

化 学

一、选择题

7. D

【命题意图】本题考查碳酸钾的性质和用途，涉及元素化合物知识，意在弘扬传统文化，体现科学精神与责任感。

【解析】A. “烧灰”主要是通过燃烧将有机钾化合物转化为无机碳酸钾，从而达到富集钾元素的目的，正确。

B. “淋汁”是用水溶解，并将碳酸钾与难溶物分离的过程，涉及溶解和过滤操作，正确。

C. 面发酵产生乳酸，乳酸与石碱碳酸钾反应产生 CO_2 使面膨胀，正确。

D. “浣衣”是利用碳酸钾水解显碱性，促进油脂水解，属于化学变化，错误。

8. B

【命题意图】本题考查基本化学实验，涉及氧化还原反应、离子反应、难溶物质溶解平衡等知识。

【解析】A. 加入稀硫酸后， NO_3^- 在酸性条件下将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，错误。

B. 将镁条置于 FeSO_4 溶液中，镁将 Fe^{2+} 还原为 Fe 并附着在镁条表面，用磁铁于管外检验，镁条被吸引，正确。

C. 向 CuSO_4 溶液中通入 H_2S ，生成了难溶于硫酸的 CuS ，反应得以进行，但不能说明 H_2S 的酸性比 H_2SO_4 强，错误。

D. BaCO_3 和 BaSO_4 的溶度积常数相差不大，将 BaSO_4 置于饱和 Na_2CO_3 溶液中，由于 $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) > K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$ ， BaSO_4 能溶解并转化为 BaCO_3 ；同理，将 BaCO_3 置于饱和硫酸钠溶液中， BaCO_3 也可以转化为 BaSO_4 。因此，不能仅仅根据沉淀转化，得出溶度积的大小关系，错误。

9. C

【命题意图】本题考查阿伏伽德罗常数及相关计算，涉及元素化合物和有机化学相关知识。

【解析】A. NO_2 沸点为 21°C ，在标准状况下 NO_2 为液体，5.6 L NO_2 的分子数不能用气体的摩尔体积计算，错误。

B. H_2S 为弱酸， S^{2-} 在溶液中会水解，致使 S^{2-} 数小于 $0.1N_{\text{A}}$ ，错误。

C. Al 与 NaOH 溶液反应产生氢气，根据电子守恒，可利用氢气物质的量计算转移的电子数为 $2N_{\text{A}}$ ，正确。

D. 16 g CH_4 完全转化为 CCl_4 可以产生 $4N_{\text{A}}$ 个 HCl 分子，而 Cl_2 的用量未知，故该反应产生的 HCl 分子数应小于或等于 $4N_{\text{A}}$ ，错误。

10. A

【命题意图】本题考查元素周期律和周期表，涉及物质结构与元素化合物相关知识。

【解析】根据题意可推知 X、Y、Z、W 依次为 H、C、Si、Fe。

A. CH_4 会导致温室效应，正确。

B. SiO_2 不能与水反应，错误。

C. C 比 Si 电负性更强，C—H 中的共用电子对偏移程度比 Si—H 的更大，极性更强，错误。

D. Fe 与 Cl_2 反应生成 FeCl_3 ，错误。

11. D

【命题意图】本题考查有机化合物知识，涉及有机物结构、组成、性质和同分异构体等知识。

【解析】A. 水杨酸分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ，错误。

- B. 水杨酸中苯环与羧基、羟基连接的单键可以旋转,所有原子不一定共平面,错误。
 C. 酯类同分异构体中苯环上的侧链取代基可能为甲酸酯基与羟基(邻、间、对3种)和碳酸酯基(1种),共4种同分异构体,错误。
 D. 羧基与酚羟基都能与氢氧化钠溶液反应生成钠盐,水杨酸溶解度明显增大,正确。

12. C

【命题意图】本题考查电解食盐水,涉及氧化还原反应、电化学计算等相关知识。

【解析】A. 在汞电极上钠离子得电子形成的钠汞齐为阴极;石墨为阳极,发生反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 。故石墨电极连接电源的正极,正确。

