碳源，通过 CO_2 催化加氢方式，不仅可以减少温室气体的排放，还可以将 CO_2 转化为高附加值的化学产品，具有重要的战略意义。

（1）若活化 CO_2，通常需要采取适当的方式使 CO_2 的分子结构从_____(填分子的空间结构名称)变为弯曲型，便于下一步反应。

（2）一种 CO_2 直接加氢的反应机理如图 a 所示。

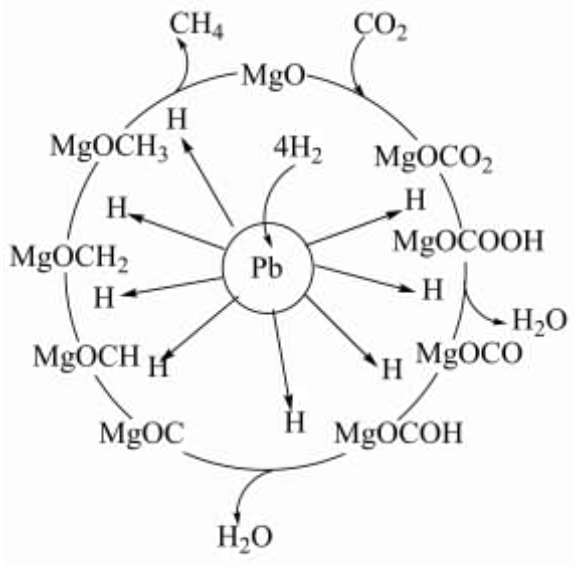


图 a

①写出总反应的化学方程式_____。

②$MgOCO_2$也可以写成$MgCO_3$，写出CO_3^{2-}的 VSEPR 模型名称_____。

（3）①已知：主反应CO_2催化加氢制甲醇是放热反应

$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(g)\ \Delta H_1$

$2CH_3OH(g)+3O_2(g)=4H_2O(g)+2CO_2(g)\ \Delta H_2$

写出CO_2催化加氢制甲醇的热化学方程式_____(ΔH 用含ΔH_1和ΔH_2的代数式表示)。

②CO_2催化加氢制甲醇过程中的主要竞争反应为：$CO_2(g)+H_2(g)=CO(g)+H_2O(g)\ \Delta H=+41kJ/mol$，在恒温密闭容器中，维持压强和投料不变，将$CO_2$和$H_2$按一定流速通过反应器，$CO_2$转化率和$CH_3OH$选择性[$x(CH_3OH)\%=\frac{n(生成CH_3OH)\times 100\%}{n(消耗CO_2)}$]随温度变化关系如图 b 所示，分析 236℃以后，图 b 中曲线下降的原因_____。

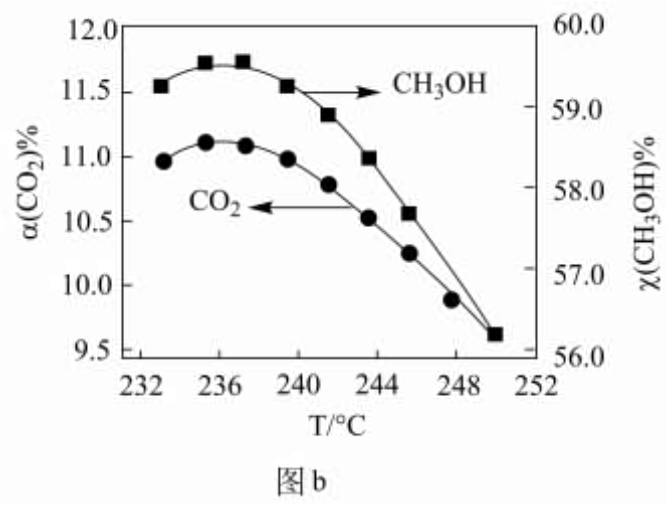


图 b

③我国科学家设计了离子液体电还原CO_2合成CH_3OH工艺，写出碱性条件下CO_2生成甲醇的电极反应式_____。

【答案】（1）直线形　（2）　①. $CO_2+4H_2\xlongequal{催化剂}2H_2O+CH_4$　②. 平面三角形

（3）　①. $CO_2(g)+3H_2(g)=CH_3OH(g)+H_2O(g)\ \Delta H=\frac{3\Delta H_1-\Delta H_2}{2}$ kJ/mol　②. 主反应放热，竞争反应吸热，升温使主反应平衡逆向移动程度大于竞争反应平衡正向移动程度，因而使CO_2转化率、甲醇选择性下降；或主反应催化剂随温度升高活性变差　③. $CO_2+6e^-+5H_2O=CH_3OH+6OH^-$

