

高三化学

2024. 01

本试卷共 10 页, 100 分。考试时长 90 分钟。考生务必将答案答在答题卡上, 在试卷上作答无效。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: H 1 C 12 O 16 Ni 59 Pr 141

第一部分 选择题 (共 42 分)

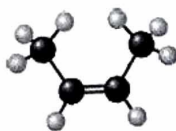
本部分共 14 题, 每题 3 分, 共 42 分。在每题列出的四个选项中, 选出最符合题目要求的一项。

1. 《本草经集注》中记载: “其黄黑者名鸡屎矾 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 或 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4]$, 不入药用, 惟堪镀作, 以合熟铜 (铜单质)。投苦酒 (醋酸) 中, 涂铁皆作铜色, 外虽铜色, 内质不变。” 下列说法不正确的是
- A. “不入药用” 是因鸡屎矾可溶于胃酸, 产生的 Cu^{2+} 可使蛋白质变性
- B. 鸡屎矾 “投苦酒 (醋酸) 中”, 反应前后各元素化合价不变
- C. “苦酒 (醋酸)” 中碳原子均为 sp^3 杂化
- D. “涂铁皆作铜色, 外虽铜色, 内质不变” 是指 Fe 从溶液中置换出 Cu, 且覆盖在 Fe 表面的 Cu 阻止反应继续进行
2. 下列化学用语或图示表达正确的是

A. NO_3^- 的 VSEPR 模型:



B. 反-2-丁烯的分子结构模型:



C. NH_3 的电子式: $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$

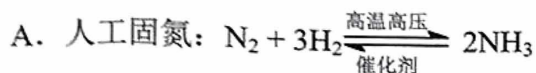
D. 基态 Cr 原子的价层电子排布式: $3\text{d}^4 4\text{s}^2$

3. 下列过程与取代反应无关的是

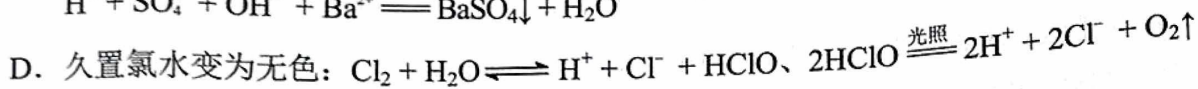
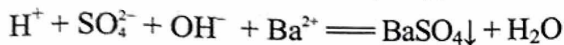
- A. 用油脂生产肥皂
- C. 氨基酸形成多肽

- B. 葡萄糖在酶的作用下转化为二氧化碳
- D. 核糖核苷酸分子间脱水形成核糖核酸

4. 下列方程式与所给事实不相符的是



C. 向 NaHSO_4 溶液中加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 至溶液显中性:

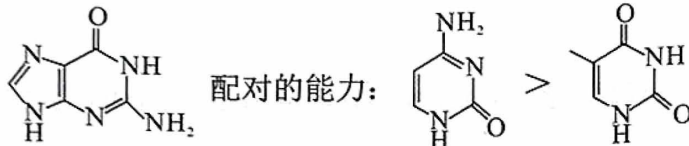


5. 下列物质性质的比较, 与氢键无关的是

A. 密度: 水 > 冰

B. 熔点: $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{HCl}$

C. 沸点: $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO} > \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CHO}$

D. 与碱基配对的能力:  Adenine (left) > Guanine (right)

6. 用 N_A 表示阿伏加德罗常数。下列说法正确的是

A. 1 mol N_2H_4 含有 π 键的数目为 N_A

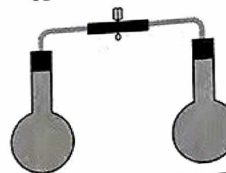
B. 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液含 NH_4^+ 的数目为 $0.1 N_A$

C. 14 g 乙烯和丙烯的混合气体含有的极性共价键数为 $2 N_A$

D. 22.4 L (标准状况) Cl_2 与足量 NaOH 溶液充分反应, 电子转移数为 $2 N_A$

7. 已知: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, 利用装有 NO_2 和 N_2O_4

混合气体的平衡球 (如右图), 探究温度对化学平衡的影响。



实验如下:

