

苏州市 2023 届第一学期高三期中调研试卷

高三化学

2022.1.3

注意事项:

1. 本试卷分为选择题和非选择题两部分, 共 100 分。调研时间 75 分钟。
2. 将选择题的答案填涂在答题卡的对位位置, 非选择题的答案写在答题卡的指定栏目内。

可能用到的相对原子质量: H 1 C 12 N 14 O 16 Na 23 S 32 Cl 35.5 V 51 Cr 52

一、单项选择题:共 13 题, 每题 3 分, 共 39 分。每题只有一个选项最符合题意。

1. $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 是工业制备硝酸的重要反应之一。下列说法不正确的是

- A. 该反应叫作氨的催化氧化
- B. NO 在空气中能稳定存在
- C. NH_3 在反应中表现出还原性
- D. 该反应放出热量

1. B 解析: A 项, NH_3 与 O_2 在催化剂作用下发生反应生成 NO, 正确; B 项, NO 遇到空气, 立即转化成 NO_2 , 错误; C 项, NH_3 转化为 NO, N 由-3 价转化为+2 价, NH_3 失去电子, NH_3 作还原剂, 具有还原性, 正确; C 项, O_2 参加的反应, 为放热反应, 正确。

2. 中国科学院制备出超小铜纳米晶嵌入的氮掺杂碳纳米片催化剂, 该催化剂可用来实现高效电催化 CO_2 转化为所期望的新能源产物。下列说法正确的是

- A. 基态 Cu 原子外围电子排布式为 $3d^9 4s^2$
- B. 中子数为 8 的 N 原子可表示为 ${}^8_7\text{N}$
- C. 第一电离能大小: $I_1(\text{C}) < I_1(\text{N}) < I_1(\text{O})$
- D. CO_2 是非极性分子

2. D 解析: A 项, Cu 的基态电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, 遵循洪特规则中 3d 轨道中电子全满为稳定状态这一特点, 错误; B 项, 中子数为 8 的 N 原子, 其质量数为 15, 表示为 ${}^{15}_7\text{N}$, 错误; C 项, N 原子的 2p 轨道中电子为半满的稳定状态, 很难失去电子, 所以 N 的第一电离能比相邻元素的均要大, 错误; D 项, CO_2 为直线型, C 带正电, 分侧的 O 带负电, 正、负电荷中心重合, 所以 CO_2 为非极性分子, 正确。

3. 下列有关氧化物的性质与用途具有对应关系的是

- A. CaO 具有吸水性, 常用于食品干燥剂
- B. ClO_2 是黄绿色气体, 可用于自来水消毒
- C. MgO 是碱性氧化物, 可作为耐高温材料
- D. SiO 熔点高, 可用来制造通讯光缆

3. A 解析: A 项, CaO 吸水, 故可用作干燥剂, 正确; B 项, ClO_2 具有氧化性, 故可作自来水的消毒剂, 错误; C 项, MgO 的熔点高, 故可作耐高温材料, 错误; D 项, SiO_2 具有传导光信号的能力, 故用来制造通讯光缆, 错误。

阅读下列资料，完成 4-7 题：

SO₂既是大气主要污染物之一，也是重要的化工原料，可用于硫酸的生产。对燃煤烟气脱硫能有效减少对大气的污染并实现资源化利用。方法 1：用氨水将 SO₂先转化为 NH₄HSO₃，再氧化为 (NH₄)₂SO₄；方法 2：用生物质热解气(主要成分为 CO、CH₄、H₂)将 SO₂在高温下还原为单质硫；方法 3：用 Na₂SO₃溶液吸收 SO₂生成 NaHSO₃再加热吸收液，使之重新生成亚硫酸钠；方法 4：用 Na₂SO₃溶液吸收烟气中 SO₂，使用惰性电极电解吸收后的溶液，H₂SO₃在阴极被还原为硫单质。

4. 下列说法正确的是

- A. SO₂的水溶液不能导电
- B. SO₂的键角比 SO₃的键角大
- C. SO₃²⁻的空间构型为平面三角形
- D. SO₄²⁻中 S 原子轨道杂化类型为 sp³

4. D 解析：A 项，SO₂溶于水生成 H₂SO₃，H₂SO₃电离出 H⁺和 HSO₃⁻，故可以导电，错误；B 项，

SO₂中 S 的孤对电子对为 $\frac{6-2 \times 2}{2} = 1$ 对，价层电子对为 1+2=3，则 S 为 sp²杂化，图示为 

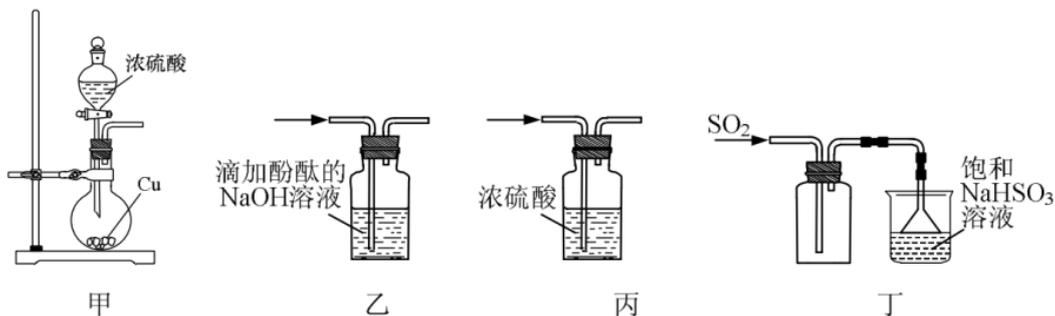
SO₃中 S 的孤对电子对为 $\frac{6-2 \times 3}{2} = 0$ 对，价层电子对为 0+3=3，则 S 为 sp²杂化，图示为 

