卷 1 2024 年普通高等学校招生全国统一考试(全国新课标卷)

化学

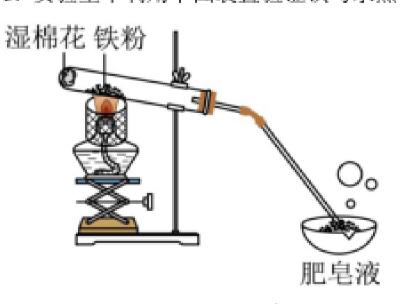
本试卷满分 100 分,建议用时 50 分钟。

- 一、选择题:本题共7小题,每小题6分,共42分。在每小题给出的4个选项中,只有一项是符合题目要求的。
- 1. 文房四宝是中华传统文化的瑰宝。下列有关叙述错误的是
- A. 羊毛可用于制毛笔, 主要成分为蛋白质
- B. 松木可用于制墨, 墨的主要成分是单质碳
- C. 竹子可用于造纸, 纸的主要成分是纤维素
- D. 大理石可用于制砚台, 主要成分为硅酸盐
- 2. 一种点击化学方法合成聚硫酸酯(W)的路线如下所示:

下列说法正确的是

A. 双酚 A 是苯酚的同系物,可与甲醛发生聚合反应

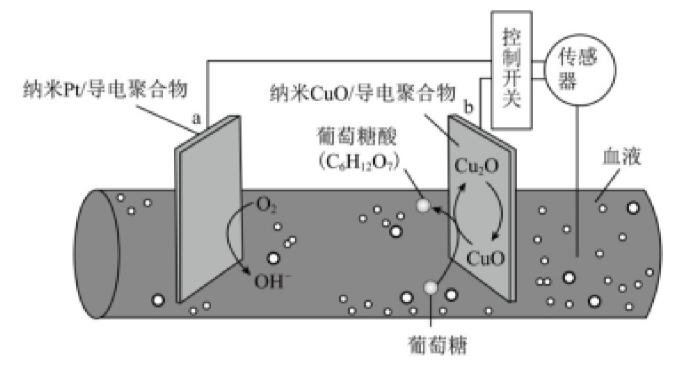
- C. 生成 W 的反应③为缩聚反应,同时生成一Si Si Si
- D. 碱性条件下,W 比聚苯乙烯更难降解
- 3. 实验室中利用下图装置验证铁与水蒸气反应。下列说法错误的是



A. 反应为 $3Fe+4H_2O(g)$ 一語 $Fe_3O_4+4H_2$

B. 酒精灯移至湿棉花下方实验效果更好

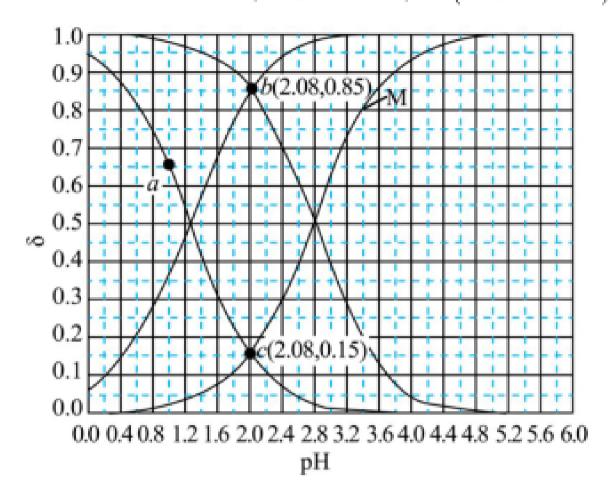
- C. 用木柴点燃肥皂泡检验生成的氢气
- D. 使用硬质玻璃试管盛装还原铁粉
- 4. 对于下列过程中发生的化学反应,相应离子方程式正确的是
- A. 试管壁上的银镜用稀硝酸清洗: Ag + 2H⁺ + NO₃ = Ag⁺ + NO₂ ↑ +H₂O
- B. 工业废水中的 Pb²⁺ 用 FeS 去除: Pb²⁺ + S²⁻ = PbS ↓
- C 海水提溴过程中将溴吹入 SO_2 吸收塔: $Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2Br^- + SO_4^{2-} + 4H^+$
- D. 用草酸标准溶液测定高锰酸钾溶液的浓度: $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2^+ + 8H_2O_4^-$
- 5. 我国科学家最近研究的一种无机盐 $Y_3[Z(WX)_6]$, 纳米药物具有高效的细胞内亚铁离子捕获和抗氧化能力。W、
- X、Y、Z的原子序数依次增加,且W、X、Y属于不同族的短周期元素。W的外层电子数是其内层电子数的2
- 倍, X和Y的第一电离能都比左右相邻元素的高。Z的M层未成对电子数为4。下列叙述错误的是
- A. W、X、Y、Z四种元素的单质中Z的熔点最高
- B. 在 X 的简单氢化物中 X 原子轨道杂化类型为 sp3
- C. Y 的氢氧化物难溶于 NaCl 溶液,可以溶于 NH₄Cl 溶液
- D. Y₃[Z(WX)₆],中WX⁻提供电子对与Z³⁺形成配位键
- 6. 一种可植入体内的微型电池工作原理如图所示,通过 CuO 催化消耗血糖发电,从而控制血糖浓度。当传感器检测到血糖浓度高于标准,电池启动。血糖浓度下降至标准,电池停止工作。(血糖浓度以葡萄糖浓度计)



电池工作时, 下列叙述错误的是

- A. 电池总反应为 $2C_6H_{12}O_6 + O_2 = 2C_6H_{12}O_7$
- B. b 电极上 CuO 通过 Cu(II)和 Cu(I)相互转变起催化作用
- C. 消耗 18mg 葡萄糖, 理论上 a 电极有 0.4mmol 电子流入
- D. 两电极间血液中的 Na^+ 在电场驱动下的迁移方向为 $b\rightarrow a$
- 7. 常温下CH₂CICOOH和CHCl₂COOH的两种溶液中,分布系数δ与pH的变化关系如图所示。[比如:

$$\delta(\text{CH}_2\text{CICOO}^-) = \frac{c(\text{CH}_2\text{CICOO}^-)}{c(\text{CH}_2\text{CICOOH}) + c(\text{CH}_2\text{CICOO}^-)}$$