实验	实验操作	实验现象
①	将两组平衡球室温放置	平衡球均为红棕色且颜色相同
②	将一组平衡球的两端分别浸入冷水和热水中	——
③	将另一组平衡球的一端靠近酒精灯火焰	加热一段时间后, 该平衡球颜色变浅, 直至接近无色; 停止加热后, 平衡球颜色恢复

下列说法不正确的是

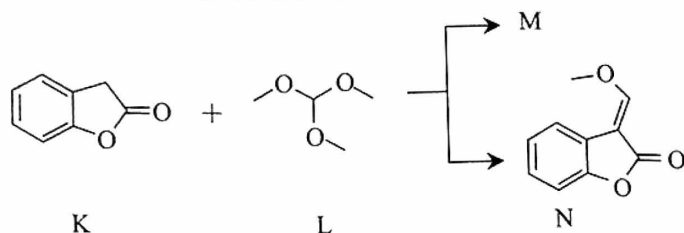
A. 断裂 2 mol NO_2 中的共价键所需能量小于断裂 1 mol N_2O_4 中的共价键所需能量

B. 实验②, 浸入冷水中的平衡球颜色变浅, 浸入热水中的平衡球颜色加深

C. 实验③, 平衡球颜色变浅, 可能是温度过高, 导致 NO_2 分解生成 NO 和 O_2

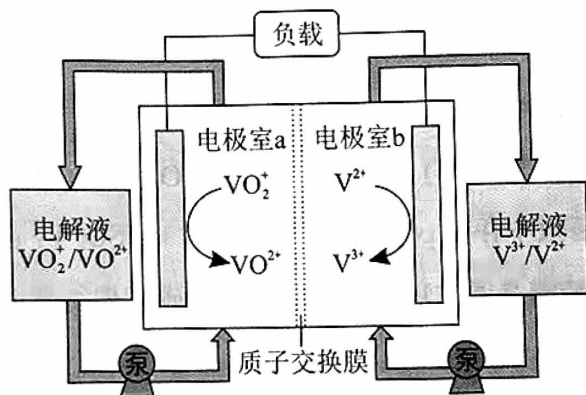
D. 实验③, 停止加热, 平衡球颜色恢复, 是 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 逆向移动导致的

8. 啞菌酯是一种新型的高效、广谱农用杀菌剂，合成其中间体 N 的路线如下：



下列说法不正确的是

- A. 1 mol K 最多可以与 2 mol NaOH 发生反应
 - B. L 的核磁共振氢谱有两组峰
 - C. N 中含有两种含氧官能团
 - D. 生成物 M 与 N 的化学计量数之比是 1 : 1
9. 液流电池是储能领域的研究热点，能将剩余的电能存储起来，需要时再释放。一种钒液流电池放电状态时的结构和工作原理如下图所示。

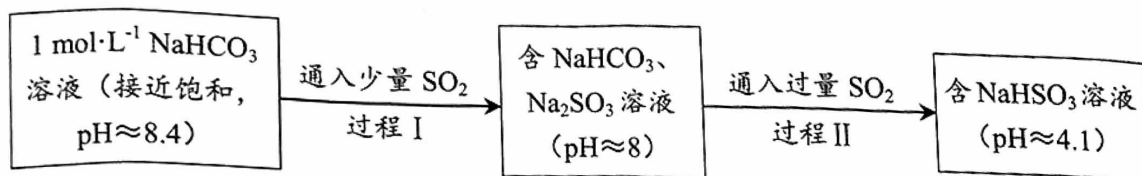


下列说法不正确的是

- A. 放电时，电极室 a 为正极室
 - B. 放电时， H^+ 由电极室 b 移向电极室 a
 - C. 充电时，电极室 a 的电极与电源的负极连接
 - D. 充电时，总反应为 $VO^{2+} + V^{3+} + H_2O \xrightarrow{\text{通电}} VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+$
10. 下列实验方案能达到相应目的的是