孤对电子与成键电子之间的排斥力大于成键电子之间的排斥力，所以 SO₂的键角要小于 SO₃的键角，错误；C 项，SO₃²⁻中 S 的孤对电子对为 $\frac{6+2-2 \times 3}{2} = 1$ 对，价层电子对为 1+3=4，则 S 为

sp³杂化，空间构型由四面体型变为三角锥型，错误；D 项，SO₄²⁻中 S 的孤对电子对为

$\frac{6+2-2 \times 4}{2} = 0$ 对，价层电子对为 0+4=4，则 S 为 sp³杂化，正确。

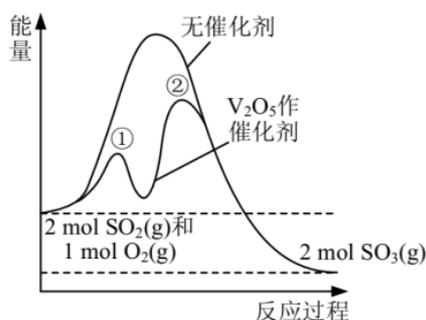
5. 实验室制取少量 SO₂并探究其漂白性，下列实验装置和操作能达到实验目的的是



- A. 用装置甲制取 SO₂ 气体
- B. 用装置乙验证 SO₂ 漂白性
- C. 用装置丙干燥 SO₂ 气体
- D. 用装置丁收集 SO₂ 并吸收尾气中的 SO₂

5. C 解析：A 项，需要加热，错误；B 项，SO₂与 NaOH 反应，碱性变弱，酚酞的红色褪去，SO₂表现为酸性氧化物的性质，而不是漂白性，错误；C 项，浓 H₂SO₄可以干燥 SO₂气体，两者 S 之间没有化合物，故不会发生反应，正确；D 项，SO₂的密度比空气大，可以用向上排空气法收集，图示正确，但是 SO₂与 NaHSO₃不反应，可用于吸收 SO₂，错误。

6. 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的能量变化如题 6 图所示, 下列说法正确的是



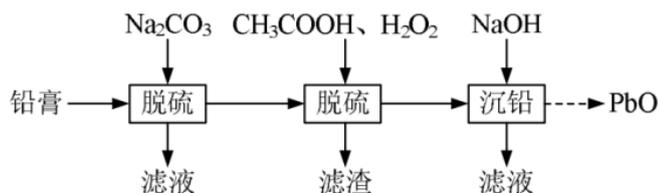
- A. 该反应的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$
- B. 用 V_2O_5 催化时, 反应①的速率大于反应②
- C. 温度升高, 上述反应化学平衡常数增大
- D. 上述反应中消耗 1 mol SO_2 转移电子的数目为 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$
6. B 解析: A 项, 图中反应物的总能量大于生成物的总能量, 故属于放热反应, 2 mol SO_2 气体和 1 mol O_2 气体反应生成 2 mol SO_3 气体, 气体的总物质的量减小, 属于熵减小反应, 错误; B 项, 图中反应①的活化能小于反应②的活化能, 所以反应①的速率大于反应②, 正确; C 项, 该反应为放热反应, 温度升高, 平衡逆向移动, 所以 K 减小, 错误; D 项, 1 mol SO_2 转化为 1 mol SO_3 时, S 的化合价变化 2, 即转移 2 mol e^- , 错误。
7. 下列化学反应表示不正确的是

- A. 氨水吸收 SO_2 的反应: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$
- B. CO 还原 SO_2 的反应: $2\text{CO} + \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{S} + 2\text{CO}_2$
- C. Na_2SO_3 吸收液再生的反应: $2\text{NaHSO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- D. 电解除硫时的阴极反应: $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$
7. A 解析: A 项, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 SO_2 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 或 NH_4HSO_3 , HSO_3^- 不可拆开, 另外氨水中不可能生成 H^+ , 错误; B 项, CO 和 SO_2 发生氧化还原反应生成 S 和 CO_2 , 符合氧化还原反应规律, 正确; C 项, 加热分解 NaHSO_3 , 生成 SO_2 , 正确; D 项, 阴极得电子, H_2SO_3 中 S 的化合价降低, 正确。

8. ${}^7\text{N}$ 、 ${}_{15}\text{P}$ 、 ${}_{33}\text{As}$ 、 ${}_{51}\text{Sb}$ 是周期表中 VA 族元素。下列说法正确的是

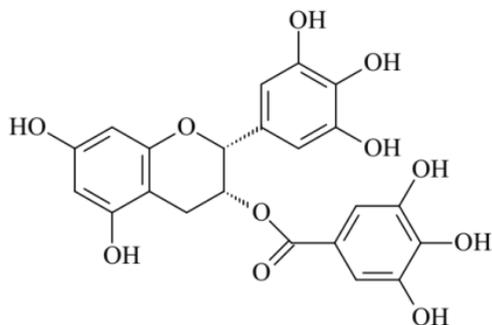
- A. 电负性大小: $\chi(\text{N}) > \chi(\text{As}) > \chi(\text{P})$
- B. 氢化物沸点高低: $\text{AsH}_3 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3$
- C. 酸性强弱: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4$
- D. VA 族元素单质的体类型相同

8. C 解析: A 项, N、P、As 位于同一主族, 从上至下, 非金属性减弱, 电负性减小, 错误; B 项, NH_3 、 PH_3 和 AsH_3 均为分子晶体, 但是 NH_3 分子间存在氢键, 所以同主族形成的氢化物的沸点最高, PH_3 和 AsH_3 比较相对分子质量, AsH_3 比 PH_3 的相对分子质量大, 所以沸点 AsH_3 比 PH_3 高, 错误; C 项, 非金属性 $\text{N} > \text{P} > \text{As}$, 则对应的最高价氧化物对应水化物的酸性: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4$, 正确; D 项, N_2 、P 和 As 属于分子晶体, Sb 属于金属晶体, 错误。
9. 废旧铅蓄电池的铅膏中主要含有 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 和 Pb, 还有少量 Fe、Al 的盐或氧化物等。为了保护环境、充分利用铅资源, 通过下图流程实现铅的回收。