【解析】

【小问 1 详解】

CO_2分子中 C 原子上的孤电子对数为 0，价层电子对数为 2，CO_2分子的空间构型为直线形，分子结构稳定，难以给出电子，若活化CO_2，通常需要采取适当的方式使CO_2的分子结构从直线形变为弯曲型，便于下一步反应。

【小问 2 详解】

①从一种CO_2直接加氢的反应机理图可知，进入体系的物质是CO_2和H_2，从体系出来的物质有CH_4和H_2O，总反应的化学方程式：$CO_2+4H_2\xlongequal{催化剂}2H_2O+CH_4$；

②CO_3^{2-} 的中心原子 C 的价层电子对数为$\frac{4+2-3\times2}{2}+3=3$，则 C 的杂化方式为 sp^2 杂化，则其 VSEPR 模型名称平面三角形。

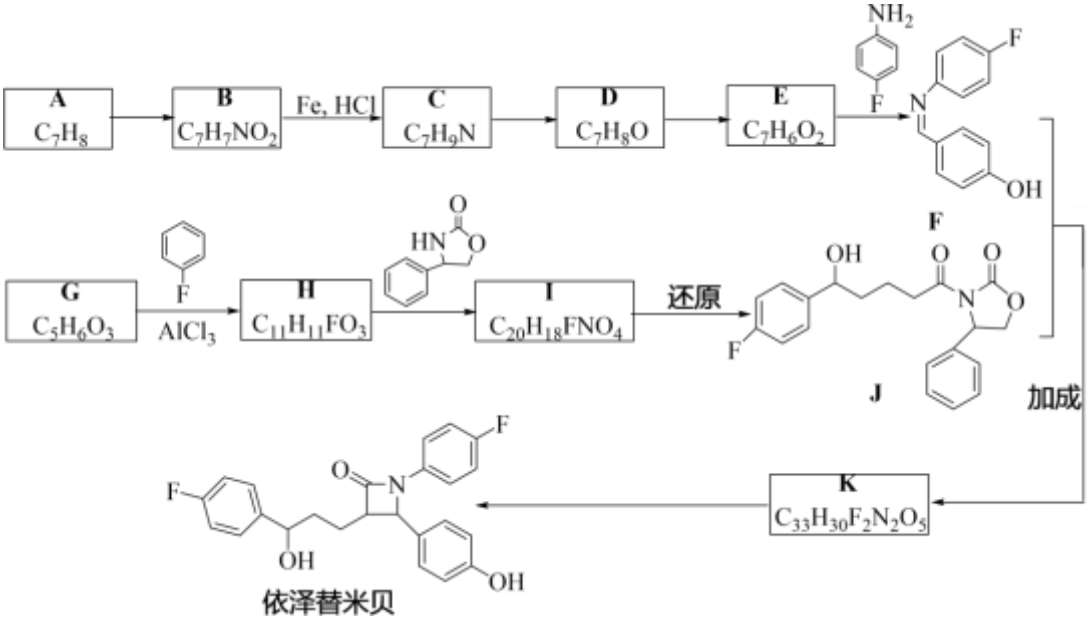
【小问 3 详解】

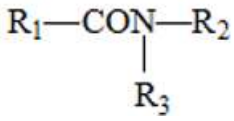
①根据盖斯定律，设题给两个热化学方程式分别为 a 和 b，则通过“ (a×3-b)×$\frac{1}{2}$ ”变化可得 CO_2 催化加氢制甲醇的热化学方程式：$CO_2(g)+3H_2(g)=CH_3OH(g)+H_2O(g)$ $\Delta H=\frac{3\Delta H_1-\Delta H_2}{2}$ kJ/mol；

②图 b 中曲线所示，236℃以后，CO_2 转化率、甲醇选择性随温度升高而下降，可能的原因是：CO_2 催化加氢制甲醇过程中的主反应是放热，主要竞争反应为吸热，236℃以后升温使主反应平衡逆向移动程度大于竞争反应平衡正向移动程度，因而使 CO_2 转化率、甲醇选择性下降；或主反应催化剂随温度升高活性变差；

③离子液体电还原 CO_2 合成 CH_3OH 工艺，则 CO_2 得电子，碱性条件下 CO_2 生成甲醇的电极反应式：$CO_2+6e^-+5H_2O=CH_3OH+6OH^-$。