A. 检验溴乙烷消去产物中的乙烯	B. 制乙炔并检验乙炔具有还原性	C. 比较 Al 和 Cu 的金属活动性	D. 由 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 制取无水 $FeCl_3$ 固体

11. 某同学进行如下实验:



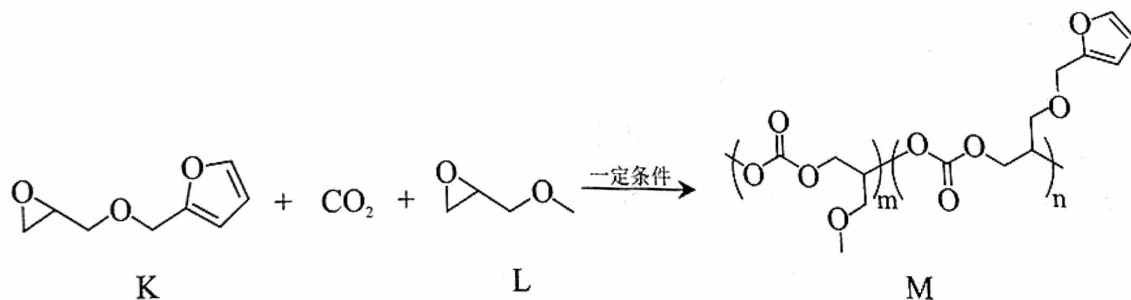
已知: 在实验温度下,

H_2SO_3 的电离平衡常数: $K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$;

H_2CO_3 的电离平衡常数: $K_{a_1} = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 5.6 \times 10^{-11}$ 。

下列说法不正确的是

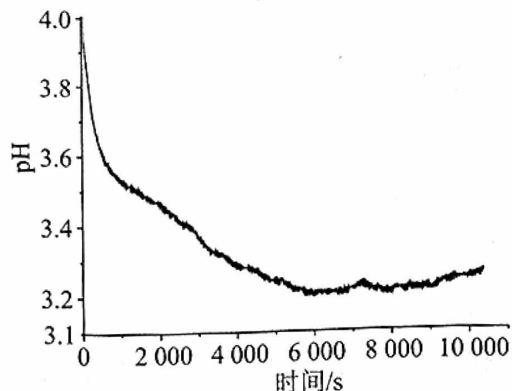
- A. 饱和 NaHCO_3 溶液可以除去 CO_2 中的 SO_2
- B. 依据 $K_{a_2}(\text{H}_2\text{SO}_3) < K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 可推知, 向 NaHCO_3 溶液中加入 NaHSO_3 , 不能生成 H_2CO_3 或 CO_2
- C. 过程 I 所得溶液中存在
- $$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$
- D. 过程 II 所得溶液中存在 $c(\text{Na}^+) < c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$
12. 二氧化碳基聚碳酸酯是通过环氧化物和二氧化碳共聚得到的一种绿色高分子材料, 一种聚碳酸酯 M 的合成方法如下:



下列说法不正确的是

- A. K 和 M 中均含有手性碳原子
- B. 使用该材料时应避免接触强酸或强碱
- C. 生成 1 mol M 参加反应的 CO_2 的物质的量为 $(m+n)$ mol
- D. 依据 M 的合成原理, 可推测合成 M 的过程中会产生含六元环的副产物

13. 某兴趣小组将 4 g 铁钉放入 30 mL 4% CuSO_4 溶液中, 溶液 pH 变化如下图所示。一段时间后, 取出铁钉, 过滤, 取反应后的滤液, 加适量 KSCN 溶液, 溶液立即变红, 但红色很快褪去, 产生白色沉淀。下列说法不正确的是

