

化 学

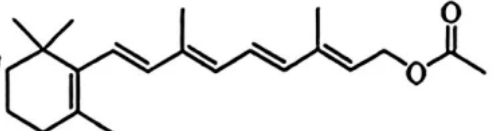
注意事项:

1. 答卷前, 考生务必将自己的姓名、准考证号填写在答题卡上。
2. 回答选择题时, 选出每小题答案后, 用铅笔把答题卡上对应题目的答案标号涂黑。如需改动, 用橡皮擦干净后, 再选涂其他答案标号。回答非选择题时, 将答案写在答题卡上。写在本试卷上无效。
3. 考试结束后, 将本试卷和答题卡一并交回。

可能用到的相对原子质量: O 16 S 32 Ti 48 Cu 64 In 115 Pb 207

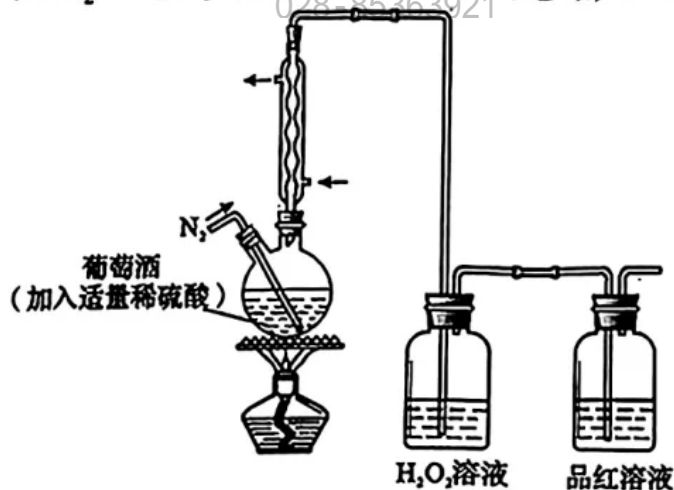
一、单项选择题: 本题共 15 小题, 每小题 3 分, 共 45 分。在每小题给出的四个选项中, 只有一项是最符合题目要求的。

1. 化学是新材料发展的基础, 下列生产或应用中所用到的主要物质不属于无机非金属材料的是
 - A. 芯片制造所用的硅晶片
 - B. 潜艇降噪所用的橡胶消声瓦
 - C. 耐高温陶瓷生产所用的碳化硅
 - D. 通信信号传输所用的光导纤维
2. 下列关于生物有机分子的说法错误的是
 - A. 纤维素能被氢氧化铜氧化
 - B. 蔗糖和麦芽糖的水解产物都含有葡萄糖
 - C. 蛋白质的空间结构发生变化会导致其生物活性改变
 - D. 核酸可以看作磷酸、戊糖和碱基通过一定方式结合而成的分子
3. O_3 和 HI 发生反应: $O_3 + 2HI = I_2 + O_2 + H_2O$, N_A 是阿伏加德罗常数的值。下列说法错误的是
 - A. O_3 是非极性键形成的极性分子
 - B. HI 的电子式是 $H:\ddot{I}:$
 - C. O_3 和 O_2 互为同素异形体
 - D. $1 \text{ mol } ^1H_2^{16}O$ 含有的中子数是 $8N_A$

4. 维生素 A 乙酸酯的结构简式为 , 下列说法正确的是

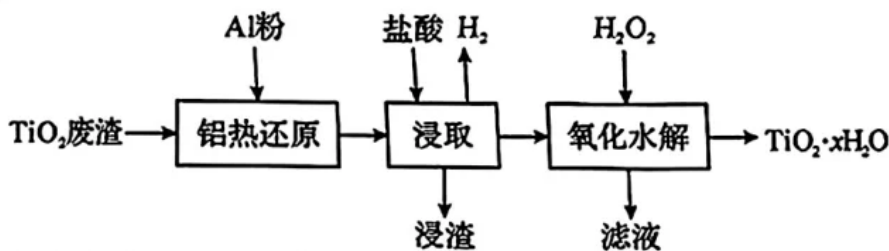
- A. 不能发生水解反应
- B. 不能使溴的 CCl_4 溶液褪色
- C. 6 个甲基对应的核磁共振氢谱有 5 组峰
- D. 分子中采用 sp^2 杂化的碳原子数目是 10