17. 依泽替米贝是一种新型高效、副作用低的调脂药，其合成路线如下。



已知：$R_1\text{-}COOH+R_2\text{-}NH\text{-}R_3 \xrightarrow{-H_2O}$ 

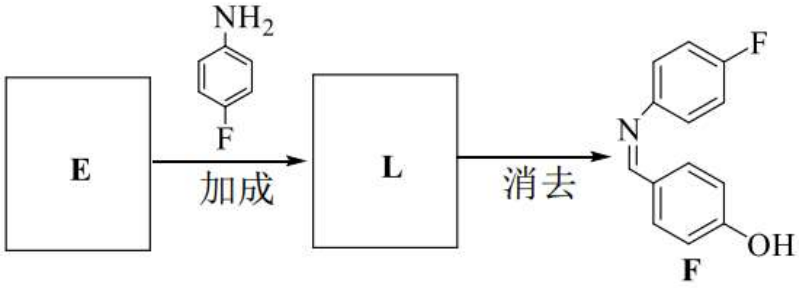
（1）A 属于芳香烃，A→B 的反应类型是_____。

（2）C 含有氨基，写出 C 的结构简式_____。

（3）D 的芳香族同分异构体有_____种(不含 D 本身)。

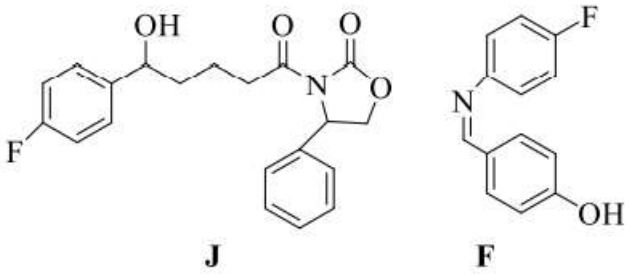
（4）E 中含有的官能团：_____。

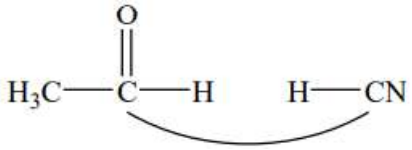
（5）写出 E 制备 F 时中间产物 L 的结构简式_____。



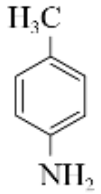
（6）环状化合物 G 的核磁共振氢谱有 2 组峰，且峰面积比为 2：1，G→H 的化学方程式是_____。

（7）参考如下示例，画出 J 和 F 生成 K 时新形成的碳碳键。_____

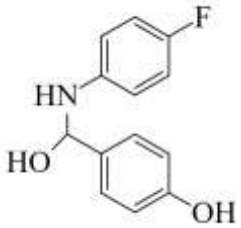


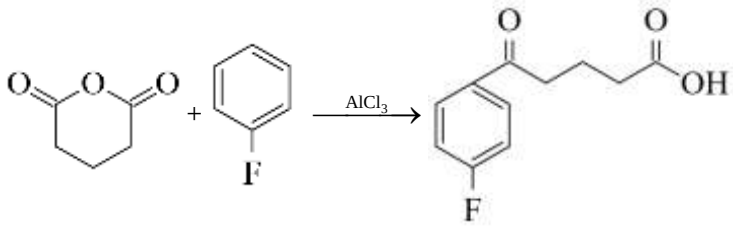
示例：

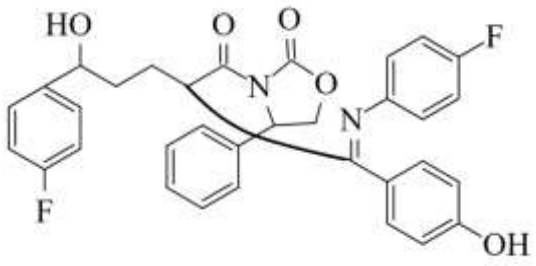
【答案】（1）取代反应

（2）

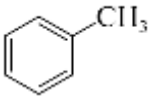
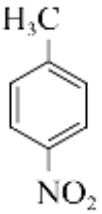
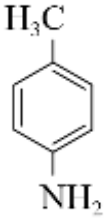
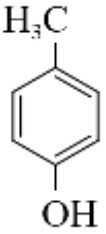
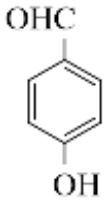
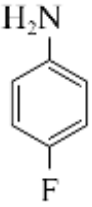
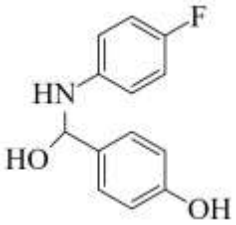
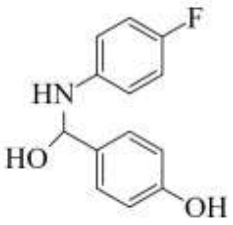
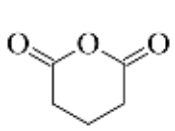
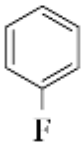
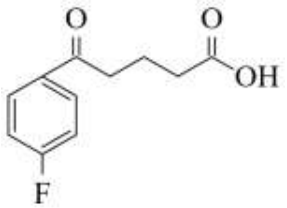
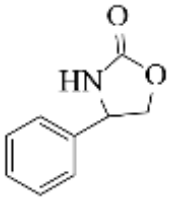
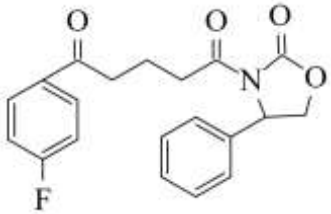
（3）4

