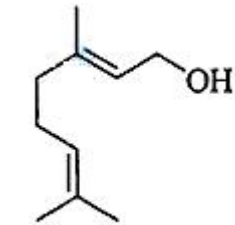


2013 年全国统一高考化学试卷（新课标I）

一、选择题

1. （6 分）化学无处不在，与化学有关的说法不正确的是（ ）
- A. 侯氏制碱法的工艺过程中应用了物质溶解度的差异
- B. 可用蘸浓盐酸的棉棒检验输送氨气的管道是否漏气
- C. 碘是人体必需微量元素，所以要多吃富含高碘酸的食物
- D. 黑火药由硫磺、硝石、木炭三种物质按一定比例混合制成
2. （6 分）香叶醇是合成玫瑰香油的主要原料，其结构简式如图所示：下列有关香叶醇的叙述正确的是（ ）



- A. 香叶醇的分子式为  $C_{10}H_{18}O$
- B. 不能使溴的四氯化碳溶液褪色
- C. 不能使酸性高锰酸钾溶液褪色
- D. 能发生加成反应不能发生取代反应
3. （6 分）短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，其简单离子都能破坏水的电离平衡的是（ ）
- A.  $W^{2-}$ 、 $X^{+}$       B.  $X^{+}$ 、 $Y^{3+}$       C.  $Y^{3+}$ 、 $Z^{2-}$       D.  $X^{+}$ 、 $Z^{2-}$
4. （6 分）银制器皿日久表面会逐渐变黑，这是生成了  $Ag_2S$  的缘故。根据电化学原理可进行如下处理：在铝质容器中加入食盐溶液，再将变黑的银器浸入该溶液中，一段时间后发现黑色会褪去。下列说法正确的是（ ）
- A. 处理过程中银器一直保持恒重
- B. 银器为正极， $Ag_2S$  被还原生成单质银
- C. 该过程中总反应为  $2Al+3Ag_2S=6Ag+Al_2S_3$
- D. 黑色褪去的原因是黑色  $Ag_2S$  转化为白色  $AgCl$
5. （6 分）已知  $K_{sp}(AgCl)=1.56\times 10^{-10}$ ， $K_{sp}(AgBr)=7.7\times 10^{-13}$ ， $K_{sp}(Ag_2CrO_4)=9.0\times$

- $10^{-12}$ 。某溶液中含有  $Cl^{-}$ 、 $Br^{-}$ 和  $CrO_4^{2-}$ 浓度均为  $0.010mol\cdot L^{-1}$ ，向该溶液中逐滴加入  $0.010mol\cdot L^{-1}$  的  $AgNO_3$  溶液时，三种阴离子产生沉淀的先后顺序为（ ）
- A.  $Cl^{-}$ 、 $Br^{-}$ 、 $CrO_4^{2-}$       B.  $CrO_4^{2-}$ 、 $Br^{-}$ 、 $Cl^{-}$
- C.  $Br^{-}$ 、 $Cl^{-}$ 、 $CrO_4^{2-}$       D.  $Br^{-}$ 、 $CrO_4^{2-}$ 、 $Cl^{-}$
6. （6 分）分子式为  $C_5H_{10}O_2$  的有机物在酸性条件下可水解为酸和醇，若不考虑立体异构，这些酸和醇重新组合可形成的酯共有（ ）
- A. 28 种      B. 32 种      C. 40 种      D. 48 种
7. （6 分）下列实验中，所采取的分离方法与对应原理都正确的是（ ）

选项	目的	分离方法	原理
A	分离溶于水中的碘	乙醇萃取	碘在乙醇中的溶解度较大
B	分离乙酸乙酯和乙醇	分液	乙酸乙酯和乙醇的密度不同
C	除去 $KNO_3$ 固体中混杂的 $NaCl$	重结晶	$NaCl$ 在水中的溶解度很大
D	除去丁醇中的乙醚	蒸馏	丁醇与乙醚的沸点相差较大

- A. A      B. B      C. C      D. D

三、非选择题（包括必考题和选考题两部分。第 22 题～第 32 题为必考题，每个试题考生都必须作答。第 33 题～第 40 题为选考题，考生根据要求作答）

8. （13 分）醇脱水是合成烯烃的常用方法，实验室合成环己烯的反应和实验装置如图所示。可能用到的有关数据如下：

	相对分子质量	密度/（ $g\cdot cm^{-3}$ ）	沸点/ $^{\circ}C$	溶解性
环己醇	100	0.9618	161	微溶于水
环己烯	82	0.8102	83	难溶于水

合成反应：

在 a 中加入 20g 环己醇和 2 小片碎瓷片，冷却搅动下慢慢加入 1mL 浓硫酸。b 中通入冷却水后，开始缓慢加热 a，控制馏出物的温度不超过  $90^{\circ}C$ 。

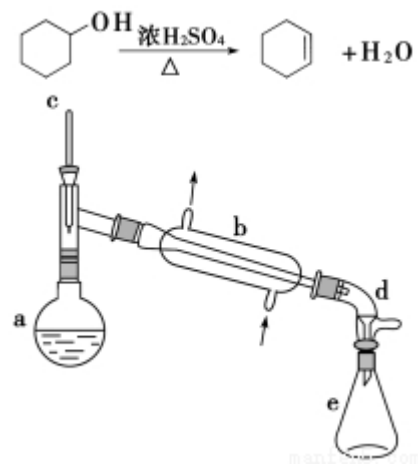
分离提纯：

反应粗产物倒入分液漏斗中分别用少量 5%碳酸钠溶液和水洗涤，分离后加入无水氯化钙颗粒，静

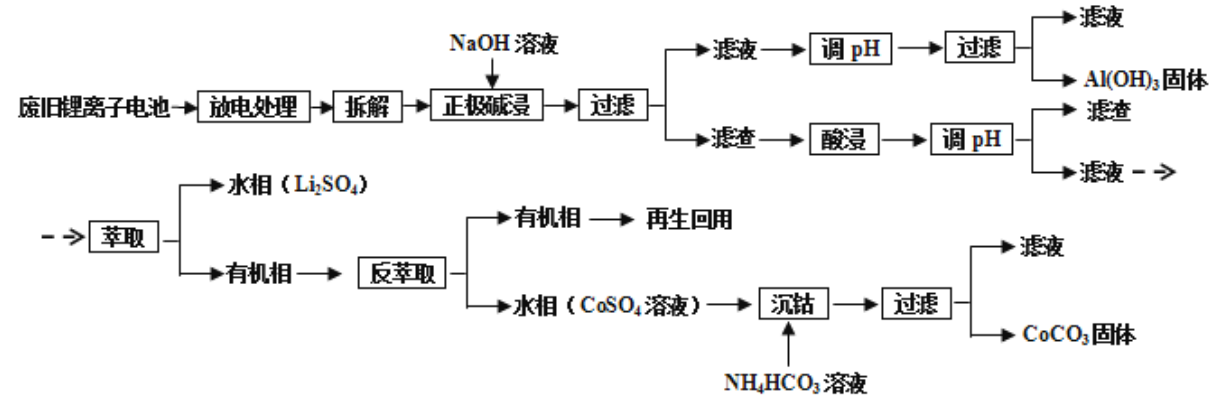
置一段时间后弃去氯化钙，最终通过蒸馏得到纯净环己烯 10g.

回答下列问题：

- (1) 装置 b 的名称是\_\_\_\_\_.
- (2) 加入碎瓷片的作用是\_\_\_\_\_；如果加热一段时间后发现忘记加瓷片，应该采取的正确操作是\_\_\_\_\_（填正确答案标号）.
- A. 立即补加 B. 冷却后补加 C. 不需补加 D. 重新配料
- (3) 本实验中最容易产生的副产物的结构简式为\_\_\_\_\_.
- (4) 分液漏斗在使用前须清洗干净并\_\_\_\_\_；在本实验分离过程中，产物应该从分液漏斗的\_\_\_\_\_（填“上口倒出”或“下口放出”）.
- (5) 分离提纯过程中加入无水氯化钙的目的是\_\_\_\_\_.
- (6) 在环己烯粗产物蒸馏过程中，不可能用到的仪器有\_\_\_\_\_（填正确答案标号）.
- A. 蒸馏烧瓶 B. 温度计 C. 吸滤瓶 D. 球形冷凝管 E. 接收器
- (7) 本实验所得到的环己烯产率是\_\_\_\_\_（填正确答案标号）.
- A.41% B.50% C.61% D.70%



9. （15 分）锂离子电池的应用很广，其正极材料可再生利用．某锂离子电池正极材料有钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ）、导电剂乙炔黑和铝箔等．充电时，该锂离子电池阴极发生的反应为  $6\text{C} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6$ ．现欲利用以下工艺流程回收正极材料中的某些金属资源（部分条件未给出）．



回答下列问题：

- (1)  $\text{LiCoO}_2$  中，Co 元素的化合价为\_\_\_\_\_.
- (2) 写出“正极碱浸”中发生反应的离子方程式\_\_\_\_\_.
- (3) “酸浸”一般在  $80^\circ\text{C}$  下进行，写出该步骤中发生的所有氧化还原反应的化学方程式\_\_\_\_\_；可用盐酸代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合液，但缺点是\_\_\_\_\_.
- (4) 写出“沉钴”过程中发生反应的化学方程式\_\_\_\_\_.
- (5) 充放电过程中，发生  $\text{LiCoO}_2$  与  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  之间的转化，写出放电时电池反应方程式\_\_\_\_\_.
- (6) 上述工艺中，“放电处理”有利于锂在正极的回收，其原因是\_\_\_\_\_．在整个回收工艺中，可回收到的金属化合物有\_\_\_\_\_（填化学式）.

