

# 2014 年天津市高考化学试卷解析版

参考答案与试题解析

## 一、选择题（共 6 小题，每小题 6 分，满分 36 分）

1.（6 分）化学与生产、生活息息相关，下列叙述错误的是（ ）

- A. 铁表面镀锌可增强其抗腐蚀性
- B. 用聚乙烯塑料代替聚乳酸塑料可减少白色污染
- C. 大量燃烧化石燃料是造成雾霾天气的一种重要因素
- D. 含重金属离子的电镀废液不能随意排放

**【考点】** BK：金属的电化学腐蚀与防护；F7：常见的生活环境的污染及治理；L4：塑料的老化和降解.

**【专题】** 55：化学计算.

**【分析】** A. 锌比铁活泼，并且在空气中容易形成致密的氧化膜，防止生锈；

B. 白色污染是人们对难降解的聚苯乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等高分子化合物制成塑料垃圾（多指塑料袋）污染环境现象的一种形象称谓；聚乙烯塑料难降解，可造成白色污染，聚乳酸塑料易降解不会造成白色污染；

C. 根据造成雾霾天气的原因判断；

D. 重金属离子有毒.

**【解答】** 解：A. 锌比铁活泼，并且在空气中容易形成致密的氧化膜，防止生锈，故 A 正确；

B. 聚乙烯塑料难降解，可造成白色污染，聚乳酸塑料易降解不会造成白色污染，故 B 错误；

C. 大量燃烧化石燃料可产生有害气体和烟尘，是造成雾霾天气的一种重要因素，故 C 正确；

D. 重金属离子有毒，含重金属离子的电镀废液不能随意排放，故 D 正确；

故选：B。

**【点评】** 本题考查了常见生活环境的污染与治理、金属的腐蚀与防护、塑料的老化与降解等问题，难度一般.

2.（6 分）实验室制备下列气体时，所用方法正确的是（ ）

- A. 制氧气时，用  $\text{Na}_2\text{O}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  作反应物可选择相同的气体发生装置

B. 制氯气时，用饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液和浓硫酸净化气体

C. 制乙烯时，用排水法或向上排空气法收集气体

D. 制二氧化氮时，用水或  $\text{NaOH}$  溶液吸收尾气

【考点】1B：真题集萃；Q2：气体的收集；Q9：常见气体制备原理及装置选择.

【专题】17：综合实验题.

【分析】A.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  与水反应， $\text{H}_2\text{O}_2$  在二氧化锰催化条件下都能制取氧气，二者都是固体与液体反应；

B.  $\text{HCl}$  气体能与碳酸氢钠反应生成  $\text{CO}_2$ ，引入新的杂质气体；

C. 乙烯的密度与空气接近；

D. 二氧化氮与水反应生成一氧化氮.

【解答】解：A.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  与水反应， $\text{H}_2\text{O}_2$  在二氧化锰催化条件下都能制取氧气，二者都是固体与液体常温条件下反应，可选择相同的气体发生装置，故 A 正确；

B. 实验室制取氯气含有氯化氢和水分，常用饱和食盐水和浓硫酸净化气体，若饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液， $\text{HCl}$  会和  $\text{NaHCO}_3$  反应生成  $\text{CO}_2$ ，引入新的杂质，故 B 错误；

C. 乙烯的密度与空气接近，不能用排空气法收集，故 C 错误；

D. 二氧化氮与水反应生成一氧化氮，仍然污染空气，所以不能用水吸收，故 D 错误。

故选：A。

【点评】本题考查气体的制备与收集，题目难度中等，解答本题的关键是把握相关物质的性质，学习中注意积累。

3. (6分) 运用相关化学知识进行判断，下列结论错误的是 ( )

A. 某吸热反应能自发进行，因此该反应是熵增反应

B.  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液中含有  $\text{HF}$ ，因此  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液不能存放于玻璃试剂瓶中

