

## 2022-2023 学年江苏省常州市高三（上）期末化学试卷

一、单项选择题：共 10 小题，每小题 3 分，共计 39 分。每小题只有一个选项符合题意。

1. (3 分) 党的二十大报告提出，坚决打赢关键核心技术攻坚战。制造 5G 芯片的氮化铝属于 ( )

- A. 无机非金属材料  
B. 金属材料  
C. 有机高分子材料  
D. 复合材料

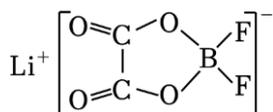
2. (3 分) 实验室常用加热  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体混合物的方法制备  $\text{NH}_3$ 。下列说法正确的是 ( )

- A.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是弱电解质  
B.  $\text{NH}_4^+$  的空间构型为正四面体形

C.  $\text{NH}_3$  的电子式为  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \end{array}$

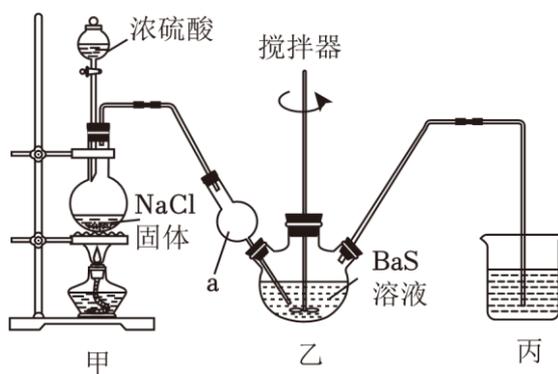
D. 可用无水  $\text{CaCl}_2$  干燥制得的  $\text{NH}_3$

3. (3 分) 某锂盐用作锂电池的电解质，能有效提高电池性能，其结构如图所示。下列说法不正确的是 ( )



- A. 简单氢化物的沸点： $\text{CH}_4 > \text{H}_2\text{O}$   
B. 元素的第一电离能： $\text{B} < \text{C}$   
C. 简单离子的半径： $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$   
D. 该锂盐的阴离子中含有配位键

4. (3 分) 实验室以  $\text{BaS}$  为原料制备  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体，下列有关实验原理、装置和操作说法不正确的是



- ( )
- A. 装置乙中的 a 用于防止倒吸  
B. 装置丙用于吸收尾气中的  $\text{H}_2\text{S}$   
C. 将  $\text{BaCl}_2$  溶液蒸发浓缩、降温结晶得到产品  
D. 根据实验可得酸性顺序： $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{S}$

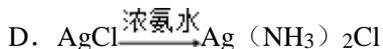
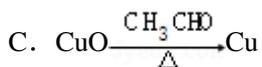
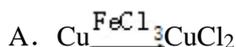
阅读下列材料，完成 5~8 题。

金属及其化合物在生产生活中应用广泛。2011 年云南的“乌铜走银”制作技艺列入国家级非物质文化遗产名录。制作中的走银工序是将氧化变黑的银丝嵌入铜器表面已篆刻好的花纹内，再经揉黑工序，用手边焐边搓揉铜器，直到铜器表面变成乌黑、银丝变得光亮。近期中国科学院在含银化合物运用于超离子导体方面取得突破性进展，制得的  $\alpha\text{AgI}$  晶体在室温下的电导率比普通多晶的  $\text{AgI}$  提高了近 5 个数量级。

5. (3 分) 下列物质的性质与用途具有对应关系的是 ( )

- A.  $\text{CuSO}_4$  溶液呈蓝色，可用于游泳池水的杀菌消毒
- B. 含铜的铝合金熔点高，可用于制造高导电率导线
- C.  $\text{AgBr}$  见光易分解，可用于制造照相底片的感光层
- D. 银氨溶液具有碱性，可用于检验淀粉是否发生水解

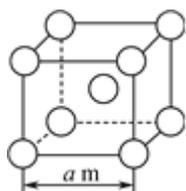
6. (3 分) 在指定条件下，下列物质的转化关系不正确的是 ( )



7. (3 分) 下列有关“乌铜走银”的说法不正确的是 ( )

- A. 走银工序中金属键没有断裂
- B. 揉黑工序中发生了原电池反应
- C. 用铝丝代替银丝，铜器也会变黑
- D. 银丝可以长时间保持光亮

8. (3 分)  $\alpha\text{AgI}$  晶体中  $\text{I}^-$  作体心立方堆积 (如图所示)， $\text{Ag}^+$  可分布在由  $\text{I}^-$  构成的空隙位置上。在电场作用下， $\text{Ag}^+$  无需克服太大阻力即可发生迁移。已知：阿伏加德罗常数为  $N_A$ 。下列说法不正确的是 ( )

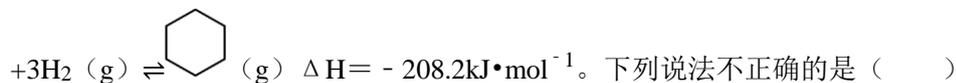


- A.  $\text{I}^-$  的最外层电子排布式为  $5s^25p^6$
- B.  $\text{Ag}^+$  位于  $\text{I}^-$  构成的全部八面体空隙上

C.  $\alpha\text{AgI}$  晶体的摩尔体积为  $\frac{N_A \cdot a^3}{2} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

D.  $\alpha\text{AgI}$  晶体可用作电池的电解质

9. (3分) 化工生产中常利用苯催化加氢制备环己烷。一定条件下，在管式反应器中发生反应： (g)



A. 低温有利于上述反应自发进行

B. 上述反应中消耗 1mol 苯，释放的热量为 208.2kJ

C. 实际投料时，适当增加 H<sub>2</sub> 用量，可提高苯的利用率

D. 由上述反应可推知，反应  (g) + H<sub>2</sub>(g)  $\rightleftharpoons$   (g) 的  $\Delta H$  约为  $-69.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

10. (3分) 常温下，下列实验探究方案能够达到探究目的的是 ( )

选项	探究方案	探究目的
A	将一块铝片放入浓硫酸中，片刻后取出，用蒸馏水冲洗后浸入 CuSO <sub>4</sub> 溶液，观察铝片表面的现象	常温下，铝遇浓硫酸发生钝化
B	将铁锈溶于浓盐酸，再向溶液中滴入几滴 KMnO <sub>4</sub> 溶液，观察溶液颜色变化	铁锈中含有二价铁
C	向试管中加入 1-溴丙烷和 20% 的 KOH 溶液，加热。再向反应后的溶液中加入 AgNO <sub>3</sub> 溶液，观察现象	1-溴丙烷中含有溴原子
D	用 0.1000mol·L <sup>-1</sup> NaOH 溶液滴定 25.00mL 未知浓度的盐酸，用温度传感器采集锥形瓶内溶液的温度数据	测定中和反应的反应热

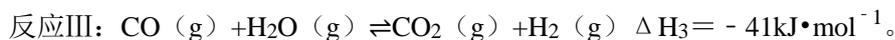
A. A

B. B

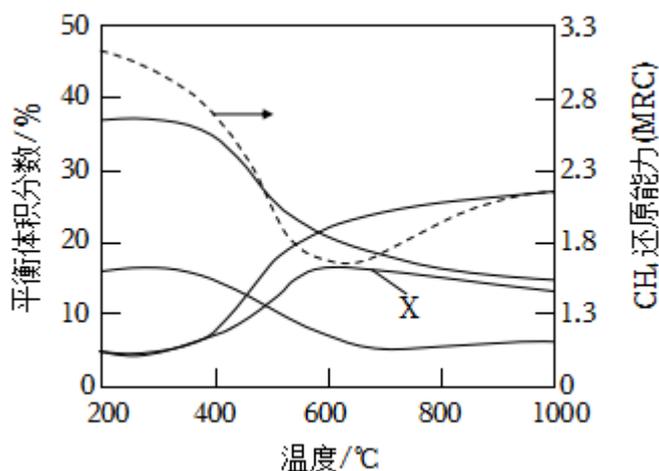
C. C

D. D

11. (3分) 利用 CO<sub>2</sub>—CH<sub>4</sub> 超干法重整制合成气 (CO+H<sub>2</sub>)，主要反应如下。



恒压条件下,  $n_{\text{始}}(\text{CO}_2) : n_{\text{始}}(\text{CH}_4) = 3.3$  时, 若仅考虑上述反应, 平衡时  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  的体积分数和  $\text{CH}_4$  的还原能力随温度的变化如图所示。已知: 工业上将干重整反应中  $\text{CH}_4$  的还原能力(MRC) 定义为一个  $\text{CH}_4$  分子消耗的  $\text{CO}_2$  分子的数量。数量越大, 还原能力越强。下列说法正确的是 ( )



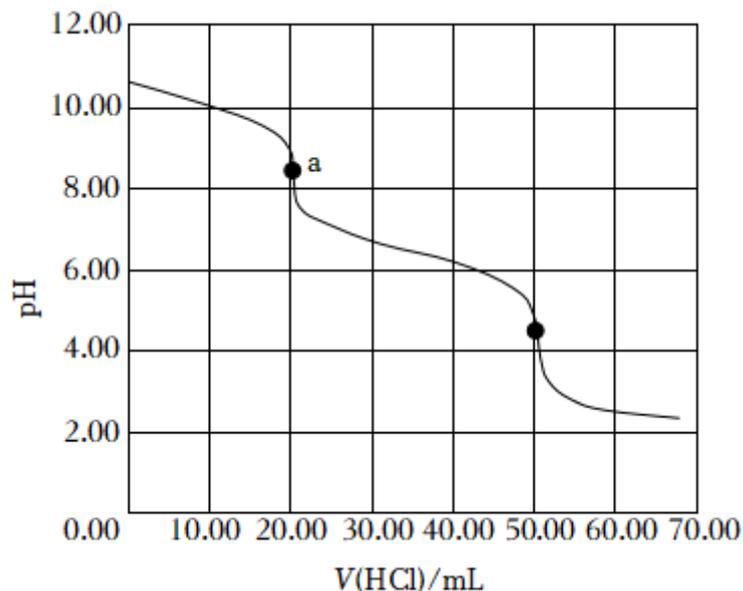
A. 反应 II 的平衡常数为  $K = \frac{c^4(\text{CO})}{c(\text{CH}_4) \cdot c^3(\text{CO}_2)}$

B. 图中曲线 X 表示平衡时  $\text{H}_2$  的体积分数随温度的变化

C. 温度在 600~1000°C 间, 升高温度对反应 I 的影响程度大于反应 II

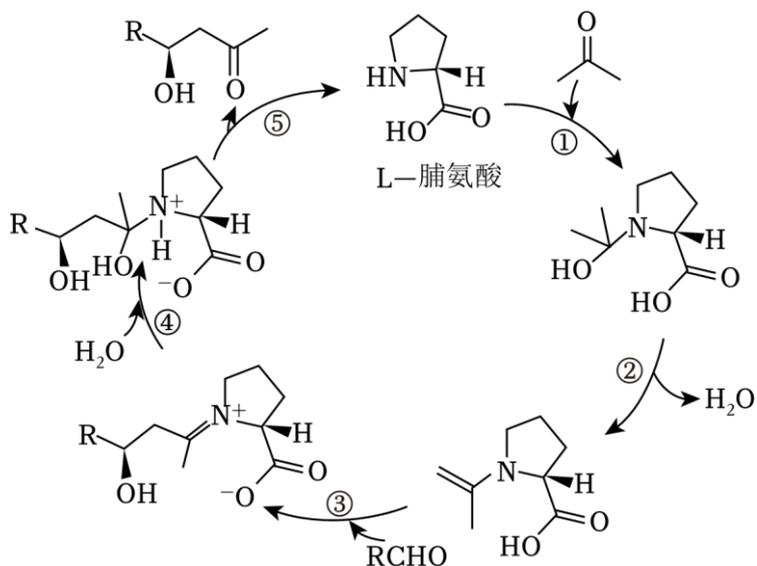
D. 其他条件不变, 增大压强或选择合适的催化剂均能提高 CO 的平衡产率

12. (3 分) 某水样中含一定浓度的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和其他不与酸碱反应的离子。取 10.00mL 水样, 用  $0.01000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液进行滴定, 溶液 pH 随滴加 HCl 溶液体积  $V(\text{HCl})$  的变化关系如图所示 (混合后溶液体积变化忽略不计)。下列说法不正确的是 ( )