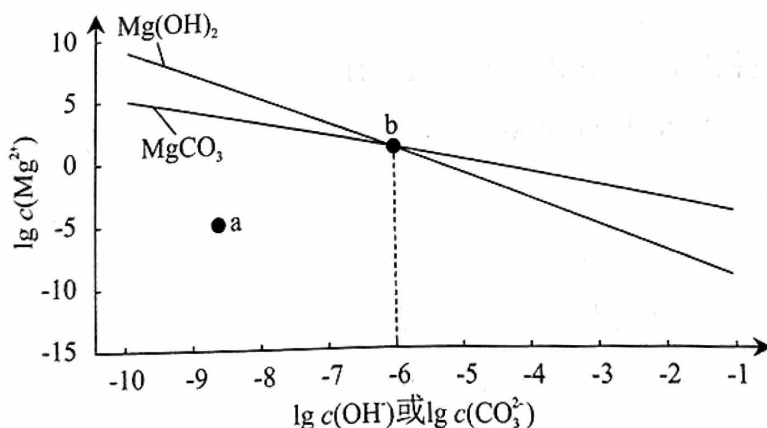


已知:

① CuSCN : 白色固体, 不溶于水;

② 室温下, $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.2 \times 10^{-20}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 4.9 \times 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ 。

- A. CuSO_4 溶液 $\text{pH} < 7$ 的原因是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$
- B. 0~6000 s, 随着反应进行, 溶液 pH 下降的原因可能是 Fe^{2+} 被 O_2 氧化为 Fe^{3+}
- C. 反应后期溶液 pH 略有上升的可能原因是 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$
- D. 溶液先变红后又褪色的可能原因是 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的反应速率快, $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{SCN}^- \rightleftharpoons 2\text{CuSCN}\downarrow + (\text{SCN})_2$ 的反应限度大
14. 一定温度下, MgCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀溶解平衡曲线如下图所示, 其中浓度的单位均为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



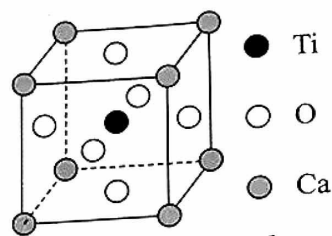
下列说法正确的是

- A. a 点条件下能生成 MgCO_3 沉淀, 也能生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀
- B. b 点时, $c(\text{OH}^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$, $K_{\text{sp}}[\text{MgCO}_3] = K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$
- C. 向 NaOH 、 Na_2CO_3 均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液中滴加 MgCl_2 溶液, 优先产生 MgCO_3 沉淀
- D. $\text{MgCO}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = 10^6$

第二部分 非选择题 (共 58 分)

5. (10 分) 钙钛矿 (通式为 ABX_3) 是一类与钛酸钙 ($CaTiO_3$) 具有相似晶体结构的新型材料。

(1) $CaTiO_3$ 的晶胞形状为立方体, 如右图所示。



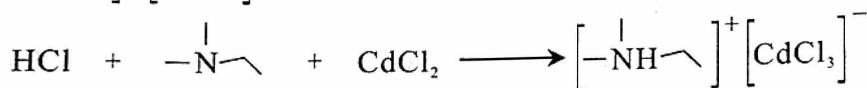
① 基态 O 原子的价层电子轨道表示式为_____。

② 该晶胞中, 每个 Ca 周围与它最近且相等距离的 O 有_____个。

③ 该晶胞结构的另一种表示中, Ti 处于各顶角位置, 则 O 处于_____位置。

(2) 有机-无机杂化钙钛矿材料具有良好的光致发光、半导体性能, 其中

$[-NH-]^{+}[CdCl_3]^{-}$ 的合成过程如下:

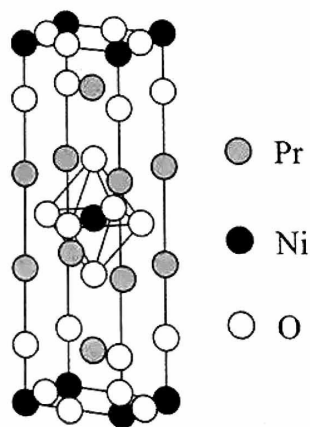


① $[-NH-]^{+}[CdCl_3]^{-}$ 中存在配位键, 接受孤电子对的中心离子或原子是_____。

② 比较 $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$ 和 $[-NH-]^{+}[CdCl_3]^{-}$ 中 C-N-C 键角的大小并解释原因_____。