C. 可燃冰主要是甲烷与水在低温高压下形成的水合物晶体，因此可存在于海底

D. 增大反应物浓度可加快反应速度，因此用浓硫酸与铁反应能增大生成  $\text{H}_2$  的速率

【考点】BM：使用化石燃料的利弊及新能源的开发；C5：焓变和熵变；CA：化学反应速率的影响因素；FH：硅和二氧化硅。

【专题】517：化学反应中的能量变化；51F：化学反应速率专题。

【分析】A、吸热反应可以自发进行，必须是熵增的反应，依据反应自发进行的判断是  $\Delta H - T\Delta S < 0$  分析；

B、氟化铵水解生成氟化氢，氢氟酸腐蚀玻璃；

C、海底由天然气与水在高压低温条件下形成的类冰状的结晶物质；

D、常温下铁在浓硫酸中钝化。

**【解答】**解：A、吸热反应可以自发进行， $\Delta H > 0$ ，若满足 $\Delta H - T\Delta S < 0$ ，必须是熵增的反应，故A正确；

B、氟化铵水解生成氟化氢，氢氟酸和玻璃中二氧化硅反应腐蚀玻璃，因此 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液不能存放于玻璃试剂瓶中，故B正确；

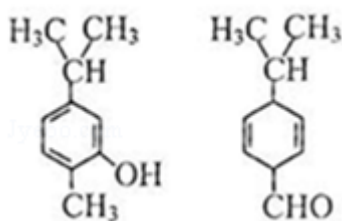
C、海底中天然气与水在高压低温条件下形成的类冰状的结晶物质，为可燃冰，故C正确；

D、常温下铁在浓硫酸中钝化，表面形成致密氧化物薄膜阻止浓硫酸与铁反应，不能生成氢气，故D错误；

故选：D。

**【点评】**本题考查了物质性质，盐类水解分析应用，注意常温铁在浓硫酸中发生钝化现象，题目较简单。

4. (6分) 对如图两种化合物的结构或性质描述正确的是 ( )



A. 不是同分异构体

B. 分子中共平面的碳原子数相同

C. 均能与溴水反应

D. 可用红外光谱区分，但不能用核磁共振氢谱区分

**【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】**A. 分子式相同、结构不同的化合物是同分异构体；

B. 分子中共平面的碳原子数不一定相同；

C. 酚能和溴水发生取代反应，醛基能被溴氧化；

D. 红外光谱区分化学键或原子团，核磁共振氢谱区分氢原子种类及不同种类氢原子个数。

**【解答】**解：A. 二者分子式相同，都是 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ，且二者结构不同，所以是同分异构体，

故 A 错误；

B. 分子中共平面的碳原子数可能相同，共平面的碳原子数可能是 7，故 B 错误；

C. 左边物质含有酚羟基，能和溴水发生取代反应，右边物质中的双键能和溴水发生加成反应，醛基能和溴发生氧化还原反应生成羧基，故 C 正确；

D. 红外光谱区分化学键或原子团，核磁共振氢谱区分氢原子种类及不同种类氢原子个数，氢原子种类不同，所以可以用核磁共振氢谱区分，故 D 错误；

故选：C。

**【点评】** 本题考查了物质的结构和性质，明确物质中官能团及其性质是解本题关键，难点是碳原子共面个数的判断方法，题目难度不大。

5. (6 分) 下列有关电解质溶液中粒子浓度关系正确的是 ( )

A. pH=1 的  $\text{NaHSO}_4$  溶液:  $c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

B. 含有  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  固体的悬浊液:  $c(\text{Ag}^+) > c(\text{Cl}^-) = c(\text{I}^-)$

C.  $\text{CO}_2$  的水溶液:  $c(\text{H}^+) > c(\text{HCO}_3^-) = 2c(\text{CO}_3^{2-})$

D. 含等物质的量  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  和  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的溶液:  $3c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$

**【考点】** DN: 离子浓度大小的比较。

**【专题】** 51G: 电离平衡与溶液的 pH 专题; 51H: 盐类的水解专题。

**【分析】** A、 $\text{NaHSO}_4$  溶液中存在氢离子守恒分析判断；

B、 $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  固体的悬浊液中氯化银溶解度大于碘化银；

C、二氧化碳的水溶液中碳酸分步电离，第二步电离微弱；

D、依据溶液中元素物料守恒计算分析。

**【解答】** 解：A、 $\text{NaHSO}_4$  溶液中存在质子守恒分析，硫酸氢钠电离出钠离子、氢离子、硫酸根离子， $\text{NaHSO}_4 = \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，溶液中质子守恒， $c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ ，故 A 正确；

B、 $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  固体的悬浊液中氯化银溶解度大于碘化银， $c(\text{Ag}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{I}^-)$ ，故 B 错误；