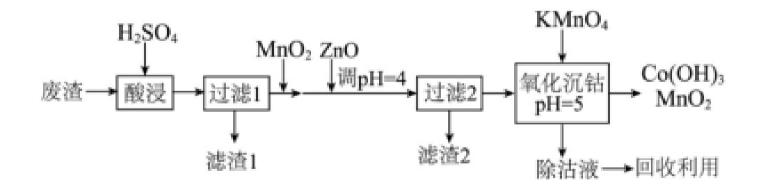


下列叙述正确的是

- A. 曲线 M 表示 δ (CHCl₂COO⁻) ~ pH 的变化关系
- B. 若酸的初始浓度为0.10mol· L^{-1} ,则 a 点对应的溶液中有 $c(H^+)=c(CHCl_2COO^-)+c(OH^-)$
- C. $CH_2ClCOOH$ 的电离常数 $K_a = 10^{-1.3}$

二、非选择题:本题共4小题,共58分。

8. 钻及其化合物在制造合金、磁性材料、催化剂及陶瓷釉等方面有着广泛应用。一种从湿法炼锌产生的废渣(主要含 Co、Zn、Pb、Fe 的单质或氧化物)中富集回收得到含锰高钴成品的工艺如下:



已知溶液中相关离子开始沉淀和沉淀完全($c \le 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时的 pH:

	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺
开始沉淀的 pH	1.5	6.9	_	74	6.2
沉淀完全的	2.8	8.4	1.1	9.4	8.2

рН			
pri			

回答下列问题:

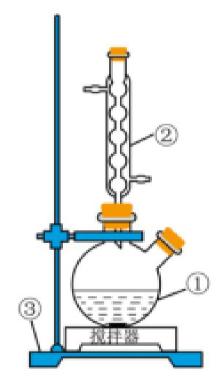
- (1)"酸浸"前废渣需粉碎处理,目的是_____;"滤渣 1"中金属元素主要为____。
- (2)"过滤 1"后的溶液中加入 MnO₂ 的作用是____。取少量反应后的溶液,加入化学试剂_____检验

______,若出现蓝色沉淀,需补加 **MnO**₂ 。

- (3) "氧化沉钴"中氧化还原反应的离子方程式为____、___、。
- (4) "除钴液"中主要的盐有_____(写化学式), 残留的 Co^{3+} 浓度为_____ $mol\cdot L^{-1}$ 。
- 9. 吡咯类化合物在导电聚合物、化学传感器及药物制剂上有着广泛应用。一种合成 1-(4-甲氧基苯基)-2, 5-二甲基 吡咯(用吡咯 X 表示)的反应和方法如下:

己-2,5-二酮 4-甲氧基苯胺 吡咯X

实验装置如图所示,将 100 mmol 己-2,5-二酮(熔点: -5.5℃, 密度: 0.737g·cm⁻³)与 100 mmol 4-甲氧基苯胺(熔点: 57℃)放入①中,搅拌。

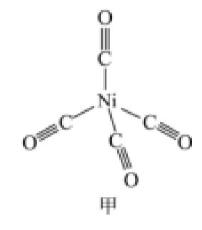


待反应完成后,加入50%的乙醇溶液,析出浅棕色固体。加热至65℃,至固体溶解,加入脱色剂,回流20 min, 趁热过滤。滤液静置至室温,冰水浴冷却,有大量白色固体析出。经过滤、洗涤、干燥得到产品。

回答下列问题:

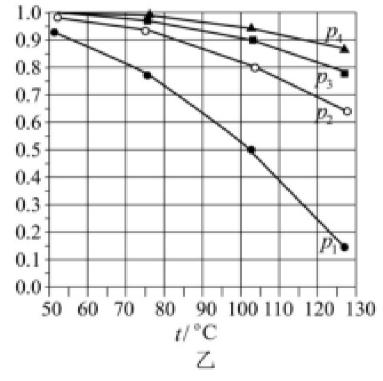
- (1) 量取己-2, 5-二酮应使用的仪器为____(填名称)。
- (2) 仪器①用铁夹固定在③上,③的名称是____; 仪器②的名称是____。
- (3) "搅拌"的作用是____。
- (4) "加热"方式为____。

- (5) 使用的"脱色剂"是____。
- (6) "趁热过滤"的目的是_____; 用_____洗涤白色固体。
- (7) 若需进一步提纯产品,可采用的方法是____。
- 10. Ni(CO)₄ (四羰合镍,沸点 43℃)可用于制备高纯镍,也是有机化合物羰基化反应的催化剂。回答下列问题:
- (1) Ni 基态原子价电子 轨道表示式为_____。镍的晶胞结构类型与铜的相同,晶胞体积为 a^3 ,镍原子半径为
- (2) $Ni(CO)_4$ 结构如图甲所示,其中含有 σ 键的数目为_____, $Ni(CO)_4$ 晶体的类型为_____。



____(MPa)⁻³ 。

(3) 在总压分别为 0.10、0.50、1.0、2.0MPa 下,Ni(s)和 CO(g)反应达平衡时,Ni(CO)₄ 体积分数 x 与温度的关系如图乙所示。反应 Ni(s)+4CO(g)=Ni(CO)₄(g)的 Δ H______0(填"大于"或"小于")。从热力学角度考虑,______有利于 Ni(CO)₄ 的生成(写出两点)。 p_3 、100°C时 CO 的平衡转化率 α =_____,该温度下平衡常数 K_p =



- (4) 对于同位素交换反应 $Ni(C^{16}O)_4 + C^{18}O \rightarrow Ni(C^{16}O)_3 C^{18}O + C^{16}O$,20℃时反应物浓度随时间 变化关系 为 $c_r \left[Ni(C^{16}O)_4\right] = c_0 \left[Ni(C^{16}O)_4\right] e^{-kr}$ (k 为反应速率常数),则 $Ni(C^{16}O)_4$ 反应一半所需时间 $\frac{t_1}{2}$ = _____(用 k 表示)。
- 11. 四氯咯草胺(化合物 G)是一种新型除草剂,可有效控制稻田杂草。G 的一条合成路线如下(略去部分试剂和条件,忽略立体化学)。

$$B_{C_8H_{11}N}$$
 ② Ru催化剂 H_2 F₃C A C C $G_{C_{12}H_{14}F_3NO_4}$ ③ $G_{C_{12}H_{14}F_3NO_4}$ ② $G_{C_{12}H_{14}F_3NO_5}$ ② $G_{C_{14}H_{14}F_3NO_5}$ ② $G_{C_{14}H_{14}F_3NO_5}$ ② $G_{C_{14}H_{14}F_3NO_5}$ ② $G_{C_{14}H_{14}F_3NO_5}$ ② $G_{C_{15}H_{15}F_3NO_5}$ ③ $G_{C_{15}H_{15}F_3NO_5}$ ③ $G_{C_{15}H_{15}F_3NO_5}$ ③ $G_{C_{15}H_{15}F_3NO_5}$ ③ $G_{C_{15}H_{15}F_3NO_5}$ ④ $G_{C_{15}H_{$