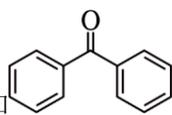


- A. 该水样中  $c(\text{CO}_3^{2-}) : c(\text{HCO}_3^-) = 2 : 1$
- B. a 点处  $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$
- C. 当  $V(\text{HCl}) \leq 20.00\text{mL}$  时, 溶液中  $c(\text{HCO}_3^-)$  随  $V(\text{HCl})$  的增多基本保持不变
- D. 根据实验结果可以推知:  $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_w$

13. (3 分) 不对称催化羟醛缩合反应的循环机理如图所示。下列说法不正确的是 ( )



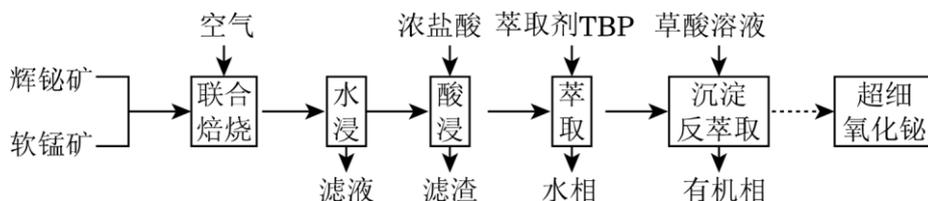
- A. 步骤①和②的有机产物可通过红外光谱鉴别
- B. 步骤③和④的反应均涉及手性碳原子的生成
- C. 步骤⑤的产物 L 脯氨酸是该反应的催化剂



D. 若用苯甲醛和 作为原料, 也可完成上述羟醛缩合反应

二、非选择题: 共 4 题, 共计 61 分。

14. (16 分) 以辉铋矿 (主要成分为  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 含有  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  杂质) 和软锰矿 (主要成分为  $\text{MnO}_2$ ) 为原料制备超细氧化铋的工艺流程如图:



已知:  $\text{Bi}^{3+}$  易与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ,  $\text{BiCl}_6^{3-}$  易发生水解, 其反应的离子方程式为  $\text{BiCl}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ 。

(1) “联合焙烧”时,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{MnO}_2$  在空气中反应生成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnSO}_4$ 。该反应的化学方程式为 \_\_\_\_\_。

(2) “酸浸”时需及时补充浓盐酸调节浸取液的 pH。

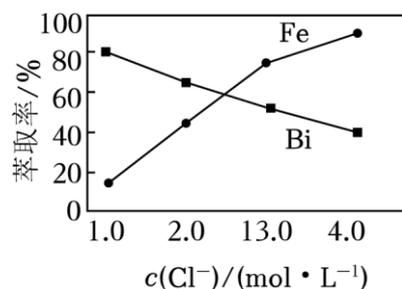
①一般控制浸取液 pH 小于 1.4, 其目的是 \_\_\_\_\_。

②为提高酸浸时金属元素的浸出率, 除适当增加浓盐酸用量、适当升高酸浸温度外, 还可采取的措施有 \_\_\_\_\_。

(3) 铋离子能被有机萃取剂 (简称 TBP) 萃取, 其萃取原理可表示为  $\text{BiCl}_6^{3-}$  (水层) + 2TBP (有机层)  $\rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot 2\text{TBP}$  (有机层) + 3 $\text{Cl}^-$  (水层)。

① “萃取”时需向溶液中加入 NaCl 固体调节  $\text{Cl}^-$  浓度, 萃取率随  $c(\text{Cl}^-)$  变化关系如图所示。  $c(\text{Cl}^-)$  最佳为  $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的可能原因是 \_\_\_\_\_。

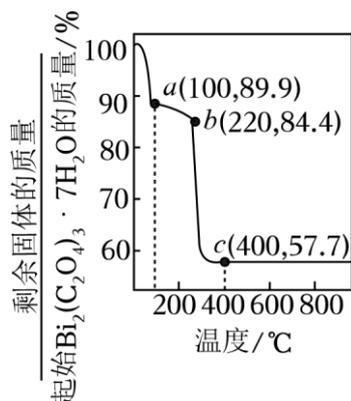
②萃取后分液所得水相中的主要阳离子为 \_\_\_\_\_ (填化学式)。



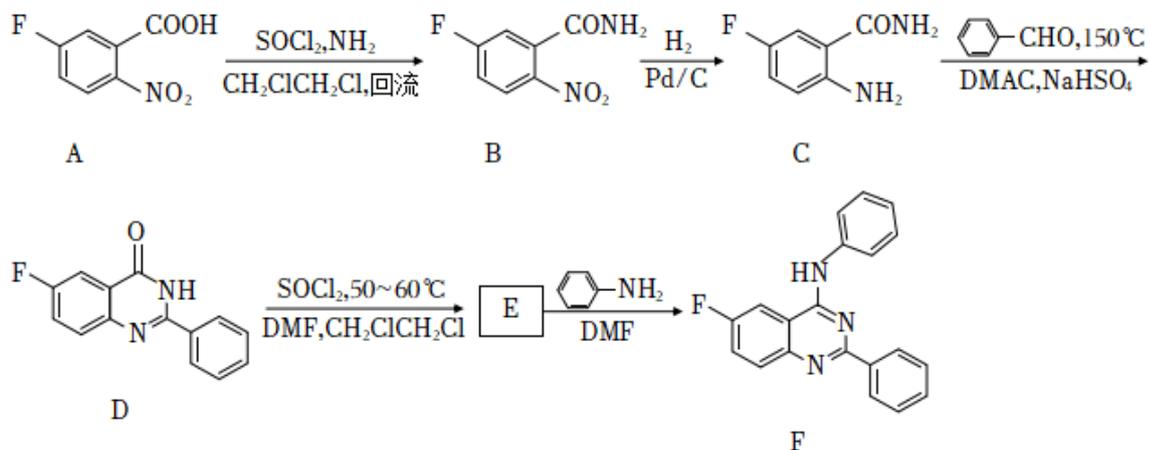
(4) “沉淀反萃取”时生成草酸铋  $[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$  晶体。为得到含  $\text{Cl}^-$  较少的草酸铋晶体, “萃取”后有机相与草酸溶液的混合方式为 \_\_\_\_\_。

(5) 在空气中加热分解草酸铋晶体, 测得升温加热过程中剩余固体的质量与起始  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

的质量的比值随温度变化的关系如图所示。400℃时制得超细氧化铋，其化学式为\_\_\_\_\_。{写出计算过程， $M[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 808\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ }



15. (15分) 喹啉酮环(F)是合成抗肿瘤药物的关键中间体,其合成路线如图:



(1) B分子中氮原子的杂化轨道类型为\_\_\_\_\_。

(2) B→C的反应类型为\_\_\_\_\_。

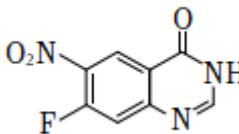
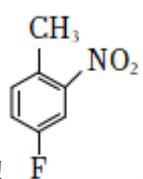
(3) 已知G是比C多一个碳原子的同系物。G的一种同分异构体同时满足下列条件,写出该同分异构体的结构简式:\_\_\_\_\_。

①分子中有4种不同化学环境的氢原子;

②分子中含有碳碳双键,但不存在顺反异构;

③能与 $\text{FeCl}_3$ 溶液发生显色反应,且苯环上的一氯代物只有一种。

(4) E的分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{FCIN}_2$ ,其结构简式为\_\_\_\_\_。

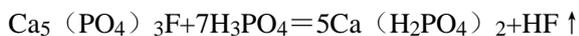
(5) 有机物H () 是制备达克替尼的重要中间体。写出以和HCHO为原料制备有机物H的合成路线流程图(无机试剂和有机溶剂任用,合成路线流程图示例见本题题

干) \_\_\_\_\_。

16. (15分) 以磷灰石[主要成分为  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ]制备锂离子电池正极材料前体  $\text{FePO}_4$  的实验流程如图:

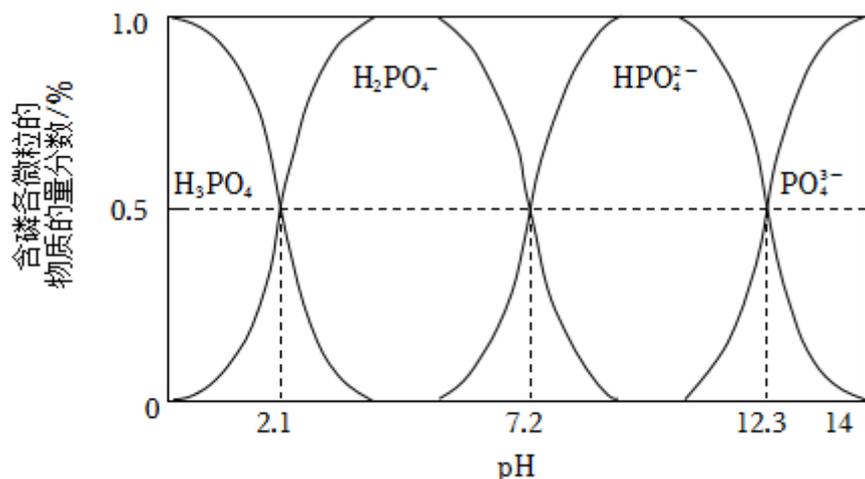


(1) 用磷酸、硫酸“分步浸取”磷灰石制备  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 发生的主要反应如下:



①磷灰石也可直接用硫酸溶解。两种工艺相比, 该“分步浸取”工艺的优点是 \_\_\_\_\_。

②经“酸浸”得到的粗  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合体系。“纯化”步骤控制温度在  $70^\circ\text{C}$ , 调节  $\text{H}_3\text{PO}_4$  质量分数为 55%, 使  $\text{CaSO}_4$  以结晶水合物析出, 过滤。为提高  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的产率, 需对  $\text{CaSO}_4$  水合物晶体进行洗涤, 并 \_\_\_\_\_, 再将其中部分返回酸浸系统。



(2) 将  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液、 $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合, 调节溶液 pH, 得到  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 焙烧脱水得  $\text{FePO}_4$ 。

已知:  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体的纯度及颗粒大小会影响产品性能, 沉淀速率过快会形成细小颗粒状粉末; 含磷各微粒的物质的量分数与 pH 的关系如图所示;  $\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ 。

①生成  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的离子方程式为 \_\_\_\_\_。

②工业上选择溶液 pH 为 2, 此时溶液中  $c(\text{HPO}_4^{2-})$  为  $1.0 \times 10^{-7.3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $c(\text{PO}_4^{3-}) = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③实际生产时, 还加入 EDTA 四钠盐溶液, 其目的是 \_\_\_\_\_。

④设计以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液、 $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液为原料, 制备较大颗粒  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体的实验方案: \_\_\_\_\_。(  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体需“洗涤完全”, 除主要原料外, 其他试剂任用)

17. (15分)  $\text{CO}_2$  甲烷化是实现碳平衡阶段的中坚力量。

(1) 1902 年, PaulSabatier 首次报道了  $\text{CO}_2$  的甲烷化。在一定的温度和压力条件下, 将按一定比例混

合的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  通过装有金属 Ni 的反应器可得到  $\text{CH}_4$ 。

已知:

$\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的标准燃烧热分别为  $-890.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$\text{CO}_2$  甲烷化反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 近年来, 生物电催化技术运用微生物电解池实现了  $\text{CO}_2$  的甲烷化, 其工作原理如图 1 所示。

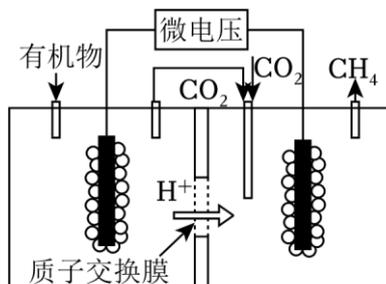


图1

①微生物电解池实现  $\text{CO}_2$  甲烷化的阴极电极反应式为 \_\_\_\_\_。

②如果处理有机物  $[(\text{CH}_2\text{O})_n]$  产生标准状况下  $112\text{m}^3$  的  $\text{CH}_4$ , 则理论上导线中通过的电子的物质的量为 \_\_\_\_\_。