（4）醛基和羟基　（5）

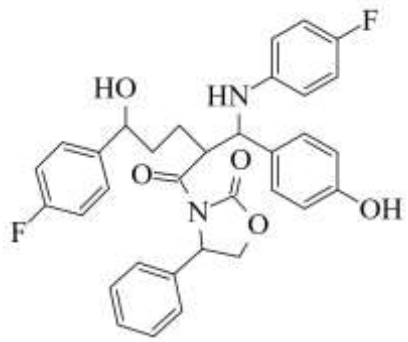
（6）

（7）

【解析】

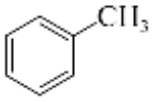
【分析】A 属于芳香烃，结合 A 的分子式可知，A 为 ；B 的分子式为 $C_7H_7NO_2$，结合 F 的结构可知，A 与浓硝酸发生取代反应，硝基取代甲苯的对位氢，B 的结构简式为：；B 在 Fe、HCl 的作用下生成 C，C 中含氨基，结合 C 的分子式可知，C 的结构简式为：；结合 D 的分子式可知，D 的结构简式为：；结合 E 的分子式可知，E 的结构简式为：；E 先与  发生加成反应生成 ， 再发生消去反应生成 F；题干第（5）题告知：环状化合物 G 的核磁共振氢谱有 2 组峰，且峰面积比为 2:1，结合 G 的分子式可知，G 的结构简式为：；G 与  在氯化铝的作用下生成 H，结合 J 的结构简式和已知信息可知，H 的结构简式为：；H 与  发生已知信息的反应生成 I，I 的结构简式为：；I 发生还原反应生成 J，

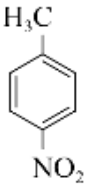
J 与 F 发生加成反应生成 K，结合依泽替米贝的结构简式和 K 的分子式可知，K 的结构简式为：



。

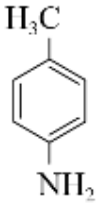
【小问 1 详解】

A 属于芳香烃，结合 A 的分子式可知，A 为 

；B 的分子式为 $C_7H_7NO_2$，结合 F 的结构可知，A 与浓硝酸发生取代反应生成 B，硝基取代甲苯的对位氢，B 的结构简式为：

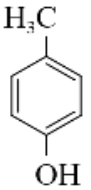
。

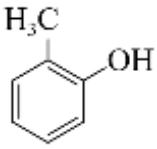
【小问 2 详解】

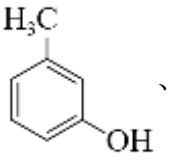
B 在 Fe、HCl 的作用下生成 C，C 中含氨基，结合 C 的分子式可知，C 的结构简式为：

。

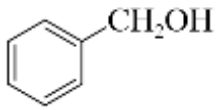
【小问 3 详解】

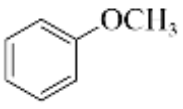
由分析可知，D 的结构简式为：

，D 的芳香族同分异构体有：

、

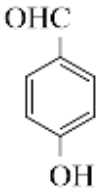
、



、

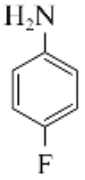
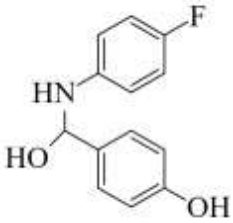
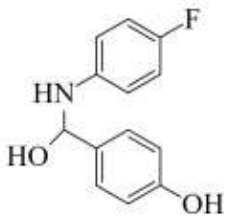
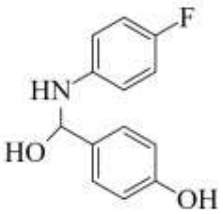
，共 4 种。