③ $[-NH-]^{+}[CdCl_3]^{-}$ 具有较低的熔点。从结构角度解释原因_____。

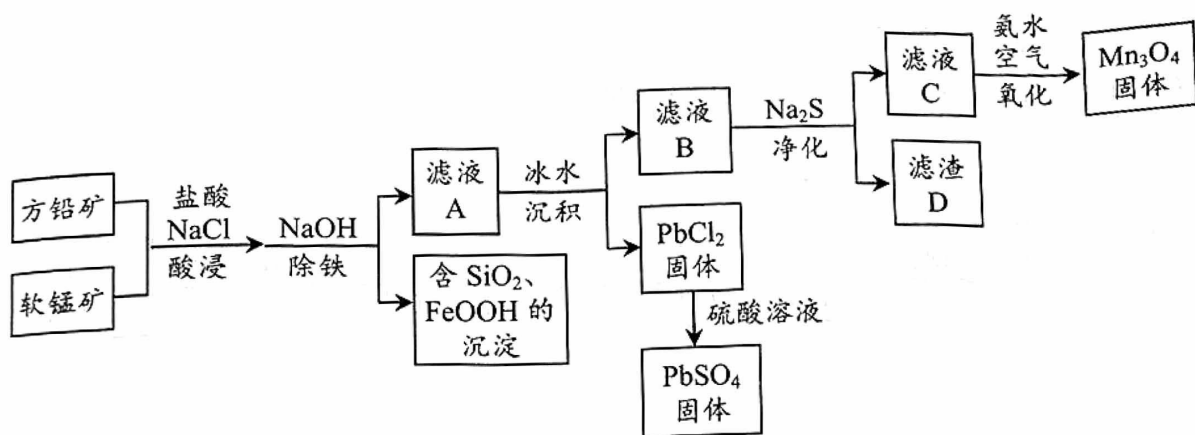
(3) 相较于钙钛矿, 类钙钛矿结构材料具有高温稳定性等优点。一种类钙钛矿结构材料含 Pr (镨)、Ni 和 O 元素, 晶胞形状为长方体, 边长分别为 $a \text{ nm}$ 、 $a \text{ nm}$ 、 $b \text{ nm}$, 如图所示:



① 该物质的化学式为_____。

② 阿伏加德罗常数为 N_A , 该晶体的密度为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。(1 nm = 10^{-7} cm)

16. (10分) 以方铅矿(主要含 PbS 、 FeS_2 、 ZnS) 和软锰矿(主要含 MnO_2 、 SiO_2 及铁的氧化物) 为原料联合制取 PbSO_4 和 Mn_3O_4 的一种流程示意图如下。

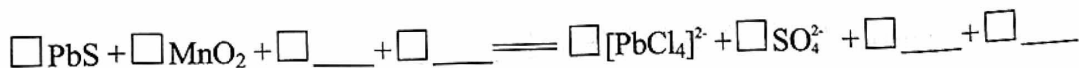


已知: $\text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H > 0$

(1) “酸浸”过程使矿石中的金属元素浸出, 铅和锰分别以 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 和 Mn^{2+} 的形式浸出。

① 加快浸出速率可采取的措施有_____ (写出 2 条)。

② 补全 PbS 与 MnO_2 反应的离子方程式。



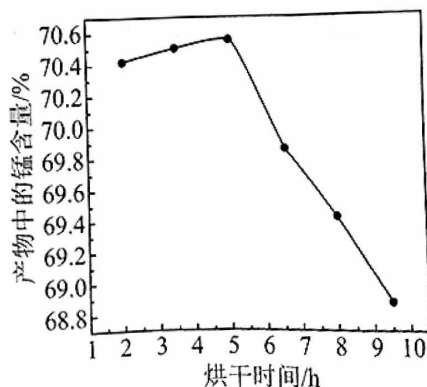
③ 加酸时, 方案 1: 将盐酸一次性加入, 硫元素主要转化为 S 单质; 方案 2: 将盐酸间隔一定时间分两次加入, 硫元素主要转化为 SO_4^{2-} 。该工艺流程采用方案 2, 理由是_____。