已知反应 I: $ROH \xrightarrow{CH_2Cl_2}_{CH_3SO_2Cl,(C_2H_5)_3N} ROSO_2CH_3 + (C_2H_5)_3 N \cdot HCl$

已知反应 II:
$$HN$$
 $+R_3$ O R_4 \longrightarrow R_3 N R_1 $+R_4OH$

 R_1 为烃基或 H, R 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为烃基

回答下列问题:

- (1) 反应①的反应类型为_____: 加入 K2CO3的作用是_____
- (2) D分子中采用 sp3 杂化的碳原子数是____。
- (3) 对照已知反应 I ,反应③不使用 $(C_2H_5)_3$ N 也能进行,原因是_____。
- (4) E中含氧官能团名称是____。
- (5) F的结构简式是_______; 反应⑤分两步进行,第一步产物的分子式为 $C_{15}H_{18}F_3NO_4$,其结构简式是
- (6) G中手性碳原子是____(写出序号)。
- (7) 化合物 $H \in B$ 的同分异构体,具有苯环结构,核磁共振氢谱中显示为四组峰,且可以发生已知反应 II . 则 II 的可能结构是_____。

卷 1 2024 年普通高等学校招生全国统一考试(全国新课标卷)

化学

- 一、选择题:本题共 7 小题,每小题 6 分,共 42 分。在每小题给出的 4 个选项中,只有一项是符合题目要求的。
- 1. 文房四宝是中华传统文化的瑰宝。下列有关叙述错误的是
- A. 羊毛可用于制毛笔, 主要成分为蛋白质
- B. 松木可用于制墨,墨的主要成分是单质碳
- C. 竹子可用于造纸, 纸的主要成分是纤维素
- D. 大理石可用于制砚台, 主要成分为硅酸盐

【答案】D

【详解】A. 动物的毛、皮、角等的主要成分都是蛋白质,羊毛的主要成分为蛋白质,A正确:

- B. 墨 主要成分是炭黑,炭黑是碳元素的一种单质,碳的单质在常温下的化学性质很稳定,不易与其他物质发生化学反应,故用墨汁书写的字画历经千年仍不褪色,B正确;
- C. 竹子可用于造纸, 竹子的主要成分是纤维素, 用其造的纸的主要成分也是纤维素, C 正确;
- D. 大理石可用于制砚台,大理石主要成分为碳酸钙,不是硅酸盐,D错误; 故选 D。
- 2. 一种点击化学方法合成聚硫酸酯(W)的路线如下所示:

下列说法正确的是

A. 双酚 A 是苯酚的同系物,可与甲醛发生聚合反应

C. 生成 W 的反应③为缩聚反应,同时生成 $_{Si}$ $_{Si}$ $_{Si}$

D. 在碱性条件下, W 比聚苯乙烯更难降解

【答案】B

【详解】A. 同系物之间的官能团的种类与数目均相同,双酚 A 有 2 个羟基,故其不是苯酚的同系物, A 不正确:

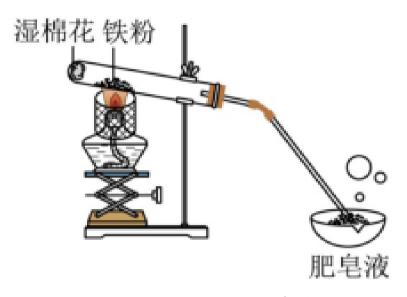
B. 题干中两种有机物之间通过缩聚反应生成 W, 根据题干中的反应机理可知,

可以通过缩聚反应生成 W, B 正确;

- C. 生成 W 的反应③为缩聚反应,同时生成(CH,),SiF,C不正确:
- D. W 为聚硫酸酯, 酯类物质在碱性条件下可以发生水解反应, 因此, 在碱性条件下, W 比聚苯乙烯易降解, D 不正确;

综上所述,本题选B。

3. 实验室中利用下图装置验证铁与水蒸气反应。下列说法错误的是



- A. 反应为 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}(g)$ <u>高温</u> $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$
- B. 酒精灯移至湿棉花下方实验效果更好
- C. 用木柴点燃肥皂泡检验生成的氢气
- D. 使用硬质玻璃试管盛装还原铁粉

【答案】B

【详解】A. 铁和水蒸气在高温下发生反应生成 Fe_3O_4 和 H_2 , 该反应的化学方程式为 $3Fe+4H_2O(g)$ 高温 $Fe_3O_4+4H_2$, A正确;

- B. 酒精灯放在铁粉下方加热可以产生高温,且不影响水的蒸发,若移至湿棉花下方则难以产生高温,则实验效果不好,B错误;
- C. 用木柴点燃肥皂泡, 若产生尖锐的爆鸣声,则可检验生成的气体为氢气, C 正确:
- D. 由于该实验中的反应要在高温下发生,因此要使用硬质玻璃试管盛装还原铁粉,D正确; 故选 B。
- 4. 对于下列过程中发生的化学反应,相应离子方程式正确的是
- A. 试管壁上的银镜用稀硝酸清洗: $Ag + 2H^+ + NO_3^- = Ag^+ + NO_2^- + H_2O$
- B. 工业废水中的 Pb^{2+} 用FeS去除: $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS$ ↓
- C. 海水提溴过程中将溴吹入 SO_2 吸收塔: $Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2Br^- + SO_4^{2-} + 4H^+$

D. 用草酸标准溶液测定高锰酸钾溶液的浓度: $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2^+ + 8H_2O_2^-$

【答案】C

- 【详解】A. 试管壁上的银镜用稀硝酸清洗,银溶于稀硝酸生成硝酸银和一氧化氮 气体,该反应的离子方程式为 $3Ag + 4H^* + NO_3^- = 3Ag^* + NO \uparrow + 2H_3O$,A不正确;
- B. 由于 PbS 的溶解度远远小于 FeS, 因此, 工业废水中的 Pb²⁺用 FeS 去除, 该反应的离子方程式为 Pb²⁺+FeS=PbS+Fe²⁺, B不正确;
- C. 海水提溴过程中将溴吹入 SO_2 吸收塔, SO_2 在水溶液中将 Br_2 还原为 Br^* ,该反应的离子方程式为 Br_2 + SO_3 + $2H_3O$ = $2Br^*$ + SO_4^2 + $4H^*$,C正确:
- D. 用草酸标准溶液测定高锰酸钾溶液的浓度, H₂C₂O₄ 被氧化为CO₂, H₂C₂O₄ 属于弱酸, 该反应的离子方程式为2MnO₄⁻+5H₂C₂O₄+6H⁺=2Mn²⁺+10CO₂↑+8H₂O, D不正确;
 综上所述,本题选 C。
- 5. 我国科学家最近研究的一种无机盐 $Y_3[Z(WX)_6]$, 纳米药物具有高效的细胞内亚铁离子捕获和抗氧化能力。W、
- X、Y、Z的原子序数依次增加,且 W、X、Y 属于不同族的短周期元素。W 的外层电子数是其内层电子数的 2 倍,X 和 Y 的第一电离能都比左右相邻元素的高。Z 的 M 层未成对电子数为 4。下列叙述错误的是
- A. W、X、Y、Z四种元素的单质中Z的熔点最高
- B. 在 X 的简单氢化物中 X 原子轨道杂化类型为 sp3
- C.Y 的氢氧化物难溶于 NaCl 溶液,可以溶于 NH_4Cl 溶液
- D. $Y_3[Z(WX)_6]_2$ 中 WX^- 提供电子对与 Z^{3+} 形成配位键