(3) 经过百余年的探索研究, 目前对  $\text{CO}_2$  甲烷化的反应路径和机制仍存在许多争议。  $\text{ZrO}_2$  负载金属 Rh 催化  $\text{CO}_2$  甲烷化可能存在的两种反应机理如图 2 所示。

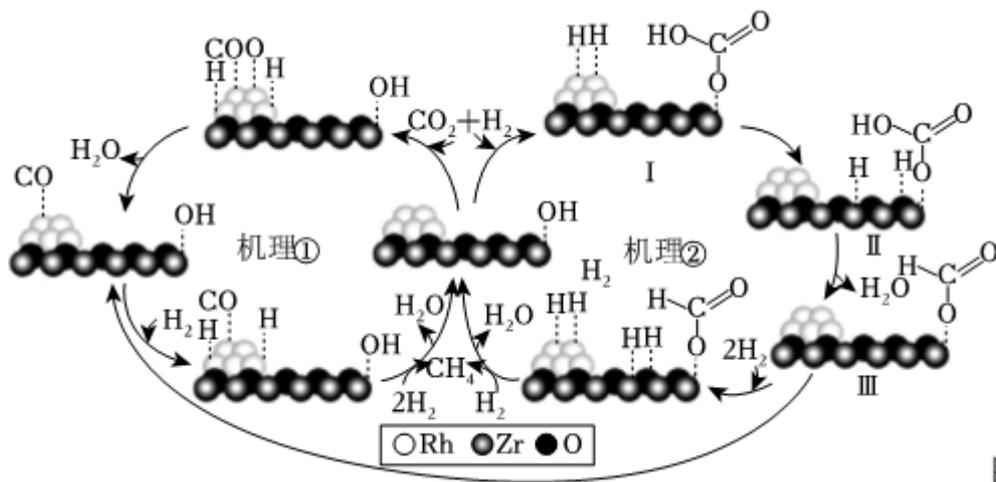


图2

①  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  在催化剂表面不同活性位点 (金属氧化物载体或分散在载体表面的活性金属) 的吸附、活化形成中间体, 是讨论  $\text{CO}_2$  甲烷化反应机理的首要关键问题。上述两种机理争论的焦点首先在于 \_\_\_\_\_。

② 吸附在活性金属 Rh 表面的中间体 CO, 除可能是由吸附在其表面的  $\text{CO}_2$  直接解离产生, 还可能由解离产生。

③ 根据元素电负性的变化规律, 由中间体 II 转化为中间体 III 的过程可以描述

为 \_\_\_\_\_。

## 2022-2023 学年江苏省常州市高三（上）期末化学试卷

## 参考答案与试题解析

一、单项选择题：共 10 小题，每小题 3 分，共计 39 分。每小题只有一个选项符合题意。

1. (3 分) 党的二十大报告提出，坚决打赢关键核心技术攻坚战。制造 5G 芯片的氮化铝属于 ( )

- A. 无机非金属材料  
B. 金属材料  
C. 有机高分子材料  
D. 复合材料

【答案】A

【分析】氮化铝是一种新型陶瓷材料，属于无机非金属材料，据此进行解答。

【解答】解：A. 氮化铝是一种新型陶瓷材料，属于无机非金属材料，故 A 正确；

B. 氮化铝是化合物，不含金属键，不属于金属材料，故 B 错误；

C. 氮化铝属于无机物，不属于有机物，故 C 错误；

D. 氮化铝是一种新型陶瓷，不属于复合材料，故 D 错误；

故选：A。

2. (3 分) 实验室常用加热  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体混合物的方法制备  $\text{NH}_3$ 。下列说法正确的是 ( )

- A.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是弱电解质  
B.  $\text{NH}_4^+$  的空间构型为正四面体形  
C.  $\text{NH}_3$  的电子式为  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \end{array}$   
D. 可用无水  $\text{CaCl}_2$  干燥制得的  $\text{NH}_3$

【答案】B

【分析】A.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是强碱；

B. N 原子价层电子对数为  $4 + \frac{5-1-1 \times 4}{2} = 4$ ；

C.  $\text{NH}_3$  中 N 中有一对孤电子对；

D. 无水  $\text{CaCl}_2$  与氨气相互反应生成  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 。

【解答】解：A.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是强碱，在水溶液中能完全电离，属于强电解质，故 A 错误；

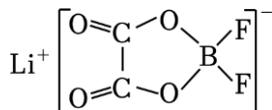
B. N 原子价层电子对数为  $4 + \frac{5-1-1 \times 4}{2} = 4$ ，为  $\text{sp}^3$  杂化， $\text{NH}_4^+$  的空间构型为正四面体形，故 B 正确；

C.  $\text{NH}_3$  中的 N 存在孤电子对，其电子式为  $\begin{array}{c} \text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ ，故 C 错误；

D. 无水  $\text{CaCl}_2$  与氨气相互反应生成  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ , 不能用  $\text{CaCl}_2$  干燥制得的  $\text{NH}_3$ , 故 D 错误;

故选: B。

3. (3 分) 某锂盐用作锂电池的电解质, 能有效提高电池性能, 其结构如图所示。下列说法不正确的是( )



A. 简单氢化物的沸点:  $\text{CH}_4 > \text{H}_2\text{O}$

B. 元素的第一电离能:  $\text{B} < \text{C}$

C. 简单离子的半径:  $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$

D. 该锂盐的阴离子中含有配位键

**【答案】** A

**【分析】** A. 含有分子间氢键, 其熔沸点较高;

B. 同周期元素从左到右, 元素的第一电离能呈增大的趋势;

C. 离子的电子层结构相同时, 核电荷数越大, 离子半径越小;

D. B 原子形成 3 条共价键之后没有多余的电子, 其与其中一个 F 形成的共价键为配位键。

**【解答】** 解: A.  $\text{H}_2\text{O}$  中存在氢键,  $\text{CH}_4$  中不存在氢键, 则  $\text{H}_2\text{O}$  的沸点高于  $\text{CH}_4$ , 故 A 错误;

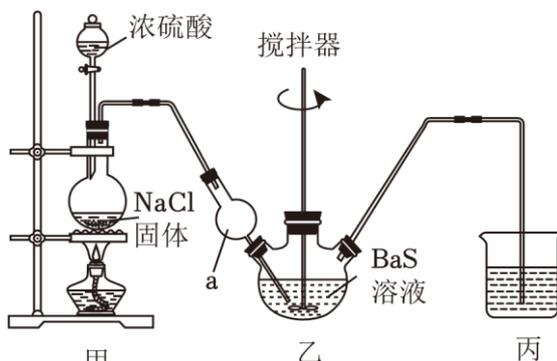
B. 同周期元素从左到右, 元素的第一电离能呈增大的趋势, 第一电离能:  $\text{B} < \text{C}$ , 故 B 正确;

C. 离子的电子层结构相同时, 核电荷数越大, 离子半径越小, 离子半径  $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$ , 故 C 正确;

D. B 原子形成 3 条共价键之后没有多余的电子, 其与其中一个 F 形成的共价键为配位键, 故 D 正确;

故选: A。

4. (3 分) 实验室以  $\text{BaS}$  为原料制备  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体, 下列有关实验原理、装置和操作说法不正确的是



( )

A. 装置乙中的 a 用于防止倒吸

B. 装置丙用于吸收尾气中的  $\text{H}_2\text{S}$

C. 将  $\text{BaCl}_2$  溶液蒸发浓缩、降温结晶得到产品

D. 根据实验可得酸性顺序:  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{S}$

**【答案】** D

**【分析】** 装置甲制取 HCl，通入装置乙中发生反应  $\text{BaS} + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ，装置丙吸收反应产生的有毒气体  $\text{H}_2\text{S}$ ，据此分析解答。

**【解答】** 解：A. HCl 极易溶于水，易发生倒吸，装置乙中 a 的容积较大，可防止制备过程中发生倒吸现象，故 A 正确；

B. 根据分析，装置丙用于吸收乙装置反应产生的有毒气体  $\text{H}_2\text{S}$ ，故 B 正确；

C. 反应结束后，将装置乙中的  $\text{BaCl}_2$  溶液蒸发浓缩、降温结晶得到  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体，故 C 正确；

D. 浓硫酸和氯化钠固体反应制取 HCl 气体，利用是高沸点酸制低沸点酸的原理，与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 HCl 的酸性强弱无关，故 D 错误；

故选：D。

阅读下列材料，完成 5~8 题。

金属及其化合物在生产生活中应用广泛。2011 年云南的“乌铜走银”制作技艺列入国家级非物质文化遗产名录。制作中的走银工序是将氧化变黑的银丝嵌入铜器表面已篆刻好的花纹内，再经揉黑工序，用手边焐边搓揉铜器，直到铜器表面变成乌黑、银丝变得光亮。近期中国科学院在含银化合物运用于超离子导体方面取得突破性进展，制得的  $\alpha\text{AgI}$  晶体在室温下的电导率比普通多晶的 AgI 提高了近 5 个数量级。

5. (3 分) 下列物质的性质与用途具有对应关系的是 ( )

- A.  $\text{CuSO}_4$  溶液呈蓝色，可用于游泳池水的杀菌消毒
- B. 含铜的铝合金熔点高，可用于制造高导电率导线
- C.  $\text{AgBr}$  见光易分解，可用于制造照相底片的感光层
- D. 银氨溶液具有碱性，可用于检验淀粉是否发生水解

**【答案】** C

**【分析】** A. 铜元素是重金属元素；

B. 含铜的铝合金导电性良好；

C.  $\text{AgBr}$  见光易分解；

D. 银氨具有弱氧化性。

**【解答】** 解：A. 铜元素是重金属元素，可以杀死细菌，可用于游泳池水的杀菌消毒，与  $\text{CuSO}_4$  溶液呈蓝色无关，故 A 错误；

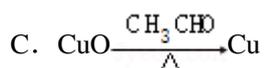
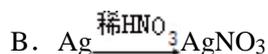
B. 含铜的铝合金导电性良好，可用于制造高导电率导线，与含铜的铝合金熔点高无关，故 B 错误；

C.  $\text{AgBr}$  见光易分解，可用于制造照相底片的感光层，性质与用途具有对应关系正确，故 C 正确；

D. 银氨具有弱氧化性，可用于检验淀粉水解的产物葡萄糖，与碱性无关，故 D 错误；

故选：C。

6. (3分) 在指定条件下，下列物质的转化关系不正确的是 ( )



【答案】C

【分析】A. Cu 会被铁离子氧化为铜离子；

B. Ag 和硝酸反应生成硝酸银；

C. CuO 被乙醇还原为 Cu；

D. AgCl 溶于氨水生成氯化二铵合银。

【解答】解：A. Cu 会被铁离子氧化为铜离子，故  $\text{Cu} \xrightarrow{\text{FeCl}_3} \text{CuCl}_2$  可以实现，故 A 正确；

B. Ag 和硝酸反应生成硝酸银， $\text{Ag} \xrightarrow{\text{稀HNO}_3} \text{AgNO}_3$  可以实现，故 B 正确；

C. CuO 被乙醇还原为 Cu， $\text{CuO} \xrightarrow[\Delta]{\text{CH}_3\text{CHO}} \text{Cu}$  不能转化，故 C 错误；

D. AgCl 溶于氨水生成氯化二铵合银， $\text{AgCl} \xrightarrow{\text{浓氨水}} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  可以实现，故 D 正确；

故选：C。

7. (3分) 下列有关“乌铜走银”的说法不正确的是 ( )

A. 走银工序中金属键没有断裂

B. 揉黑工序中发生了原电池反应

C. 用铝丝代替银丝，铜器也会变黑

D. 银丝可以长时间保持光亮

【答案】C

【分析】“乌铜走银”的原理主要是发生了原电池反应，Cu 将 Ag 置换出来，据此进行解答。

【解答】解：A. 走银工序中金属未发生熔化，金属键没有断裂，故 A 正确；

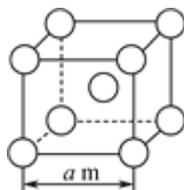
B. 揉黑工序中发生了原电池反应，故 B 正确；

C. 铝的化学性质活泼，用铝丝代替银丝，铜器不会变黑，故 C 错误；

D. 银的化学性质不活泼，可以长时间保持光亮，故 D 正确；

故选：C。

8. (3 分)  $\alpha\text{AgI}$  晶体中  $\text{I}^-$  作体心立方堆积 (如图所示)， $\text{Ag}^+$  可分布在由  $\text{I}^-$  构成的空隙位置上。在电场作用下， $\text{Ag}^+$  无需克服太大阻力即可发生迁移。已知：阿伏加德罗常数为  $N_A$ 。下列说法不正确的是 ( )