B. 在汞电极上钠离子得电子形成钠汞齐,氢离子在汞电极上很难得电子,正确。

C. 制得10g NaOH需要消耗4.5g水,同时需要10g水作溶剂,共需要14.5g水,但反应中有氢气放出,加上反应过程中放热明显,水分可能蒸发,导致使用14.5g水时,获得的氢氧化钠溶液的质量小于20g,错误。

D. 汞属于重金属元素,会对环境造成污染,正确。

13. B

【命题意图】本题考查电解质溶液中的平衡,涉及化学反应平衡、溶解平衡、电离平衡以及溶液中的物料守恒、电荷守恒等相关知识。

【解析】A. a点与c点溶液中 H^+ 浓度相同,故对水的电离影响程度相同,正确。

B. b、d两点气体压强相同,气体中氯气量相同,“溶解”的氯气量相同;“溶解”的氯气中一部分与水反应生成HClO(同时生成 H^+ 、 Cl^-),一部分以分子形式存在于溶液中。d点溶液中加入食盐, Cl^- 浓度增大了,相对于原平衡位置(最低点),平衡会左移,但与b点溶液相比较,无法判断溶液中氯气浓度的大小,也就无法判断溶液中HClO浓度相对大小,不正确。

C. a点溶液中存在 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$, $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$,且反应程度依次减弱,故 $c(\text{H}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{HClO}) > c(\text{OH}^-)$,正确。

D. c点溶液中,电荷守恒式为 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$,物料守恒式为 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{Na}^+) + c(\text{HClO})$,两式相加可得 $c(\text{H}^+) = 2c(\text{ClO}^-) + c(\text{HClO}) + c(\text{OH}^-)$,正确。

三、非选择题

26. (14分)

(1)浓盐酸(2分) 控制盐酸加入速率或控制产生氯化氢速率或减少热量释放,防止暴沸(2分)

(2)abc(2分,缺一项扣1分)

(3)冷凝回流(2分) FeCl_2 (2分)

(4)B(2分) (5)98.5%(2分,写98.50%不扣分)

【命题意图】本题以非水溶液中氯化铝的制备为载体,考查基本化学实验技能,以及获取信息、迁移解决实际化学问题的能力。

【解析】(1)浓盐酸与浓硫酸混合制取氯化氢是利用了浓硫酸的吸水性和二者混合时释放的热量,使氯化氢挥发,制取氯化氢。若将浓硫酸滴入浓盐酸中,则需要加入过量的浓硫酸才能不断产生HCl气体;若将浓盐酸不断注入浓硫酸,浓硫酸浓度能够维持在较大浓度范围,持续稳定地产生氯化氢。同时使用玻璃毛细管注入浓盐酸,可以更有效地控制滴加速率,提高原料利用率,混入的盐酸量很少,放热较少易于散失,可以有效防止暴沸。

(2)abc均可,d不可行,因为增大氯化氢气体流速时,可能会造成干燥效率下降,使气体中的水分含量不能满足实验要求。

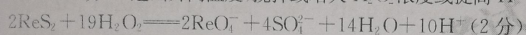
(3)采用冷凝管冷凝回流,可减少溶剂和产物挥发,减少损失。从题给信息可知,是在反应后溶液中除杂,反应后,杂质铁最终转化为氯化亚铁。

(4) 由于三氯苯沸点 208.5°C, 氯化铝熔点 194°C, 沸点 181°C (加压测定), 蒸发浓缩已经不可能, 只能采用冷却结晶的方法获得氯化铝, 结晶时, 溶液中无微小固体颗粒存在, 饱和溶液难以建立沉淀溶解平衡, 不利于固体析出, 因此加入少量氯化铝作为晶种, 可以促进固体析出; 过滤时, 要防止水蒸气的干扰, 应快速完成过滤操作, 可采用减压过滤方式; 洗涤时既要防水, 又要减少产品损耗, 只能苯洗; 干燥时要防水, 同时由于氯化铝易升华, 不能加热干燥, 宜使用于燥器密封干燥。综合上述分析, B 较合理。

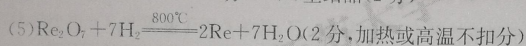
$$(5) \frac{66.5 \text{ g} \times 20\%}{13.5 \text{ g}} \times 100\% = 98.5\%$$