C、二氧化碳的水溶液中碳酸分步电离，第二步电离微弱， $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ， $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ， $c(\text{H}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$ ，无法判断  $c(\text{HCO}_3^-)$  与  $2c(\text{CO}_3^{2-})$  的大小关系，故 C 错误；

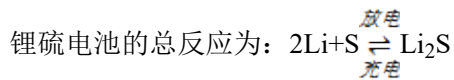
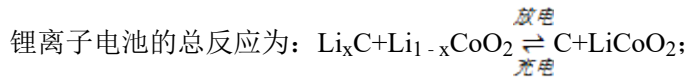
D、依据溶液中元素物料守恒计算，含等物质的量  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  和  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的溶液:  $2c$

$(\text{Na}^+) = 3[c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$ , 故 D 错误;

故选: A。

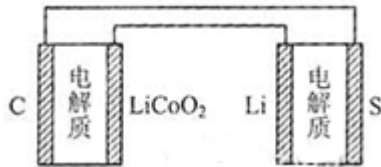
**【点评】** 本题考查了电解质溶液中电离平衡分析, 沉淀溶解平衡的理解应用, 电解质溶液中物料守恒, 质子守恒的分析判断, 掌握基础是关键, 题目难度中等。

6. (6分) 已知:



有关上述两种电池说法正确的是 ( )

- A. 锂离子电池放电时,  $\text{Li}^+$  向负极迁移
- B. 锂硫电池充电时, 锂电极发生还原反应
- C. 理论上两种电池的比能量相同



D. 图中表示用锂离子电池给锂硫电池充电

**【考点】** BL: 化学电源新型电池.

**【专题】** 51I: 电化学专题.

**【分析】** A、原电池中阳离子向正极移动;

B、锂硫电池充电时, 锂电极与外接电源的负极相连;

C、比能量是参与电极反应的单位质量的电极材料放出电能的大小;

D、给电池充电时, 负极与外接电源的负极相连, 正极与外接电源的正极相连.

**【解答】** 解: A、原电池中阳离子向正极移动, 则锂离子电池放电时,  $\text{Li}^+$  向正极迁移, 故 A 错误;

B、锂硫电池充电时, 锂电极与外接电源的负极相连, 锂电极上  $\text{Li}^+$  得电子发生还原反应, 故 B 正确;

C、比能量是参与电极反应的单位质量的电极材料放出电能的大小, 锂硫电池放电时负极为 Li, 锂离子电池放电时负极为  $\text{Li}_x\text{C}$ , 两种电池的负极材料不同, 所以比能量不同, 故 C 错误;

D、图中表示锂硫电池给锂离子电池充电，右边电极材料是 Li 和 S，锂负极，硫为正极，左边电极材料是 C 和  $\text{LiCoO}_2$ ，由锂离子电池的总反方程式可知  $\text{C} + \text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{C} + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ，则用锂离子电池给锂硫电池充电， $\text{LiCoO}_2$  为正极，应与正极 S 相连，故 D 错误  
 故选：B。

【点评】本题考查了二次电池，侧重于对原电池原理和电解池原理的考查，题目难度中等，注意根据电池总反应判断正负极材料及电极反应。

## 二、解答题（共 4 小题，满分 64 分）

7.（14 分）元素单质及其化合物有广泛用途，请根据周期表中第三周期元素相关知识回答下列问题：

（1）按原子序数递增的顺序（稀有气体除外），下列说法正确的是 b

- a. 原子半径和离子半径均减小；                      b. 金属性减弱，非金属性增强；  
 c. 氧化物对应的水化物碱性减弱，酸性增强；      d. 单质的熔点降低。

（2）原子最外层电子数与次外层电子数相同的元素名称为 氩，氧化性最弱的简单阳离子是  $\text{Na}^+$

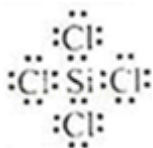
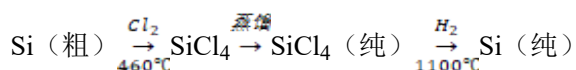
（3）已知：

化合物	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgCl}_2$	$\text{AlCl}_3$
类型	离子化合物	离子化合物	离子化合物	共价化合物
熔点/ $^\circ\text{C}$	2800	2050	714	191