- A.  $\text{I}^-$  的最外层电子排布式为  $5s^25p^6$
- B.  $\text{Ag}^+$  位于  $\text{I}^-$  构成的全部八面体空隙上
- C.  $\alpha\text{AgI}$  晶体的摩尔体积为  $\frac{N_A \cdot a^3}{2} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- D.  $\alpha\text{AgI}$  晶体可用作电池的电解质

【答案】B

【分析】A. 基态 I 原子的价层电子排布式为  $5s^25p^5$ ；

B. 由图可知，晶胞中  $\text{I}^-$  构成的全部八面体空隙有 6 个；

C. 由图可知， $\text{I}^-$  作体心立方堆积，个数为  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，则相当于晶胞中含有 2 个“AgI”，即 11mol 晶胞中含有 2mol “AgI”，晶胞体积为  $a^3 \text{m}^3$ ；

D. 在电场作用下， $\text{Ag}^+$  无需克服太大阻力即可发生迁移。

【解答】解：A. 基态 I 原子的价层电子排布式为  $5s^25p^5$ ，得到 1 个电子生成  $\text{I}^-$ ，则  $\text{I}^-$  的最外层电子排布式为  $5s^25p^6$ ，故 A 正确；

B. 由图可知，晶胞中  $\text{I}^-$  构成的全部八面体空隙有 6 个， $\text{I}^-$  个数为  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，根据化学式 AgI 可知，含有 2 个  $\text{Ag}^+$ ， $\text{I}^-$  构成的八面体空隙不可能全部填充  $\text{Ag}^+$ ，故 B 错误；

C. 由图可知， $\text{I}^-$  作体心立方堆积，个数为  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，则相当于晶胞中含有 2 个“AgI”，即 11mol

晶胞中含有 2mol “AgI”，晶胞体积为  $a^3 \text{m}^3$ ， $\alpha\text{AgI}$  晶体的摩尔体积为  $\frac{N_A \cdot a^3}{2} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故 C 正确；

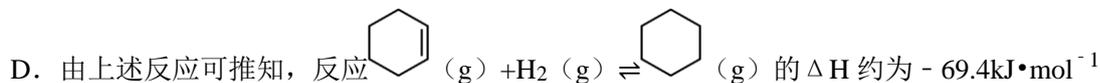
D. 在电场作用下， $\text{Ag}^+$  无需克服太大阻力即可发生迁移，故可用作电池的电解质，故 D 正确；

故选：B。

9. (3 分) 化工生产中常利用苯催化加氢制备环己烷。一定条件下，在管式反应器中发生反应： (g)



- A. 低温有利于上述反应自发进行  
 B. 上述反应中消耗 1 mol 苯，释放的热量为 208.2 kJ  
 C. 实际投料时，适当增加  $\text{H}_2$  用量，可提高苯的利用率

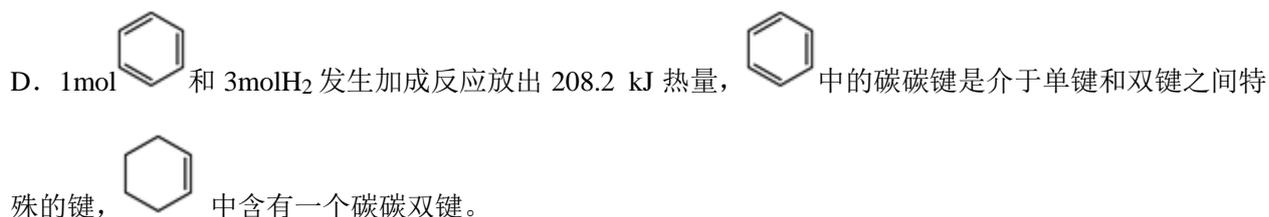


【答案】D

【分析】A.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ，可自发进行；

B. 消耗 1 mol 苯，释放的热量为 208.2 kJ；

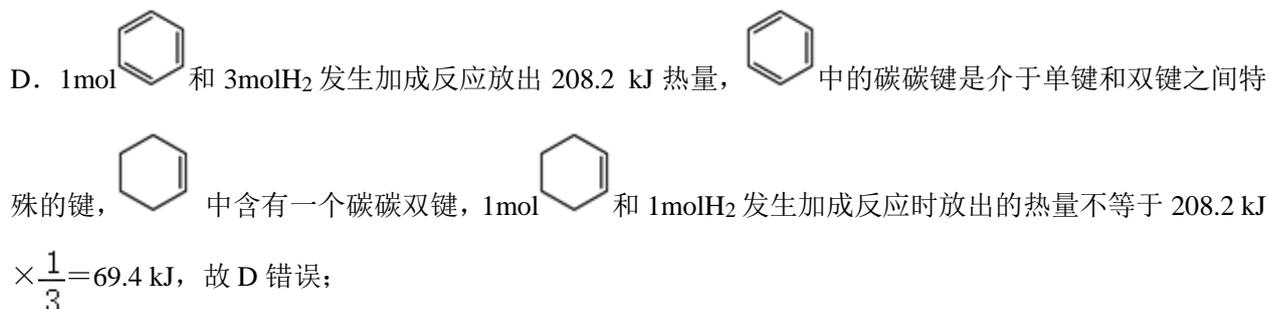
C. 实际投料时，适当增加  $\text{H}_2$  用量，平衡正向移动；



【解答】解：A.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ，可自发进行，该反应  $\Delta H = -208.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ ，为放热反应，低温有利于上述反应自发进行，故 A 正确；

B. 由该热化学方程式可知，上述反应中消耗 1 mol 苯，释放的热量为 208.2 kJ，故 B 正确；

C. 实际投料时，适当增加  $\text{H}_2$  用量，平衡正向移动，可提高苯的利用率，故 C 正确；



故选：D。

10. (3 分) 常温下，下列实验探究方案能够达到探究目的的是（ ）

选项	探究方案	探究目的
A	将一块铝片放入浓硫酸中，片刻后取出，用蒸馏水冲洗后浸入 $\text{CuSO}_4$ 溶液，观察铝	常温下，铝遇浓硫酸发生钝化

	片表面的现象	
B	将铁锈溶于浓盐酸，再向溶液中滴入几滴 $\text{KMnO}_4$ 溶液，观察溶液颜色变化	铁锈中含有二价铁
C	向试管中加入 1 - 溴丙烷和 20% 的 $\text{KOH}$ 溶液，加热。再向反应后的溶液中加入 $\text{AgNO}_3$ 溶液，观察现象	1 - 溴丙烷中含有溴原子
D	用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定 $25.00\text{mL}$ 未知浓度的盐酸，用温度传感器采集锥形瓶内溶液的温度数据	测定中和反应的反应热

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】A

【分析】A. 如果铝被钝化则不能置换出硫酸铜中的  $\text{Cu}$ ;

B. 将铁锈溶于浓盐酸，再向溶液中滴入几滴  $\text{KMnO}_4$  溶液，观察溶液颜色变化，高锰酸钾与  $\text{Fe}^{2+}$  和浓盐酸都能反应；

C. 向试管中加入 1 溴丙烷和 20% 的  $\text{KOH}$  溶液，加热，再向反应后的溶液中加入过量硝酸中和氢氧化钾，加入  $\text{AgNO}_3$  溶液，若产生淡黄色沉淀则证明有  $\text{Br}$  元素；

D. 中和反应热应在量热计内进行。

【解答】解：A. 将一块铝片放入浓硫酸中，片刻后取出，用蒸馏水冲洗后浸入  $\text{CuSO}_4$  溶液，观察铝片表面的现象，如果铝被钝化则不能置换出硫酸铜中的  $\text{Cu}$ ，评价合理，故 A 正确；

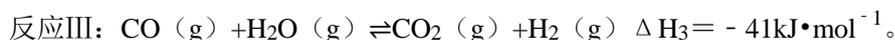
B. 将铁锈溶于浓盐酸，再向溶液中滴入几滴  $\text{KMnO}_4$  溶液，观察溶液颜色变化，高锰酸钾与  $\text{Fe}^{2+}$  和浓盐酸都能反应，无法证明有  $\text{Fe}^{2+}$ ，故 B 错误；

C. 向试管中加入 1 - 溴丙烷和 20% 的  $\text{KOH}$  溶液，加热，再向反应后的溶液中加入过量硝酸中和氢氧化钾，加入  $\text{AgNO}_3$  溶液，若产生淡黄色沉淀则证明有  $\text{Br}$  元素，探究 1 - 溴丙烷中含有溴原子，故 C 错误；

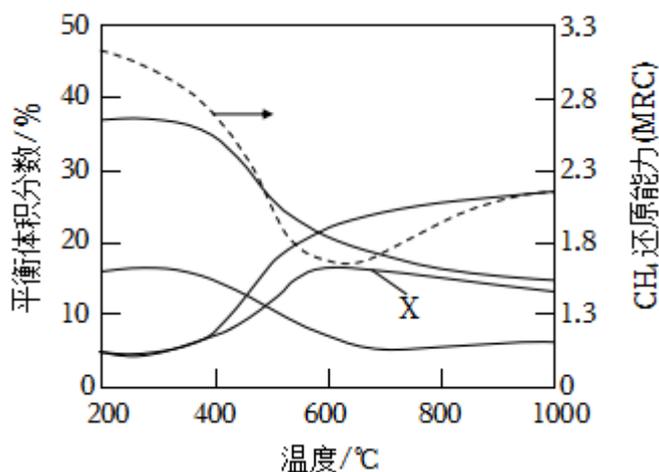
D. 中和反应热应在量热计内进行， $50\text{mL} 0.550 0 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  和  $50\text{mL} 0.500 0 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸，迅速混合，盖上杯盖，玻璃搅拌器搅拌，采集温度数据，故 D 错误；

故选: A。

11. (3分) 利用  $\text{CO}_2\text{—CH}_4$  超干法重整制合成气 ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ), 主要反应如下。



恒压条件下,  $n_{\text{始}}(\text{CO}_2): n_{\text{始}}(\text{CH}_4) = 3.3$  时, 若仅考虑上述反应, 平衡时  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  的体积分数和  $\text{CH}_4$  的还原能力随温度的变化如图所示。已知: 工业上将干重整反应中  $\text{CH}_4$  的还原能力(MRC) 定义为一个  $\text{CH}_4$  分子消耗的  $\text{CO}_2$  分子的数量。数量越大, 还原能力越强。下列说法正确的是 ( )



A. 反应 II 的平衡常数为  $K = \frac{c^4(\text{CO})}{c(\text{CH}_4) \cdot c^3(\text{CO}_2)}$

B. 图中曲线 X 表示平衡时  $\text{H}_2$  的体积分数随温度的变化

C. 温度在  $600\sim 1000^\circ\text{C}$  间, 升高温度对反应 I 的影响程度大于反应 II

D. 其他条件不变, 增大压强或选择合适的催化剂均能提高 CO 的平衡产率

**【答案】** B

**【分析】** 反应 I 中一个  $\text{CH}_4$  分子消耗一个  $\text{CO}_2$  分子, 反应 II 中一个  $\text{CH}_4$  分子消耗三个  $\text{CO}_2$  分子; 低于  $600^\circ\text{C}$ , 随着温度的升高  $\text{CH}_4$  的还原能力减小, 说明此过程中升高温度对反应 I 的影响大于反应 II; 温度在  $600\sim 1000^\circ\text{C}$  之间, 随着温度的升高  $\text{CH}_4$  的还原能力增大, 说明此过程中升高温度对反应 I 的影响小于反应 II。

**【解答】** 解: A. 反应  $\text{CH}_4(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的平衡常数  $K = \frac{c^4(\text{CO}) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_4) \cdot c^3(\text{CO}_2)}$ ,