27. (14 分)

(1) 120 (1 分) 适当升高温度, 搅拌或增大 H_2O_2 浓度或提高 H^+ 浓度 (2 分, 其他合理答案均给分)



(2) 6~8 (1 分) (3) 11 (2 分) (4) 重结晶 (2 分)



(6) 氨气 (1 分) 含 R_3N 的有机溶液 (1 分)

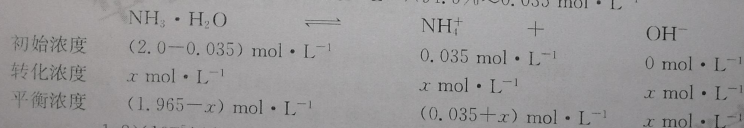
【命题意图】本题以铼的工业生产为载体, 考查元素化合物的制备、分离提纯、转化率计算以及化学实验原理。

【解析】(1) 固体的颗粒大小会影响矿样的利用率, 对于固体颗粒, 目数越大, 颗粒越小, 从矿样粒度与铼浸出率关系图可知: 当日数在 120~150 之间时, 浸出率已能满足要求, 随着目数增大, 浸出率变化不大, 综合考虑生产成本, 宜选 120 目。提高铼的浸出率, 可以从矿样与反应液充分接触 (即搅拌)、适当升高温度、增大 H_2O_2 溶液浓度、提高 H^+ 浓度等方面考虑。一种强酸为高铼酸, 结合萃取步骤生成 $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{HReO}_4$, 可以推知高铼酸的化学式为 HReO_4 , 再结合氧化还原反应原理, 另一种强酸只能是硫酸, 故该反应的离子方程式为 $2\text{ReS}_2 + 19\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{ReO}_4^- + 4\text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^+$ 。

(2) 从图可知: 萃取液流速较小时, 铼吸附率虽然较高, 但萃取时间较长, 不利于提高生产效率; 萃取液流速较大时, 铼吸附率较低, 生产效率较低。因此选择适中的流速, 即可满足吸附率、生产效率的要求。图中流速 6~8 BV/h 时, 吸收率变化平缓, 说明增大流速基本无益。故选择 6~8 BV/h。

(3) 萃取后, 溶液呈碱性, 忽略水的电离, 利用电离常数, 采用三段式方法, 计算过程如下:

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{R}_3\text{N} \cdot \text{HReO}_4) = 0.037 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 94.5\% \approx 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



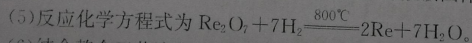
$$c(\text{OH}^-) = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times (1.965 - x)}{0.035 + x} \approx \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 1.965}{0.035} \approx 1.0 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{10 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-11} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 11.0$$

计算中由于氢氧根离子浓度较小, 可以忽略 $(1.965 - x)$ 和 $(0.035 + x)$ 两项计算式中的 x , 进行近似计算。

(4) 利用题给的已知条件可以判断, 提纯粗高铼酸铵固体可采用重结晶方法。



(6) 结合整个工艺流程, 可循环利用的物质还有氨气、含 R_3N 的有机溶液。

28. (15分)

(1)3:7:1(2分) 增大甲烷的转化率(2分)

(2)① 1.04×10^{-6} (2分) ②达到(化学)平衡(2分) ③ $2\text{CO} \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2 + \text{C}$ 或 $\text{CH}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{C} + 2\text{H}_2$
(2分,其他合理答案均给分)

④973K(1分) 温度升高,反应速率加快,缩短反应时间;温度升高,平衡①正向移动, H_2 体积分数增加(每点2分,共4分)

【命题意图】本题以合成气制取为情境,涉及化学反应中能量变化、化学反应速率计算、外界条件对化学反应速率和化学平衡的影响,意在考查学生运用化学知识解决实际问题的能力。

【解析】(1)若热量自给,则反应①与反应②的总的热效应应满足 $\Delta H=0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的要求。则得算式 $m\Delta H_1+n\Delta H_2=0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,即 $(+216.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})m+(-36.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})n=0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