10. （15 分）二甲醚（ $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ）是无色气体，可作为一种新型能源．由合成气（组成为  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和少量的  $\text{CO}_2$ ）直接制备二甲醚，其中的主要过程包括以下四个反应：

甲醇合成反应：

- (I)  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (II)  $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -49.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

水煤气变换反应：

- (III)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

二甲醚合成反应：

- (IV)  $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_4 = -24.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

回答下列问题：

- (1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是合成气直接制备二甲醚反应催化剂的主要成分之一．工业上从铝土矿制备较高纯度

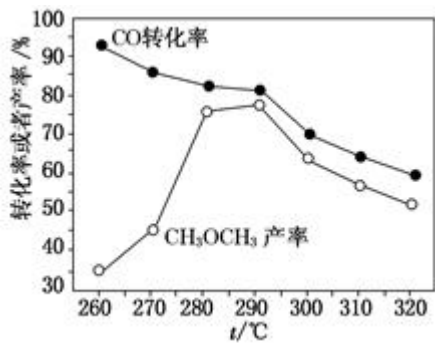
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要工艺流程是\_\_\_\_\_（以化学方程式表示）。

(2) 分析二甲醚合成反应 (IV) 对于 CO 转化率的影响\_\_\_\_\_。

(3) 由 H<sub>2</sub> 和 CO 直接制备二甲醚（另一产物为水蒸气）的热化学方程式为\_\_\_\_\_。根据化学反应原理，分析增加压强对直接制备二甲醚反应的影响\_\_\_\_\_。

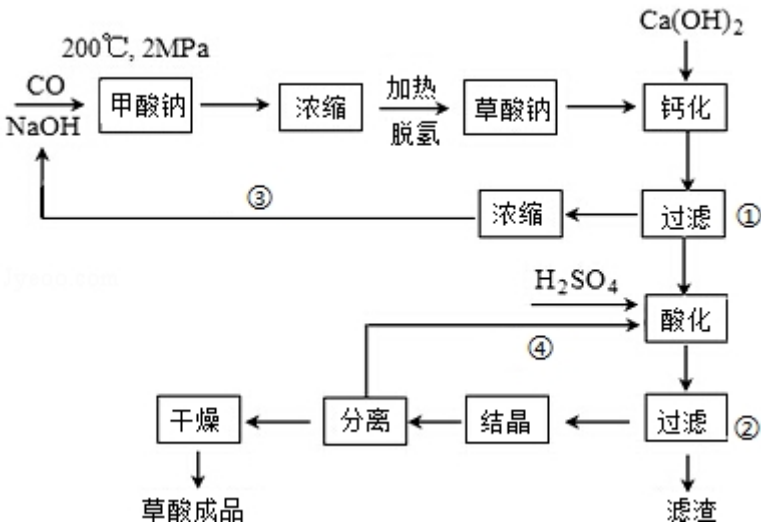
(4) 有研究者在催化剂（含 Cu□Zn□Al□O 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、压强为 5.0MPa 的条件下，由 H<sub>2</sub> 和 CO 直接制备二甲醚，结果如图所示。其中 CO 转化率随温度升高而降低的原因是\_\_\_\_\_。

(5) 二甲醚直接燃料电池具有启动快、效率高等优点，其能量密度高于甲醇直接燃料电池（5.93kW•h•kg<sup>-1</sup>）。若电解质为酸性，二甲醚直接燃料电池的负极反应为\_\_\_\_\_，一个二甲醚分子经过电化学氧化，可以产生\_\_\_\_\_个电子的能量；该电池的理论输出电压为 1.20V，能量密度 E=\_\_\_\_\_（列式计算。能量密度=电池输出电能/燃料质量，1kW•h=3.6×10<sup>6</sup>J）。



11. （15 分）[化学□选修 2：化学与技术]

草酸（乙二酸）可作还原剂和沉淀剂，用于金属除锈、织物漂白和稀土生产。一种制备草酸（含 2 个结晶水）的工艺流程如下：



回答下列问题：

(1) CO 和 NaOH 在一定条件下合成甲酸钠、甲酸钠加热脱氢的化学反应方程式分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(2) 该制备工艺中有两次过滤操作，过滤操作①的滤液是\_\_\_\_\_，滤渣是\_\_\_\_\_；过滤操作②的滤液是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_，滤渣是\_\_\_\_\_。

(3) 工艺过程中③和④的目的是\_\_\_\_\_。

(4) 有人建议甲酸钠脱氢后直接用硫酸酸化制备草酸。该方案的缺点是产品不纯，其中含有的杂质主要是\_\_\_\_\_。

(5) 结晶水合草酸成品的纯度用高锰酸钾法测定。称量草酸成品 0.250g 溶于水中，用 0.0500mol•L<sup>-1</sup> 的酸性 KMnO<sub>4</sub> 溶液滴定，至粉红色不消退，消耗 KMnO<sub>4</sub> 溶液 15.00mL，反应的离子方程式为\_\_\_\_\_；列式计算该成品的纯度\_\_\_\_\_。

12. （15 分）[化学□选修 3：物质结构与性质]

硅是重要的半导体材料，构成了现代电子工业的基础。请回答下列问题：

(1) 基态 Si 原子中，电子占据的最高能层符号为\_\_\_\_\_，该能层具有的原子轨道数为\_\_\_\_\_、电子数为\_\_\_\_\_。

(2) 硅主要以硅酸盐、\_\_\_\_\_等化合物的形式存在于地壳中。

(3) 单质硅存在与金刚石结构类似的晶体，其中原子与原子之间以\_\_\_\_\_相结合，其晶胞中共有 8 个原子，其中在面心位置贡献\_\_\_\_\_个原子。

(4) 单质硅可通过甲硅烷（SiH<sub>4</sub>）分解反应来制备。工业上采用 Mg<sub>2</sub>Si 和 NH<sub>4</sub>Cl 在液氨介质中反应制得 SiH<sub>4</sub>，该反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(5) 碳和硅的有关化学键键能如下所示，简要分析和解释下列有关事实：

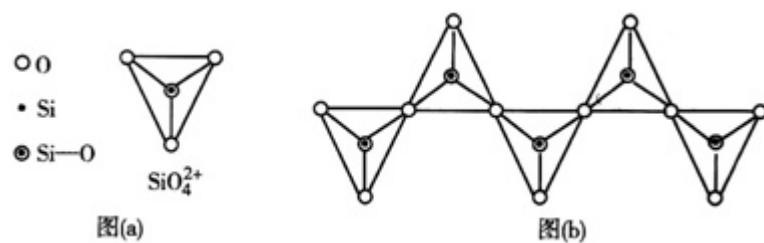
化学键	C—C	C—H	C—O	Si—Si	Si—H	Si—O
键能/（kJ•mol <sup>-1</sup> ）	356	413	336	226	318	452

①硅与碳同族，也有系列氢化物，但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多，原因是\_\_\_\_\_。

②SiH<sub>4</sub> 的稳定性小于 CH<sub>4</sub>，更易生成氧化物，原因是\_\_\_\_\_。

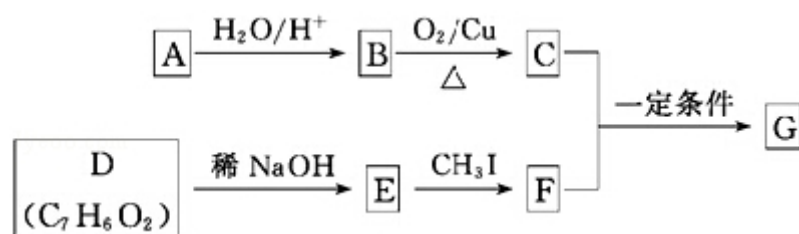
(6) 在硅酸盐中，SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>四面体（如下图（a））通过共用顶角氧离子可形成岛状、链状、层状、骨架网状四大类结构型式。图（b）为一种无限长单链结构的多硅酸根，其中 Si 原子的杂

化形式为\_\_\_\_\_，Si 与 O 的原子数之比为\_\_\_\_\_，化学式为\_\_\_\_\_。



### 13. (15 分) [化学选修 5: 有机化学基础]

查尔酮类化合物 G 是黄酮类药物的主要合成中间体, 其中一种合成路线如下:

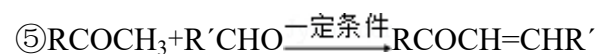
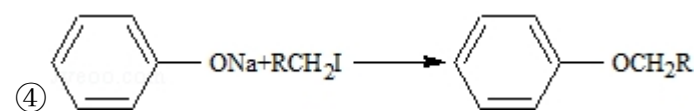


已知以下信息:

①芳香烃 A 的相对分子质量在 100~110 之间, 1mol A 充分燃烧可生成 72g 水.

②C 不能发生银镜反应.

③D 能发生银镜反应、可溶于饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液、核磁共振氢谱显示有 4 种氢.



回答下列问题:

- (1) A 的化学名称为\_\_\_\_\_.
- (2) 由 B 生成 C 的化学方程式为\_\_\_\_\_.
- (3) E 的分子式为\_\_\_\_\_, 由 E 生成 F 的反应类型为\_\_\_\_\_.
- (4) G 的结构简式为\_\_\_\_\_.
- (5) D 的芳香同分异构体 H 既能发生银镜反应, 又能发生水解反应, H 在酸催化下发生水解反应的化学方程式为\_\_\_\_\_.
- (6) F 的同分异构体中, 既能发生银镜反应, 又能与  $\text{FeCl}_3$  溶液发生显色反应的共有\_\_\_\_\_种, 其中核磁共振氢谱为 5 组峰, 且峰面积比为 2: 2: 2: 1: 1 的为\_\_\_\_\_ (写结构简式).