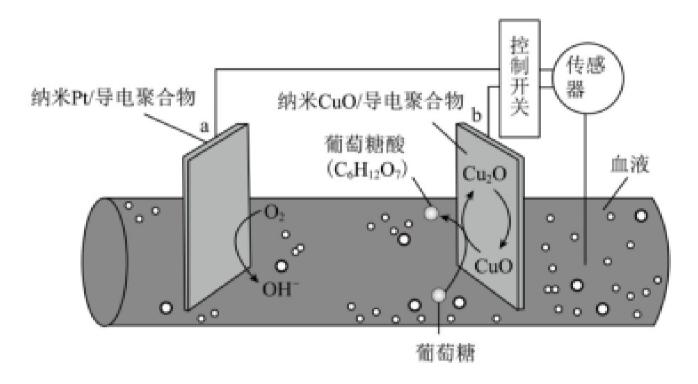
【答案】A

- 【分析】W、X、Y、Z的原子序数依次增加,且W、X、Y属于不同族的短周期元素。W的外层电子数是其内层电子数的 2 倍,则W为C元素;每个周期的 II A和V A的元素的第一电离能都比左右相邻元素的高,由于配合物 $Y_3[Z(WX)_6]_2$ 中Y在外界,Y可形成简单阳离子,则Y属于金属元素,故X和Y分别为N和Mg;Z的M层未成对电子数为 4,则其 3d 轨道上有 4 个不成对电子,其价电子排布式为3d⁶4s²,Z为 Fe 元素, $Y_3[Z(WX)_6]_2$ 为 $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$ 。
- 【详解】A. W、X、Y、Z四种元素的单质中,N元素的单质形成分子晶体,Mg和Fe均形成金属晶体,C元素既可以形成金刚石又可以形成石墨,石墨的熔点最高,A不正确;
- B. 在 X 的简单氢化物是 NH_3 , 其中 C 原子轨道杂化类型为 sp^3 , B 正确;

- C. Y 的氢氧化物是 $Mg(OH)_2$,其属于中强碱,其难溶于水,难溶于 NaCl溶液,但是,由于 NH_4Cl 电离产生的 NH_4^+ 可以破坏 $Mg(OH)_2$ 的沉淀溶解平衡,因此 $Mg(OH)_2$ 可以溶于 NH_4Cl 溶液,C 正确;
- D. Mg₃[Fe(CN)₆]₂中CN⁻提供电子对与Fe³⁺形成配位键,D正确;

综上所述, 本题选 A。

6. 一种可植入体内的微型电池工作原理如图所示,通过 CuO 催化消耗血糖发电,从而控制血糖浓度。当传感器检测到血糖浓度高于标准,电池启动。血糖浓度下降至标准,电池停止工作。(血糖浓度以葡萄糖浓度计)



电池工作时,下列叙述错误的是

- A. 电池总反应为 $2C_6H_{12}O_6 + O_2 = 2C_6H_{12}O_7$
- B. b 电极上 CuO 通过 Cu(II)和 Cu(I)相互转变起催化作用
- C. 消耗 18mg 葡萄糖, 理论上 a 电极有 0.4mmol 电子流入
- D. 两电极间血液中的 Na+在电场驱动下的迁移方向为 b→a

【答案】C

【分析】由题中信息可知,b 电极为负极,发生反应 $Cu_2O-2e^-+2OH^-=2CuO+H_2O$,然后再发生 $C_6H_{12}O_6+2CuO=C_6H_{12}O_7+Cu_2O; a$ 电极为正极,发生反应 $O_2+4e^-+2H_2O=4OH^-$,在这个过程中发生的总反应为 $2C_6H_{12}O_6+O_2=2C_6H_{12}O_7$ 。

【详解】A. 由题中信息可知,当电池开始工作时,a 电极为电池正极,血液中的 O_2 在 a 电极上得电子生成 OH^- ,电极反应式为 O_2 + $4e^-$ + $2H_2O$ = $4OH^-$; b 电极为电池负极, Cu_2O 在 b 电极上失电子转化成 CuO,电极反应式为 Cu_2O - $2e^-$ + $2OH^-$ = 2CuO + H_2O ,然后葡萄糖被 CuO 氧化为葡萄糖酸,CuO 被还原为 Cu_2O ,则电池总反应为 $2C_6H_{12}O_6$ + O_2 = $2C_6H_{12}O_7$,A 正确;

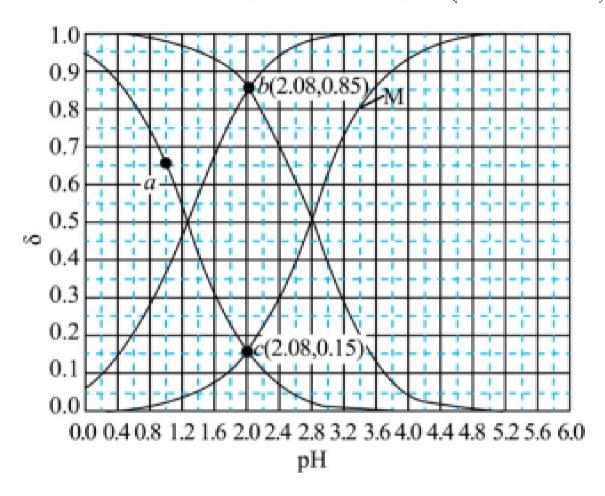
B. b 电极上 CuO 将葡萄糖被 CuO 氧化为葡萄糖酸后被还原为 Cu_2O , Cu_2O 在 b 电极上失电子转化成 CuO,在这个过程中 CuO 的质量和化学性质保持不变,因此,CuO 通过 Cu(II)和 Cu(I)相互转变起催化作用,B 正确;