工业制镁时，电解  $\text{MgCl}_2$  而不电解  $\text{MgO}$  的原因是  $\text{MgO}$  的熔点高，熔融时消耗更多能量，增加生产成本

制铝时，电解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  而不电解  $\text{AlCl}_3$  的原因是 氯化铝是共价化合物，熔融态氯化铝难导电

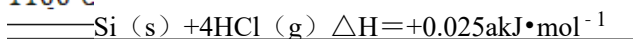
（4）晶体硅（熔点  $1410^\circ\text{C}$ ）是良好的半导体材料，由粗硅制纯硅过程如下：



写出  $\text{SiCl}_4$  的电子式：\_\_\_\_\_。在上述由  $\text{SiCl}_4$  制纯硅的反应中，测得每生成

1.12kg 纯硅需吸收 a kJ 热量，写出该反应的热化学方程式： $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g})$

1100°C

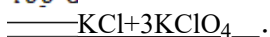


(5)  $\text{P}_2\text{O}_5$  是非氧化性干燥剂，下列气体不能用浓硫酸干燥，可用  $\text{P}_2\text{O}_5$  干燥的是 b

a.  $\text{NH}_3$    b.  $\text{HI}$    c.  $\text{SO}_2$    d.  $\text{CO}_2$

(6)  $\text{KClO}_3$  可用于实验室制  $\text{O}_2$ ，若不加催化剂，400°C 时分解只生成两种盐，其中一种是无氧酸盐，另一种盐的阴阳离子个数比为 1:1，写出该反应的化学方程式： $4\text{KClO}_3$

400°C



【考点】73：同一周期内元素性质的递变规律与原子结构的关系；8J：位置结构性质的相互关系应用；BE：热化学方程式；FH：硅和二氧化硅。

【专题】51C：元素周期律与元素周期表专题；525：碳族元素。

【分析】(1) 根据同一周期中元素周期律内容进行解答；

(2) 第三周期中，次外层电子数为 8，原子最外层电子数与次外层电子数相同，则该元素为氩；第三周期中简单阳离子为钠离子、镁离子和铝离子，金属的还原性越强，对应离子的氧化性越弱；

(3) 根据表中金属化合物的熔点高低、化合物类型进行分析；

(4) 四氯化硅为共价化合物，化学式中存在 4 个硅氯键；根据题中数据及热化学方程式的书写方法写出该反应的热化学方程式；

(5) 浓硫酸具有强氧化性、酸性， $\text{P}_2\text{O}_5$  是非氧化性干燥剂，然后结合各选项中气体的性质进行判断；

(6) 根据题干信息判断该无氧酸盐为氯化钾，再根据化合价变化判断另一种无氧酸盐名称，最后根据化合价升降相等配平即可。

【解答】解：(1) a. 原子半径和离子半径均减小；第三周期中，随着原子序数的递增，原子半径逐渐减小，而离子半径需要根据阴阳离子进行讨论，阳离子只有 2 个电子层，随着核电荷数在增大，半径逐渐减小，而阴离子有 3 个电子层，随着核电荷数的增加逐渐减小，但是阴离子半径整体大于阳离子半径，从阴离子到阳离子，半径在减小，故 a 错误；

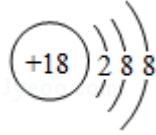
b. 金属性减弱，非金属性增强；同一周期中，随着核电荷数的递增，元素的金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强，故 b 正确；

c. 最高价氧化物对应的水化物碱性减弱，酸性增强，故 c 错误；

d. 金属单质的熔点降低，即  $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Si}$ （原子晶体），而非金属单质是分子晶体，熔点比金属单质低，整体趋势是  $\text{Si} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{S} > \text{Na} > \text{P} > \text{Cl}_2 > \text{Ar}$ ，故 d 错误；

故答案为：b；

（2）原子最外层电子数与次外层电子数相同，而第三周期中次外层电子为 8，该元素原



子结构示意图为：\_\_\_\_\_，则该元素为氩；金属的还原性越强，对应离子的氧化性越弱，所以第三周期中氧化性最弱的为  $\text{Na}^+$ ，

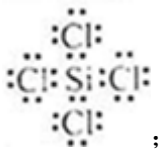
故答案为：氩； $\text{Na}^+$ ；

（3）由于氧化镁的熔点远远大于氯化镁的熔点，熔融时消耗更多能量，增加生成成本，所以工业制镁时，采用电解  $\text{MgCl}_2$  而不电解  $\text{MgO}$ ；