9. 一种测定葡萄酒中 SO_2 含量的实验装置如图所示(忽略夹持装置)。



下列说法错误的是

- A. 缓慢通入 N_2 的目的是尽可能使 SO_2 进入 H_2O_2 溶液
 - B. 冷凝管的作用是避免水蒸气进入 H_2O_2 溶液影响测定结果
 - C. 用 NaOH 标准溶液滴定反应后的 H_2O_2 溶液可获得 SO_2 的含量
 - D. 若实验过程中品红溶液褪色, 则说明实验失败
10. TiO_2 是重要的无机材料, 一种含有铁的氧化物和氧化钙的 TiO_2 废渣可以通过如下流程纯化。



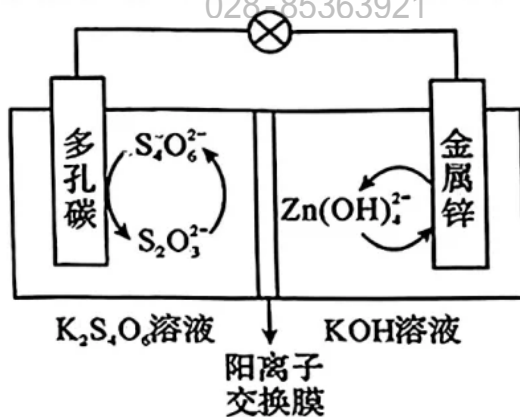
已知: “铝热还原”时, Al 转化为难溶于酸和碱的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 转化为 TiO_x ($1 \leq x \leq 1.5$); “浸取”时, TiO_x 溶于盐酸生成易被空气氧化的 Ti^{3+} 。

下列说法错误的是

- A. TiO_2 具有弱氧化性
 - B. “浸取”需要惰性气体保护
 - C. “滤液”中存在 Fe^{3+} 和 Ca^{2+}
 - D. H_2 来自于 Fe 和盐酸的反应
11. 下列对有关物质结构或性质的解释不合理的是

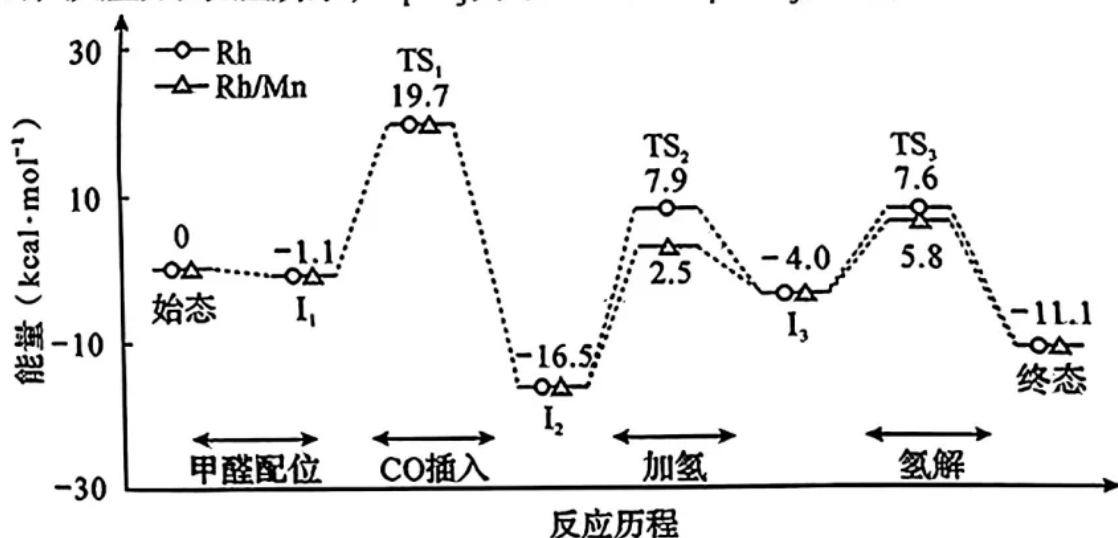
选项	实例	解释
A.	POCl_3 和 PCl_4^+ 的空间结构都是四面体形	POCl_3 和 PCl_4^+ 中 P 原子轨道的杂化类型均为 sp^3
B.	NO_2^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 的键角依次减小	孤电子对与成键电子对之间的斥力大于成键电子对之间的斥力
C.	SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 的沸点依次升高	SiX_4 均为分子晶体, 随着相对分子质量增大, 范德华力增大
D.	邻硝基苯酚的熔点低于对硝基苯酚	前者存在分子内氢键, 后者存在的分子间氢键使分子间作用力大于前者