故 A 错误;

B. 升高温度, 反应 I、II 都正向移动, 反应 III 逆向移动,  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  的平衡体积分数随温度升高而减

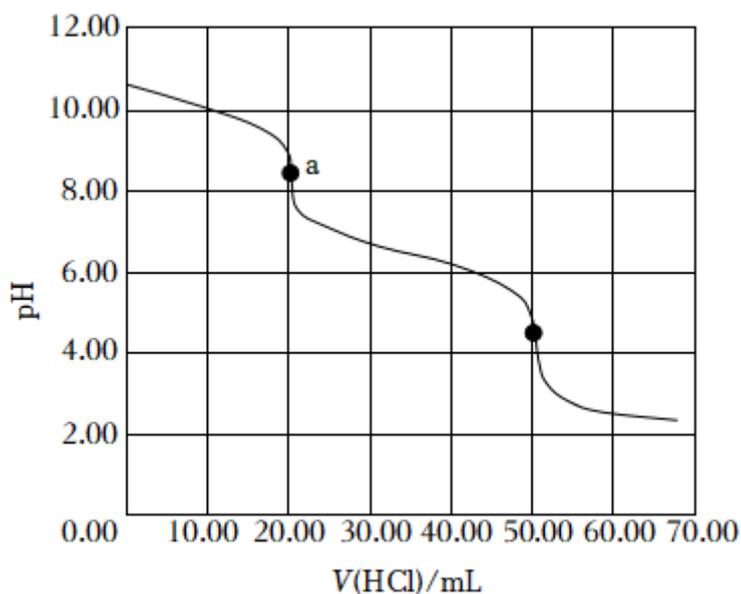
小，CO 的平衡体积分数随温度升高而增大，结合分析和反应的特点，低于 600℃，升高温度对反应 I 的影响大于反应 III，随温度升高 H<sub>2</sub> 的平衡体积分数增大，温度在 600~1000℃之间，升高温度对反应 I 的影响小于反应 III，随温度升高 H<sub>2</sub> 的平衡体积分数减小，故图中曲线 X 表示平衡时 H<sub>2</sub> 的体积分数随温度的变化，故 B 正确；

C. 反应 I 中一个 CH<sub>4</sub> 分子消耗一个 CO<sub>2</sub> 分子，反应 II 中一个 CH<sub>4</sub> 分子消耗三个 CO<sub>2</sub> 分子，温度在 600~1000℃，随着温度的升高 CH<sub>4</sub> 的还原能力增强，结合 CH<sub>4</sub> 还原能力的定义，温度在 600~1000℃，升高温度对反应 I 的影响小于反应 II，故 C 错误；

D. 其他条件不变，增大压强，反应 I、II 都逆向移动，CO 的平衡产率减小，选择合适的催化剂，平衡不移动，CO 的平衡产率不变，故 D 错误；

故选：B。

12. (3 分) 某水样中含一定浓度的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和其他不与酸碱反应的离子。取 10.00mL 水样，用 0.01000mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 溶液进行滴定，溶液 pH 随滴加 HCl 溶液体积 V (HCl) 的变化关系如图所示（混合后溶液体积变化忽略不计）。下列说法不正确的是（ ）



- A. 该水样中  $c(\text{CO}_3^{2-}) : c(\text{HCO}_3^-) = 2 : 1$
- B. a 点处  $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$
- C. 当  $V(\text{HCl}) \leq 20.00\text{mL}$  时，溶液中  $c(\text{HCO}_3^-)$  随  $V(\text{HCl})$  的增多基本保持不变
- D. 根据实验结果可以推知： $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_w$

【答案】D

【分析】在滴定过程中有两次突跃，第一次突跃发生在 a 点： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ ，

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V_{\text{待}}} = \frac{0.01000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3}\text{L}}{10 \times 10^{-3}\text{L}} = 0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
，第二次是耗 HCl

为 50mL 的点： $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$  由  $\text{CO}_3^{2-}$  生成的  $\text{HCO}_3^-$  消耗盐酸 20mL，原溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  消耗

的盐酸是 10mL，则  $c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V_{\text{待}}} = \frac{0.0100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 10 \times 10^{-3}\text{L}}{10 \times 10^{-3}\text{L}} = 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，

以此分析解题。

【解答】解：A. 由分析可知， $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{HCO}_3^-) = 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，所以  $c(\text{CO}_3^{2-})$ ：

$c(\text{HCO}_3^-) = 2: 1$ ，故 A 正确；

B. 如图所示，该 a 点恰好按  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$  完全反应，溶液中只有  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  既可以给出  $\text{H}^+$ ，又可以结合  $\text{H}^+$ ，结合  $\text{H}^+$  的产物是  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}^+$ ，给出  $\text{H}^+$  的产物是  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ，根据质子守恒可得  $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

$+ c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$ ，故 B 正确；

C. 依据分析可知原溶液中  $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{HCO}_3^-) = 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，当  $V(\text{HCl}) \leq 20.00\text{mL}$  时，只发生  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ ，溶液中  $\text{HCO}_3^-$  物质的量增加，加入盐酸溶液体积也增加，溶液中  $c(\text{HCO}_3^-)$

$$\approx \frac{V(\text{盐酸}) \times 0.01\text{mol/L} + 0.01\text{L} \times 0.01\text{mol/L}}{V(\text{盐酸}) + 0.01\text{L}} = 0.01\text{mol/L}$$
，故 C 正确；

D. 由， $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ ， $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)}$ ，所以

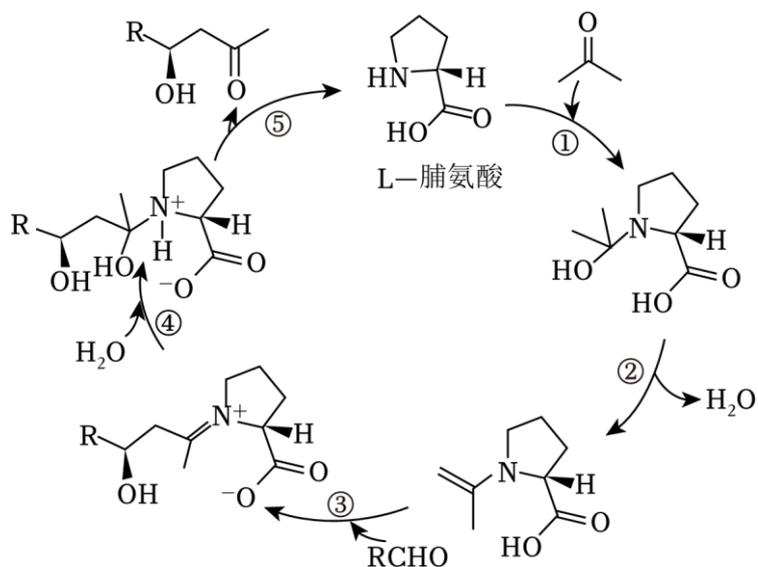
$$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \times \frac{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$
，由

图可知， $V(\text{HCl}) = 0\text{mL}$  时， $\text{pH} > 10$ ， $c(\text{H}^+) < 10^{-10}\text{mol/L}$  所以  $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) < K_w$ ，

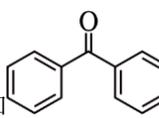
故 D 错误；

故选：D。

13. (3 分) 不对称催化羟醛缩合反应的循环机理如图所示。下列说法不正确的是 ( )



- A. 步骤①和②的有机产物可通过红外光谱鉴别  
 B. 步骤③和④的反应均涉及手性碳原子的生成  
 C. 步骤⑤的产物 L 脯氨酸是该反应的催化剂

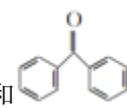
- D. 若用苯甲醛和  作为原料, 也可完成上述羟醛缩合反应

【答案】D

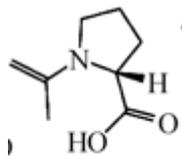
【分析】A. 可通过红外光谱可鉴别有机物种不同官能团;

B. 同一碳原子连接四个不同的原子或者原子团的碳原子为手性碳原子;

C. L 脯氨酸在步骤①参与反应, 在步骤⑤又生成;

- D. 苯甲醛和  均含有苯环, 且不含羧基, 上述羟醛缩合反应不存在苯环的转化和生成。

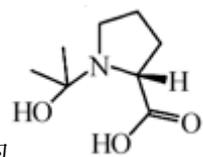
【解答】解: A. 可通过红外光谱可鉴别有机物种不同官能团, ①和②的有机产物分别为

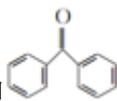


, 两者含有不同的官能团, 可通过红外光谱鉴别, 故 A 正确;

B. 同一碳原子连接四个不同的原子或者原子团的碳原子为手性碳原子, 步骤③和④的生成物均有手性碳原子的生成, 故 B 正确;

C. L 脯氨酸在步骤①参与反应, 在步骤⑤又生成, 是该反应的催化剂, 故 C 正确;



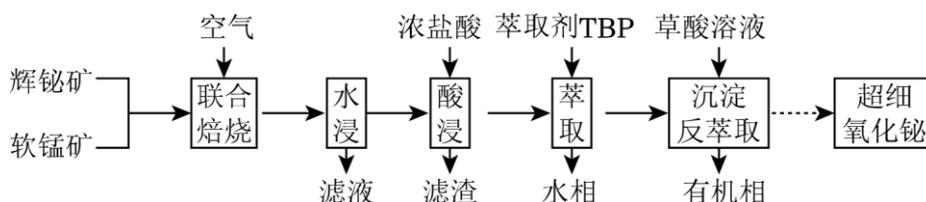


D. 苯甲醛和 均含有苯环, 且不含羧基, 上述羟醛缩合反应不存在苯环的转化和生成, 则不可完成上述羟醛缩合反应, 故 D 错误;

故选: D。

## 二、非选择题: 共 4 题, 共计 61 分。

14. (16 分) 以辉铋矿 (主要成分为  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 含有  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  杂质) 和软锰矿 (主要成分为  $\text{MnO}_2$ ) 为原料制备超细氧化铋的工艺流程如图:



已知:  $\text{Bi}^{3+}$  易与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ,  $\text{BiCl}_6^{3-}$  易发生水解, 其反应的离子方程式为  $\text{BiCl}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ 。

(1) “联合焙烧”时,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{MnO}_2$  在空气中反应生成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnSO}_4$ 。该反应的化学方程式为  $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{MnO}_2 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{MnSO}_4$ 。

(2) “酸浸”时需及时补充浓盐酸调节浸取液的 pH。

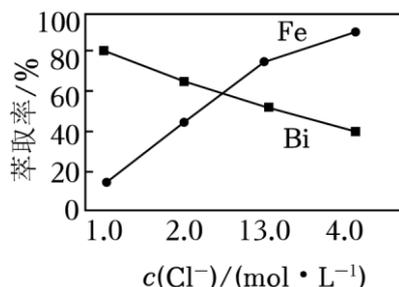
①一般控制浸取液 pH 小于 1.4, 其目的是 增大  $\text{H}^+$  浓度, 使  $\text{Bi}^{3+}$  充分浸出; 同时抑制金属离子  $\text{Bi}^{3+}$  (或  $\text{BiCl}_6^{3-}$ )、 $\text{Fe}^{3+}$  水解。

②为提高酸浸时金属元素的浸出率, 除适当增加浓盐酸用量、适当升高酸浸温度外, 还可采取的措施有 加快搅拌速度。

(3) 铋离子能被有机萃取剂 (简称 TBP) 萃取, 其萃取原理可表示为  $\text{BiCl}_6^{3-}$  (水层) + 2TBP (有机层)  $\rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot 2\text{TBP}$  (有机层) + 3 $\text{Cl}^-$  (水层)。