## 2013 年全国统一高考化学试卷（新课标I）

参考答案与试题解析

### 一、选择题

1. （6 分）化学无处不在，与化学有关的说法不正确的是（ ）

- A. 侯氏制碱法的工艺过程中应用了物质溶解度的差异
- B. 可用蘸浓盐酸的棉棒检验输送氨气的管道是否漏气
- C. 碘是人体必需微量元素，所以要多吃富含高碘酸的食物
- D. 黑火药由硫磺、硝石、木炭三种物质按一定比例混合制成

【考点】2H：纯碱工业（侯氏制碱法）；EB：氨的化学性质；EM：氯、溴、碘及其化合物的综合应用．

【专题】55：化学计算．

【分析】A. 侯氏制碱法是将  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  通入饱和  $\text{NaCl}$  溶液中，由于  $\text{NaHCO}_3$  溶解度小于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，故  $\text{NaHCO}_3$  在溶液中析出；

B. 浓盐酸易挥发，与  $\text{NH}_3$  结合生成  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体；

C. 补碘常在食盐中加入  $\text{KIO}_3$  固体而不是高碘酸；

D. 硫磺、硝石、木炭三种物质比例为 1：2：3．

【解答】解：A. 侯氏制碱法是将  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  通入饱和  $\text{NaCl}$  溶液中，发生以下反应： $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ ； $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3\downarrow$ ，其中  $\text{NaHCO}_3$  溶解度最小，故有  $\text{NaHCO}_3$  的晶体析出，故 A 正确；

B. 浓盐酸易挥发，与  $\text{NH}_3$  结合生成  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体小颗粒，为白烟，故 B 正确；

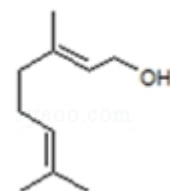
C. 碘是人体必需元素，补碘常在食盐中加入  $\text{KIO}_3$  固体而不是高碘酸，高碘酸为强酸性，具有强烈刺激性和腐蚀性，故 C 错误；

D. 制备黑火药的原料为 S、 $\text{KNO}_3$ 、C，三者比例为 1：2：3，故 D 正确。

故选：C。

【点评】本题考查较为综合，与人们日常生活紧密结合，均为最基本的化常识，题目难度不大．

2. （6 分）香叶醇是合成玫瑰香油的主要原料，其结构简式如图所示：下列有关香叶醇的叙述正确的是（ ）



- A. 香叶醇的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
- B. 不能使溴的四氯化碳溶液褪色
- C. 不能使酸性高锰酸钾溶液褪色
- D. 能发生加成反应不能发生取代反应

【考点】HD：有机物的结构和性质．

【专题】534：有机物的化学性质及推断．

【分析】由结构可知分子式，分子中含碳碳双键、 $\square\text{OH}$ ，结合烯烃、醇的性质来解答．

【解答】解：A. 由结构可知香叶醇的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ，故 A 正确；

B. 含碳碳双键，能使溴的四氯化碳溶液褪色，故 B 错误；

C. 含碳碳双键、 $\square\text{OH}$ ，均能使酸性高锰酸钾溶液褪色，故 C 错误；

D. 含碳碳双键可发生加成反应，含  $\square\text{OH}$  可发生取代反应，故 D 错误；

故选：A。

【点评】本题考查有机物的结构与性质，为高频考点，把握官能团与性质的关系为解答的关键，侧重分析与应用能力的考查，注意烯烃、醇的性质及应用，题目难度不大．

3. （6 分）短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，其简单离子都能破坏水的电离平衡的是（ ）

- A.  $\text{W}^{2-}$ 、 $\text{X}^+$
- B.  $\text{X}^+$ 、 $\text{Y}^{3+}$
- C.  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Z}^{2-}$
- D.  $\text{X}^+$ 、 $\text{Z}^{2-}$

【考点】D6：水的电离．

【专题】51H：盐类的水解专题．

【分析】根据答案选项可知 W、X、Y、Z 形成的简单离子分别为  $W^{2-}$ 、 $X^{+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $Z^{2-}$ ，又知 W、X、Y、Z 均为短周期元素，且原子序数依次增大，故可推出 W 为 O，X 为 Na，Y 为 Al，Z 为 S。

**【解答】**解：根据短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大及各选项可以推出，W 为  $O^{2-}$ 、X 为  $Na^+$ 、Y 为  $Al^{3+}$ 、Z 为  $S^{2-}$ ， $Al^{3+}$  和  $S^{2-}$  均能发生水解，水解打破了水的电离平衡； $O^{2-}$  不能在水溶液存在，而  $Na^+$  不水解，故正确的是 C；

故选：C。

【点评】本题考查影响盐类水解的因素，命题结构简单，切入点新颖，考查了离子化合价与其离子电荷的关系，难度中等.

4. (6分) 银制器皿日久表面会逐渐变黑, 这是生成了  $\text{Ag}_2\text{S}$  的缘故. 根据电化学原理可进行如下处理: 在铝质容器中加入食盐溶液, 再将变黑的银器浸入该溶液中, 一段时间后发现黑色会褪去. 下列说法正确的是 ( )

- A. 处理过程中银器一直保持恒重
- B. 银器为正极,  $\text{Ag}_2\text{S}$  被还原生成单质银
- C. 该过程中总反应为  $2\text{Al}+3\text{Ag}_2\text{S}=6\text{Ag}+\text{Al}_2\text{S}_3$
- D. 黑色褪去的原因是黑色  $\text{Ag}_2\text{S}$  转化为白色  $\text{AgCl}$

【考点】BH: 原电池和电解池的工作原理.

【专题】51I: 电化学专题.

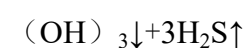
**【分析】**铝、银和电解质溶液构成原电池，铝作负极，银作正极，负极上铝失电子发生氧化反应，正极上银离子得电子发生还原反应，据此分析解答。

【解答】解：A. 银器放在铝制容器中，由于铝的活泼性大于银，故铝为负极，失电子，电极反应式为  $\text{Al} - 3\text{e}^- = \text{Al}^{3+}$ ，银为正极，银表面的  $\text{Ag}_2\text{S}$  得电子，析出单质银，电极反应式为  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

, 所以银器质量减小, 故 A 错误;

B. 银作正极，正极上  $\text{Ag}_2\text{S}$  得电子作氧化剂，在反应中被还原生成单质银，故 B 正确；

C.  $\text{Al}_2\text{S}_3$  在溶液中不能存在，会发生双水解反应生成  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ， $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$



故 C 错误;

D. 黑色褪去是  $\text{Ag}_2\text{S}$  转化为  $\text{Ag}$  而不是  $\text{AgCl}$ , 故 D 错误;

故选：B。

**【点评】** 本题考查原电池原理，明确正负极上得失电子是解本题关键，难度不大。

5. (6分) 已知  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp}(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13}$ ,  $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9.0 \times 10^{-12}$ . 某溶液中含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  浓度均为  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 向该溶液中逐滴加入  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液时, 三种阴离子产生沉淀的先后顺序为 ( )

- A.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$       B.  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$   
C.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$       D.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$

**【考点】** DH: 难溶电解质的溶解平衡及沉淀转化的本质.

【专题】51G: 电离平衡与溶液的 pH 专题.

【分析】析出沉淀时，AgCl 溶液中  $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.01} \text{mol/L}$ ，AgBr 溶液中  $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = \frac{5.0 \times 10^{-13}}{0.01} \text{mol/L}$ 。

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{0.01} \text{ mol/L}, \quad \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ 溶液中 } c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.01}} \text{ mol/L},$$

$c(\text{Ag}^+)$  越小, 则越先生成沉淀.

【解答】解：析出沉淀时，AgCl 溶液中  $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.01} \text{ mol/L} = 1.56 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

 $10^{-8} \text{ mol/L},$ 

$$\text{AgBr 溶液中 } c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{0.01} \text{ mol/L} = 7.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L},$$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ 溶液中 } c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.01}} \text{ mol/L} = 3 \times 10^{-5},$$

c (Ag<sup>+</sup>) 越小, 则越先生成沉淀, 所以种阴离子产生沉淀的先后顺序为 Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,

故选：C。

【点评】 本题考查难溶电解质的溶解平衡问题， 题目难度中等， 注意根据溶解度判断生成沉淀的先后顺序， 易错点为 B， 组成不相似的物质， 不能直接根据溶度积判断。

6. （6 分） 分子式为 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 的有机物在酸性条件下可水解为酸和醇， 若不考虑立体异构， 这些酸和醇重新组合可形成的酯共有（     ）

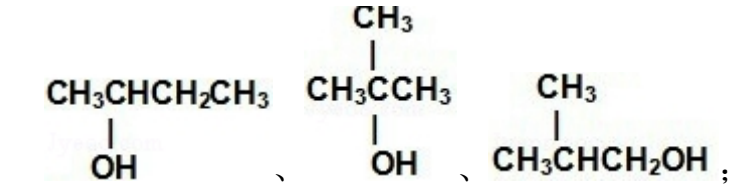
A. 28 种                B. 32 种                C. 40 种                D. 48 种

【考点】 H6： 有机化合物的异构现象。

【专题】 532： 同分异构体的类型及其判定。

【分析】 分子式为 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 的酯为饱和一元酯， 形成酯的羧酸与醇的碳原子总数为 5， 讨论羧酸与醇含有的碳原子， 判断形成该酯的羧酸与醇的同分异构体种数， 根据羧酸与醇组合， 计算同分异构体数目。

【解答】 解： 分子式为 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 的有机物在酸性条件下可水解为酸和醇， 属于饱和一元酯， 若水解产物为甲酸和丁醇， 甲酸只有 1 种结构、 丁醇有 4 种结构： CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、



8. (13分) 醇脱水是合成烯烃的常用方法, 实验室合成环己烯的反应和实验装置如图所示. 可能用到的有关数据如下:

	相对分子质量	密度/(g•cm <sup>3</sup> )	沸点/°C	溶解性
环己醇	100	0.9618	161	微溶于水
环己烯	82	0.8102	83	难溶于水

合成反应:

在 a 中加入 20g 环己醇和 2 小片碎瓷片, 冷却搅动下慢慢加入 1mL 浓硫酸. b 中通入冷却水后, 开始缓慢加热 a, 控制馏出物的温度不超过 90°C.