【小问 4 详解】

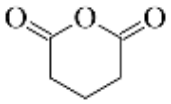
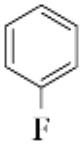
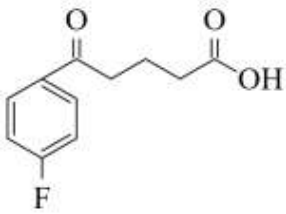
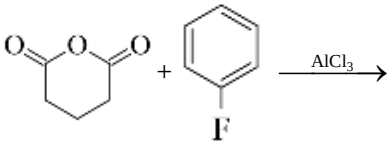
由分析可知，E 的结构简式为：

，含有的官能团为醛基和羟基。

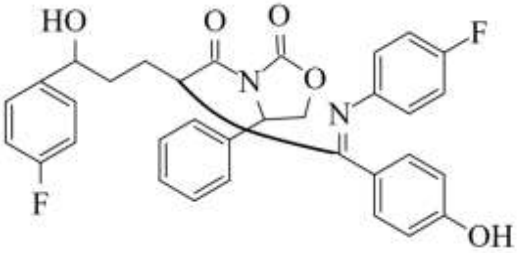
【小问 5 详解】

结合 E 和 F 的结构简式可知，E 先与  发生加成反应生成 ， 再发生消去反应生成 F，因此中间产物 L 的结构简式为：。

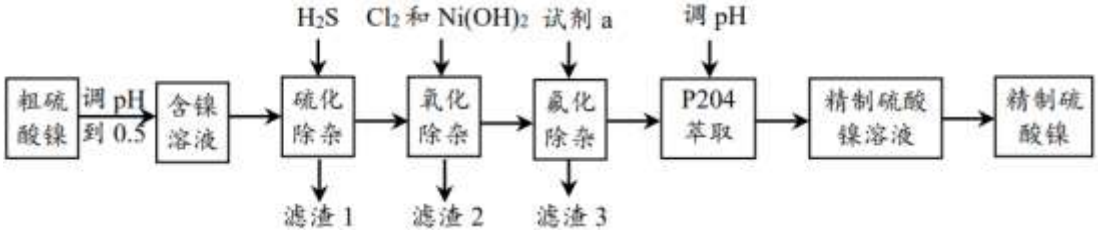
【小问 6 详解】

环状化合物 G 的核磁共振氢谱有 2 组峰，且峰面积比为 2:1，结合 G 的分子式可知，G 的结构简式为：；G 与  在氯化铝的作用下生成 H，结合 J 的结构简式和已知信息可知，H 的结构简式为：，因此 G→H 的化学方程式为：。

【小问 7 详解】

J 和 F 发生加成反应生成 K，结合依泽替米贝的结构简式和 K 的分子式以及题给示例可知，J 和 F 生成 K 时新形成的碳碳键如图所示：。

18. 从铜电解液中分离得到的粗硫酸镍晶体中含有大量的杂质元素(Cu、Fe、As、Ca、Zn 等)，我国科学家对粗硫酸镍进行精制提纯，其工艺流程如下。



已知：i.含镍溶液中的主要离子有：Ni^{2+}、SO_4^{2-}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、AsO_4^{3-}、Ca^{2+}和 Zn^{2+}

ii.饱和 H_2S 溶液中，$c(H_2S)\approx0.1mol/L$

iii.部分物质的电离常数和溶度积常数如下表

物质	电离常数	物质	溶度积常数	物质	溶度积常数
H_2S	$K_{a1}=1.1\times10^{-7}$ $K_{a2}=1.3\times10^{-13}$	CuS	6.3×10^{-36}	FeS	6.3×10^{-18}
		NiS	3.2×10^{-19}	$Ni(OH)_2$	5.5×10^{-16}
		CaF_2	4×10^{-11}	$Fe(OH)_3$	2.8×10^{-39}

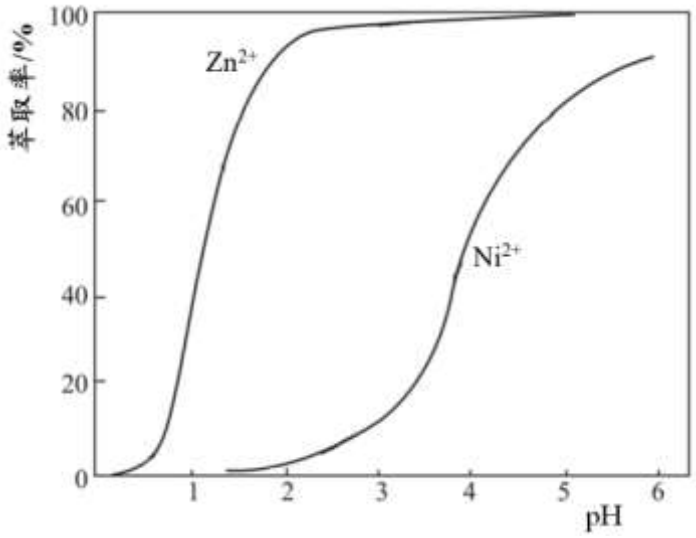
（1）H_2S 是弱电解质，$K_{a1}\times K_{a2}$=_____[用 $c(H_2S)$、$c(H^+)$和 $c(S^{2-})$表示]=1.43×10^{-20}。