- C. 根据反应 $2C_6H_{12}O_6 + O_2 = 2C_6H_{12}O_7$ 可知, $1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$ 参加反应时转移 2 mol 电子, $18\text{mg } C_6H_{12}O_6$ 的 物质的量为 0.1 mmol,则消耗 18 mg 葡萄糖时,理论上 a 电极有 0.2 mmol 电子流入,C 错误;
- D. 原电池中阳离子从负极移向正极迁移,故 Na^+ 迁移方向为 $b \rightarrow a$, D 正确。

综上所述,本题选 C。

7. 常温下 $CH_2ClCOOH$ 和 $CHCl_2COOH$ 的两种溶液中,分布系数 δ 与pH的变化关系如图所示。[比如:

$$\delta(\text{CH}_2\text{CICOO}^-) = \frac{c(\text{CH}_2\text{CICOO}^-)}{c(\text{CH}_2\text{CICOOH}) + c(\text{CH}_2\text{CICOO}^-)} 1$$



下列叙述正确的是

- A. 曲线 M 表示 δ (CHCl₂COO⁻) ~ pH 的变化关系
- B. 若酸的初始浓度为0.10mol·L⁻¹,则 a 点对应的溶液中有 $c(H^+)=c(CHCl_2COO^-)+c(OH^-)$
- C. $CH_2ClCOOH$ 的电离常数 $K_a = 10^{-1.3}$

【答案】D

【分析】随着 pH 的增大, $CH_2CICOOH$ 、 $CHCl_2COOH$ 浓度减小, CH_2CICOO^- 、 $CHCl_2COO^-$ 浓度增大,— Cl 为吸电子基团, $CHCl_2COOH$ 的酸性强于 $CH_2CICOOH$,即 K_a ($CHCl_2COOH$) > K_a ($CH_2CICOOH$)), δ (酸分子)= δ (酸根离子)=0.5 时的 pH 分别约为 1.3、2.8,则两种酸的电离常数分别为 K_a ($CHCl_2COOH$) \approx $10^{-1.3}$, K_a ($CH_2CICOOH$) \approx $10^{-2.8}$,由此分析解题。

【详解】A. 根据分析,曲线 M 表示 $\delta(\mathrm{CH_2CICOO^-})$ ~pH 的变化关系,A 错误;

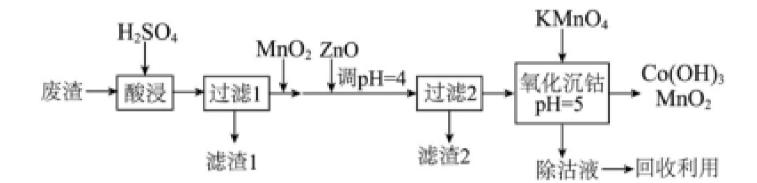
B. 根据 K_a (CHCl₂COOH) = $\frac{c\left(\text{CHCl}_2\text{COO}^-\right) \times c\left(\text{H}^+\right)}{c\left(\text{CHCl}_2\text{COOH}\right)}$, 初始 $c_0\left(\text{CHCl}_2\text{COOH}\right) = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若溶液中溶质只有 CHCl₂COOH,则 $c\left(\text{CHCl}_2\text{COO}^-\right) = c\left(\text{H}^+\right) \approx \sqrt{K_a\left(\text{CHCl}_2\text{COOH}\right)} c_0\left(\text{CHCl}_2\text{COOH}\right) = 10^{-1.15} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,但 a 点对应的 $c\left(\text{H}^+\right) = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,说明此时溶液中加入了酸性更强的酸,根据电荷守恒, $c\left(\text{H}^+\right) > c\left(\text{CHCl}_2\text{COO}^-\right) + c\left(\text{OH}^-\right)$,B错误:

C. 根据分析, $CH_2CICOOH$ 的电离常数 $K_a=10^{-2.8}$, C 错误;

D . 电 离 度
$$\alpha = \frac{n_{\rm tea}}{n_{\rm th}}$$
 , $n_{\rm th} = n_{\rm tea} + n_{\rm tea}$, 则 $\alpha({\rm CH_2CICOOH}) = \delta({\rm CH_2CICOO^-})$,
$$\alpha({\rm CHCl_2COOH}) = \delta({\rm CHCl_2COO^-}), \ {\rm pH} = 2.08 \ {\rm hr}, \ \delta({\rm CH_2CICOO^-}) = 0.15, \ \delta({\rm CHCl_2COO^-}) = 0.85, \ {\rm D}$$
 正确; 故答案选 D。

二、非选择题:本题共4小题,共58分。

8. 钴及其化合物在制造合金、磁性材料、催化剂及陶瓷釉等方面有着广泛应用。一种从湿法炼锌产生的废渣(主要含 Co、Zn、Pb、Fe 的单质或氧化物)中富集回收得到含锰高钴成品的工艺如下:



已知溶液中相关离子开始沉淀和沉淀完全($c \le 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时的 pH:

	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co³+	Co ²⁺	Zn ²⁺
开始沉淀的 pH	15	6.9	_	7.4	6.2
沉淀完全的 pH	2.8	8.4	1.1	9.4	8.2

回答下列问题:

- (1)"酸浸"前废渣需粉碎处理,目的是_____:"滤渣 1"中金属元素主要为____。
- (2)"过滤 1"后的溶液中加入 MnO_2 的作用是_____。取少量反应后的溶液,加入化学试剂_____检验
- ______,若出现藍色沉淀,需补加 **MnO**₂ 。

- (3)"氧化沉钴"中氧化还原反应的离子方程式为____、___。
- (4) "除钴液"中主要的盐有_____(写化学式), 残留的 Co^{3+} 浓度为_____ $mol\cdot L^{-1}$ 。

【答案】(1) ①. 增大固液接触面积,加快酸浸速率,提高浸取效率 ②. Pb

(2) ①. 将溶液中的Fe²⁺ 氧化为Fe³⁺,以便在后续调 pH 时除去 Fe 元素 ②. K₃[Fe(CN)₆]溶液 ③. Fe²⁺

(3)
$$(3 Co^{2+} + MnO_4^- + 7H_2O = 3Co(OH)_3 \downarrow + MnO_2 \downarrow + 5H^+$$
 (2).