12. 我国科学家发明了一种高储能、循环性能优良的水性电池，其工作示意图如下。



下列说法错误的是

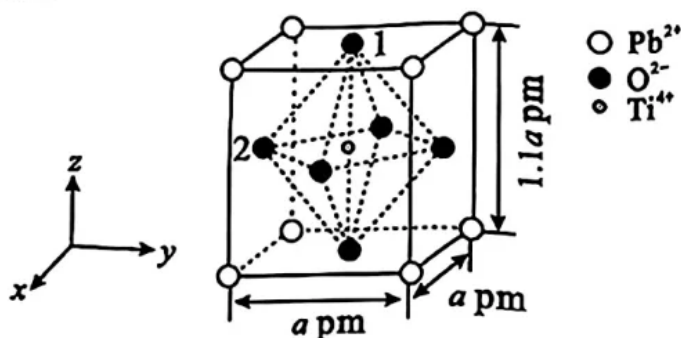
- A. 放电时， K^+ 从负极向正极迁移
 - B. 放电时， $Zn(OH)_4^{2-}$ 的生成说明 $Zn(OH)_2$ 具有两性
 - C. 充电时，电池总反应为 $Zn(OH)_4^{2-} + 2S_2O_3^{2-} = Zn + S_4O_6^{2-} + 4OH^-$
 - D. 充电时，若生成 $1.0 \text{ mol } S_4O_6^{2-}$ ，则有 $4.0 \text{ mol } K^+$ 穿过离子交换膜
13. 恒容反应器中，Rh 和 Rh/Mn 均能催化反应： $HCHO + H_2 + CO \rightleftharpoons HOCH_2CHO$ (羟基乙醛)，反应历程如图所示， $I_1 \sim I_3$ 为中间体， $TS_1 \sim TS_3$ 为过渡态。



下列描述正确的是

- A. “CO 插入” 步骤， ΔH 均为 $-17.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. Rh 催化作用下，“加氢” 步骤为决速步骤
- C. Rh/Mn 催化作用下，羟基乙醛的生成速率更小
- D. 反应达平衡时，升高温度，羟基乙醛的浓度增大

14. 一种具有钙钛矿结构的光催化剂,其四方晶胞结构如图所示($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), N_A 是阿伏加德罗常数的值。



下列说法错误的是

- A. 该物质的化学式为 $PbTiO_3$
 - B. 1位和2位 O^{2-} 的核间距为 $\frac{\sqrt{2.21}}{2}a$ pm
 - C. 晶体的密度为 $\frac{303}{N_A \times a^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 - D. 2位 O^{2-} 的分数坐标为 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
15. 常温下, H_2S 溶液中含硫粒子分布系数 δ [比如: $\delta(HS^-) = \frac{c(HS^-)}{c(H_2S) + c(HS^-) + c(S^{2-})}$]

与 pH 的关系如图1所示; 金属硫化物 M_2S 和 NS 在 H_2S 饱和溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中达沉淀溶解平衡时, $-\lg c$ 与 pH 的关系如图2所示 (c 为金属离子浓度)。