(2) “除铁”时, 加入 NaOH 至溶液 $\text{pH} \approx 3$, 过量的软锰矿将 Fe^{2+} 氧化生成沉淀。写出发生反应的离子方程式_____。

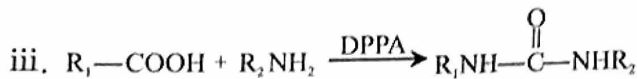
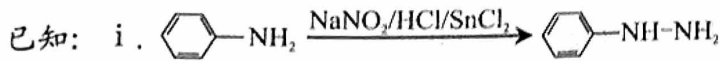
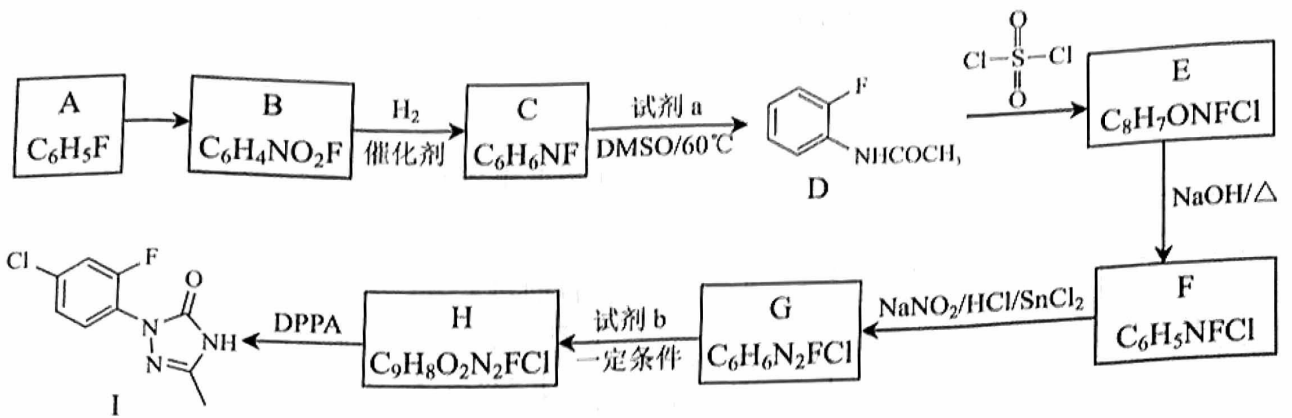
(3) 滤渣 D 的主要成分是 PbS 和 ZnS , 滤液 C 中 $c(\text{Pb}^{2+}) = 7.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 1.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。则可推断 $K_{\text{sp}}(\text{PbS})$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{ZnS})$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MnS})$ 的大小关系为_____。

(4) “氧化”过程, 生成 Mn_3O_4 时参加反应的氧化剂与还原剂的物质的量之比为_____ (Mn_3O_4 的结构式为 $\text{O}=\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}=\text{O}$)。

(5) 干燥温度为 90°C , 对产品 Mn_3O_4 进行鼓风烘干, 得到的产物中锰含量结果如右图所示。5 h 后随干燥时间的延长, 产品中的锰含量下降的原因可能是_____。