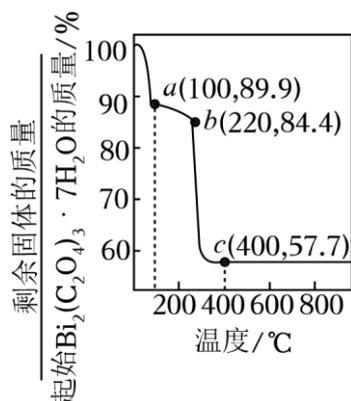
① “萃取”时需向溶液中加入 NaCl 固体调节  $\text{Cl}^-$  浓度, 萃取率随  $c(\text{Cl}^-)$  变化关系如图所示。  $c(\text{Cl}^-)$  最佳为  $1.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的可能原因是  $c(\text{Cl}^-) > 1.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 铋离子 (萃取平衡  $\text{BiCl}_6^{3-} + 2\text{TBP} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot 2\text{TBP} + 3\text{Cl}^-$  逆向移动,) 萃取率下降, 铁离子萃取率上升;  $c(\text{Cl}^-) < 1.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 铋离子水解 ( $\text{BiCl}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ ) 程度增大, 不利于铋离子的萃取提纯。

②萃取后分液所得水相中的主要阳离子为  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$  (填化学式)。



(4) “沉淀反萃取”时生成草酸铋[Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O]晶体。为得到含 Cl<sup>-</sup> 较少的草酸铋晶体,“萃取”后有机相与草酸溶液的混合方式为 边搅拌边将有机相溶液滴加到草酸溶液中。

(5) 在空气中加热分解草酸铋晶体,测得升温加热过程中剩余固体的质量与起始 Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 的质量的比值随温度变化的关系如图所示。400℃时制得超细氧化铋,其化学式为 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。{写出计算过程, M[Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O]=808g·mol<sup>-1</sup>}



(2) ①增大 H<sup>+</sup> 浓度,使 Bi<sup>3+</sup> 充分浸出;同时抑制金属离子 Bi<sup>3+</sup> (或 BiCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>)、Fe<sup>3+</sup> 水解;

②加快搅拌速度;

(3) ①c(Cl<sup>-</sup>) > 1.3 mol·L<sup>-1</sup> 时,铋离子(萃取平衡 BiCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> + 2TBP ⇌ BiCl<sub>3</sub>·2TBP + 3Cl<sup>-</sup> 逆向移动,)

萃取率下降,铁离子萃取率上升;c(Cl<sup>-</sup>) < 1.3 mol·L<sup>-1</sup> 时,铋离子水解 (BiCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ BiOCl↓ + 5Cl<sup>-</sup> + 2H<sup>+</sup>) 程度增大,不利于铋离子的萃取提纯;

②Fe<sup>3+</sup>、H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>;

(4) 边搅拌边将有机相溶液滴加到草酸溶液中;

(5) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

【分析】焙烧时过量的 MnO<sub>2</sub> 分解为 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub> 转变为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在空气中 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 单独焙烧生成 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和二氧化硫,经过酸浸,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化为氯化铁,滤渣为二氧化硅,Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与浓盐酸生成氯气,滤液中含有 Bi<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>,滤液中加入萃取剂 TBP 让 Bi<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 分离,再加入草酸溶液反萃取出 Bi<sup>3+</sup>,最终得到

超细氧化铋，以此解答。

【解答】解：（1）“联合焙烧”时， $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{MnO}_2$  在空气中反应生成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnSO}_4$ ，Mn 元素由+4价下降到+2价， $\text{O}_2$  中 O 元素由 0 价下降到 -2 价，S 元素由 -2 价上升到+6 价，根据得失电子守恒和原子守恒配平方程式为：



故答案为： $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{MnO}_2 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{MnSO}_4$ ；

（2）①  $\text{Bi}^{3+}$  易与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ， $\text{BiCl}_6^{3-}$  易发生水解，其反应的离子方程式为  $\text{BiCl}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ ，增大  $\text{H}^+$  浓度，平衡逆向移动， $\text{BiCl}_6^{3-}$  浓度增大又抑制  $\text{Bi}^{3+}$  与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ，使  $\text{Bi}^{3+}$  充分浸出；同时抑制金属离子  $\text{Bi}^{3+}$ （或  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ）、 $\text{Fe}^{3+}$  水解，

故答案为：增大  $\text{H}^+$  浓度，使  $\text{Bi}^{3+}$  充分浸出；同时抑制金属离子  $\text{Bi}^{3+}$ （或  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ）、 $\text{Fe}^{3+}$  水解；

② 加快搅拌速度，加快反应速率也可以提高酸浸时金属元素的浸出率，

故答案为：加快搅拌速度；

（3）①  $c(\text{Cl}^-) > 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，铋离子（萃取平衡  $\text{BiCl}_6^{3-} + 2\text{TBP} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot 2\text{TBP} + 3\text{Cl}^-$  逆向移动，）萃取率下降，铁离子萃取率上升； $c(\text{Cl}^-) < 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，铋离子水解（ $\text{BiCl}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ ）程度增大，不利于铋离子的萃取提纯，

故答案为： $c(\text{Cl}^-) > 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，铋离子（萃取平衡  $\text{BiCl}_6^{3-} + 2\text{TBP} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot 2\text{TBP} + 3\text{Cl}^-$  逆向移动，）萃取率下降，铁离子萃取率上升； $c(\text{Cl}^-) < 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，铋离子水解（ $\text{BiCl}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ ）程度增大，不利于铋离子的萃取提纯；

② “萃取”时需向溶液中加入  $\text{NaCl}$  固体调节  $\text{Cl}^-$  浓度，加入萃取剂 TBP 的目的让  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  分离，则萃取后分液所得水相中的主要阳离子为  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ ，

故答案为： $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ ；

（4）为使萃取充分，萃取时边搅拌边将有机相溶液滴加到草酸溶液中，

故答案为：边搅拌边将有机相溶液滴加到草酸溶液中；

（5）设氧化铋的化学式为  $\text{Bi}_2\text{O}_x$ ，则  $\frac{209 \times 2 + 16x}{808} = \frac{57.7}{100}$ ，解得  $x \approx 3$ ，因此氧化铋的化学式为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，

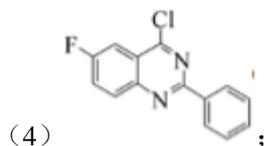
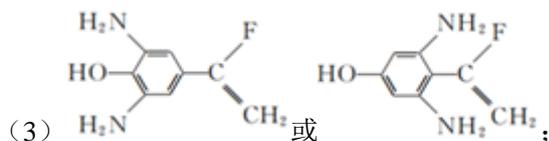
故答案为： $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。

15.（15 分）喹唑啉酮环（F）是合成抗肿瘤药物的关键中间体，其合成路线如图：

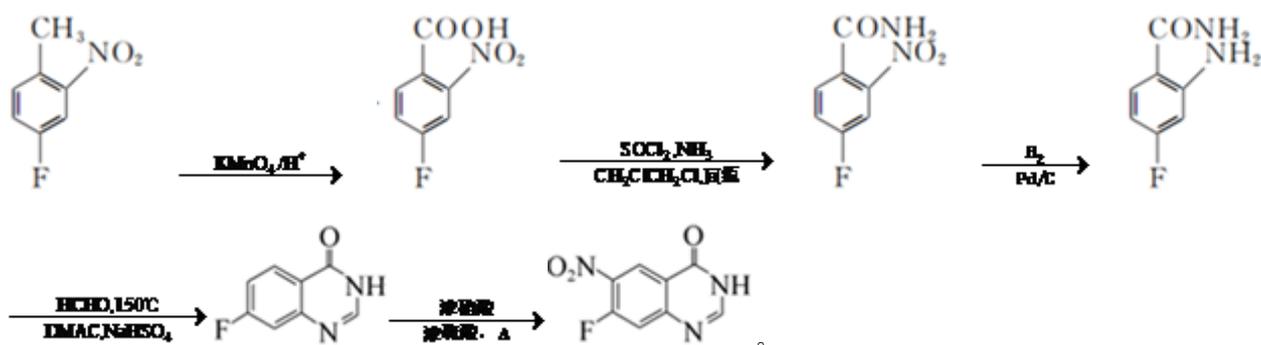


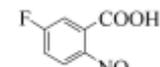
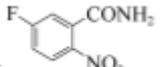
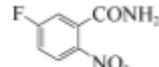
【答案】(1)  $sp^2$  和  $sp^3$ ;

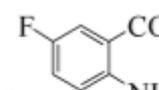
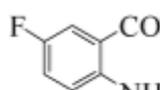
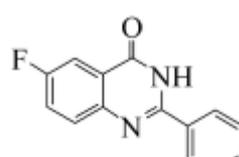
(2) 还原反应;

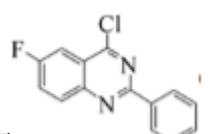


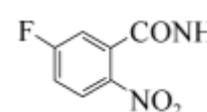
( 5 )

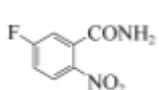
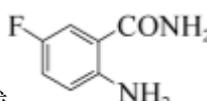


【分析】由反应条件和结构式可知， 发生取代反应生成  ,  和  $H_2$  发

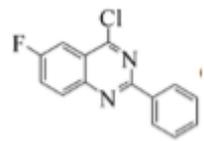
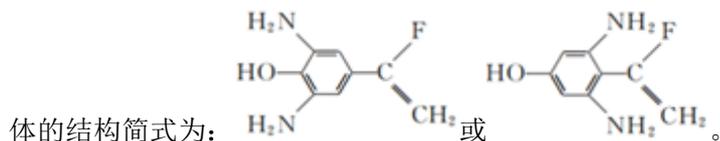
生加成反应生成  ,  和苯甲醛反应生成  , E 的分子式

为  $C_{14}H_8FCIN_2$  , 结合 D、F 的结构简式可知推知 E 的结构简式为  , 以此解答。

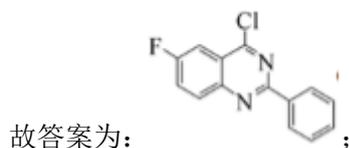
【解答】解：(1)  含有硝基和氨基，氨基中存在 N - H 和 N - O，氮原子的杂化轨道类型为  $sp^3$ ；硝基中存在 N - H 和 N=O 键，氮原子的杂化轨道类型为  $sp^2$ ，故答案为： $sp^2$  和  $sp^3$ ；

(2)  和  $H_2$  发生加成反应生成  , 反应类型为：还原反应，故答案为：还原反应；

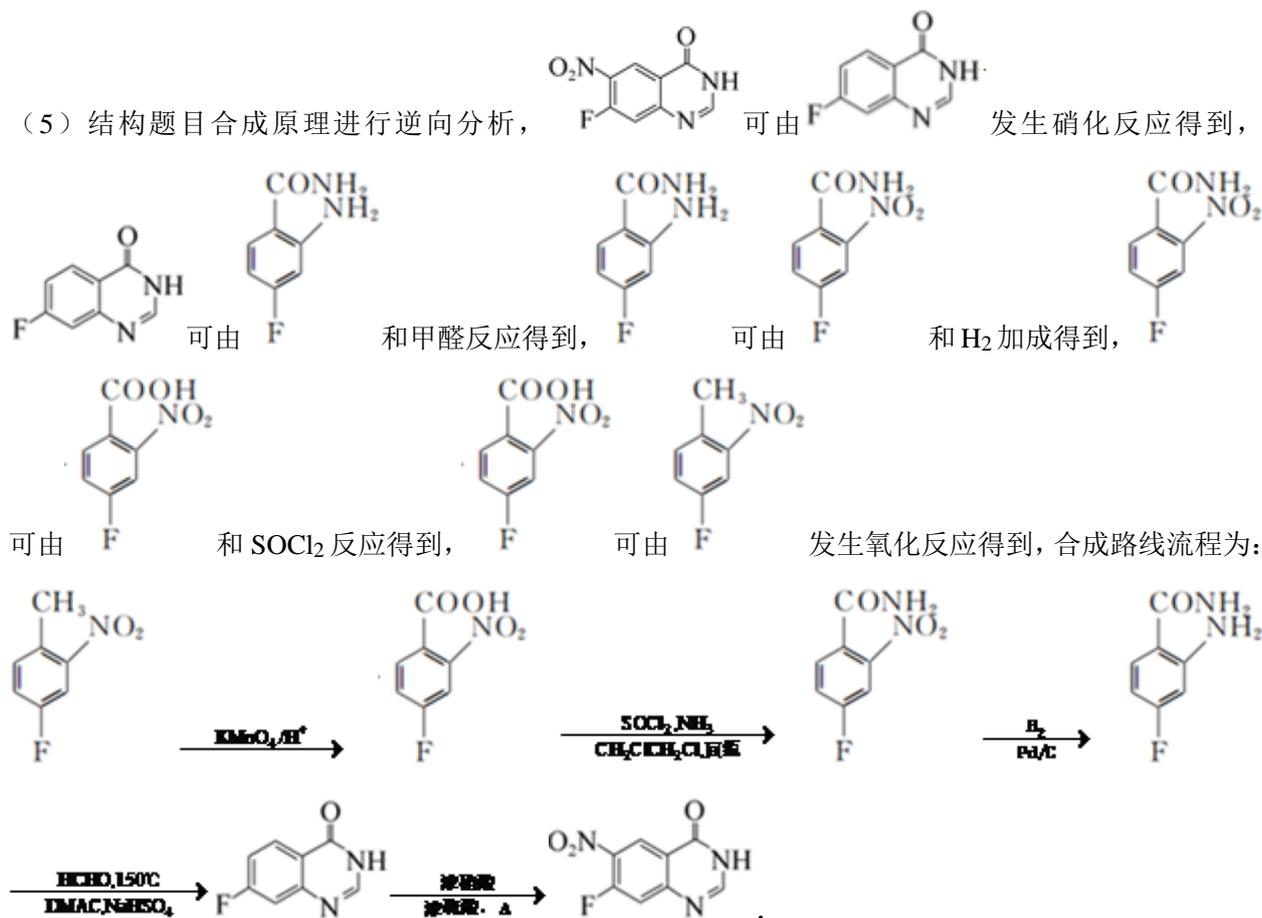
(3) 已知 G 是比 C 多一个碳原子的同系物, G 的一种同分异构体同时满足条件①分子中有 4 种不同化学环境的氢原子, 说明该同分异构体为对称的结构; ②分子中含有碳碳双键, 但不存在顺反异构; ③能与  $\text{FeCl}_3$  溶液发生显色反应, 且苯环上的一氯代物只有一种, 说明含有酚羟基; 综上所述, 结合该同分异构体的分子式, 其中存在苯环, 苯环上的取代基为  $-\text{OH}$ 、2 个  $-\text{NH}_2$ 、 $-(\text{F})\text{C}=\text{CH}_2$ , 该同分异构