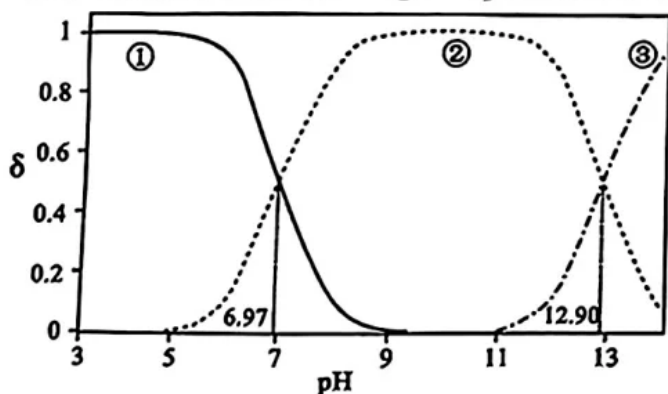


图1

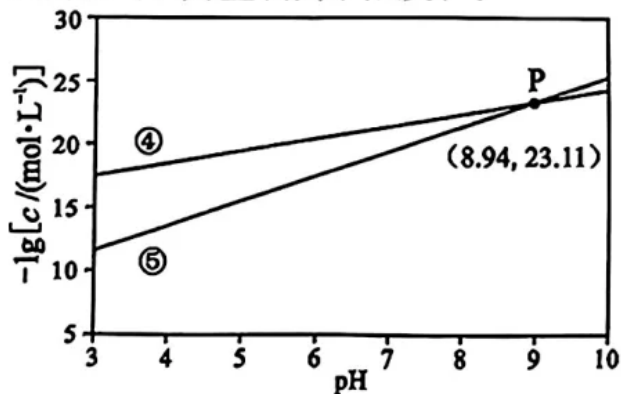


图2

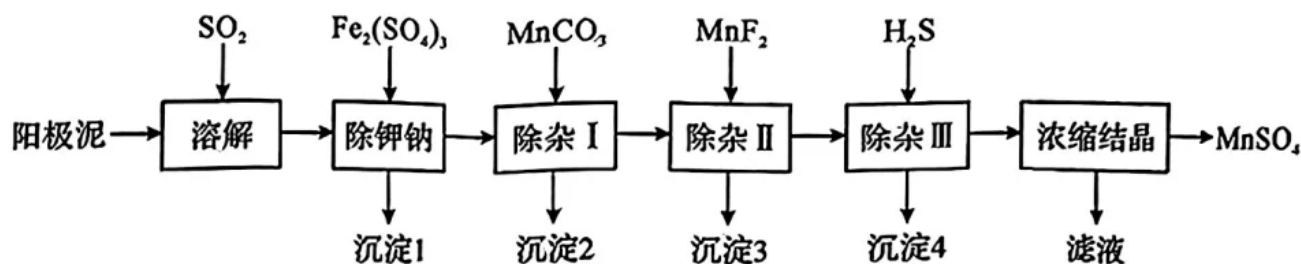
下列说法正确的是

- A. 溶液中 H_2S 的 $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-5.93}$
- B. 直线④表示 H_2S 饱和溶液中 N^{2+} 的 $-\lg c$ 与 pH 的关系
- C. 金属硫化物 M_2S 的 $pK_{sp} = 49.21$
- D. 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 M^+ 和 N^{2+} 的混合溶液不能通过滴加 H_2S 饱和溶液实现分离

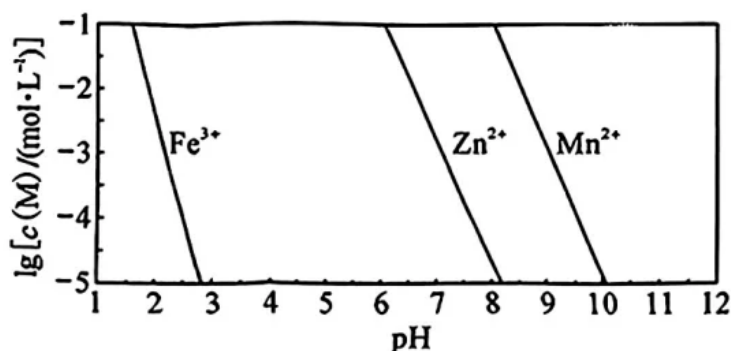
二、非选择题：本题共 4 小题，共 55 分。

16. (15 分)

$MnSO_4$ 具有广泛用途，一种从电解锌阳极泥回收电池级 $MnSO_4$ 的流程如下。该阳极泥主要含有 MnO_2 ，以及 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 和微量 Pb^{2+} 等杂质离子。



已知： $K_{sp}(ZnS) = 1.0 \times 10^{-22}$ 、 $K_{sp}(PbS) = 8.0 \times 10^{-28}$ 、 $K_{sp}(MnS) = 1.0 \times 10^{-10}$ 。金属离子生成氢氧化物沉淀，其 $\lg[c(M)/(mol \cdot L^{-1})]$ 和溶液 pH 的关系如下图所示：