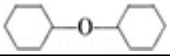
分离提纯:

反应粗产物倒入分液漏斗中分别用少量 5% 碳酸钠溶液和水洗涤, 分离后加入无水氯化钙颗粒, 静置一段时间后弃去氯化钙. 最终通过蒸馏得到纯净环己烯 10g.

回答下列问题:

- (1) 装置 b 的名称是 直形冷凝管.
- (2) 加入碎瓷片的作用是 防止暴沸; 如果加热一段时间后发现忘记加瓷片, 应该采取的正确操作是 B (填正确答案标号).

- A. 立即补加
- B. 冷却后补加
- C. 不需补加
- D. 重新配料

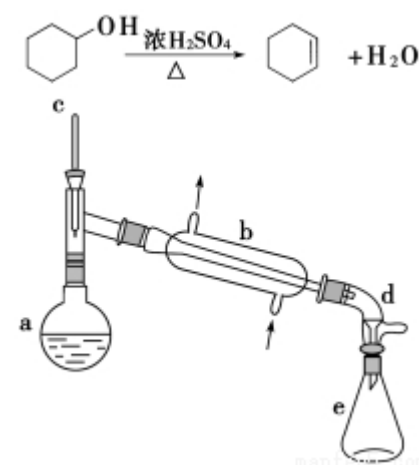
- (3) 本实验中最容易产生的副产物的结构简式为 .
- (4) 分液漏斗在使用前须清洗干净并 检漏; 在本实验分离过程中, 产物应该从分液漏斗的 上口倒出 (填“上口倒出”或“下口放出”).
- (5) 分离提纯过程中加入无水氯化钙的目的是 干燥.
- (6) 在环己烯粗产物蒸馏过程中, 不可能用到的仪器有 CD (填正确答案标号).

- A. 蒸馏烧瓶
- B. 温度计
- C. 吸滤瓶

- D. 球形冷凝管
- E. 接收器

(7) 本实验所得到的环己烯产率是 C (填正确答案标号).

- A. 41%
- B. 50%
- C. 61%
- D. 70%



【考点】U3: 制备实验方案的设计.

【专题】534: 有机物的化学性质及推断.

【分析】(1) 装置 b 是冷凝器;

(2) 碎瓷片的存在可以防止在加热过程中产生暴沸现象, 补加碎瓷片时需要待已加热的试液冷却后再加入;

(3) 加热过程中, 环己醇除可发生消去反应生成环己烯外, 还可以发生取代反应生成二环己醚;

(4) 由于分液漏斗有活塞开关, 故使用前需要检查是否漏液; 分液过程中, 由于环己烯的密度比水的密度小, 故应该从分液漏斗的上口倒出;

(5) 无水氯化钙用于吸收产物中少量的水;

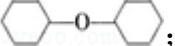
(6) 观察题目提供的实验装置图知蒸馏过程中不可能用到吸滤瓶和球形冷凝器管;

(7) 环己醇为 0.2mol, 理论上可以得到 0.2mol 环己烯, 其质量为 16.4g, 所以产率 =  $\frac{10\text{g}}{16.4\text{g}} \times 100\% = 61\%$ .



【解答】解：（1）依据装置图分析可知装置 b 是蒸馏装置中的冷凝器装置，故答案为：直形冷凝器；

（2）碎瓷片的存在可以防止在加热过程中产生暴沸现象，补加碎瓷片时需要待已加热的试液冷却后再加入，故答案为：防止暴沸；B；

（3）加热过程中，环己醇除可发生消去反应生成环己烯外，还可以发生取代反应，分子间发生脱水反应生成二环己醚，；

故答案为：

（4）由于分液漏斗有活塞开关，故使用前需要检查是否漏液；分液过程中，由于环己烯的密度比水的密度小，故应该从分液漏斗的上口倒出，

故答案为：检漏；上口倒出；

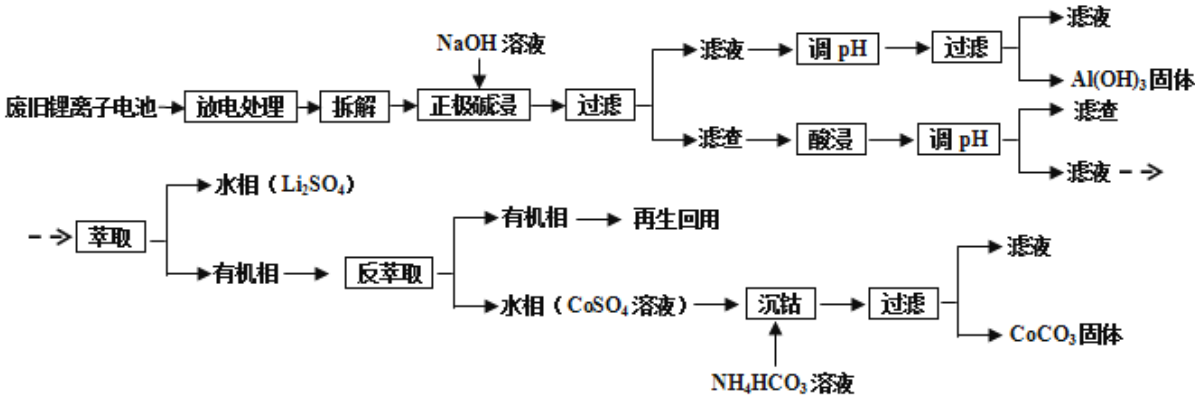
（5）分离提纯过程中加入无水氯化钙的目的是利用无水氯化钙吸收产物中少量的水，故答案为：干燥；

（6）观察题目提供的实验装置图知蒸馏过程中不可能用到吸滤瓶和球形冷凝器管，故答案为：CD；

（7）环己醇为 0.2mol，理论上可以得到 0.2mol 环己烯，其质量为 16.4g，所以产率= $\frac{10\text{g}}{16.4\text{g}} \times 100\%$ =61%，故答案为：61%。

【点评】本题考查了物质制备实验方案设计，醇性质的分析应用，实验现象和原理的分析判断，掌握基础是解题关键，题目难度中等。

9. （15 分）锂离子电池的应用很广，其正极材料可再生利用。某锂离子电池正极材料有钴酸锂（LiCoO<sub>2</sub>）、导电剂乙炔黑和铝箔等。充电时，该锂离子电池阴极发生的反应为 6C+xLi<sup>+</sup>+xe<sup>-</sup>═Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>。现欲利用以下工艺流程回收正极材料中的某些金属资源（部分条件未给出）。



回答下列问题：

- （1）LiCoO<sub>2</sub> 中，Co 元素的化合价为 +3。
- （2）写出“正极碱浸”中发生反应的离子方程式 2Al+2OH<sup>-</sup>+2H<sub>2</sub>O=2AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>+3H<sub>2</sub>↑。
- （3）“酸浸”一般在 80℃下进行，写出该步骤中发生的所有氧化还原反应的化学方程式 2LiCoO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> $\xrightarrow{80^{\circ}\text{C}}$ Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2CoSO<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>↑+4H<sub>2</sub>O；2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> $\xrightarrow{\Delta}$ 2H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>↑；可用盐酸代替 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的混合液，但缺点是 有氯气生成，污染较大，引入氯离子杂质，在后续步骤中难以分离。
- （4）写出“沉钴”过程中发生反应的化学方程式 CoSO<sub>4</sub>+2NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>=CoCO<sub>3</sub>↓+（NH<sub>4</sub>）<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>↑+H<sub>2</sub>O。
- （5）充放电过程中，发生 LiCoO<sub>2</sub> 与 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 之间的转化，写出放电时电池反应方程式 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>+Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>=LiCoO<sub>2</sub>+6C。
- （6）上述工艺中，“放电处理”有利于锂在正极的回收，其原因是 Li<sup>+</sup>从负极中脱出，经由电解质向正极移动并进入正极材料中。在整个回收工艺中，可回收到的金属化合物有 Al（OH）<sub>3</sub>、CoCO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（填化学式）。

【考点】GA：金属的回收与环境、资源保护；P8：物质分离和提纯的方法和基本操作综合应用。

【专题】51I：电化学专题；527：几种重要的金属及其化合物。

- 【分析】（1）根据化合物中，化合价的代数和为 0 判断；
- （2）碱浸正极时，铝和氢氧根离子反应生成偏铝酸根离子和氢气；
- （3）根据所加入的反应物以及生成物结合质量守恒定律来书写化学方程式；由题中信息知

LiCoO<sub>2</sub> 具有强氧化性，加入盐酸有污染性气体氯气生成；

(4) “沉钴”过程中硫酸钴和碳酸氢铵反应生成碳酸钴沉淀；

(5) 放电时，Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 和 Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> 发生氧化还原反应生成 LiCoO<sub>2</sub> 和 C；

(6) “放电处理”有利于锂在正极的回收，Li<sup>+</sup>从负极中脱出，经由电解质向正极移动，在整个回收工艺中，可回收到的金属化合物有 Al(OH)<sub>3</sub>、CoCO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

【解答】解：(1) 根据化合物中，化合价的代数和为 0 知，LiCoO<sub>2</sub> 中，Co 元素的化合价为 +3 价，故答案为：+3；

(2) 正极中含有铝，铝易溶于强碱溶液生成 AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>，反应的离子方程式为 2Al+2OH<sup>-</sup>+2H<sub>2</sub>O=2AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>+3H<sub>2</sub>↑，