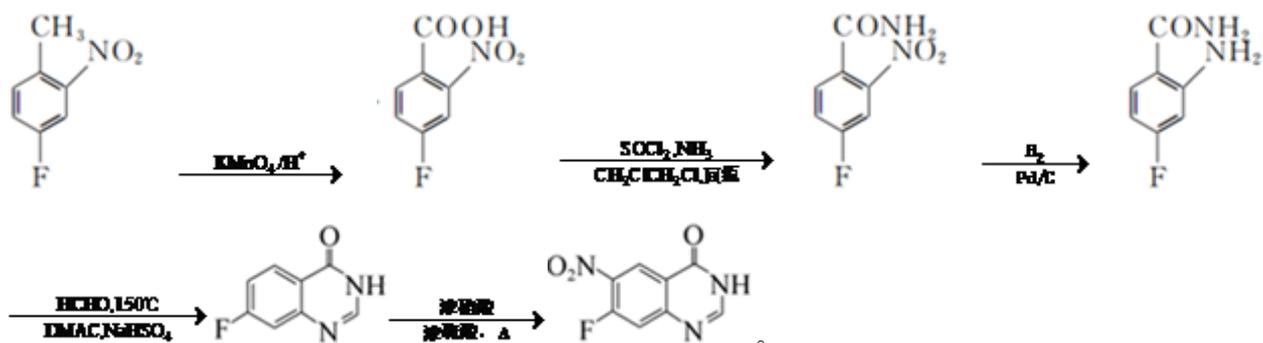
(4) E 的分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{FCIN}_2$ , 由分析可知, E 的结构简式为:



(5) 结构题目合成原理进行逆向分析,



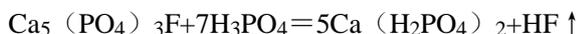
故 答 案 为 :



16. (15分) 以磷灰石[主要成分为  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ]制备锂离子电池正极材料前体  $\text{FePO}_4$  的实验流程如图:

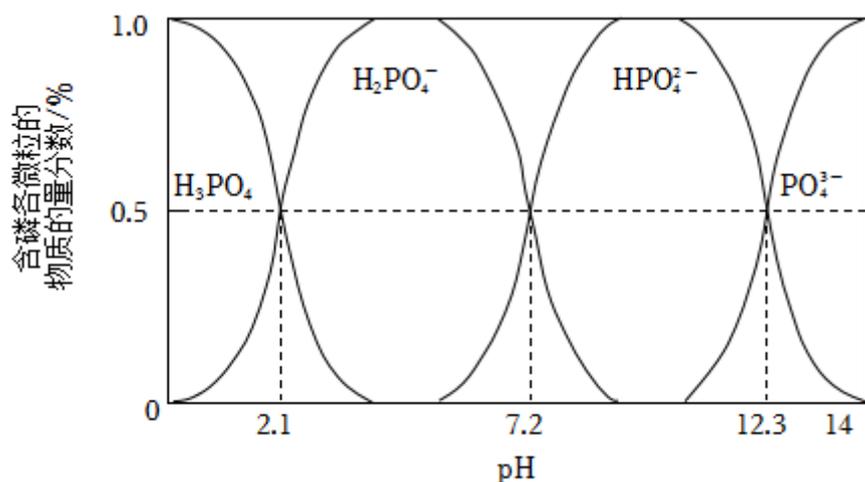


(1) 用磷酸、硫酸“分步浸取”磷灰石制备  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 发生的主要反应如下:



①磷灰石也可直接用硫酸溶解。两种工艺相比, 该“分步浸取”工艺的优点是 磷酸先与磷灰石反应生成可溶性的磷酸二氢钙, 避免直接使用硫酸时生成难溶的硫酸钙层对磷灰石颗粒的包裹, 阻止反应的继续发生。

②经“酸浸”得到的粗  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合体系。“纯化”步骤控制温度在  $70^\circ\text{C}$ , 调节  $\text{H}_3\text{PO}_4$  质量分数为 55%, 使  $\text{CaSO}_4$  以结晶水合物析出, 过滤。为提高  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的产率, 需对  $\text{CaSO}_4$  水合物晶体进行洗涤, 并 将洗涤后的滤液合并入上一步过滤的滤液, 再将其中部分返回酸浸系统。



(2) 将  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液、 $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合, 调节溶液 pH, 得到  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 焙烧脱水得  $\text{FePO}_4$ 。

已知:  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体的纯度及颗粒大小会影响产品性能, 沉淀速率过快会形成细小颗粒状粉末; 含磷各微粒的物质的量分数与 pH 的关系如图所示;  $\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ 。

①生成  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的离子方程式为  $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}^+$ 。

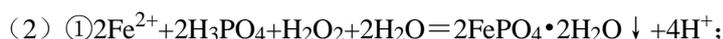
②工业上选择溶液 pH 为 2，此时溶液中  $c(\text{HPO}_4^{2-})$  为  $1.0 \times 10^{-7.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则  $c(\text{PO}_4^{3-}) = \underline{1.0 \times 10^{-17.6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③实际生产时，还加入 EDTA 四钠盐溶液，其目的是 使  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{EDTA}^{4-}$  发生络合反应 ( $\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ )，降低  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度，减缓  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的沉淀速率。

④设计以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液、 $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液为原料，制备较大颗粒  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体的实验方案：将  $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合后，加入适量 EDTA 四钠盐溶液搅拌，在搅拌下向混合溶液中加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液，控制溶液 pH 为 2 一段时间后静置、过滤，所得晶体用蒸馏水洗涤 2~3 次；取最后一次洗涤的滤液于试管中，加入盐酸酸化的  $\text{BaCl}_2$  溶液，无白色沉淀生成，低温干燥。（ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体需“洗涤完全”，除主要原料外，其他试剂任用）

**【答案】**（1）①（磷酸先与磷灰石反应生成可溶性的磷酸二氢钙）避免直接使用硫酸时生成难溶的硫酸钙层对磷灰石颗粒的包裹，阻止反应的继续发生；

②将洗涤后的滤液合并入上一步过滤的滤液；



②  $1.0 \times 10^{-17.6}$ ；

③使  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{EDTA}^{4-}$  发生络合反应 ( $\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ )，降低  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度，减缓  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的沉淀速率；

④将  $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合后，加入适量 EDTA 四钠盐溶液搅拌，在搅拌下向混合溶液中加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液，控制溶液 pH 为 2 一段时间后静置、过滤，所得晶体用蒸馏水洗涤 2~3 次；取最后一次洗涤的滤液于试管中，加入盐酸酸化的  $\text{BaCl}_2$  溶液，无白色沉淀生成，低温干燥。

**【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；

（1）①两种工艺相比，该“分步浸取”工艺的优点是（磷酸先与磷灰石反应生成可溶性的磷酸二氢钙），避免直接使用硫酸时生成难溶的硫酸钙层对磷灰石颗粒的包裹，阻止反应的继续发生；

②经“酸浸”得到的粗  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合体系；“纯化”步骤控制温度在  $70^\circ\text{C}$ ，调节  $\text{H}_3\text{PO}_4$  质量分数为 55%，使  $\text{CaSO}_4$  以结晶水合物析出，过滤；

（2）①将  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液、 $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合，调节溶液 pH，发生氧化还原反应，得到  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；

②根据图示可知：当溶液中  $c(\text{PO}_4^{3-}) = c(\text{HPO}_4^{2-})$  时，溶液  $\text{pH} = 12.3$ ， $c(\text{H}^+) = 10^{-12.3} \text{ mol/L}$ ， $\text{H}_3\text{PO}_4$

的三级电离平衡常数  $K_{a3} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = c(\text{H}^+)$ ，所以当溶液  $\text{pH}=2$ ， $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 1.0 \times 10^{-7.3} \text{ mol/L}$  时，

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_{a2} \times c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}^+)};$$

③实际生产时，还加入 EDTA 四钠盐溶液，其目的是使  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{EDTA}^{4-}$  发生络合反应 ( $\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ )；

④将  $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合后，加入适量 EDTA 四钠盐溶液搅拌，在搅拌下向混合溶液中加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液，控制溶液  $\text{pH}$  为 2 一段时间后静置、过滤。

**【解答】**解：(1) ①磷灰石也可直接用硫酸溶解；两种工艺相比，该“分步浸取”工艺的优点是（磷酸先与磷灰石反应生成可溶性的磷酸二氢钙），避免直接使用硫酸时生成难溶的硫酸钙层对磷灰石颗粒的包裹，阻止反应的继续发生，

故答案为：（磷酸先与磷灰石反应生成可溶性的磷酸二氢钙）避免直接使用硫酸时生成难溶的硫酸钙层对磷灰石颗粒的包裹，阻止反应的继续发生；

②经“酸浸”得到的粗  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合体系；“纯化”步骤控制温度在  $70^\circ\text{C}$ ，调节  $\text{H}_3\text{PO}_4$  质量分数为 55%，使  $\text{CaSO}_4$  以结晶水合物析出，过滤；为提高  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的产率，需对  $\text{CaSO}_4$  水合物晶体进行洗涤，并将洗涤后的滤液合并入上一步过滤的滤液，再将其中部分返回酸浸系统，

故答案为：将洗涤后的滤液合并入上一步过滤的滤液；

(2) ①将  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液、 $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合，调节溶液  $\text{pH}$ ，发生氧化还原反应，得到  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，该反应的离子方程式为： $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}^+$ ，

故答案为： $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}^+$ ；

②根据图示可知：当溶液中  $c(\text{PO}_4^{3-}) = c(\text{HPO}_4^{2-})$  时，溶液  $\text{pH}=12.3$ ， $c(\text{H}^+) = 10^{-12.3} \text{ mol/L}$ ， $\text{H}_3\text{PO}_4$

的三级电离平衡常数  $K_{a3} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = c(\text{H}^+) = 10^{-12.3} \text{ mol/L}$ ，所以当溶液  $\text{pH}=2$ ， $c(\text{HPO}_4^{2-})$

$$= 1.0 \times 10^{-7.3} \text{ mol/L} \text{ 时，} c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_{a2} \times c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-12.3} \times 10^{-7.2}}{10^{-2}} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-17.6} \text{ mol/L,}$$