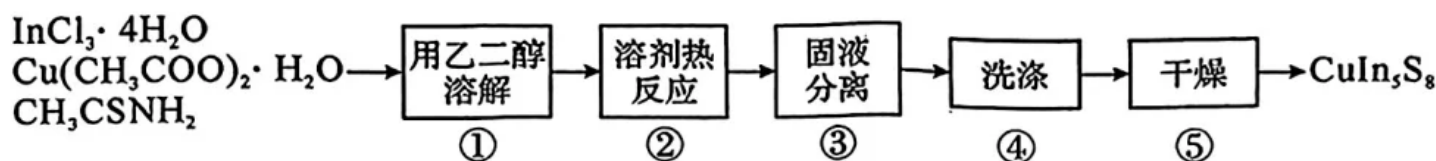
回答下列问题：

- (1) 基态锰原子的电子排布式为_____。
- (2) “溶解”步骤在酸性条件下进行，通入 SO_2 的作用是_____。
- (3) “除钾钠”步骤中，控制溶液 $pH = 2.0$ ， K^+ 和 Na^+ 与 $Fe_2(SO_4)_3$ 反应分别生成 $KFe_3[(OH)_3SO_4]_2$ 和 $NaFe_3[(OH)_3SO_4]_2$ 沉淀，其中 K^+ 生成沉淀的离子方程式为_____。
- (4) “除杂 I”步骤中，加 $MnCO_3$ 调溶液 $pH = 4.0$ ，该步除杂的总反应方程式为_____。
- (5) “除杂 II”步骤中，析出的“沉淀 3”是_____、_____。
- (6) “除杂 III”步骤中，随着“沉淀 4”的生成，溶液 pH 将_____（填“升高”或“下降”或“不变”）。
- (7) “浓缩结晶”步骤中，析出 $MnSO_4$ 后的滤液应返回到_____步骤，其目的是_____。

17. (13分)

CuIn_5S_8 是一种能将 CO_2 转化为 CH_4 的光催化剂。

I. 一种制备 CuIn_5S_8 的步骤如下 (部分条件略):



已知: CuIn_5S_8 为粉状晶体, 难溶于水; CH_3CSNH_2 易溶于水和乙二醇。

II. CuIn_5S_8 纯度测定

将 a 克 CuIn_5S_8 ($M = 895 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 样品分解处理后, 配制成 250 mL 溶液。用移液管移取 25.00 mL 溶液于碘量瓶中, 加入过量 KI 溶液反应后, 用硫代硫酸钠标准溶液进行滴定, 其原理如下:



回答下列问题:

(1) 称量 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 时, 下列仪器中用到的有_____、_____ (填仪器名称)。



(2) 步骤③中, 为使固液快速分离, 应采用的方法是_____ (填标号)。

- a. 蒸馏 b. 减压过滤 c. 蒸发

(3) 步骤④中, 先用蒸馏水多次洗涤, 检验产物中 Cl^- 已洗净的方法是_____; 最后用乙醇洗涤, 其目的是_____。

(4) 产物 CuIn_5S_8 的晶体结构可用_____ (填仪器名称) 测定。

(5) 纯度测定过程中, 滴定所用的指示剂为_____ (填名称), 滴定终点的现象是_____。

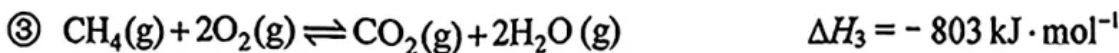
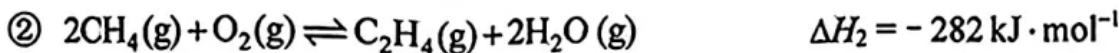
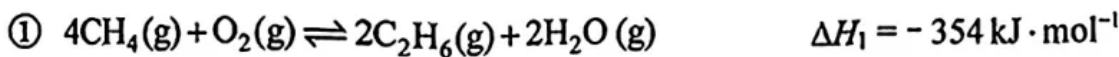
(6) 平行滴定三次, 消耗 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液的平均体积为 $V \text{ mL}$, 则产品的纯度为_____。

(7) 下列操作会导致实验结果偏高的是_____ (填标号)。

- a. 未用待测溶液润洗水洗后的移液管
 b. 滴定前滴定管尖嘴有气泡, 滴定后气泡消失
 c. 滴定终点时, 俯视滴定管液面读数

18. (13分)

甲烷氧化偶联制乙烯是提高甲烷附加值的一项重要研究课题，其涉及的反应如下：



已知：以乙烯为例，其选择性定义为 $\frac{2n_{\text{乙烯}}}{2n_{\text{乙烯}} + 2n_{\text{乙烷}} + n_{\text{CO}_2}} \times 100\%$