 $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5MnO_2 \downarrow +4H^+$

(4) ①. $ZnSO_4$ 、 K_2SO_4 ②. $10^{-16.7}$

【分析】由题中信息可知,用硫酸处理含有 Co、Zn、Pb、Fe 的单质或氧化物的废渣,得到含有 Co²+、Zn²+、Fe²+、Fe³+、SO²+等离子的溶液,Pb 的单质或氧化物与硫酸反应生成难溶的 PbSO₄,则"滤渣 1"为"酸浸"时生成的 PbSO₄;向滤液中加入 MnO₂ 将 Fe²+氧化为 Fe³+,然后加入 ZnO 调节 pH=4 使 Fe³+完全转化为 Fe(OH)₃,则"滤渣 II"的主要成分为 Fe(OH)₃,滤液中的金属离子主要是 Co²+、 Zn²+和 Mn²+;最后"氧化沉钴",加入强氧化剂 KMnO₄,将溶液中 Co²+氧化为 Co³+,在 pH = 5时 Co³+形成 Co(OH)₃沉淀,而 KMnO₄则被还原为 MnO₂, KMnO₄还会与溶液中的 Mn²+发生归中反应生成 MnC₂,得到 Co(OH)₃和 MnO₂的混合物,"除钴液"主要含有 ZnSO₄、K₂SO₄,据此解答。

【小问1详解】

在原料预处理过程中,粉碎固体原料能增大固体与液体的接触面积,从而加快酸浸的反应速率,提高浸取效率;由分析可知,"滤渣 1"的主要成分为 PbSO₄,则"滤渣 1"中金属元素主要为 Pb;

【小问2详解】

酸浸液中含有 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等离子。由题表中数据可知,当 Fe^{3+} 完全沉淀时, Co^{2+} 未开始沉淀,而当 Fe^{2+} 完全沉淀时, Co^{2+} 已有一部分沉淀,因此为了除去溶液中的 Fe 元素且 Co^{2+} 不沉淀,应先将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,然后调节溶液的 PH 使 Fe^{3+} 完全水解转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀,因此, MnO_2 的作用是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,以便在后续调 PH 时除去 Fe 元素。常用 K_3 $\left[Fe(CN)_6\right]$ 溶液检验 Fe^{2+} ,若生成蓝色沉淀,则说明溶液中仍存在 Fe^{2+} ,需补加 MnO_2 ;

【小问3详解】

由分析可知,该过程发生两个氧化还原反应,根据分析中两个反应的反应物、产物与反应环境(pH=5),结合得失电子守恒、电荷守恒和原子守恒可写出两个离子方程式:

 $3\text{Co}^{2+} + \text{MnO}_{4}^{-} + 7\text{H}_{2}\text{O} = 3\text{Co}(\text{OH})_{3} \downarrow + \text{MnO}_{2} \downarrow + 5\text{H}^{+}, \quad 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_{4}^{-} + 2\text{H}_{2}\text{O} = 5\text{MnO}_{2} \downarrow + 4\text{H}^{+};$

【小问4详解】

最终得到的"除钴液"中含有的金属离子主要是最初"酸浸"时与加入 ZnO 调 pH 时引入的 Zn²⁺ 、加入 KMnO₄ "氧化沉钴"时引入的 K⁺,而阴离子是在酸浸时引入的 SO²⁻,因此其中主要的盐有 ZnSO₄ 和 K₂SO₄。 当溶液 pH = 1.1 时 c(H⁺)=10^{-1.1} mol·L⁻¹, Co³⁺ 恰好完全沉淀,此时溶液中 c(Co³⁺)=1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹,则 c(OH⁻)= $\frac{K_{\rm W}}{c$ (H⁺)}=10⁻¹²⁹ mol·L⁻¹,则 $K_{\rm sp}$ [Co(OH)₃]=1.0×10⁻⁵×(10⁻¹²⁹)³=10^{-43.7}。"除钴液"的 pH = 5,

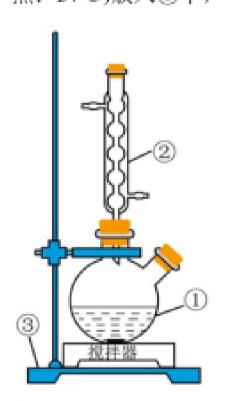
即
$$c(H^+)=10^{-5} \text{mol} \cdot L^{-1}$$
,则 $c(OH^-)=\frac{K_w}{c(H^+)}=10^{-9} \text{mol} \cdot L^{-1}$,此时溶液中

$$c\left(\mathrm{Co^{3+}}\right) = \frac{K_{\mathrm{sp}}\left[\mathrm{Co(OH)_3}\right]}{c^3\left(\mathrm{OH^-}\right)} = \frac{10^{-43.7}}{\left(10^{-9}\right)^3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L^{-1}} = 10^{-16.7}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L^{-1}}_{\circ}$$

9. 吡咯类化合物在导电聚合物、化学传感器及药物制剂上有着广泛应用。一种合成 1-(4-甲氧基苯基)-2, 5-二甲基吡咯(用吡咯 X 表示) 反应和方法如下:

己-2,5-二酮 4-甲氧基苯胺 吡咯X

实验装置如图所示,将 100 mmol 己-2,5-二酮(熔点: -5.5℃, 密度: 0.737g·cm⁻³)与 100 mmol 4-甲氧基苯胺(熔点: 57℃)放入①中,搅拌。



待反应完成后,加入 50%的乙醇溶液,析出浅棕色固体。加热至 65℃,至固体溶解,加入脱色剂,回流 20 min, 趁热过滤。滤液静置至室温,冰水浴冷却,有大量白色固体析出。经过滤、洗涤、干燥得到产品。 回答下列问题:

- (1) 量取己-2, 5-二酮应使用的仪器为_____(填名称)。
- (2) 仪器①用铁夹固定在③上,③的名称是____; 仪器②的名称是___。
- (3) "搅拌"的作用是____。
- (4) "加热"方式为____。
- (5) 使用的"脱色剂"是____。
- (6) "趁热过滤"的目的是_____; 用_____洗涤白色固体。
- (7) 若需进一步提纯产品,可采用的方法是____。

【答案】(1) 酸式滴定管

- (2) ①. 铁架台 ②. 球形冷凝管
- (3) 使固液充分接触,加快反应速率
- (4) 水浴加热 (5) 活性炭
- (6) ①. 防止产品结晶损失,提高产率 ②. 50%的乙醇溶液
- (7) 重结晶

【分析】将 100 mmol 己-2,5-二酮(熔点:-5.5℃,密度: 0.737g·cm⁻³)与 100 mmol 4-甲氧基苯胺(熔点:57℃)放入两颈烧瓶中,利用球形冷凝管进行冷凝回流提高原料利用率,通过搅拌来提高反应速率,反应完成后,加入50%的乙醇溶液,析出浅棕色固体(即含杂质的产品),加热至 65℃,至固体溶解,加入脱色剂(脱色剂为不溶于水和乙醇等溶剂的固体,如:活性炭),回流 20min,趁热过滤,使产品尽可能多地进入滤液,滤液静置至室温,冰水浴冷却,有大量白色固体析出,经过滤、洗涤、干燥得到产品。