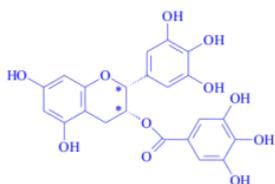
已知: 室温下 $K_{\text{sp}}(\text{PbS})=1.82 \times 10^{-8}$, $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)=1.46 \times 10^{-13}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 完全沉淀的 pH 分别是 3.2 和 4.6; $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 开始及完全沉淀的 pH 分别是 7.2 和 9.1。下列说法正确的是

- A. “脱硫”中 PbSO_4 转化反应的离子方程式: $\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PbCO}_3 \downarrow$
- B. “酸浸”中 H_2O_2 可以氧化 Pb、 Fe^{2+} 和 PbO_2
- C. “酸浸”后溶液的 pH 约为 4.9, 滤渣的主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$
- D. “沉铅”后滤液中, 主要存在的阳离子有 Na^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+}
9. C 解析: A 项, PbSO_4 为难溶物, 写离子方程式, 不可拆开, 错误; B 项, 最终生成 PbO , Pb 为 +2 价, “脱硫”中是 PbO_2 将 H_2O_2 氧化生成 Pb^{2+} , 错误; C 项, 含 Fe、Al 的盐或氧化物为杂质, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 完全沉淀的 pH 分别是 3.2 和 4.6, 当 pH 为 4.9 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 已完全沉淀, 正确; D 项, “沉铅”之前, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 均已生成沉淀, 错误。
10. 从茶叶中提取的茶多酚具有抗氧化、降压降脂、抗炎抑菌、抗血凝、增强免疫机能等功能, 在茶多酚总量中, 儿茶素(结构见图 10 图)占 50%~70%。下列说法不正确的是

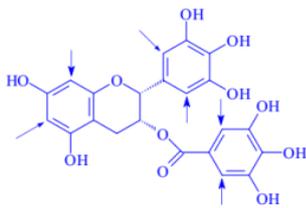


- A. 儿茶素易溶于热水
- B. 儿茶素分子中有 3 个手性碳原子
- C. 儿茶素中的酚羟基易被氧化
- D. 1mol 儿茶素与足量浓溴水反应消耗 6mol Br_2

10. B 解析: A 项, 苯酚在 65°C 以上是可溶的, 对于多羟基物质, 在热水中是可溶的, 正确; B



项, 中打“*”的碳原子为手性碳, 共 2 个, 错误; C 项, 酚羟基易被氧化,



正确; D 项, 中打箭头位置上的 H, 均可以被 Br₂ 所取代, 共有 6 个,

正确。

11. 下列实验探究方案能达到探究目的的是

选项	探究方案	探究目的
A	向 FeCl ₂ 溶液中滴加氯水, 观察溶液颜色变化	氯水中含有 HClO
B	取 5mL 0.1 mol · L ⁻¹ FeCl ₃ 溶液, 向其中加入 1mL 0.1 mol · L ⁻¹ KI 溶液, 振荡, 向上层清液滴加 3~4 滴 KSCN 溶液, 观察溶液颜色变化	2Fe ³⁺ + 2I ⁻ = 2Fe ²⁺ + I ₂ 是可逆反应
C	用 pH 计测定 Na ₂ CO ₃ 、Na ₂ SiO ₃ 溶液的 pH, 比较溶液 pH 大小	C 的非金属性比 Si 强
D	将 NaClO 溶液分别滴入品红溶液和滴加醋酸的品红溶液中, 观察品红溶液颜色变化。	pH 对 ClO ⁻ 氧化性的影响

11. D 解析: A 项, 氯水中的 Cl₂ 将 Fe²⁺ 氧化, 溶液的颜色由浅绿色变为棕黄色, 错误; B 项, 应将 FeCl₃ 的量减小, 以确保 KI 的量超过 FeCl₃ 的量, 即使 KI 过量, 仍能用 KSCN 检测到 Fe³⁺, 说明 Fe³⁺ 与 I⁻ 反应是可逆的, 错误; C 项, 没有指明 Na₂CO₃、Na₂SiO₃ 溶液的浓度相等, 错误; D 项, ClO⁻ 具有强氧化性, 会使品红褪色, 作对比实验, 向其中一种品红溶液中加入醋酸, 通过改变 pH 值, 观察不同 pH 时, 品红褪色的速率, 从而判断 pH 对 ClO⁻ 氧化性的影响, 正确。

12. 室温下, 将 H₂C₂O₄ 溶液和 NaOH 溶液按一定比例混合, 可用于测定溶液中钙的含量。

测定原理是: ① Ca²⁺ + C₂O₄²⁻ = CaC₂O₄ ↓, ② CaC₂O₄ + H₂SO₄ = CaSO₄ + H₂C₂O₄, ③ 用稀硫酸酸化的 KMnO₄ 溶液滴定②中 H₂C₂O₄。已知: 室温下 K_{a1}(H₂C₂O₄) = 5.90 × 10⁻², K_{a2}(H₂C₂O₄) = 6.40 × 10⁻⁵, K_{sp}(CaC₂O₄) = 2.34 × 10⁻⁹。下列说法正确的是

- A. NaHC₂O₄ 溶液中: c(H₂C₂O₄) < c(C₂O₄²⁻)
- B. NaOH 完全转化为 Na₂C₂O₄ 时, 溶液中: c(OH⁻) = c(H⁺) + c(HC₂O₄⁻) + c(H₂C₂O₄)
- C. ①中反应静置后的上层清液中: c(Ca²⁺) · c(C₂O₄²⁻) > K_{sp}(CaC₂O₄)
- D. ③发生反应的离子方程式为: 5C₂O₄²⁻ + 2MnO₄⁻ + 16H⁺ = 2Mn²⁺ + 10CO₂ ↑ + 8H₂O

12. A 解析: A 项, HC_2O_4^- 存在水解平衡: $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$, 水解平衡常数 K_h

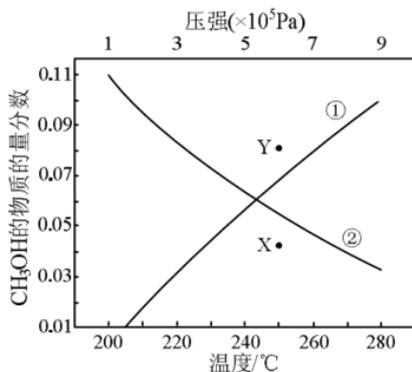
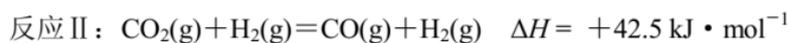
$$= \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{5.90 \times 10^{-2}}$$