17. (12分) 化合物 I 是合成唑啉酮类除草剂的一种中间体, 其合成路线如下。



(1) A→B 反应所需的试剂和条件是_____。

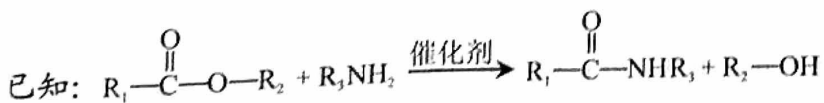
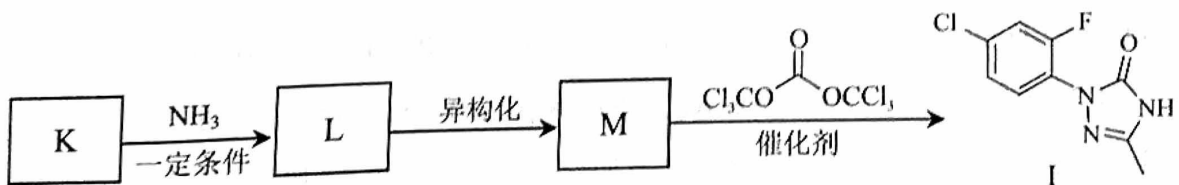
(2) 已知: $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{a} + \text{H}_2\text{O}$ 。C→D 的化学方程式为_____。

(3) E→F 的反应类型是_____。

(4) 由 C 合成 F 的过程中, C→D 的目的是_____。

(5) G→H 的化学方程式为_____。

(6) 化合物 I 的另一种合成路线如下:



① K 的结构简式为_____。

② M→I 的过程中, 还可能生成高分子化合物 N。写出 N 的一种结构简式_____。

18. (12分) 回收废旧锂离子电池中的金属元素, 可以有效缓解原料供应紧张、环境污染等问题。

I. 碳还原焙烧-水浸法可实现三元锂离子电池正极材料中锂的优先提取: 将正极材料与一定量炭粉充分混合、焙烧, 得到 Ni、Co、MnO 和 Li_2CO_3 等; 再浸于水, 得到含 Li^+ 的浸出液。

已知: Li_2CO_3 微溶于水; 溶解度: $\text{LiHCO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

(1) 焙烧过程中未得到 Mn 单质, 若计算 $2\text{MnO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{Mn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 ΔH , 需要知道哪些反应的 ΔH : _____。

(2) 水浸过程中通入 CO_2 可提高锂的浸出率。用化学方程式解释原因_____。

II. LiCoO_2 是钴酸锂电池正极材料的主要成分, 某研究小组以柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 三元弱酸) 和 H_2O_2 作为浸出剂, 浸出 Co^{2+} , 并用电解的方法从浸出液中回收 Co。

已知:

i. 在浸出过程中, 柠檬酸表现出酸性, 同时电离产生的阴离子与 Co^{2+} 形成配合物, 有利于钴的浸出。与 Co^{2+} 形成配合物的能力: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-} > \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$;

ii. 浸出液 $\text{pH} \approx 4$ 时, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]$ 是 $\text{Co}(\text{II})$ 的主要存在形式;

稳定性: $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] < [\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-} < [\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3]^{4-}$;

iii. 电流效率 = $\frac{n(\text{生成钴所用的电子})}{n(\text{通过电极的电子})}$

(3) H_2O_2 的作用是_____。

(4) 相同时间内, 柠檬酸起始浓度对钴浸出率的影响如图 1 所示。当柠檬酸浓度从 $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 钴的浸出率逐渐下降, 可能的原因是_____。