故答案为：2Al+2OH<sup>-</sup>+2H<sub>2</sub>O=2AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>+3H<sub>2</sub>↑；

(3) 酸浸时反应物有硫酸、过氧化氢以及 LiCoO<sub>2</sub>，生成物有 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 CoSO<sub>4</sub>，反应方程式为：

2LiCoO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> $\xrightarrow{80^{\circ}\text{C}}$ Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2CoSO<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>↑+4H<sub>2</sub>O，由题中信息知 LiCoO<sub>2</sub> 具有强氧化性，加入盐酸有污染性气体氯气生成，且引入氯离子杂质，在后续步骤中难以分离，

故答案为：2LiCoO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> $\xrightarrow{80^{\circ}\text{C}}$ Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2CoSO<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>↑+4H<sub>2</sub>O；有氯气生成，污染较大，引入氯离子杂质，在后续步骤中难以分离；

(4) “沉钴”过程中硫酸钴和碳酸氢铵反应生成碳酸钴沉淀、硫酸铵、二氧化碳和水，反应方程式为 CoSO<sub>4</sub>+2NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>=CoCO<sub>3</sub>↓+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>↑+H<sub>2</sub>O，

故答案为：CoSO<sub>4</sub>+2NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>=CoCO<sub>3</sub>↓+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>↑+H<sub>2</sub>O；

(5) 充放电过程中，Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 和 Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> 发生氧化还原反应生成 LiCoO<sub>2</sub> 和 C，反应方程式为：Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>+Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>=LiCoO<sub>2</sub>+6C，

故答案为：Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>+Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>=LiCoO<sub>2</sub>+6C；

(6) 放电时，负极上生成锂离子，锂离子向正极移动并进入正极材料中，所以“放电处理”有利于锂在正极的回收，根据流程图知，可回收到的金属化合物有 Al(OH)<sub>3</sub>、CoCO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，

故答案为：Li<sup>+</sup>从负极中脱出，经由电解质向正极移动并进入正极材料中；Al(OH)<sub>3</sub>、CoCO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

【点评】本题为生产流程题，涉及金属的回收、环境保护、氧化还原反应、物质的分离提纯和除杂等问题，题目较为综合，做题时注意仔细审题，从题目中获取关键信息，难度中等，难点是

电极反应式的书写。

10. (15 分) 二甲醚 (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) 是无色气体，可作为一种新型能源。由合成气 (组成为 H<sub>2</sub>、CO 和少量的 CO<sub>2</sub>) 直接制备二甲醚，其中的主要过程包括以下四个反应：

甲醇合成反应：

(I) CO(g)+2H<sub>2</sub>(g)⇌CH<sub>3</sub>OH(g) ΔH<sub>1</sub>=-90.1kJ•mol<sup>-1</sup>

(II) CO<sub>2</sub>(g)+3H<sub>2</sub>(g)⇌CH<sub>3</sub>OH(g)+H<sub>2</sub>O(g) ΔH<sub>2</sub>=-49.0kJ•mol<sup>-1</sup>

水煤气变换反应：

(III) CO(g)+H<sub>2</sub>O(g)⇌CO<sub>2</sub>(g)+H<sub>2</sub>(g) ΔH<sub>3</sub>=-41.1kJ•mol<sup>-1</sup>

二甲醚合成反应：

(IV) 2CH<sub>3</sub>OH(g)⇌CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>(g)+H<sub>2</sub>O(g) ΔH<sub>4</sub>=-24.5kJ•mol<sup>-1</sup>

回答下列问题：

(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是合成气直接制备二甲醚反应催化剂的主要成分之一。工业上从铝土矿制备较高纯度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要工艺流程是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (铝土矿) + 2NaOH + 3H<sub>2</sub>O = 2NaAl(OH)<sub>4</sub>, NaAl(OH)<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> = Al(OH)<sub>3</sub>↓ + NaHCO<sub>3</sub>, 2Al(OH)<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\Delta}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O (以化学方程式表示)。

(2) 分析二甲醚合成反应 (IV) 对于 CO 转化率的影响 消耗甲醇，促进甲醇合成反应 (I) 平衡右移，CO 转化率增大；生成的 H<sub>2</sub>O，通过水煤气变换反应 (III) 消耗部分 CO。

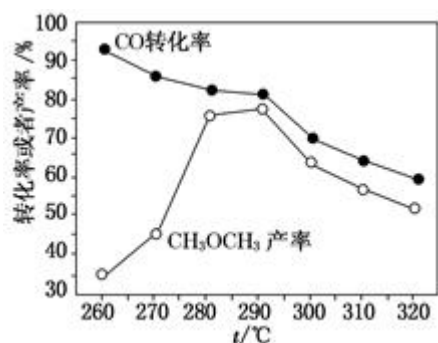
(3) 由 H<sub>2</sub> 和 CO 直接制备二甲醚 (另一产物为水蒸气) 的热化学方程式为 2CO(g) + 4H<sub>2</sub>(g) = CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O(g) ΔH = -204.7kJ•mol<sup>-1</sup>。根据化学反应原理，分析增加压强对直接制备二甲醚反应的影响 该反应分子数减少，压强升高使平衡右移，CO 和 H<sub>2</sub> 转化率增大，CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> 产率增加。压强升高使 CO 和 H<sub>2</sub> 浓度增加，反应速率增大。

(4) 有研究者在催化剂 (含 Cu-Zn-Al 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、压强为 5.0MPa 的条件下，由 H<sub>2</sub> 和 CO 直接制备二甲醚，结果如图所示。其中 CO 转化率随温度升高而降低的原因是 反应放热，温度升高，平衡左移。

(5) 二甲醚直接燃料电池具有启动快、效率高等优点，其能量密度高于甲醇直接燃料电池 (5.93kW•h•kg<sup>-1</sup>)。若电解质为酸性，二甲醚直接燃料电池的负极反应为 CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O = 2CO<sub>2</sub> + 12H<sup>+</sup> + 12e<sup>-</sup>，一个二甲醚分子经过电化学氧化，可以产生 12 个电子的能量；该电池的理论输出电压为 1.20V，能量密度 E =

$$\frac{1.2V \times \frac{1000g}{46g/mol} \times 12 \times 96500C/mol}{\frac{1kg}{3.6 \times 10^6 J \cdot kW^{-1} \cdot h^{-1}}} = 8.39KW \cdot h \cdot kg^{-1}$$

(列式计算. 能量密度=电池输出电能/燃料质量, 1kW·h=3.6×10<sup>6</sup>J) .



【考点】BE：热化学方程式；BL：化学电源新型电池.

【专题】517：化学反应中的能量变化；51I：电化学专题.

【分析】（1）铝土矿制备较高纯度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要工艺流程是利用氧化铝是两性氧化物溶于碱生成四羟基合铝酸钠，溶液中通入过量二氧化碳生成氢氧化铝沉淀，加热分解得到氧化铝；

（2）二甲醚合成反应（IV）对于 CO 转化率的影响，结合甲醇合成反应，水煤气变换反应和化学平衡移动原理分析判断；

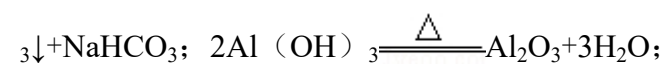
（3）依据热化学方程式和盖斯定律计算得到，依据计算得到的反应结合化学平衡移动原理分析判断增大压强的影响；

（4）依据化学平衡特征和平衡移动原理分析；

（5）燃料电池中燃料在负极上失电子发生氧化反应，书写电极反应，计算电子转移；依据能量密度=电池输出电能/燃料质量列式计算.

【解答】解：（1）铝土矿制备较高纯度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要工艺流程，利用氧化铝是两性氧化物溶于碱生成四羟基合铝酸钠，溶液中通入过量二氧化碳生成氢氧化铝沉淀，加热分解得到氧化铝；反应娥化学方程式为：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（铝土矿）+2NaOH+3H<sub>2</sub>O=2NaAl（OH）<sub>4</sub>；NaAl（OH）<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>=Al（OH）<sub>3</sub>↓+NaHCO<sub>3</sub>；2Al（OH）<sub>3</sub> $\xrightarrow{\Delta}$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O，

故答案为：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（铝土矿）+2NaOH+3H<sub>2</sub>O=2NaAl（OH）<sub>4</sub>；NaAl（OH）<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>=Al（OH）<sub>3</sub>↓+NaHCO<sub>3</sub>；2Al（OH）<sub>3</sub> $\xrightarrow{\Delta}$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O；



（2）二甲醚合成反应（IV）对于 CO 转化率的影响，消耗甲醇，促进甲醇合成反应（I）CO（g）+2H<sub>2</sub>（g）=CH<sub>3</sub>OH（g）平衡右移，CO 转化率增大；生成的 H<sub>2</sub>O，通过水煤气变换反应（III）CO（g）+H<sub>2</sub>O（g）=CO<sub>2</sub>（g）+H<sub>2</sub>（g）消耗部分 CO，

故答案为：消耗甲醇，促进甲醇合成反应（I）平衡右移，CO 转化率增大；生成的 H<sub>2</sub>O，通过水煤气变换反应（III）消耗部分 CO；

（3）I、CO（g）+2H<sub>2</sub>（g）=CH<sub>3</sub>OH（g）ΔH<sub>1</sub>=□90.1kJ·mol<sup>-1</sup>

IV、2CH<sub>3</sub>OH（g）=CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>（g）+H<sub>2</sub>O（g）ΔH<sub>4</sub>=□24.5kJ·mol<sup>-1</sup>

依据盖斯定律I×2+IV得到：2CO（g）+4H<sub>2</sub>（g）=CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O（g）ΔH=□204.7kJ·mol<sup>-1</sup>