平衡: $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6.40 \times 10^{-5}$, $K_{a2} > K_h$, 即 HC_2O_4^- 的电离平衡大于水解平衡, 则有: $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) < c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 正确; B 项, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质子守恒方程式为: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 错误; C 项, ①的上层清液中, Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 达到沉淀溶解平衡, 所以 $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$, 若 $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$, 则上层溶液中还会继续生成沉淀, 即会变浑浊, 错误; D 项, 溶液②中的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为弱酸, 不可拆开, 错误。

13. 通过反应 I: $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可以实现 CO_2 捕获并资源化利用。密闭容器

中, 反应物起始物质的量比 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)} = 3$ 时, 在不同条件下(分别在温度为 250°C 下压强变化和在

压强为 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下温度变化)达到平衡时 CH_3OH 物质的量分数变化如题 13 图所示。主要反应有:



下列说法正确的是

A. 反应 I 的 $\Delta H = -133.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. 曲线①表示 CH_3OH 的物质的量分数随温度的变化

C. 一定温度下, 增大 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)}$ 的比值, 可提高 CO_2 平衡转化率

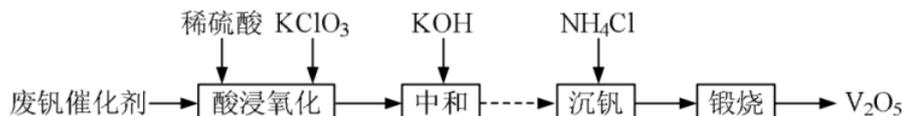
D. 在 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 250°C 、起始 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)} = 3$ 条件下, 使用高效催化剂, 能使 CH_3OH 物质的量分

数从 X 点达到 Y 点

13. C 解析: A 项, 将反应 II 和反应 III 相加, 得反应 I 的 $\Delta H = +42.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-90.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -48.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 错误; B 项, 反应 I 和反应 III 均为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, $n(\text{CH}_3\text{OH})$ 会减少, 所以对应图中曲线②, 错误; C 项, 增大 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)}$ 的比值, 相当于 $n(\text{CO}_2)$ 不变, $n(\text{H}_2)$ 增多, 则 CO_2 的平衡转化率提高, 正确; D 项, 曲线②上的点代表平衡点, 在 250°C 时, X 点低于曲线②, 说明 X 点处的 CH_3OH 的物质的量分数没有达到平衡, Y 点高于曲线②, 说明 Y 点处的 CH_3OH 的物质的量分数超过平衡, 而催化剂只能改变反应达到平衡的时间, 而不能改变平衡的产量, 所以不可能达到 Y 点, 只能达到曲线②, 错误。

二、非选择题:共 4 题, 共 61 分。

14. (15 分)五氧化二钒(V_2O_5)广泛用作合金添加剂及有机化工催化剂。从废钒催化剂(含有 V_2O_5 、 VOSO_4 及少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等杂质)回收 V_2O_5 的部分工艺流程如下:



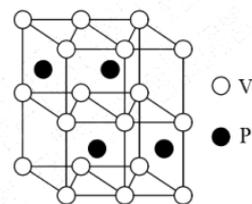
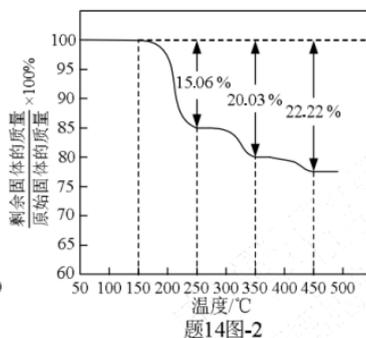
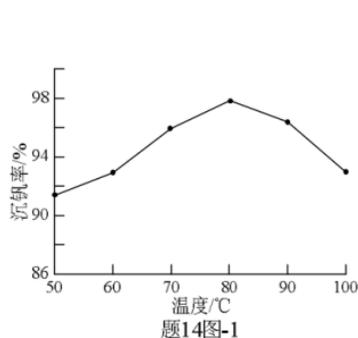
已知: a. 常温下, 部分含钒物质在水中的溶解性见下表:

物质	V_2O_5	VOSO_4	$(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$	NH_4VO_3
溶解性	难溶	可溶	易溶	难溶

b. +5 价钒在溶液中的主要存在形式与溶液 pH 的关系见下表:

pH	<6	6~8	8~10	10~12
主要离子	VO_2^+	VO_3^-	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	VO_4^{3-}

- (1) “酸浸、氧化”时, VO_2^+ 发生反应的离子方程式为_____▲_____。
- (2) “中和”时调节 pH 为 7 的目的, 一是沉淀部分杂质离子; 二是_____▲_____。
- (3) ① “沉钒”前需将溶液先进行“离子交换”和“洗脱”, 再加入 NH_4Cl 生成 NH_4VO_3 ;
“离子交换”和“洗脱”两步操作可简单表示为: $\text{ROH} + \text{VO}_3^- \xrightleftharpoons[\text{洗脱}]{\text{离子交换}} \text{RVO}_3 + \text{OH}^-$ (ROH 为强碱性阴离子交换树脂)。为了提高洗脱效率, 淋洗液应该呈_____▲_____
(填“酸性”或“碱性”), 理由是_____▲_____。
- ② 用沉钒率(NH_4VO_3 沉淀中 V 的质量和废钒催化剂中 V 的质量之比)表示该工艺钒的回收率。题 14-1 图中是沉钒率随温度变化的关系曲线, 沉钒时, 温度超过 80°C 以后, 沉钒率下降的可能原因是_____▲_____。