（2）滤渣 1 中含有 As_2S_3 和 S，写出生成 As_2S_3 和 S 的离子方程式_____。

（3）解释“氧化除杂”中析出 $Fe(OH)_3$ 的原因_____。

（4）“氟化除杂”中试剂 a 为_____。

（5）“P204 萃取”水溶液的 pH 约为 3.3，结合下图解释原因_____。



（6）理论上“硫化除杂”之后，溶液中 $c(Cu^{2+})$=_____mol/L[计算时 $c(H_2S)$取 0.1mol/L，结果保留两位有效数字]。

【答案】（1）$\dfrac{c^2(H^+)\cdot c(S^{2-})}{c(H_2S)}$

（2）$2AsO_4^{3-}+5H_2S+6H^+=As_2S_3\downarrow+2S\downarrow+8H_2O$

（3）Cl_2 将 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}，$Fe^{3+}+3H_2O\rightleftharpoons 3H^++Fe(OH)_3$，加入的 $Ni(OH)_2$ 和 H^+反应，Fe^{3+}的水解平衡正移，生成 $Fe(OH)_3$

（4）NiF_2 或 HF　（5）pH 过大，Ni^{2+}损失较多；pH 过小，Zn^{2+}有较多剩余

（6）4.4×10^{-16}

【解析】

【分析】粗硫酸镍晶体溶解调节 pH=0.5，通入硫化氢除去铜、砷元素；加入氯气将二价铁转化为三价铁，加入氢氧化镍调节 pH 值，除去铁元素；加入 NiF_2 或 HF 除去钙元素；调节 pH 萃取分离出镍元素，最终得到精制硫酸镍。

【小问 1 详解】

H_2S 是弱电解质，分两步电离，$H_2S \rightleftharpoons HS^-+H^+$、$HS^- \rightleftharpoons S^{2-}+H^+$，$K_{a1}=\frac{c(H^+)\cdot c(HS^-)}{c(H_2S)}$、$K_{a2}=\frac{c(H^+)\cdot c(S^{2-})}{c(HS^-)}$，所以 $K_{a1}\times K_{a2}=\frac{c^2(H^+)\cdot c(S^{2-})}{c(H_2S)}$；

【小问 2 详解】

含镍溶液中的主要离子有 AsO_4^{3-}，滤渣 1 中含有 As_2S_3 和 S，由流程可知，AsO_4^{3-} 和通入的硫化氢气体在酸性环境中发生氧化还原反应生成 As_2S_3 和 S，离子方程式为 $2AsO_4^{3-}+5H_2S+6H^+=As_2S_3\downarrow+2S\downarrow+8H_2O$；

【小问 3 详解】

Cl_2 具有氧化性，会将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，铁离子发生水解反应：$Fe^{3+}+3H_2O \rightleftharpoons 3H^++Fe(OH)_3$，加入的 $Ni(OH)_2$ 和溶液中 H^+ 反应导致溶液 pH 增大碱性增强，Fe^{3+} 的水解平衡正移生成 $Fe(OH)_3$；

【小问 4 详解】

流程对粗硫酸镍进行精制提纯，“氟化除杂”中要加入氟元素除去钙离子且不不能引入杂质阳离子，故加入试剂 a 为 NiF_2 或 HF；

【小问 5 详解】

由图可知，“P204 萃取”水溶液的 pH 约为 3.3 时，锌离子基本已经除尽且此时镍离子损失不大，如果 pH 过大，Ni^{2+} 损失较多，pH 过小，Zn^{2+} 有较多剩余，故 pH 约为 3.3；