该反应是气体体积减小的反应，增加压强平衡正向进行，反应速率增大，CO 和 H<sub>2</sub> 转化率增大，CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> 产率增加，

故答案为：2CO（g）+4H<sub>2</sub>（g）=CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>（g）+H<sub>2</sub>O（g）ΔH=□204.7kJ·mol<sup>-1</sup>；该反应分子数减少，压强升高使平衡右移，CO 和 H<sub>2</sub> 转化率增大，CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> 产率增加. 压强升高使 CO 和 H<sub>2</sub> 浓度增加，反应速率增大；

（4）CO 转化率随温度升高而降低，是因为反应是放热反应，升温平衡逆向进行，故答案为：反应放热，温度升高，平衡左移；

（5）若电解质为酸性，二甲醚直接燃料电池的负极反应为二甲醚失电子生成二氧化碳，结合原子守恒和电荷守恒写出电极反应为：CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O□12e<sup>-</sup>=2CO<sub>2</sub>+12H<sup>+</sup>；

一个二甲醚分子经过电化学氧化失去 12 个电子，能量密度=电池输出电能/燃料质量，该电池的理

$$\text{论输出电压为 } 1.20V, \text{ 能量密度 } E = \frac{1.2V \times \frac{1000g}{46g/mol} \times 12 \times 96500C/mol}{\frac{1kg}{3.6 \times 10^6 J \cdot kW^{-1} \cdot h^{-1}}} = 8.39KW \cdot h \cdot kg^{-1},$$

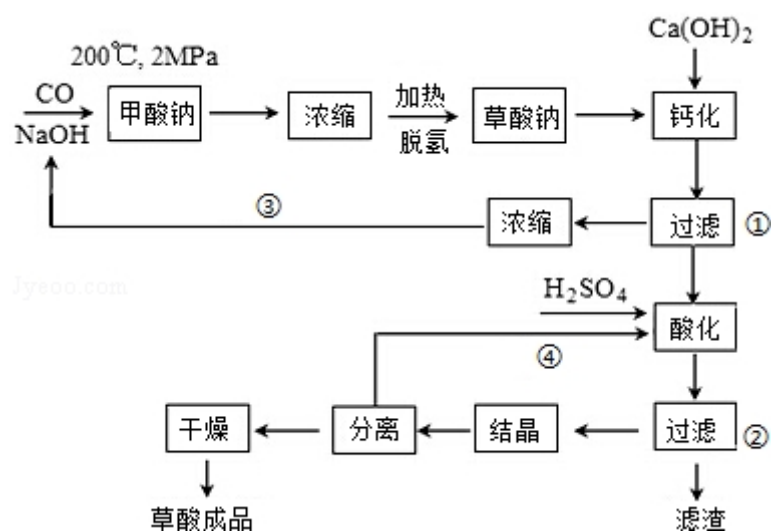
$$\text{故 答 案 为 : } CH_3OCH_3 + 3H_2O \square 12e^- = 2CO_2 + 12H^+; \quad 12; \quad \frac{1.2V \times \frac{1000g}{46g/mol} \times 12 \times 96500C/mol}{\frac{1kg}{3.6 \times 10^6 J \cdot kW^{-1} \cdot h^{-1}}} = 8.39KW \cdot h \cdot kg^{-1}.$$

【点评】本题考查了物质制备原理分析，热化学方程式和盖斯定律的应用，化学平衡移动原理的分析判断，原电池原理分析和电极书写，题目难度中等.



11. (15分) [化学□选修2：化学与技术]

草酸(乙二酸)可作还原剂和沉淀剂,用于金属除锈、织物漂白和稀土生产.一种制备草酸(含2个结晶水)的工艺流程如下:



回答下列问题:

- (1) CO 和 NaOH 在一定条件下合成甲酸钠、甲酸钠加热脱氢的化学反应方程式分别为  $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow[2\text{MPa}]{200^\circ\text{C}} \text{HCOONa}$ 、 $2\text{HCOONa} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\uparrow$ .
- (2) 该制备工艺中有两次过滤操作,过滤操作①的滤液是 氢氧化钠溶液,滤渣是  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ;过滤操作②的滤液是  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,滤渣是  $\text{CaSO}_4$ .
- (3) 工艺过程中③和④的目的是 分别循环利用氢氧化钠和硫酸来降低成本,减小污染.
- (4) 有人建议甲酸钠脱氢后直接用硫酸酸化制备草酸.该方案的缺点是产品不纯,其中含有的杂质主要是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- (5) 结晶水合草酸成品的纯度用高锰酸钾法测定.称量草酸成品 0.250g 溶于水中,用  $0.0500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定,至粉红色不消退,消耗  $\text{KMnO}_4$  溶液 15.00mL,反应的离子方程式为  $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 10\text{CO}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ ;列式计算该成品的纯度 94.5%.

【考点】U3: 制备实验方案的设计.

【专题】534: 有机物的化学性质及推断.

【分析】(1) 根据反应物、生成物和反应条件写出反应方程式;

(2) 氢氧化钙和草酸钠溶液反应生成氢氧化钠和草酸钙,草酸钙难溶于水,草酸钙和稀硫酸反应生成草酸和硫酸钙,硫酸钙是微溶物;

(3) 循环利用的物质能降低成本,减少污染;

(4) 甲酸钠和硫酸反应生成硫酸钠,硫酸钠是可溶性物质;

(5) 酸性高锰酸钾溶液具有强氧化性,能氧化草酸根离子生成二氧化碳,同时自身被还原生成二价锰离子,根据草酸和高锰酸钾之间的关系式计算草酸的物质的量,再根据质量分数公式计算其纯度.

【解答】解:(1) 根据流程图知,  $200^\circ\text{C}$ 、 $2\text{MPa}$  条件下,一氧化碳和氢氧化钠反应生成甲酸钠,反应方程式为:  $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow[2\text{MPa}]{200^\circ\text{C}} \text{HCOONa}$ ,加热条件下,甲酸钠脱氢生成草酸钠和氢气,反应方程式为:  $2\text{HCOONa} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\uparrow$ ,

故答案为:  $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow[2\text{MPa}]{200^\circ\text{C}} \text{HCOONa}$ ,  $2\text{HCOONa} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\uparrow$ ;

(2) 氢氧化钙和草酸钠溶液反应生成氢氧化钠和草酸钙,草酸钙难溶于水,所以过滤操作①的滤液是氢氧化钠溶液,滤渣是  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,草酸钙和稀硫酸反应生成草酸和硫酸钙,硫酸钙是微溶物,该操作过程中,稀硫酸过量,所以过滤操作②的滤液是  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,滤渣是  $\text{CaSO}_4$ ,

故答案为: NaOH 溶液,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,  $\text{CaSO}_4$ ;

(3) 氢氧化钠和硫酸都具有腐蚀性,能污染环境,分别循环利用氢氧化钠和硫酸能降低成本,减小污染,

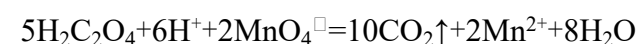
故答案为: 分别循环利用氢氧化钠和硫酸能降低成本,减小污染;

(4) 甲酸钠和硫酸反应生成硫酸钠,硫酸钠是可溶性物质,存在于溶液中,所以含有的杂质主要是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

,故答案为:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;

(5) 酸性高锰酸钾溶液具有强氧化性,能氧化草酸根离子生成二氧化碳,同时自身被还原生成二价锰离子,离子反应方程式为:  $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 10\text{CO}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ ,

设草酸的物质的量为  $x\text{mol}$ ,则:





5mol                    2mol  
x                    0.0500mol•L<sup>-1</sup>×0.015L  
所以，5mol：2mol=x：0.0500mol•L<sup>-1</sup>×0.015L

解得 x=0.001875mol，  
故其纯度= $\frac{0.001875\text{mol}\times 126\text{g/mol}}{0.25\text{g}}\times 100\%$ =94.5%，  
故答案为：94.5%。

【点评】 本题考查了化学与技术，明确操作时发生的化学反应、常见的操作名称，难点是计算草酸结晶水合物的纯度，根据方程式进行分析解答，难度中等。

### 12. （15 分）[化学□选修 3：物质结构与性质]

硅是重要的半导体材料，构成了现代电子工业的基础。请回答下列问题：

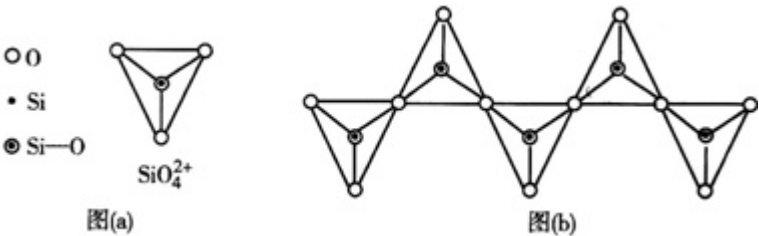
- （1）基态 Si 原子中，电子占据的最高能层符号为 M，该能层具有的原子轨道数为 9、电子数为 4。
- （2）硅主要以硅酸盐、二氧化硅 等化合物的形式存在于地壳中。
- （3）单质硅存在与金刚石结构类似的晶体，其中原子与原子之间以 共价键 相结合，其晶胞中共有 8 个原子，其中在面心位置贡献 3 个原子。
- （4）单质硅可通过甲硅烷（SiH<sub>4</sub>）分解反应来制备。工业上采用 Mg<sub>2</sub>Si 和 NH<sub>4</sub>Cl 在液氨介质中反应制得 SiH<sub>4</sub>，该反应的化学方程式为 Mg<sub>2</sub>Si+4NH<sub>4</sub>Cl=SiH<sub>4</sub>+4NH<sub>3</sub>+2MgCl<sub>2</sub>。