(4) 在 Ar 气氛中加热“煅烧” NH_4VO_3 ，测得加热升温过程中固体的质量变化如题 14-2 图所示，加热分解 NH_4VO_3 制备 V_2O_5 需要控制的温度为 ▲ (写出计算推理过程)。

(5) 新型催化材料磷化钒(VP)的晶胞结构如题 14-3 图所示，V 作简单六方棱柱体排列，P 交替地填入一半的 V 的正三棱柱中心空隙。与 V 原子距离相等且最近的 P 原子有 ▲ 个。

14. (15 分)



(2) 使溶液中的钒微粒以 VO_3^- 形式存在 (或使溶液中的 VO_2^+ 转化为 VO_3^-) (2 分)

(3) ① 碱性 (1 分)

碱性环境有利于上述反应向洗脱方向进行 (1 分)，提高 VO_3^- 的洗脱率 (1 分) (2 分)

② 80°C 以后，温度升高， NH_4VO_3 的溶解度增大，沉钒率下降 (1 分)；温度升高， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 受热分解，溶液中 NH_4^+ 浓度减小，沉钒率下降 (1 分) (2 分)

(4) 由钒元素守恒可得，关系式： $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \sim \text{V}_2\text{O}_5$

$$\text{则 } \frac{2Mr(\text{NH}_4\text{VO}_3) - Mr(\text{V}_2\text{O}_5)}{Mr(\text{NH}_4\text{VO}_3)} = \frac{2 \times 117 - 182}{2 \times 117} \times 100\% \approx 22.22\% \quad \text{..... (2 分)}$$

故制备 V_2O_5 需要控制温度大于 (大于等于) 450°C 。 (1 分)

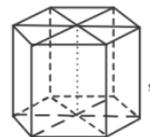
(5) 6 (2 分)

解析：(1) 酸性条件下， VO^{2+} 以 VO_2^+ 形式存在，V 的化合价由 +4 价升至 +5 价，变化 1， ClO_3^- 转化为 Cl^- ，Cl 的化合价由 +5 价降至 -1 价，变化 6，根据得失电子守恒配平反应， VO_2^+ 前的系数为 6， ClO_3^- 前的系数为 1，根据电荷守恒，产物有 H^+ 生成，则系数为 6，再根据 H、O 原子守恒确定，反应物需要有 H_2O 参加，且系数为 3。(3) ① 要让操作： $\text{ROH} + \text{VO}_3^- \xrightleftharpoons[\text{洗脱}]{\text{离子交换}} \text{RVO}_3 + \text{OH}^-$ 向“洗脱”反应进行，需要在碱性条件下，以生成 VO_3^- 。

(提醒：该过程不是可逆反应，不可用平衡逆向移动来描述)。(2) 由表 a 中物质的溶解性知，常温下 NH_4VO_3 为难溶物，升高温度， NH_4VO_3 的溶解度增大，则沉钒率下降；加入 NH_4Cl 后， NH_4^+ 会与 OH^- 反应生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，升高温度后， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

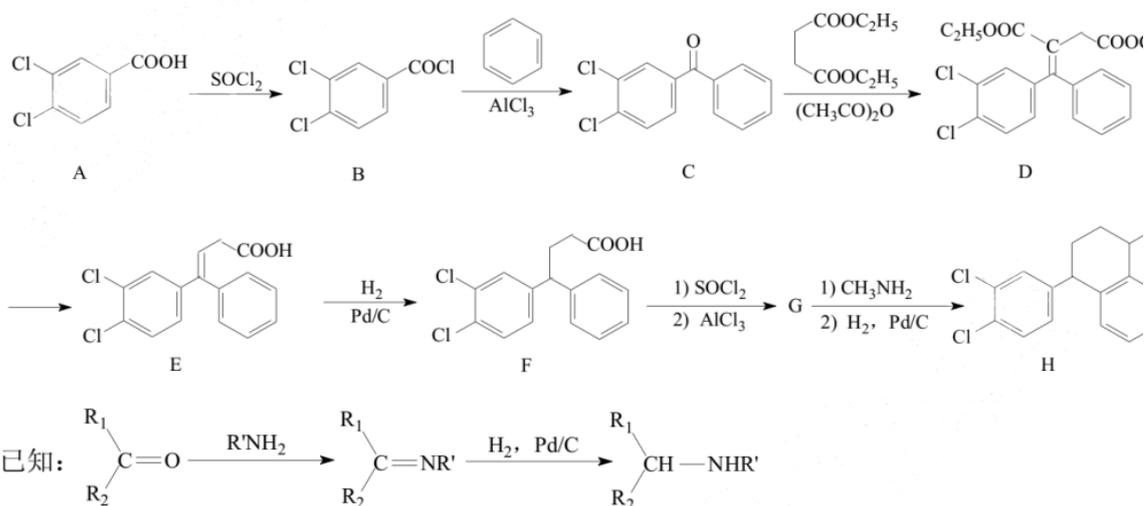
会分解, $c(\text{NH}_4^+)$ 会减小, 则与 VO_3^- 反应生成的 NH_4VO_3 会减小。或: 升高温度会促进 NH_4^+ 水解, 使得 $c(\text{NH}_4^+)$ 减小。(提醒: 不可答 NH_4Cl 分解, 因为 NH_4Cl 分解温度为 100°C ; 此处有学生错误回答: NH_4^+ 水解显酸性, 会使 NH_4VO_3 溶解。)(4) 取 $1\text{mol NH}_4\text{VO}_3$, 质量为 117g , 完全分解生成 V_2O_5 , 由 V 守恒知, V_2O_5 的质量为 $0.5\text{mol} \times 182\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 91\text{g}$, 失去质量为 $117\text{g} - 91\text{g} = 26\text{g}$, 失重为

$\frac{26\text{g}}{117\text{g}} \times 100\% = 22.22\%$, 对应图中 450°C 。(5) V 作简单六方棱柱体的排列, 图示为:



此晶胞图中含有 6 个正三棱柱, 其中有 3 个正三棱柱填有 P 原子。晶胞图中每个顶点上的 V 被 12 个正三棱柱共用, 所以简单六方棱柱体共有 6 个 P 原子。(另解: 每个黑球 P 周围最近的 V 有 6 个, 晶胞的化学式为 VP, 则每个白球 V 周围最近的 P 也为 6 个。)