回答下列问题：

(1) C_2H_6 氧化生成 C_2H_4 的热化学方程式④为_____，反应的 ΔS _____ 0 (填 “>” 或 “<” 或 “=”)，反应_____ (填 “能” 或 “不能”) 自发进行。

(2) CH_4 氧化偶联生成 C_2H_4 分步进行， C_2H_6 和 C_2H_4 的选择性随反应时间的变化关系如图 1 所示。第一步反应的产物为_____。

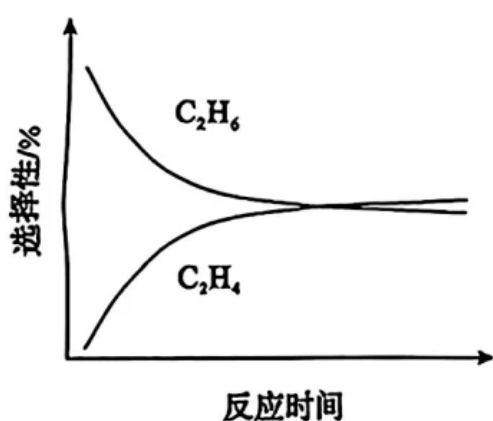


图 1

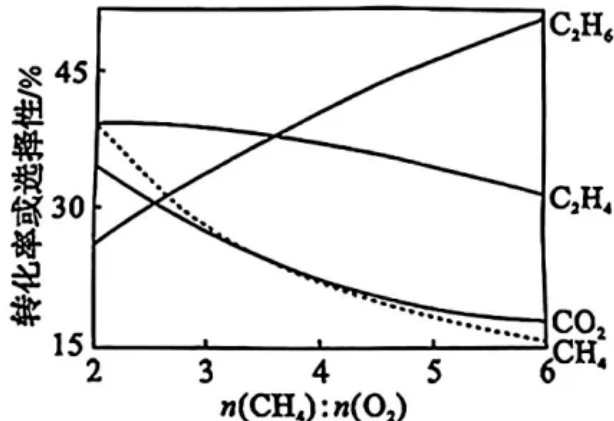


图 2

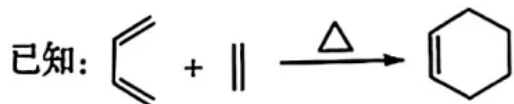
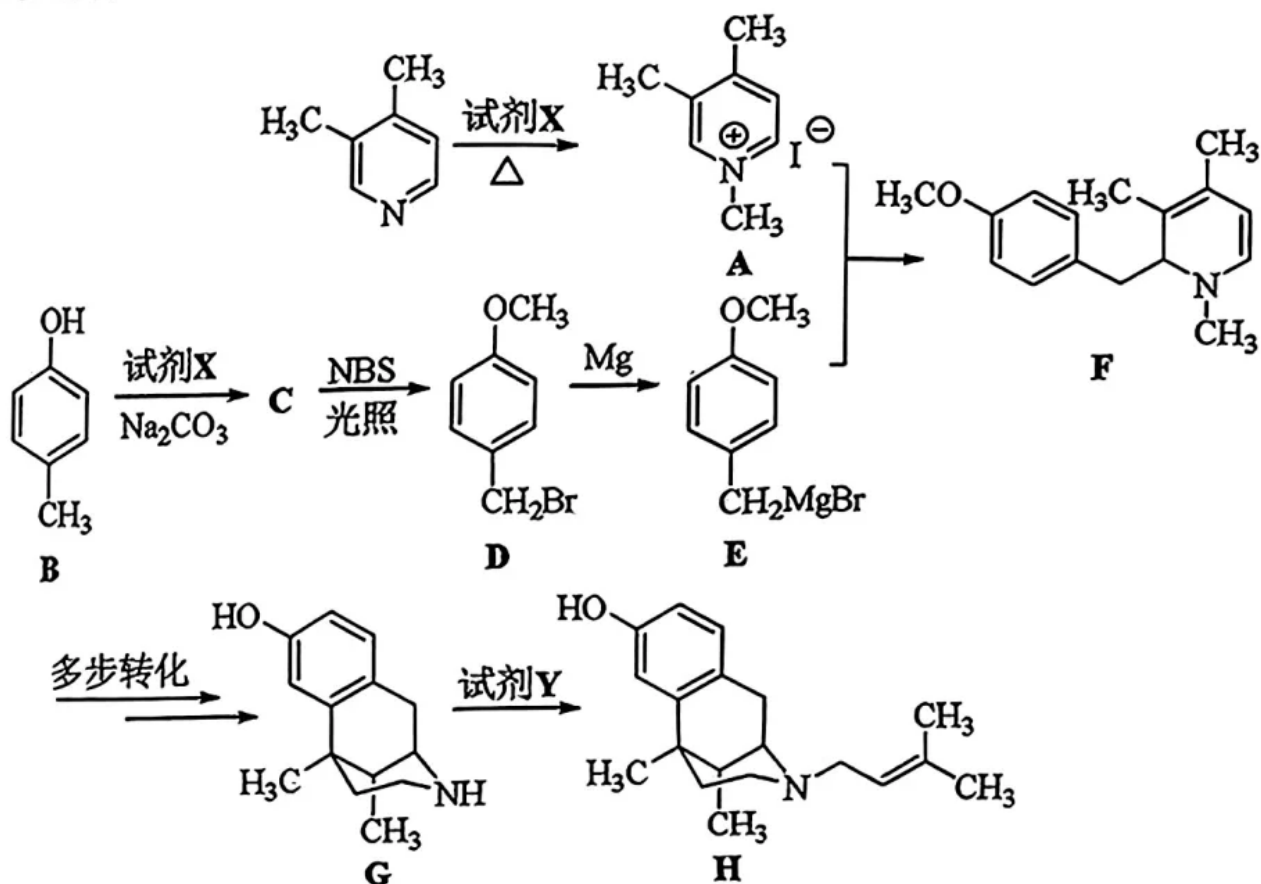
(3) 恒压进料，原料气的 $n(\text{CH}_4):n(\text{O}_2)$ 对 CH_4 转化率与 C_2H_6 、 C_2H_4 、 CO_2 选择性的影响如图 2 所示。根据本研究课题的目的， $n(\text{CH}_4):n(\text{O}_2)$ 在_____ (填 “2~3” 或 “3~4”) 更优，其原因是_____。