$17.6 \text{ mol/L}$ ，

故答案为： $1.0 \times 10^{-17.6}$ ；

③实际生产时，还加入 EDTA 四钠盐溶液，其目的是使  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{EDTA}^{4-}$  发生络合反应 ( $\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ )，降低  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度，减缓  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的沉淀速率，

故答案为: 使  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{EDTA}^{4-}$  发生络合反应 ( $\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{EDTA})]^{-}$ ), 降低  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度, 减缓  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的沉淀速率;

④设计以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液、 $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液为原料, 制备较大颗粒  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体的实验方案是: 将  $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合后, 加入适量 EDTA 四钠盐溶液搅拌, 在搅拌下向混合溶液中加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液, 控制溶液 pH 为 2 一段时间后静置、过滤, 所得晶体用蒸馏水洗涤 2~3 次; 取最后一次洗涤的滤液于试管中, 加入盐酸酸化的  $\text{BaCl}_2$  溶液, 无白色沉淀生成, 低温干燥,

故答案为: 将  $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液混合后, 加入适量 EDTA 四钠盐溶液搅拌, 在搅拌下向混合溶液中加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液, 控制溶液 pH 为 2 一段时间后静置、过滤, 所得晶体用蒸馏水洗涤 2~3 次; 取最后一次洗涤的滤液于试管中, 加入盐酸酸化的  $\text{BaCl}_2$  溶液, 无白色沉淀生成, 低温干燥。

17. (15 分)  $\text{CO}_2$  甲烷化是实现碳平衡阶段的中坚力量。

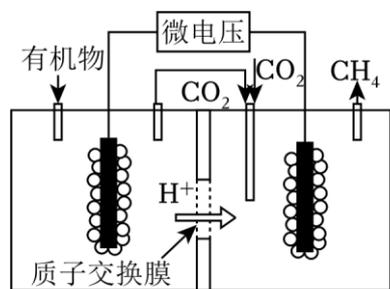
(1) 1902 年, Paul Sabatier 首次报道了  $\text{CO}_2$  的甲烷化。在一定的温度和压力条件下, 将按一定比例混合的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  通过装有金属 Ni 的反应器可得到  $\text{CH}_4$ 。

已知:

$\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的标准燃烧热分别为  $-890.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$\text{CO}_2$  甲烷化反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta H = \underline{-252.9} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 近年来, 生物电催化技术运用微生物电解池实现了  $\text{CO}_2$  的甲烷化, 其工作原理如图 1 所示。



○—电活性微生物 图1

①微生物电解池实现  $\text{CO}_2$  甲烷化的阴极电极反应式为  $\underline{\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}}$ 。

②如果处理有机物  $[(\text{CH}_2\text{O})_n]$  产生标准状况下  $112\text{m}^3$  的  $\text{CH}_4$ , 则理论上导线中通过的电子的物质的量为  $\underline{4 \times 10^4 \text{mol}}$ 。

(3) 经过百余年的探索研究, 目前对  $\text{CO}_2$  甲烷化的反应路径和机制仍存在许多争议。 $\text{ZrO}_2$  负载金属 Rh 催化  $\text{CO}_2$  甲烷化可能存在的两种反应机理如图 2 所示。

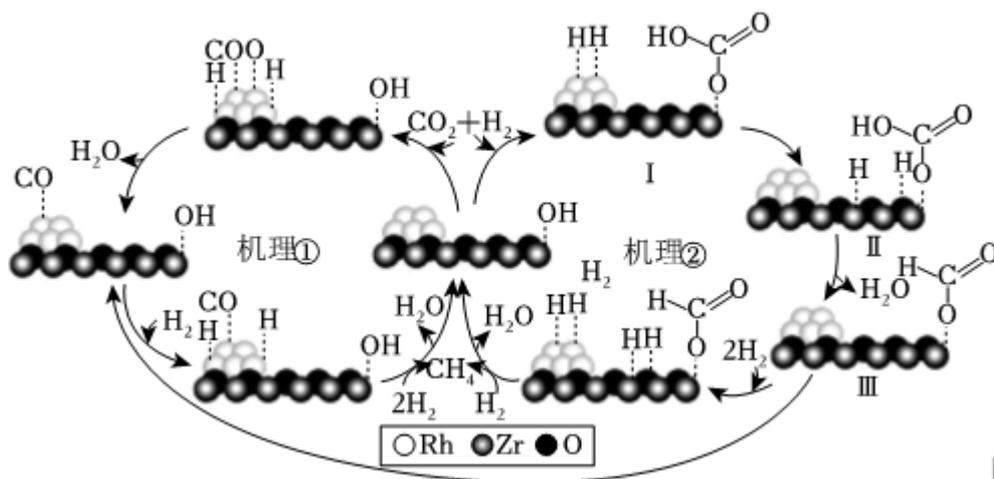


图2

①CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 在催化剂表面不同活性位点 (金属氧化物载体或分散在载体表面的活性金属) 的吸附、活化形成中间体, 是讨论 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应机理的首要关键问题。上述两种机理争论的焦点首先在于 CO<sub>2</sub> 的吸附、活化位置 (是在载体 ZrO<sub>2</sub> 上, 还是在活性金属 Rh 上, 以及活化形成的中间体)。

②吸附在活性金属 Rh 表面的中间体 CO, 除可能是由吸附在其表面的 CO<sub>2</sub> 直接解离产生, 还可能是由吸附在载体 ZrO<sub>2</sub> 的 Zr 原子表面的 (CO<sub>2</sub> 衍生物中间体) 甲酸盐 解离产生。

③根据元素电负性的变化规律, 由中间体 II 转化为中间体 III 的过程可以描述为 吸附在 Zr 原子表面的 H 原子与碳酸氢盐中的 C 原子相互作用, 吸附在 O 原子表面的 H 原子与碳酸氢盐羟基上的 O 原子相互作用, 生成的甲酸盐吸附在 Zr 原子表面、H<sub>2</sub>O 分子直接离去。

**【答案】** (1) - 252.9;

(2) ①CO<sub>2</sub>+8H<sup>+</sup>+8e<sup>-</sup>=CH<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O;

②4×10<sup>4</sup>mol;

(3) ①CO<sub>2</sub> 的吸附、活化位置 (是在载体 ZrO<sub>2</sub> 上, 还是在活性金属 Rh 上, 以及活化形成的中间体);

②吸附在载体 ZrO<sub>2</sub> 的 Zr 原子表面的 (CO<sub>2</sub> 衍生物中间体) 甲酸盐;

③吸附在 Zr 原子表面的 H 原子与碳酸氢盐中的 C 原子相互作用, 吸附在 O 原子表面的 H 原子与碳酸氢盐羟基上的 O 原子相互作用, 生成的甲酸盐吸附在 Zr 原子表面、H<sub>2</sub>O 分子直接离去。

**【分析】** (1) 由已知可得①CH<sub>4</sub> (g) + 2O<sub>2</sub> (g) = CO<sub>2</sub> (g) + 2H<sub>2</sub>O (l) ΔH = - 890.3 kJ·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> (g) +  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub> (g) = H<sub>2</sub>O (l) ΔH = - 285.8 kJ·mol<sup>-1</sup>, 根据盖斯定律知 4×② - ①可得 CO<sub>2</sub> (g) + 4H<sub>2</sub> (g) = CH<sub>4</sub> (g) + 2H<sub>2</sub>O (l);

(2) ①微生物电解池实现 CO<sub>2</sub> 甲烷化, CO<sub>2</sub> 得到电子生成 CH<sub>4</sub>;

②标准状况下 112 m<sup>3</sup> 的 CH<sub>4</sub> 的物质的量为  $n = \frac{V}{V_m} = \frac{112000L}{22.4L \cdot mol^{-1}} = 5000mol$ , 故产生 5000molCH<sub>4</sub>;

(3) ①从图 2 可以看出，CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 在催化剂表面不同活性位点的吸附、活化形成中间体不同；

②由图 2 可知，吸附在活性金属 Rh 表面的中间体 CO，除了可能是吸附在活性金属 Rh 表面的 CO<sub>2</sub> 直接解离产生，也有可能是机理②中由吸附在载体 ZrO<sub>2</sub> 的 Zr 原子表面的（CO<sub>2</sub> 衍生物中间体）甲酸盐解离产生；

③由图 2 可知中间体 II 脱去 H<sub>2</sub>O 生成中间体 III，根据元素电负性的变化规律，由中间体 II 转化为中间体 III 的过程可以描述为吸附在 Zr 原子表面的 H 原子与碳酸氢盐中的 C 原子相互作用。

**【解答】**解：(1) 由已知可得①CH<sub>4</sub> (g) + 2O<sub>2</sub> (g) = CO<sub>2</sub> (g) + 2H<sub>2</sub>O (l) ΔH = - 890.3 kJ·mol<sup>-1</sup>，  
H<sub>2</sub> (g) +  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub> (g) = H<sub>2</sub>O (l) ΔH = - 285.8 kJ·mol<sup>-1</sup>，根据盖斯定律知 4×② - ①可得 CO<sub>2</sub> (g) + 4H<sub>2</sub> (g) = CH<sub>4</sub> (g) + 2H<sub>2</sub>O (l)，其 ΔH = 4×(- 285.8 kJ·mol<sup>-1</sup>) - (- 890.3 kJ·mol<sup>-1</sup>) = - 252.9 kJ·mol<sup>-1</sup>，

故答案为：- 252.9；

(2) ①微生物电解池实现 CO<sub>2</sub> 甲烷化，CO<sub>2</sub> 得到电子生成 CH<sub>4</sub>，其阴极电极反应式为 CO<sub>2</sub> + 8H<sup>+</sup> + 8e<sup>-</sup> = CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O，

故答案为：CO<sub>2</sub> + 8H<sup>+</sup> + 8e<sup>-</sup> = CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O；

②标准状况下 112 m<sup>3</sup> 的 CH<sub>4</sub> 的物质的量为  $n = \frac{V}{V_m} = \frac{112000\text{L}}{22.4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}} = 5000\text{mol}$ ，故产生 5000 mol CH<sub>4</sub>，理

论上导线中通过的电子的物质的量为 5000 mol × 8 = 4 × 10<sup>4</sup> mol，

故答案为：4 × 10<sup>4</sup> mol；

(3) ①从图 2 可以看出，CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 在催化剂表面不同活性位点的吸附、活化形成中间体不同，故上述两种机理争论的焦点首先在于 CO<sub>2</sub> 的吸附、活化位置（是在载体 ZrO<sub>2</sub> 上，还是在活性金属 Rh 上，以及活化形成的中间体），

故答案为：CO<sub>2</sub> 的吸附、活化位置（是在载体 ZrO<sub>2</sub> 上，还是在活性金属 Rh 上，以及活化形成的中间体）；

②由图 2 可知，吸附在活性金属 Rh 表面的中间体 CO，除了可能是吸附在活性金属 Rh 表面的 CO<sub>2</sub> 直接解离产生，也有可能是机理②中由吸附在载体 ZrO<sub>2</sub> 的 Zr 原子表面的（CO<sub>2</sub> 衍生物中间体）甲酸盐解离产生，

故答案为：吸附在载体 ZrO<sub>2</sub> 的 Zr 原子表面的（CO<sub>2</sub> 衍生物中间体）甲酸盐；

③由图 2 可知中间体 II 脱去 H<sub>2</sub>O 生成中间体 III，根据元素电负性的变化规律，由中间体 II 转化为中间体 III 的过程可以描述为吸附在 Zr 原子表面的 H 原子与碳酸氢盐中的 C 原子相互作用，吸附在 O 原子表

面的 H 原子与碳酸氢盐羟基上的 O 原子相互作用，生成的甲酸盐吸附在 Zr 原子表面、H<sub>2</sub>O 分子直接离去，

故答案为：吸附在 Zr 原子表面的 H 原子与碳酸氢盐中的 C 原子相互作用，吸附在 O 原子表面的 H 原子与碳酸氢盐羟基上的 O 原子相互作用，生成的甲酸盐吸附在 Zr 原子表面、H<sub>2</sub>O 分子直接离去。