15. (15分)H 是一种抗抑郁药, 用于治疗 and 预防忧郁症及其复发, 其合成路线如下:



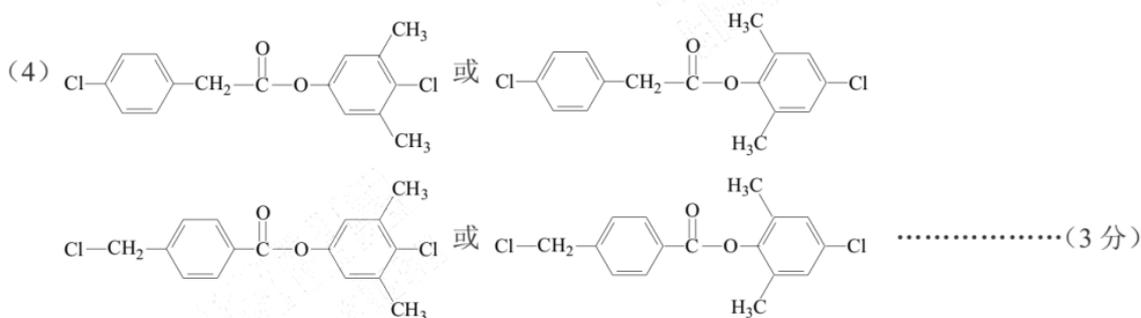
- (1) A 中含有的官能团的名称为 羧基、氯原子。
- (2) C→D 的反应需经历 C→X→D 的过程, 则 C→X 反应类型为 傅-克酰基化反应。
- (3) G 的分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$, 其结构简式为 。
- (4) F 的一种同分异构体同时满足下列条件, 写出该同分异构体的结构简式: 。
 - ① 分子中有 5 种不同化学环境的氢原子;
 - ② 碱性水解后酸化得到 2 种同碳原子数的产物, 且均含有 2 种官能团。

- (5) 写出以甲苯和 为原料制备 的合成路线流程图。(无机试剂和有机溶剂任用, 合成路线流程图示例见本题题干)。。

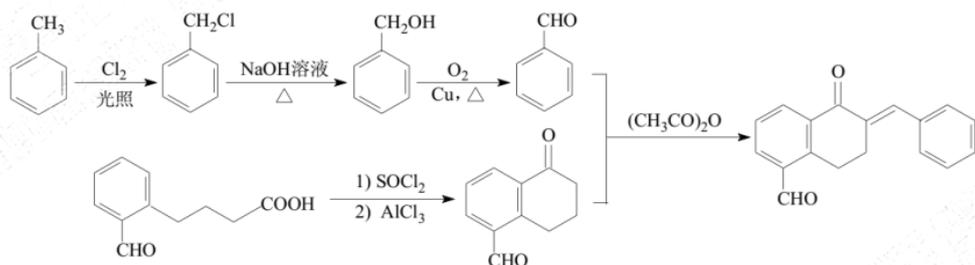
15. (15分)

(1) 碳氯键、羧基 (写对1个得1分, 错写不得分) (2分)

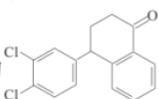
(2) 加成反应 (2分)



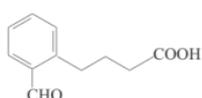
(5) (5分)

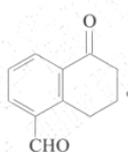
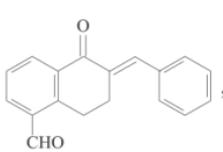
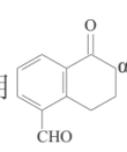


解析: (1) 苯环与氯相连, 称为碳氯键; $-\text{COOH}$ 称为羧基。 (2) C 与 α -H 先加成生成羟基, 然后再消去生成碳碳双键。 (3) F 在 SOCl_2 作用下, 先将羧基变为 $-\text{COCl}$, 再在 AlCl_3

作用下, 模仿 $\text{B} \rightarrow \text{C}$, Cl 与苯环上的 H 结合生成 HCl, 同时得 G 的结构简式为 。 (4) F

中除了两个苯环外, 还有一个不饱和度, 4 个碳原子和 2 个氯原子。碱性条件可水解, 说明含有酯基, 水解产物含有相同碳原子数, 则水解生成羧基的产物中再加 1 个碳原子, 水解生成羟基的产物

中再加 2 个碳原子, 产物中含有两种官能团, 则两个氯原子应分在酯基的两侧。 (5) 

模仿 $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$, 可得 。对比目标产物  , 可以用  中的 α -H 与苯

甲醛先加成生成羟基, 再消去得碳碳双键。甲苯的甲基上的 H 原子先被取代生成卤原子, 再水解生成羟基, 然后再氧化可得苯甲醛。

16. (15分)三氯化铬(CrCl_3)在工业上主要用作媒染剂和催化剂, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 常用于颜料、陶瓷、橡胶等工业, 实验室模拟工业上以 BaCrO_4 为原料制备 CrCl_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。

(1) 制备 CrCl_3 。

取一定质量的 BaCrO_4 和对应量的水加入到三颈瓶中, 水浴加热并搅拌, 一段时间后同时加入过量浓盐酸和无水乙醇充分反应, 生成 CrCl_3 并放出 CO_2 气体。

① 上述反应的化学方程式为_____▲_____。

② 上述反应中的乙醇与 BaCrO_4 投料的物质的量比例大约为 3:8, 原因是_____▲_____。

(2) 测定 CrCl_3 的质量分数。

I. 称取样品 0.3300 g, 加水溶解并配成 250.0 mL 的溶液。

II. 移取 25.00mL 样品溶液于带塞的锥形瓶中, 加热至沸后加入稍过量的 Na_2O_2 , 稀释并加热煮沸, 再加入过量的硫酸酸化, 将 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 再加入过量 KI 固体, 加塞摇匀, 使铬完全以 Cr^{3+} 的形式存在。