【小问 6 详解】

已知：饱和 H_2S 溶液中，$c(H_2S)\approx0.1mol/L$；由（1）可知 $H_2S \rightleftharpoons S^{2-}+2H^+$，$K= K_{a1}\times K_{a2}=\frac{c^2(H^+)\cdot c(S^{2-})}{c(H_2S)}=1.43\times10^{-20}$；由流程可知，此时 pH=0.5，则 $c(H^+)=10^{-0.5}mol/L$，则 $\frac{(10^{-0.5})^2\cdot c(S^{2-})}{0.1}=1.43\times10^{-20}$，$c(S^{2-})=1.43\times10^{-20}$ mol/L；$K_{sp}(CuS)= 6.3\times10^{-36}= c(S^{2-})\times c(Cu^{2+})$，$c(Cu^{2+})=\frac{6.3\times10^{-36}}{1.43\times10^{-20}}\approx4.4\times10^{-16}$ mol/L。

19. 某实验小组从电极反应角度探究银镜反应中物质氧化性和还原性的变化。

资料：i.$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^++NH_3$ $K_1=10^{-3.81}$

$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^++NH_3$ $K_2=10^{-3.24}$

ii.AgOH 不稳定，极易分解为黑色 Ag_2O，Ag_2O 溶于氨水

（1）实验发现：乙醛和 $AgNO_3$ 溶液水浴加热无明显现象；银氨溶液水浴加热无明显现象；滴加乙醛的银氨溶液水浴加热，试管壁逐渐出现一层光亮的银镜。

①有研究表明：配制银氨溶液时，$AgNO_3$ 和氨水生成 $Ag(NH_3)_2NO_3$，写出生成 $Ag(NH_3)_2NO_3$ 的化学方程式_____。

②从氧化还原角度分析：发生银镜反应时，氧化性微粒可能是 Ag^+、_____。

（2）甲同学查阅资料：银镜反应时，Ag^+ 被还原成 Ag。

①电极反应式：

i.还原反应：$Ag^++e^-=Ag$

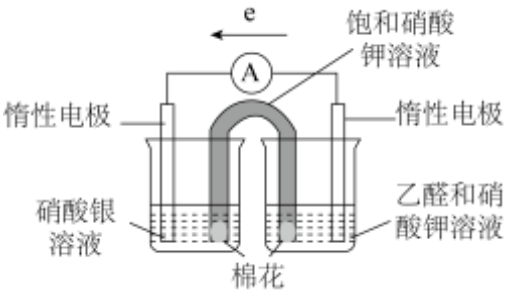
ii.氧化反应：_____。(碱性条件下)

②从电极反应角度分析物质氧化性和还原性的变化：

i.随 $c(Ag^+)$降低，Ag^+氧化性减弱。

ii.随 $c(OH^-)$增大，乙醛还原性增强。

③补充实验验证②中的分析。



实验操作及现象： 实验I.插入“饱和 KNO_3 溶液”盐桥，电流表指针偏转； 实验II.电流稳定后向右侧烧杯滴加 NaOH 溶液，指针偏转幅度增大； 实验III.电流再次稳定后向左侧烧杯滴加氨水，指针偏转幅度减小

乙同学认为实验III不能证明“随 $c(Ag^+)$降低，Ag^+氧化性减弱”，理由是_____。

（3）设计实验进一步验证。

实验	实验操作	实验现象
IV	往盛有银氨溶液的试管中滴加浓氨水，无明显现象，加入 3 滴乙醛，振荡，水浴加热	闻到刺激性气味，溶液略显灰色，试管壁未见银镜
V	往盛有银氨溶液的试管中滴加较浓的 NaOH 溶液至 pH 与实验IV相同，振荡，溶液变浑浊，加入 3 滴乙醛，振荡，水浴加热	试管壁立即出现银镜

①乙同学认为通过实验IV能证明“随 $c(Ag^+)$降低，Ag^+氧化性减弱”，你认为是否合理并说明原因_____。

②分析实验V中“立即出现银镜的原因”，提出假设：随 $c(OH^-)$增大，可能是 $\overset{-3}{N}$ 也参与了还原 $\overset{+1}{Ag}$。经检验该假设成立，实验方案及现象是_____。

（4）总结：i.银氨溶液和乙醛发生银镜反应时，氧化剂主要是 Ag^+，还原剂主要是乙醛；ii.银氨溶液中滴加较浓的 NaOH 溶液能促进银镜反应的发生，此法不适用于检验醛基，请解释原因_____。

【答案】（1） ①. $AgNO_3+2NH_3\cdot H_2O=Ag(NH_3)_2NO_3+2H_2O$ ②. $[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Ag(NH_3)]^+$

（2） ①. $CH_3CHO-2e^-+3OH^-=CH_3COO^-+2H_2O$ ②. 可能是硝酸银溶液中的 NO_3^- 或 O_2 等微粒做氧化剂，其氧化性随酸性减弱而减弱