（5）碳和硅的有关化学键键能如下所示，简要分析和解释下列有关事实：

化学键	C□C	C□H	C□O	Si□Si	Si□H	Si□O
键能/（kJ•mol <sup>-1</sup> ）	356	413	336	226	318	452

- ①硅与碳同族，也有系列氢化物，但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多，原因是 C□C 键和 C□H 键较强，所形成的烷烃稳定。而硅烷中 Si□Si 键和 Si□H 键的键能较低，易断裂，导致长链硅烷难以生成。
- ②SiH<sub>4</sub> 的稳定性小于 CH<sub>4</sub>，更易生成氧化物，原因是 C□H 键的键能大于 C□O 键，C□H 键比 C□O 键稳定。而 Si□H 键的键能却远小于 Si□O 键，所以 Si□H 键不稳定而倾向于形成稳定性更强的 Si□O 键。

- （6）在硅酸盐中，SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>四面体（如下图（a））通过共用顶角氧离子可形成岛状、链状、层状、骨架网状四大类结构型式。图（b）为一种无限长单链结构的多硅酸根，其中 Si 原子的杂化形式为 sp<sup>3</sup>，Si 与 O 的原子数之比为 1：3，化学式为 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。



【考点】 86：原子核外电子排布；97：键能、键长、键角及其应用；9I：晶胞的计算；9S：原子轨道杂化方式及杂化类型判断；FH：硅和二氧化硅。

【专题】 51B：原子组成与结构专题；51D：化学键与晶体结构；525：碳族元素。

- 【分析】（1）硅原子核外有 14 个电子，其基态原子的核外电子排布式为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>，对应能层分别别为 K、L、M，其中能量最高的是最外层 M 层，该能层有 s、p、d 三个能级，s 能级有 1 个轨道，p 能级有 3 个轨道，d 能级有 5 个轨道，所以共有 9 个原子轨道，硅原子的 M 能层有 4 个电子（3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>）；
- （2）硅元素在自然界中主要以化合态（二氧化硅和硅酸盐）形式存在；
- （3）硅晶体和金刚石晶体类似都属于原子晶体，硅原子之间以共价键结合；利用均摊法计算；
- （4）Mg<sub>2</sub>Si 和 NH<sub>4</sub>Cl 在液氨介质中反应制得 SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> 和 MgCl<sub>2</sub>；
- （5）①烷烃中的 C□C 键和 C□H 键大于硅烷中的 Si□Si 键和 Si□H 键的键能；
- ②键能越大、物质就越稳定，C□H 键的键能大于 C□O 键，故 C□H 键比 C□O 键稳定，而 Si□H 键的键能远小于 Si□O 键，所以 Si□H 键不稳定而倾向与形成稳定性更强的 Si□O 键；
- （6）硅酸盐中的硅酸根（SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>）为正四面体结构，所以中心原子 Si 原子采取了 sp<sup>3</sup> 杂化方式；根据图（b）的一个结构单元中含有 1 个硅、3 个氧原子，化学式为 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>；

【解答】解：（1）硅原子核外有 14 个电子，其基态原子的核外电子排布式为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>，对应能层分别别为 K、L、M，其中能量最高的是最外层 M 层，该能层有 s、p、d 三个能级，s 能级有 1 个轨道，p 能级有 3 个轨道，d 能级有 5 个轨道，所以共有 9 个原子轨道，硅原子的 M 能层有 4 个电子（3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>）；

故答案为：M；9；4；

（2）硅元素在自然界中主要以化合态（二氧化硅和硅酸盐）形式存在，

故答案为：二氧化硅

（3）硅晶体和金刚石晶体类似都属于原子晶体，硅原子之间以共价键结合．硅晶胞中每个顶点上有1个Si、面心是有1个Si、在晶胞内部含有4个Si原子，利用均摊法知，面心提供的硅原子个数= $6 \times \frac{1}{2} = 3$ ，

故答案为：共价键；3；

（4） $\text{Mg}_2\text{Si}$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 在液氨介质中反应制得 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 和 $\text{MgCl}_2$ ，方程式为： $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{NH}_4\text{Cl} = \text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{MgCl}_2$ ，故答案为： $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{NH}_4\text{Cl} = \text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{MgCl}_2$ ；

（5）①烷烃中的 $\text{C}\text{--}\text{C}$ 键和 $\text{C}\text{--}\text{H}$ 键大于硅烷中的 $\text{Si}\text{--}\text{Si}$ 键和 $\text{Si}\text{--}\text{H}$ 键的键能，所以硅烷中 $\text{Si}\text{--}\text{Si}$ 键和 $\text{Si}\text{--}\text{H}$ 键的键能易断裂，导致长链硅烷难以生成，

故答案为： $\text{C}\text{--}\text{C}$ 键和 $\text{C}\text{--}\text{H}$ 键较强，所形成的烷烃稳定，而硅烷中 $\text{Si}\text{--}\text{Si}$ 键和 $\text{Si}\text{--}\text{H}$ 键的键能较低，易断裂，导致长链硅烷难以生成；

②键能越大、物质就越稳定， $\text{C}\text{--}\text{H}$ 键的键能大于 $\text{C}\text{--}\text{O}$ 键，故 $\text{C}\text{--}\text{H}$ 键比 $\text{C}\text{--}\text{O}$ 键稳定，而 $\text{Si}\text{--}\text{H}$ 键的键能远小于 $\text{Si}\text{--}\text{O}$ 键，所以 $\text{Si}\text{--}\text{H}$ 键不稳定而倾向与形成稳定性更强的 $\text{Si}\text{--}\text{O}$ 键；

故答案： $\text{C}\text{--}\text{H}$ 键的键能大于 $\text{C}\text{--}\text{O}$ 键， $\text{C}\text{--}\text{H}$ 键比 $\text{C}\text{--}\text{O}$ 键稳定．而 $\text{Si}\text{--}\text{H}$ 键的键能却远小于 $\text{Si}\text{--}\text{O}$ 键，所以 $\text{Si}\text{--}\text{H}$ 键不稳定而倾向于形成稳定性更强的 $\text{Si}\text{--}\text{O}$ 键；

（6）硅酸盐中的硅酸根（ $\text{SiO}_4^{4-}$ ）为正四面体结构，所以中心原子Si原子采取了 $\text{sp}^3$ 杂化方式；

故答案为： $\text{sp}^3$

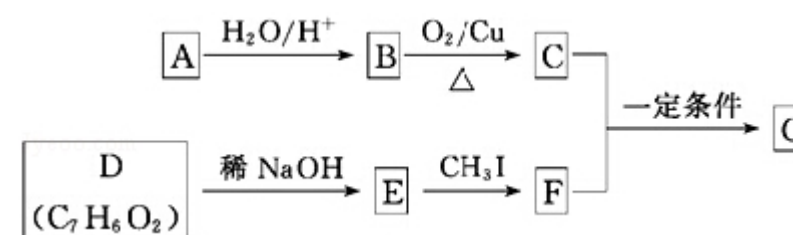
根据图（b）的一个结构单元中含有1个硅、3个氧原子，化学式为 $\text{SiO}_3^{2-}$ ；

故答案为：1；3； $\text{SiO}_3^{2-}$ ；

【点评】本题主要考查了基态原子的核外电子排布、晶体结构、化学方程式的书写、杂化轨道、化学键等知识，难度中等．

### 13. （15分）[化学选修5：有机化学基础]

查尔酮类化合物G是黄酮类药物的主要合成中间体，其中一种合成路线如下：

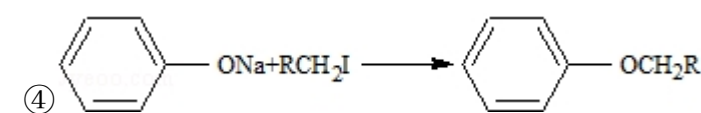


已知以下信息：

①芳香烃A的相对分子质量在100~110之间，1mol A充分燃烧可生成72g水．

②C不能发生银镜反应．

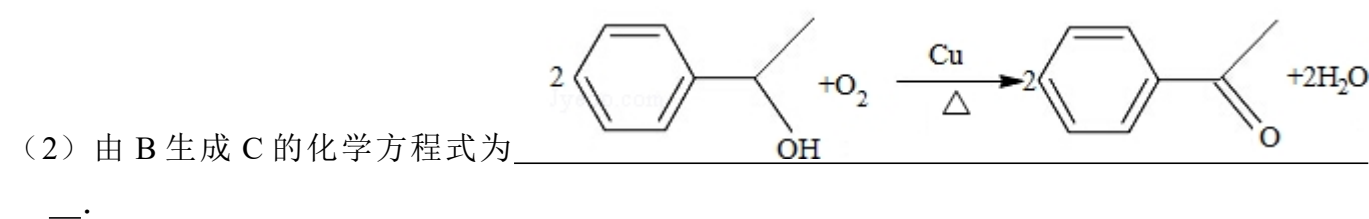
③D能发生银镜反应、可溶于饱和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液、核磁共振氢谱显示有4种氢．



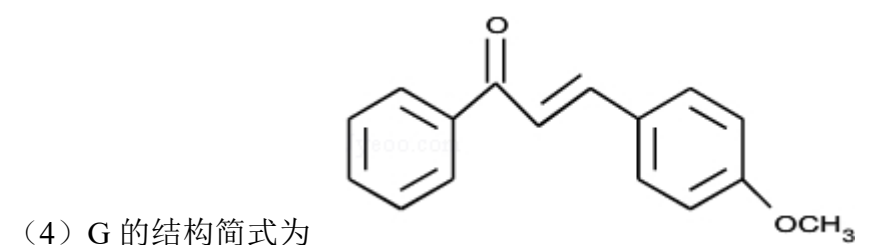
⑤  $\text{RCOCH}_3 + \text{R}'\text{CHO} \xrightarrow{\text{一定条件}} \text{RCOCH}=\text{CHR}'$