可得 $\frac{m}{n}=\frac{1}{6}$,则 O_2 、 CH_4 、 H_2O 体积比为 3:7:1。理论上 H_2O 体积比为 $\frac{1}{11}<0.1$,而实际研究中 H_2O 体积比为 0.5,主要基于两点考虑:下一步转化中,还需要在催化剂作用下,利用 $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$,实现原料充分转化;另外,从化学平衡移动的角度,增大另一种反应物水蒸气的浓度,有利于 CH_4 的转化,增大甲烷的利用率。

(2)① $\frac{6 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}}{3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}} \times (3.56\% - 2.56\%) = 1.04 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 $\frac{6 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times (3.56\% - 2.56\%) = 1.04 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

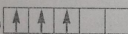
②25 ms 后数据基本保持不变,说明反应体系中,各气体的浓度不再随时间的改变而改变,反应达到平衡状态。

③由于反应温度高,积炭的原因有多种,如甲烷分解、CO 分解等,只要推断合理即可。

④直接分析图像可知 973 K 为适宜温度。需要综合考虑影响化学反应速率及化学平衡的因素。

35. (15分)

3d

(1)  (2分) 6(2分)

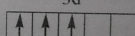
(2)离子键、共价键、配位键(2分,不写配位键不扣分) sp^3 (2分)

(3) $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ (1分) $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ (2分)

(4)正八面体(2分,写八面体不扣分) $3.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (2分)

【命题意图】本题以元素化合物知识为背景,涉及常见元素的原子结构、分子的空间结构、晶体结构等,旨在考查学生获取信息、推理以及表达能力。

3d

【解析】(1)钒的原子序数为 23,则 V^{2+} 原子核外有 21 个电子,价层电子排布图为 。
 V^{3+} 原子核外有 20 个电子,其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^2$,则含有电子的能级有 6 个。

(2) NH_4VO_3 中 NH_4^+ 与 VO_3^- 之间以离子键结合,是离子化合物。一个 NH_4^+ 中有 3 个 N—H 共价键,还有一个由 N 原子提供孤电子对, H^+ 提供空轨道形成的配位键。 VO_3^- 中 V 与 O 形成的是共价键。 NH_4^+ 的中心原子为 N,其杂化方式为 sp^3 。

(3)由题意可知:4 个 VO_4 四面体通过共用顶点氧原子构成八元环,其中 O 原子数为 $4 \times 4 - 4 = 12$;该阴离子的离子电荷为 $4 \times (+5) + 12 \times (-2) = -4$,即可确定其化学式为 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 。8 个 VO_4 四面体通过共用顶点氧原子构成十六元环,其中 O 原子数为 $4 \times 8 - 8 = 24$,而两个 VO_3 四方锥中有 8 个 O 原子与 8 个四面体共用,增加 2 个 O 原子,即 O 原子总数为 $24 + 2 = 26$;该阴离子中含有 8 个 V(+5 价)和 2 个 V(+4 价),共计 10 个 V 原子;该阴离子的离子电荷为 $8 \times (+5) + 2 \times (+4) + 26 \times (-2) = -4$,即可确定该阴离子的化学式为 $\text{V}_{10}\text{O}_{26}^{4-}$ 。

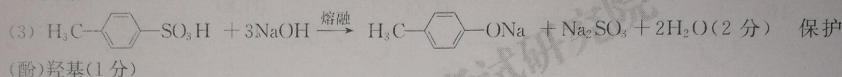
(4)图中给出的只是一个晶胞的 $\frac{1}{8}$,补全另 7 个图示的简单立方体,则构成一个以 V 为中心的

八面体结构。一个晶胞中 8 个 V 位于顶点, 1 个 V 位于体心; 12 个 Al 位于棱边, 6 个 Al 位于面心。则一个晶胞中含 V 原子数: $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$, 含 Al 原子数: $12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 6$ 。晶体化学式应为 VA_3 , 密度为 $\frac{2 \times 132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(4.9 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