III. 加入 1 mL 淀粉溶液, 用 $0.0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 平行测定 3 次平均消耗标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 24.00 mL。

已知反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (未配平)

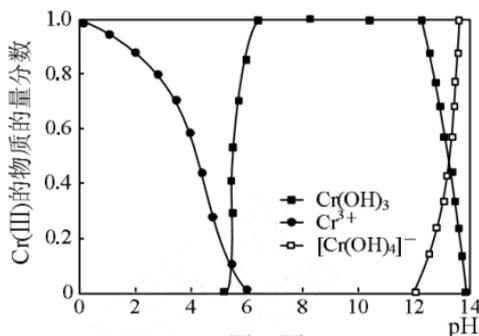
$\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{I}^-$ (未配平)

① 滴定终点的现象是_____▲_____。

② 计算 CrCl_3 的质量分数(写出计算过程)。_____▲_____。

(3) 制备 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。

$\text{Cr}(\text{III})$ 的存在形态的物质的量分数随溶液 pH 的分布如题 16 图所示。



题16图

请补充完整由 CrCl_3 溶液制备 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的实验方案: 取适量 CrCl_3 溶液, _____▲_____, 低温烘干, 得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 晶体(实验中须使用的试剂: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液、蒸馏水)。

16. (15分)



② 乙醇略过量可以确保 $BaCrO_4$ 或 $Cr(VI)$ 被充分还原 (2分)

(2) ① 溶液由蓝色恰好变为无色 (或溶液蓝色刚好消失) (2分)

② 由 Cr 原子守恒和转移电子守恒得关系:



$$25.00\text{mL 溶液中: } n(Cr^{3+}) = \frac{1}{3} n(Na_2S_2O_3) = \frac{1}{3} \times 0.0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 24.00\text{mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} \\ = 2.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdots \cdots (2\text{分})$$

$$250.0\text{mL 溶液中: } m(CrCl_3) = 2.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{250.0}{25.00} \times 158.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.3170\text{g} \quad (1\text{分})$$

$$\text{样品中 } CrCl_3 \text{ 的质量分数为: } \frac{0.3170\text{g}}{0.3300\text{g}} \times 100\% = 96.1\% \cdots \cdots (1\text{分})$$

(计算过程和结果中的有效数字不作要求)

(3) 边搅拌边加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液 (1分), 调节溶液的 pH 在 6~12 范围之间 (1分), 静置, 过滤, 用蒸馏水洗涤沉淀 (1分), 直至向最后一次洗涤后的滤液中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液不再出现浑浊 (1分) (4分)

(熔断式评分, 所加物质的浓度没有注明总扣 1分)

解析: (1) ①由题意知, 反应物有: $BaCrO_4$ 、 C_2H_5OH 和 $HCl(浓)$, 反应条件为水浴加热, 生成物有: $CrCl_3$ 和 CO_2 。由原子守恒知, 产物还有 $BaCl_2$ 以及 H_2O , Cr 由+6价变为+3价, 变化3, C_2H_5OH 中 C 为-2价, 升为+4价, 变化12, 根据得失电子守恒配平反应, $BaCrO_4$ 前配4, C_2H_5OH 前配1, $CrCl_3$ 前配4, $BaCl_2$ 前配4, 根据氯守恒知, HCl 前配20, C 守恒知, CO_2 前配2, H 、 O 守恒, 确定水前的系数为13。② C_2H_5OH 与 $BaCrO_4$ 按 1:4 反应 (即 2:8), 若按 3:8 反应, 即乙醇过量, 可以使 $BaCrO_4$ 充分反应。(2) 实验原理: 样品中 $CrCl_3$ 先被氧化生成 $Cr_2O_7^{2-}$, 再与 KI 反应生成 I_2 , 最后用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定, 找出反应关系为: $2Cr^{3+} \sim Cr_2O_7^{2-} \sim 3I_2 \sim 6Na_2S_2O_3$, 根据 $Na_2S_2O_3$ 的消耗量, 可以计算出样品中 $CrCl_3$ 的物质的量, 进而计算出质量, 得出样品中 $CrCl_3$ 的含量。① I_2 与淀粉显蓝色, 当 $Na_2S_2O_3$ 将 I_2 完全反应时, 溶液的蓝色会褪色。②两个反应配平: $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ 、 $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^-$, 根据两个反应找出反应关系, 由 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液可计算出 Cr 的含量。(3) 由 $Cr(III)$ 与 pH 的图像看, 当 $\text{pH}=6\sim 12$ 时, 主要以 $Cr(OH)_3$ 存在。洗涤表面的杂质离子, 主要为 $CrCl_3$ 的 Cl^- , 用稀 HNO_3 和 $AgNO_3$ 共同检验洗涤滤液中不存在 Cl^- 时, 即为洗涤干净。

17. (16分)氢气是一种理想的绿色清洁能源,氢气的制取是氢能源利用领域的研究热点。

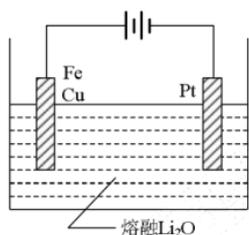
(1) 用氧缺位铁酸铜($\text{CuFe}_2\text{O}_{4-x}$)作催化剂,利用太阳能热化学循环分解 H_2O 可制 H_2 。

① 氧缺位铁酸铜通过两步反应分解水制氢。已知第二步反应为:

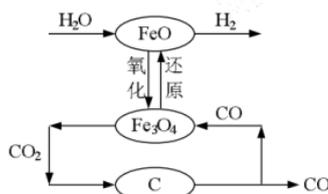


② CuFe_2O_4 可用电化学方法得到,其原理如题 17 图-1 所示,则阳极的电极反应式为

_____▲_____。



题17图-1

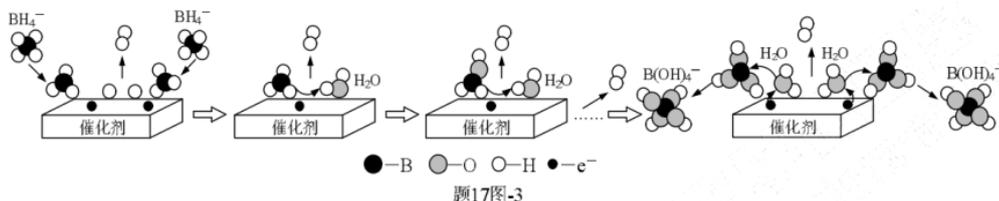


题17图-2

(2) 可利用 $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 之间的相互转化,来裂解水制取氢气,其制氢流程如题 17 图-2 所示。