(4) 一定条件下， C_2H_4 的生成速率 v 与 O_2 分压 p 间的关系为： $\lg v = \frac{1}{2} \lg p + 1.1$ 。若 O_2 的初始分压为 p_0 ，随着反应进行，当 C_2H_4 的生成速率 v 降低到其初始生成速率 v_0 的 $\frac{3}{4}$ 时，则 O_2 分压 $p =$ _____ (用 p_0 表示)。

(5) 若 $n(\text{CH}_4):n(\text{O}_2) = 3.5:1$ 、初始压强为 450 kPa，在恒容反应器中达平衡， CH_4 的转化率为 30%， C_2H_4 和 C_2H_6 的选择性均为 40%，则反应④的平衡常数 $K_p =$ _____ kPa (保留整数)。

19. (14分)

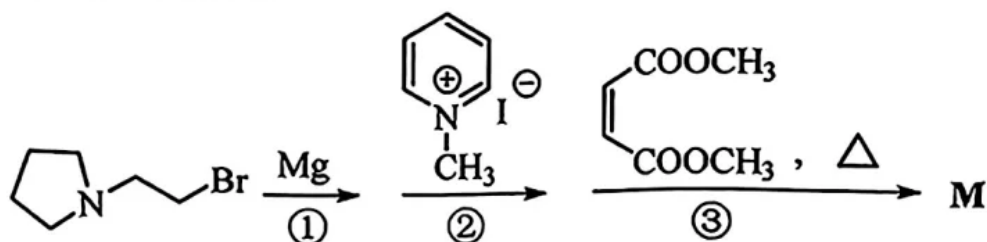
喷他佐辛(化合物H)是一种镇痛药物,其合成路线之一如下(略去部分试剂、条件和步骤)。



回答下列问题:

- (1) 试剂 X 的化学名称是_____。
- (2) C 的结构简式为_____。
- (3) D 中官能团的名称是_____、_____。
- (4) G 中手性碳原子的数目是_____。
- (5) 试剂 Y 为溴代烯烃,由 G 生成 H 的反应类型是_____;在 Y 的同分异构体中,不含甲基的同分异构体的数目是_____。

(6) 化合物 M 的合成路线如下:



参照 F 的合成路线,写出第③步的反应方程式_____ (忽略立体化学)。