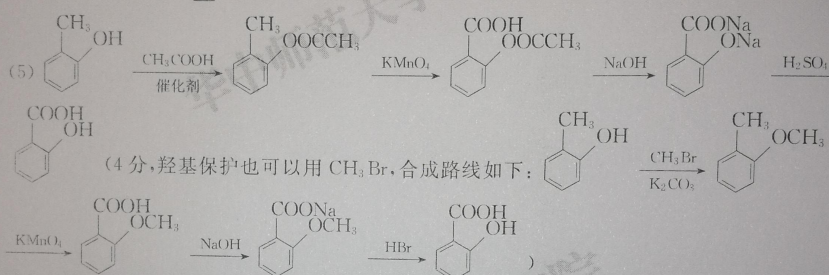
36. (15 分)

(1) 4-甲基苯酚或对甲基苯酚 (1 分, 其他合理答案均给分)

(2) 取代反应 (1 分) 醛基、(酚)羟基 (每点 1 分, 共 2 分)



(4) 8 (2 分) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ (2 分)



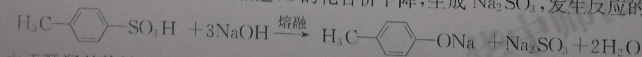
【命题意图】以新物质的制备为载体, 考查有机反应类型、同分异构体概念, 以及设计有机合成路线等。

【解析】A 的不饱和度为 4, 结合 E 的结构可知 A 含有一个苯环, 则 A 为甲苯, 与浓硫酸发生磺化反应, 结合 E 的结构可知, $-\text{SO}_3\text{H}$ 在甲基的对位, B 为对甲基苯磺酸。B 与 NaOH 共熔, 脱 $-\text{SO}_3\text{H}$ 生成 C, 从而推得 C 为苯酚钠; C 酸化生成 D, 即对甲基苯酚或 4-甲基苯酚。D 在催化剂催化下, 与 CH_3COOH 发生酯化反应, 生成 E, 生成 E 的目的是保护酚羟基不被 Cl_2 氧化。从 E 生成 F 的反应条件可知, 苯环上连的甲基发生取代反应, 生成二氯代物 F, F 在碱性条件下 $-\text{Cl}$ 和酯基同时水解, 由于水解后, 同一个碳原子上连两个羟基, 不稳定, 脱去 1 分子水, 生成醛基, 再酸化后酚羟基也游离出来, 得到 G, 即对羟基苯甲醛。G 与 $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ 在 K_2CO_3 作用下发生醚化反应 (取代反应) 生成 H。

(1) D 的化学名称: 4-甲基苯酚或对甲基苯酚。

(2) G 生成 H 的反应类型为取代反应, G 中官能团名称是醛基和(酚)羟基。

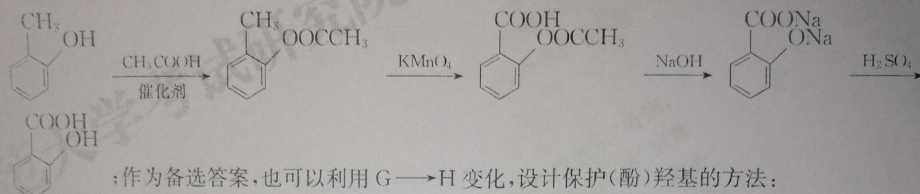
(3) 脱 $-\text{SO}_3\text{H}$ 时, 因 S 与 C 相连, S 的化合价下降, 生成 Na_2SO_3 , 发生反应的化学方程式为:



由于酚羟基能被 Cl_2 氧化, D 生成 E 的目的是保护酚羟基不被氧化。

(4) E 的同分异构体是含一个 $-\text{CH}_3$ 和一个酯基的二取代苯的结构。二取代基在苯环上有邻、间、对 3 种组合; 酯的结构有乙酸酯、甲酸苯甲酯、苯甲酸甲酯 3 种结构。故 E 的同分异构体数为 $3 \times 3 - 1 = 8$ 。其中核磁共振氢谱显示有 4 种不同化学环境的氢, 峰面积比为 3 : 3 : 2 : 2, 符合条件的只有 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ 。

(5) 解答本题的关键是：利用 D → E 的变化，可以保护(酚)羟基。可设计如下合成路线：



：作为备选答案，也可以利用 G → H 变化，设计保护(酚)羟基的方法：