【小问1详解】

己-2,5-二酮的摩尔质量为 $114g \cdot mol^{-1}$,根据题中所给数据可知,所需己-2,5-二酮的体积为

 $\frac{100 \times 10^{-3} \, mol \times 114 g \cdot mol^{-1}}{0.737 g \cdot cm^{-3}} \approx 15.47 cm^3 = 15.47 mL$,又因为酮类对橡胶有腐蚀性,所以选用酸式滴定管。

【小问2详解】

③为铁架台;仪器②用于冷凝回流,为球形冷凝管。

【小问3详解】

己-2,5-二酮的熔点为-5.5℃,常温下为液体,4-甲氧基苯胺的熔点为57℃,常温下为固体,搅拌可使固液反应物充分接触,加快反应速率。

【小问4详解】

由题给信息"加热至65℃"可知,应用水浴加热,这样便于控制温度,且受热更均匀。

【小问5详解】

"脱色剂"的作用是吸附反应过程中产生的有色物质,结合题中信息,加入脱色剂后回流,趁热过滤,保留滤液,即脱色剂为不溶于水和乙醇等溶剂的固体,所以可以选用活性炭作脱色剂。

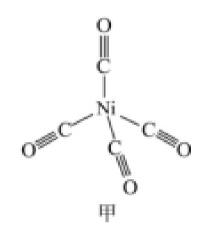
【小问6详解】

由题给信息可知,产品吡咯 X 为白色固体,加热至 65℃可溶解在 50%的乙醇溶液中,所以需趁热过滤,使产品尽可能多地进入滤液,防止产品结晶损失,提高产率;由加入 50%的乙醇溶液,析出浅棕色固体(即含杂质的产品)可知,常温下产品不溶于 50%的乙醇溶液,所以为减少溶解损失,洗涤时可用 50%的乙醇溶液。

【小问7详解】

由产品的分离提纯过程可知,若需进一步提纯,可采用的方法为重结晶。

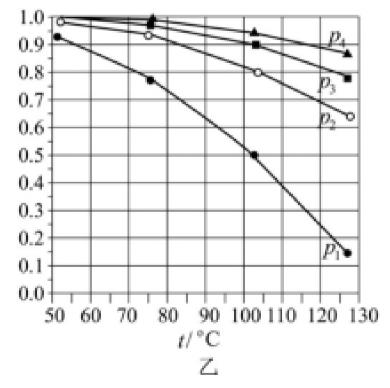
- 10. Ni(CO)₄ (四羰合镍,沸点 43℃)可用于制备高纯镍,也是有机化合物羰基化反应的催化剂。回答下列问题:
- (1) Ni 基态原子价电子的轨道表示式为_____。镍的晶胞结构类型与铜的相同,晶胞体积为 a^3 ,镍原子半径为
- (2) Ni(CO)₄结构如图甲所示,其中含有σ键 数目为_____, Ni(CO)₄晶体的类型为_____。



(3) 在总压分别为 0.10、0.50、1.0、2.0MPa 下,Ni(s)和 CO(g)反应达平衡时, $Ni(CO)_4$ 体积分数 x 与温度的关系如图乙所示。反应 $Ni(s)+4CO(g)=Ni(CO)_4(g)$ 的 ΔH ______0(填"大于"或"小于")。从热力学角度考虑,

______有利于 $\mathrm{Ni}ig(\mathrm{CO}ig)_{\!\!4}$ 的生成(写出两点)。 p_3 、100℃时 CO 的平衡转化率 α =_____,该温度下平衡常数 $K_{\!_{\mathrm{P}}}$ =

____(MPa)
$$^{-3}$$
 .



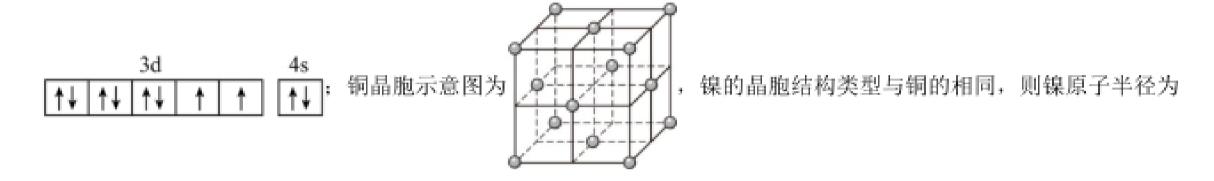
(4) 对于同位素交换反应 $Ni(C^{16}O)_4 + C^{18}O \rightarrow Ni(C^{16}O)_3 C^{18}O + C^{16}O$,20℃时反应物浓度随时间的变化关系为 $c_t \left[Ni(C^{16}O)_4\right] = c_0 \left[Ni(C^{16}O)_4\right] e^{-kt}$ (k 为反应速率常数),则 $Ni(C^{16}O)_4$ 反应一半所需时间 $t_{\frac{1}{2}} =$ _____(用 k 表示)。

- (2) ①.8 ②. 分子晶体
- (3) ①. 小于 ②. 降低温度、增大压强 ③. 97.3% ④. 9000

$$(4) \ \frac{\ln 2}{k}$$

【小问1详解】

Ni 为 28 号元素, 其基态原子的核外电子排布式为 $[Ar]3d^84s^2$, 则其价电子轨道表示式为



晶胞面对角线长度的 $\frac{1}{4}$,因为晶胞体积为 a^3 ,所以晶胞棱长为a,面对角线长度为 $\sqrt{2}a$,则镍原子半径为

$$\frac{\sqrt{2}}{4}a$$

【小问2详解】

单键均为 σ 键,双键含有1个 σ 键和1个 π 键,三键含有1个 σ 键 2个 π 键,由 $Ni(CO)_4$ 的结构可知,4个配体 CO 与中心原子 Ni 形成的 4 个配位键均为 σ 键,而每个配体 CO 中含有1个 σ 键 2个 π 键,因此 1个 $Ni(CO)_4$ 分子中含有10个。 11个 12个。 13个。 14个。 14个的可知, 14个的可知, 14个的可知的, 14个的可知的, 14个的可知的, 14个的可知的,14个可知的,14个可能的,14个