该工艺制氢的总反应为 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 对比水和碳在高温下直接接触反应制氢,分析该工艺制氢的最大优点是_____▲_____。

(3) 硼氢化钠(NaBH_4)的强碱溶液在催化剂作用下与水反应可获取氢气,其可能反应机理如题 17 图-3 所示。已知:常温下, $\text{NaB}(\text{OH})_4$ 在水中的溶解度不大,易以 NaBO_2 形式结晶析出。

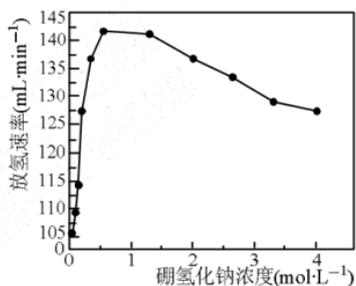


题17图-3

① 题 17 图-3 所示的最后一个步骤反应机理可描述为_____▲_____。

② 若用 D_2O 代替 H_2O , 依据反应机理,则反应后生成的气体中含有_____▲_____。

③ 其他条件相同时,测得平均每克催化剂使用量下, NaBH_4 的浓度和放氢速率的变化关系如题 17 图-4 所示。随着 NaBH_4 浓度的增大,放氢速率先增大后减小,其原因可能是_____▲_____。



题17图-4

17. (16分)

(1) ① $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-x} + x\text{H}_2\text{O} = \text{CuFe}_2\text{O}_4 + x\text{H}_2 \uparrow$ (或 $2\text{CuFe}_2\text{O}_{4-x} + 2x\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuFe}_2\text{O}_4 + 2x\text{H}_2 \uparrow$) (3分)

② $\text{Cu} + 2\text{Fe} + 4\text{O}^{2-} - 8\text{e}^- = \text{CuFe}_2\text{O}_4$ (3分)

(2) 该工艺中 H_2 和 CO 分别在不同反应器内产生, 可直接得到纯净气体, 避免了复杂的分离步骤。 (2分)

(3) ① H_2O 分子在催化剂表面获得电子解离成 OH^- 和 H 原子 (1分), OH^- 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 在催化剂表面形成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 后脱附进入溶液中 (1分), H 原子结合形成 H_2 分子并从催化剂表面脱附形成气体 (1分)。 (3分)

② H_2 、 HD 、 D_2 (写对2个得1分, 错写不得分) (2分)

③ NaBH_4 浓度的增大, 化学反应速率加快, 放氢速率加快 (1分); 但 NaBH_4 浓度过大, 反应产生较多的 NaBO_2 因为溶解度较小而析出结晶在催化剂表面, 覆盖了活性位点 (1分), 阻碍了反应物和催化剂的接触, 导致放氢速率减慢 (1分)。 (3分)

解析: (1) ① H_2O 分解的方程式为: $2x\text{H}_2\text{O} = 2x\text{H}_2 \uparrow + x\text{O}_2 \uparrow$, 第二步反应为: $2\text{CuFe}_2\text{O}_4 = 2\text{CuFe}_2\text{O}_{4-x} + x\text{O}_2 \uparrow$, 用总反应减去第二步反应, 即可得第一步反应。② Fe 、 Cu 均为阳极材料, 自身会失去电子, CuFe_2O_4 中 Cu 为+2价, Fe 为+3价, 1mol Cu 和 2mol Fe 共失去 8mol e^- , 电解质有 O^{2-} , 故用 O^{2-} 配平电荷。(2) 图示中 H_2O 与 FeO 反应生成 H_2 和 Fe_3O_4 , 此时所得 H_2 为单一成份。 CO 与 Fe_3O_4 反应生成 CO_2 , CO_2 与 C 反应又生成 CO , 此过程中, CO 与 H_2 不混合物, 故该工艺可得纯净气体 H_2 。而 C 与 H_2O 直接反应, 会得到 H_2 和 CO 的混合气体, 两气体不易分离。(3) 图示分析: 第1步, BH_4^- 转化为 BH_3 和 H 原子, 2个 H 原子相结合生成 H_2 ; 第2步, BH_3 与 H_2O 反应生成 BH_2OH , BH_3 解离出1个 H 原子, H_2O 解离出1个 H 原子, 生成 H_2 ; 第3步, H_2O 得电子生成 OH^- 和1个 H 原子, OH^- 与 $\text{B}(\text{OH})_3$ 结合形成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 2个 H 原子结合成1个 H_2 。①看图描述, 物质在催化剂表吸附, 然后断键, 形成新物质, 最后脱附离开催化剂。②第1步生成的气体来自 BH_4^- 中的 H , 形成 H_2 ; 第2步为 BH_3 与 D_2O 反应生成 HD ; 最后一步为2个 D_2O 各有1个 D 释放, 结合成 D_2 。③反应开始时, 物质的浓度越大, 反应速率越快。后期生成 NaBO_2 , 以结晶析出, 覆盖催化剂, 阻碍反应发生。

关于我们

自主选拔在线是致力于提供新高考生涯规划、强基计划、综合评价、三位一体、学科竞赛等政策资讯的升学服务平台。总部坐落于北京，旗下拥有网站（网址：www.zizzs.com）和微信公众平台等媒体矩阵，用户群体涵盖全国 90% 以上的重点中学师生及家长，在全国新高考、自主选拔领域首屈一指。

如需第一时间获取相关资讯及备考指南，请关注**自主选拔在线**官方微信号：**zizzsw**。



微信搜一搜

自主选拔在线



微