回答下列问题：

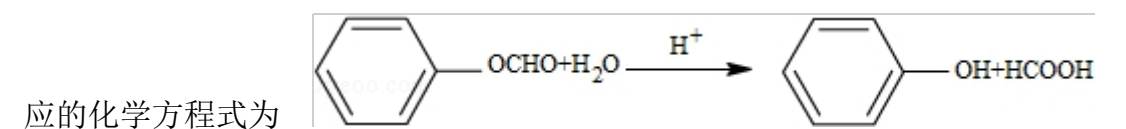
（1）A的化学名称为苯乙烯．



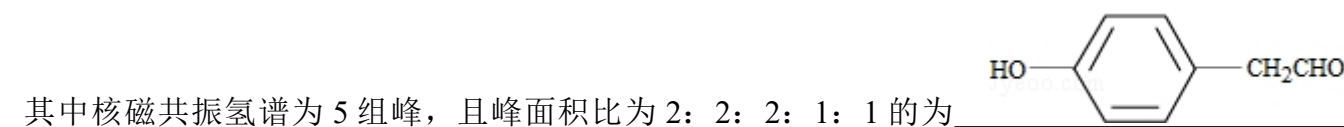
（3）E的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ ，由E生成F的反应类型为取代反应．



（5）D的芳香同分异构体H既能发生银镜反应，又能发生水解反应，H在酸催化下发生水解反



（6）F的同分异构体中，既能发生银镜反应，又能与 $\text{FeCl}_3$ 溶液发生显色反应的共有13种，



(写结构简式)。

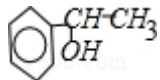
【考点】HB：有机物的推断。

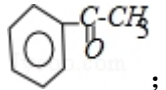
【专题】534：有机物的化学性质及推断。

【分析】芳香烃 A 的相对分子质量在 100~110 之间，1mol A 充分燃烧可生成 72g 水，72g 水的

物质的量 =  $\frac{72\text{g}}{18\text{g/mol}} = 4\text{mol}$ ，所以 1 个 A 分子中含有 8 个氢原子，A 能和水发生加成反应，则

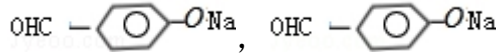
A 中含有碳碳双键，B 中含有羟基，B 被氧化后生成 C，C 不能发生银镜反应，则 C 中不含醛


基，则 C 中含有羰基，结合 A 的相对分子质量知，A 是苯乙烯，B 的结构简式为：

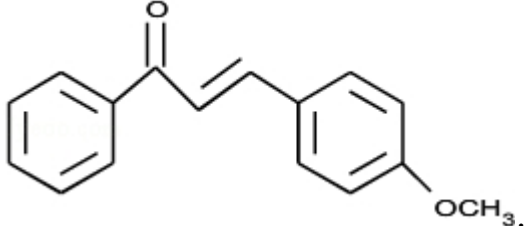
，C 的结构简式为：；

D 能发生银镜反应说明 D 中含有醛基，可溶于饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液说明 D 中含有羧基或酚羟基，核

磁共振氢谱显示有 4 种氢，说明 D 含有四种类型的氢原子，结合 D 的分子式知，D 是对羟基

苯甲醛，D 和氢氧化钠溶液反应生成 E，E 的结构简式为：

和碘烷反应生成 F，F 的结构简式为：，C 和 F 反应生成 G，结合题给信息

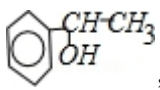
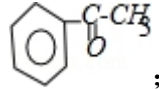
知，G 的结构简式为：

【解答】解：芳香烃 A 的相对分子质量在 100~110 之间，1mol A 充分燃烧可生成 72g 水，72g

水的物质的量 =  $\frac{72\text{g}}{18\text{g/mol}} = 4\text{mol}$ ，所以 1 个 A 分子中含有 8 个氢原子，A 能和水发生加成反应，

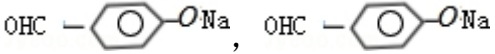
则 A 中含有碳碳双键，B 中含有羟基，B 被氧化后生成 C，C 不能发生银镜反应，则 C 中不含


醛基，则 C 中含有羰基，结合 A 的相对分子质量知，A 是苯乙烯，B 的结构简式为：

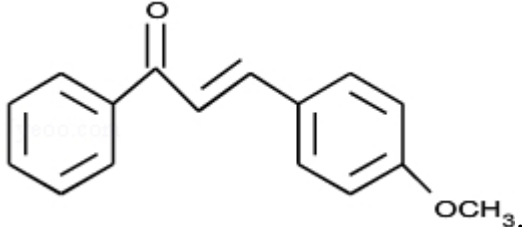
，C 的结构简式为：；

D 能发生银镜反应说明 D 中含有醛基，可溶于饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液说明 D 中含有羧基或酚羟基，核

磁共振氢谱显示有 4 种氢，说明 D 含有四种类型的氢原子，结合 D 的分子式知，D 是对羟基

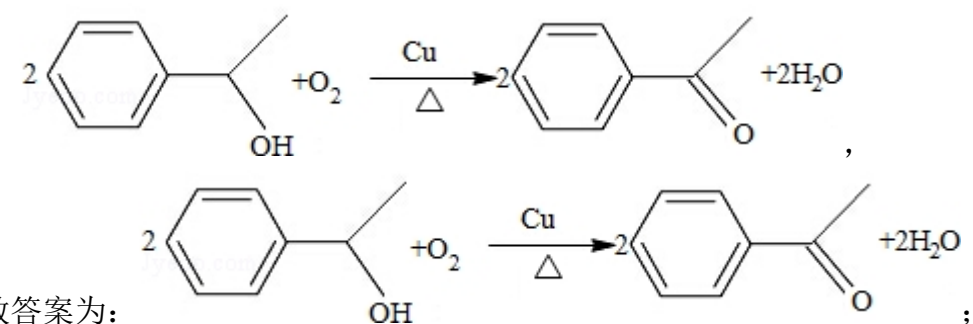
苯甲醛，D 和氢氧化钠溶液反应生成 E，E 的结构简式为：

和碘烷反应生成 F，F 的结构简式为：，C 和 F 反应生成 G，结合题给信息

知，G 的结构简式为：

(1) 通过以上分析知，A 是苯乙烯，故答案为：苯乙烯；

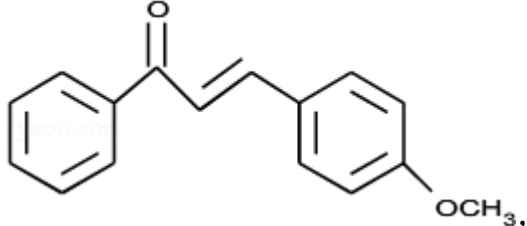
(2) 在加热、铜作催化剂条件下，B 被氧气氧化生成 C，反应方程式为：



故答案为：

(3) 通过以上分析知，E 的分子式为： $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ ，E 发生取代反应生成 F，故答案为：

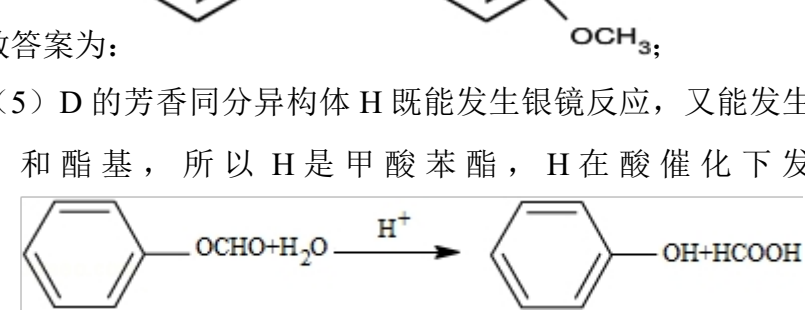
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ ；取代反应；

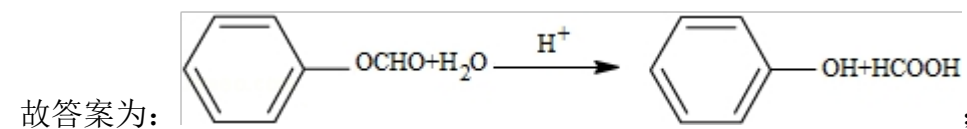
(4) 通过以上分析知，G 的结构简式为：

故答案为：

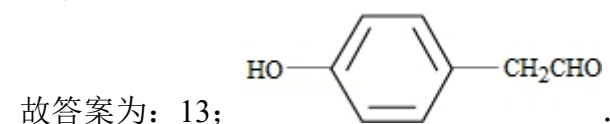
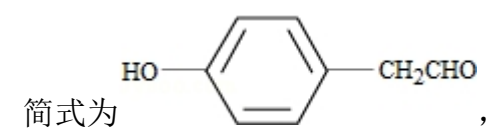
(5) D 的芳香同分异构体 H 既能发生银镜反应，又能发生水解反应，说明 H 中含有苯环、醛基

和酯基，所以 H 是甲酸苯酯，H 在酸催化下发生水解反应的化学方程式为：





(6) F 的同分异构体中，既能发生银镜反应，又能与  $\text{FeCl}_3$  溶液发生显色反应，说明该有机物中含有醛基和酚羟基，当该有机物中含有一个酚羟基、一个醛基和一个甲基时有 10 种同分异构体，当该有机物含有乙醛基和酚羟基时，有 3 种同分异构体，所以共有 13 种符合条件的同分异构体，如果其中核磁共振氢谱为 5 组峰，且峰面积比为 2：2：2：1：1 时，该有机物的结构



【点评】本题考查有机物的推断，明确有机物反应时断键方式及官能团的性质是解本题关键，注意结合题给信息进行分析解答，难度中等。