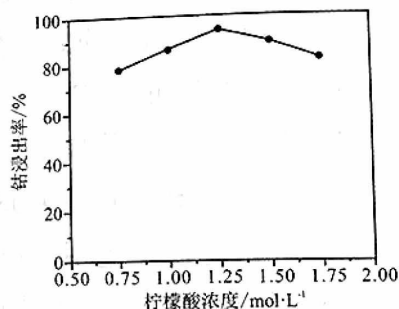


图 1

(5) 电解法回收钴的简易装置如图 2 所示。

① 石墨为_____ (填“阳极”或“阴极”)。

② $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]$ 在电极放电的电极反应式为_____。

③ 电解时间相同时, 电解液初始 pH 对 Co 回收率和电流效率的影响如图 3 所示。随着 pH 的升高, Co 的回收率先增加后下降的可能原因是_____。

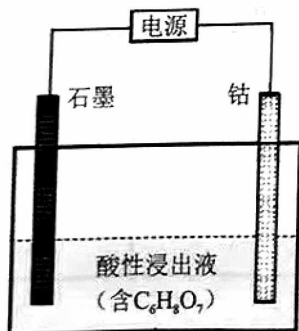


图 2

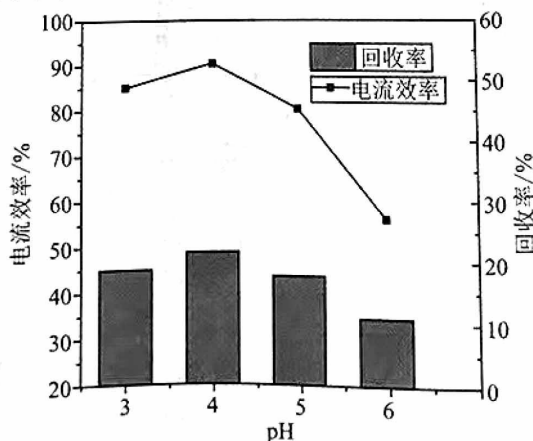
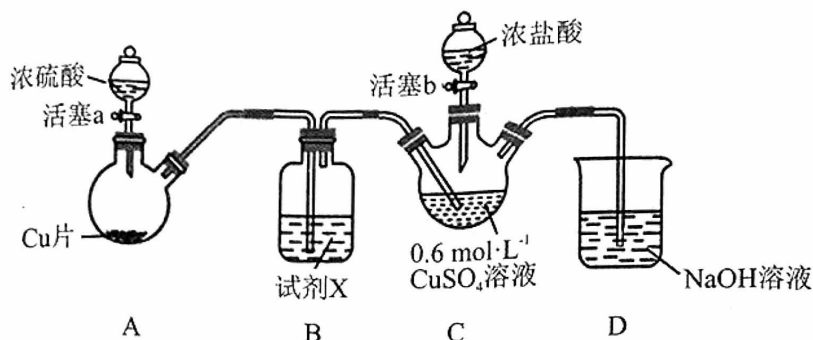


图 3

19. (14分) 某小组探究 SO_2 在盐酸中分别与铜单质和铜离子的反应, 从电极反应角度分析物质氧化性和还原性的变化规律。

I. 探究 SO_2 在盐酸中与 Cu^{2+} 的反应

用如下装置(夹持、加热仪器略)制备 SO_2 , 将 SO_2 通入 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液。



通 SO_2 一段时间, C 中无明显现象; 打开活塞 b, 加入一定体积浓盐酸后, 持续通入 SO_2 , C 中溶液变棕黄色。

- 装置 A 中反应的化学方程式为_____，B 中试剂 X 是_____。
- 资料: CuCl 难溶于水, 在水溶液中存在平衡: $\text{CuCl}(\text{白色}) + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_3]^{2-}$ 。补充实验证实了棕黄色溶液中含 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$, 实验方案为_____。
- SO_2 与 CuSO_4 溶液反应生成 SO_4^{2-} 和 Cu^+ 的电极反应式为:

氧化反应: _____

还原反应: $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$

根据电极反应式, 分析加入浓盐酸前后实验现象有差异的可能原因_____。

- 综上所述, SO_2 在盐酸中与 Cu^{2+} 反应生成 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 的离子方程式为_____。

II. 探究 SO_2 在盐酸中与 Cu 单质的反应

将装置 C 中 CuSO_4 溶液替换成 Cu 片和 Na_2SO_4 溶液, 重复上述操作。未加浓盐酸之前, 无明显现象。加浓盐酸之后, 溶液变为棕黄色, 并有黑色固体生成。

- 经检验黑色固体是 Cu_2S , SO_2 在盐酸中与 Cu 单质反应的离子方程式为_____。
- 为了进一步探究影响铜单质还原性的因素, 进行了如下实验:

序号	实验装置图	试剂 Y	电压表
i		H_2SO_4 溶液	指针几乎不偏转
ii		a	指针明显偏转
iii		a + b	指针偏转幅度更大

实验 ii 中, Cu 片附近溶液变棕黄色。b 是_____。

- 综合上述实验可知, 还原反应中, 降低生成物浓度, 氧化剂的氧化性增强; 氧化反应中, 降低生成物浓度, 还原剂的还原性增强。