（3） ①. 合理，$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$，$c(NH_3)$增大，平衡逆向移动，$c(Ag^+)$降低，$Ag^+$氧化性减弱，未发生银镜反应；或不合理，灰色浑浊中可能有 Ag，正一价的银得电子未在试管壁析出，所以无法判断 ②. 不加乙醛重复实验V中的操作，试管壁出现银镜或将氨通入含 NaOH 的潮湿 Ag_2O 固体，水浴加热后出现银镜

（4）在氢氧化钠存在下，$\overset{-3}{N}$ 也能还原 $\overset{+1}{Ag}$，不一定是醛基还原 $\overset{+1}{Ag}$

【解析】

小问 1 详解】

①在洁净的试管中加入 1mL2%$AgNO_3$ 溶液，然后边振荡试管边逐滴滴入 2%氨水，使最初产生的沉淀溶解，制得银氨溶液；$AgNO_3$ 和氨水生成 $Ag(NH_3)_2NO_3$，生成 $Ag(NH_3)_2NO_3$ 的化学方程式为 $AgNO_3+2NH_3\cdot H_2O=Ag(NH_3)_2NO_3+2H_2O$；故答案为：$AgNO_3+2NH_3\cdot H_2O=Ag(NH_3)_2NO_3+2H_2O$。

②根据资料：$[Ag(NH_3)_2]^+$在溶液中存在平衡：$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$、$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$，在银氨溶液中存在的含+1 价 Ag 的微粒有$[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Ag(NH_3)]^+$、$Ag^+$，故发生银镜反应时氧化性微粒可能是 Ag^+、$[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Ag(NH_3)]^+$；故答案为：$[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Ag(NH_3)]^+$。

【小问 2 详解】

①甲同学查阅资料：银镜反应时，Ag^+被还原成 Ag；CH_3CHO 发生氧化反应，由于反应在碱性条件下进行，则 CH_3CHO 被氧化成 CH_3COO^-，电极反应式为：$CH_3CHO-2e^-+3OH^-=CH_3COO^-+2H_2O$；故答案为：$CH_3CHO-2e^-+3OH^-=CH_3COO^-+2H_2O$。

②$AgNO_3$ 属于强酸弱碱盐，其水溶液呈酸性，$AgNO_3$ 溶液中的 NO_3^- 以及溶解的 O_2 等微粒也具有氧化性，也可能将做氧化剂将乙醛氧化，实验 III 中向左侧烧杯中滴加氨水，随着溶液酸性的减弱，这些微粒的氧化性也会减弱，从而使得指针的偏转幅度减小，不能证明“随 $c(Ag^+)$降低，Ag^+氧化性减弱”；故答案为：可能是硝酸银溶液中的 NO_3^- 或 O_2 等微粒做氧化剂，其氧化性随酸性减弱而减弱

【小问 3 详解】

①由于溶液中存在平衡：$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$，实验 IV 向银氨溶液中滴加浓氨水，$c(NH_3)$增大，上述平衡逆向移动，$c(Ag^+)$降低，$Ag^+$氧化性减弱，故未发生银镜反应；但实验 IV 的现象中溶液略显灰色，该灰色浑浊中可能有 Ag，正一价的银得电子未在试管壁析出，故也可能无法判断；故答案为：合理，$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$，$c(NH_3)$增大，平衡逆向移动，$c(Ag^+)$降低，$Ag^+$氧化性减弱，未发生银镜反应；或不合理，灰色浑浊中可能有 Ag，正一价的银得电子未在试管壁析出，所以无法判断。

②实验V中“立即出现银镜 原因”，提出假设：随 $c(OH^-)$增大，可能是 $\overset{-3}{N}$ 也参与了还原 $\overset{+1}{Ag}$，要检验该假设成立，可采用对比实验，实验方案及现象为：不加乙醛重复实验V中的操作，试管壁出现银镜或将氨通入含 NaOH 的潮湿 Ag_2O 固体（结合题给资料 ii），水浴加热后出现银镜；故答案为：不加乙醛重复实验V中的操作，试管壁出现银镜或将氨通入含 NaOH 的潮湿 Ag_2O 固体，水浴加热后出现银镜。

【小问 4 详解】

银氨溶液中滴加较浓的 NaOH 溶液能促进银镜反应的发生，此法不适用于检验醛基，原因是：根据实验 V，在氢氧化钠存在下，$\overset{-3}{N}$ 也能还原 $\overset{+1}{Ag}$，不一定是醛基还原 $\overset{+1}{Ag}$；故答案为：在氢氧化钠存在下，$\overset{-3}{N}$ 也能还原 $\overset{+1}{Ag}$，不一定是醛基还原 $\overset{+1}{Ag}$。