【小问3详解】

随着温度升高,平衡时 $\operatorname{Ni}(\operatorname{CO})_4$ 的体积分数减小,说明温度升高平衡逆移,因此该反应的 $\Delta H < 0$;该反应的正反应是气体总分子数减小的放热反应,因此降低温度和增大压强均有利于 $\operatorname{Ni}(\operatorname{CO})_4$ 的生成;由上述分析知,温度相同时,增大压强平衡正向移动,对应的平衡体系中 $\operatorname{Ni}(\operatorname{CO})_4$ 的体积分数增大,则压强: $\operatorname{p}_4 > \operatorname{p}_3 > \operatorname{p}_2 > \operatorname{p}_1$,即 p_3 对应的压强是 1.0MPa. 由题图乙可知, p_3 、 100 $^{\circ}$ 条件下达到平衡时,CO 和 $\operatorname{Ni}(\operatorname{CO})_4$ 的物质的量分数分别为 $\operatorname{0.1}$ 、 $\operatorname{0.9}$,设初始投入的 CO 为 $\operatorname{4}$ mol,反应生成的 $\operatorname{Ni}(\operatorname{CO})_4$ 为 xmol,可得三段式:

$$Ni(s) + 4CO(g) = Ni(CO)_4(g)$$

起始(mol) 4 0
转化(mol) 4x x
平衡(mol) 4-4x x

, 反应后总物质的量为: (4-3x) mol, 根据阿伏加德罗定律, 其他条件相同时, 气体的体积分数即为其物质的量

分数,因此有 $\frac{x}{4-3x}$ =0.9,解得 $x=\frac{36}{37}$,因此达到平衡时 $n_{\text{转化}}$ (CO)= $4\times\frac{36}{37}$ mol,CO的平衡转化率

$$\alpha = \frac{4 \times \frac{36}{37} \text{mol}}{4 \text{mol}} \times 100\% \approx 97.3\%$$
; 气体的分压=总压强×该气体的物质的量分数,则该温度下的压强平衡常数

$$K_{\rm p} = \frac{p[{\rm Ni(CO)_4}]}{p^4({\rm CO})} = \frac{0.9 \times p_3}{\left(0.1 \times p_3\right)^4} = \frac{0.9 \times 1.0 \text{MPa}}{\left(0.1 \times 1.0 \text{MPa}\right)^4} = 9000 (\text{MPa})^{-3}$$

【小问4详解】

由題给关系式可得
$$\mathbf{e}^{-kt} = \frac{c_t \left[\mathrm{Ni} \left(\mathbf{C}^{16} \mathbf{O} \right)_4 \right]}{c_0 \left[\mathrm{Ni} \left(\mathbf{C}^{16} \mathbf{O} \right)_4 \right]}$$
, 当 $\mathrm{Ni} \left(\mathbf{C}^{16} \mathbf{O} \right)_4$ 反应一半时 $\frac{c_t \left[\mathrm{Ni} \left(\mathbf{C}^{16} \mathbf{O} \right)_4 \right]}{c_0 \left[\mathrm{Ni} \left(\mathbf{C}^{16} \mathbf{O} \right)_4 \right]} = \frac{1}{2}$, 即 $\mathbf{e}^{-kt_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2}$,

$$-kt_{\frac{1}{2}} = \ln\frac{1}{2} \;, \quad kt_{\frac{1}{2}} = \ln 2 \;, \quad \text{for } t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \;.$$

11. 四氯咯草胺(化合物 G)是一种新型除草剂,可有效控制稻田杂草。G的一条合成路线如下(略去部分试剂和条件,忽略立体化学)。

已知反应 $I: ROH \xrightarrow{CH_2Cl_2} ROSO_2CH_3 + (C_2H_5)_3 N \cdot HCl$

已知反应 II:
$$HN$$
 $+R_3$ O R_4 \longrightarrow R_3 N R_1 $+R_4OH$

 R_1 为烃基或 H, R、 R_2 、 R_3 、 R_4 为烃基

回答下列问题:

- (1) 反应①的反应类型为_____; 加入 K2CO3的作用是_____。
- (2) D分子中采用 sp3 杂化的碳原子数是_____
- (3) 对照已知反应 I ,反应③不使用 (C_2H_5) N也能进行,原因是____。
- (4) E中含氧官能团名称是____。
- (6) G中手性碳原子是____(写出序号)。
- (7) 化合物 $H \neq B$ 的同分异构体,具有苯环结构,核磁共振氢谱中显示为四组峰,且可以发生已知反应 II . 则 II 的可能结构是_____。
- 【答案】(1) ①. 取代反应 ②. 与生成的 HBr 反应, 促进反应正向进行
- (2) 5 (3) D分子中同时存在—OH和 —N—

(4) 酯基 (5) ①.
$$F_3C$$
 〇 ②. F_3C 〇 〇

$$H_3C$$
 H_2N
 H_3C
 H_2N
 CH_3
 CH_3

【分析】结合 A、C 的结构简式和 B 的分子式可知,B 的结构简式为 HN , A 中—Br 与 B 中 — NH 发生

取代反应,生成 C 和小分子 HBr,加入的 K_2CO_3 与生成的 HBr 发生反应,促进反应正向进行;由反应③的反应条件可知,反应③发生已知反应 I ,则 D 中应含有—OH,再结合 C 的结构简式、D 的分子式可知, $C \rightarrow D$ 发生的是羰

C 原子,有 5 个;D 的分子中存在—OH 和 — N — ,依次发生反应③(类似已知反应 I)、反应④(取代反应)生成 E, E 中含氧官能团为酯基;根据 E、G 的结构简式和反应⑤、反应⑥的反应试剂,结合 F 的分子式可知,F 的结构简式

$$+$$
 F_3C
 O
 O
 O

【小问1详解】

根据分析,反应①的反应类型为取代反应,反应中加入 K2CO3的作用为与生成的 HBr 反应,促进反应正向进行。

【小问2详解】

根据分析, D分子中采用 sp3 杂化的碳原子数为 5 个, 分别为

$$F_{3}C$$
 3
 N
 2
 N
 2

【小问3详解】

已知反应 I 为—OH 与 CH_3SO_2Cl 发生取代反应,生成的小分子 HCl 与 — N— 结合生成铵盐。由 D 的结构简式可知,D 分子中同时存在—OH 和 — N , 故反应③不使用 $\left(C_2H_5\right)_3$ N 也能进行。

【小问4详解】

由E的结构简式可知,E中含氧官能团的名称为酯基。

【小问5详解】

已知反应⑤分两步进行,结合 F 的结构简式知, $E \rightarrow F$ 过程中,第二步为第一步产物发生已知反应 II ,结合第一步

产物的分子式及已知反应 II 的机理知,第一步产物的结构简式为

$$F_3C$$
O
O
O

【小问6详解】

手性碳原子指连有四个不同的原子或原子团的饱和碳原子,由 G 的结构简式知,其中手性碳原子为 3 和 4 号碳原子。

小问7详解】

由思路分析可知,B的结构简式为_{HN},其同分异构体 H 能发生已知反应Ⅱ,说明其具有 — NH

一NH2结构:具有苯环结构,核磁共振氢谱中显示有4组峰,说明结构对称,则其可能的结构简式有

$$\begin{array}{c|c} H_3C \\ \\ H_2N \\ \\ H_3C \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$$