由于氯化铝为共价化合物，熔融状态下氯化铝难导电，制铝时电解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  而不电解  $\text{AlCl}_3$ ，

故答案为： $\text{MgO}$  的熔点高，熔融时消耗更多能量，增加生产成本；氯化铝是共价化合物，熔融态氯化铝难导电；

（4）四氯化硅为共价化合物，氯原子和硅原子都达到 8 个电子，四氯化硅的电子式为：

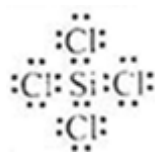


1.12kg 纯硅的物质的量为： $\frac{1120\text{g}}{28\text{g/mol}} = 40\text{mol}$ ，生成 40mol 硅吸收  $a\text{kJ}$  热量，则生成 1mol

硅吸收的热量为： $\frac{akJ}{40} = 0.025akJ$ ，所以四氯化硅气体与氢气反应生成单质硅和氯化氢的

热化学方程式为： $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g}) \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = +0.025akJ \cdot \text{mol}^{-1}$

1，



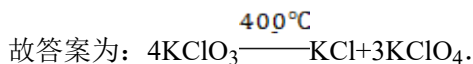
故答案为： $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g}) \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = +0.025akJ$

$\cdot \text{mol}^{-1}$ ；

(5) 浓硫酸具有强氧化性、酸性，不能干燥具有还原性、碱性的气体，所以选项中不能用浓硫酸干燥的为 a.  $\text{NH}_3$  b.  $\text{HI}$ ，而  $\text{P}_2\text{O}_5$  是非氧化性干燥剂，不能干燥碱性气体，可以干燥碘化氢，所以 b 正确，

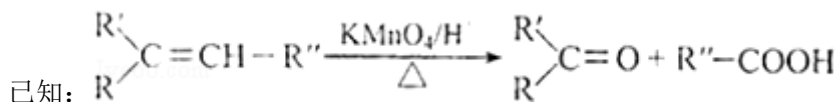
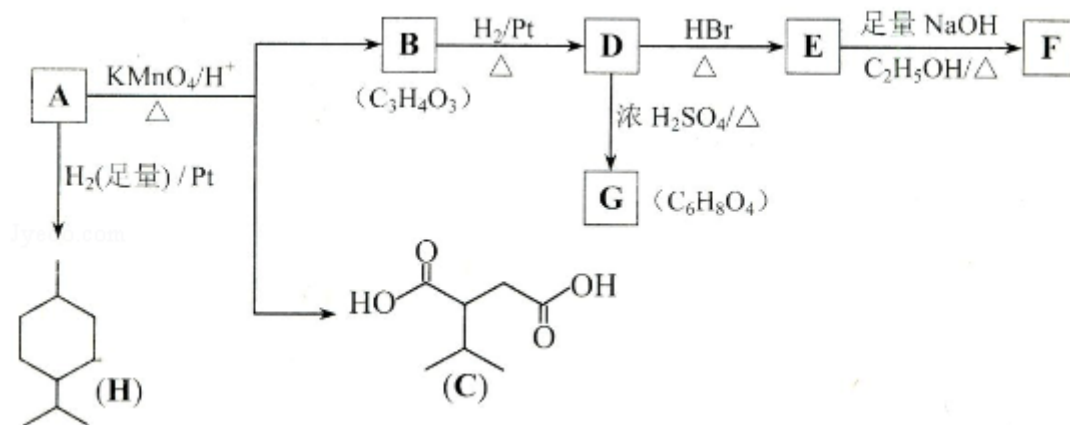
故答案为：b；

(6)  $\text{KClO}_3$  可用于实验室制  $\text{O}_2$ ，若不加催化剂， $400^\circ\text{C}$  时分解只生成两种盐，其中一种是无氧酸盐，另一种盐的阴阳离子个数比为 1:1，则该无氧酸为  $\text{KCl}$ ， $\text{KCl}$  中氯元素化合价为 -1，说明氯酸钾中氯元素化合价降低，则另一种含氧酸盐中氯元素化合价会升高，由于氯酸钾中氯元素化合价为 +5，则氯元素化合价升高只能被氧化成高氯酸钾，根据氧化还原反应中化合价升降相等配平该反应为：



**【点评】** 本题考查了同一周期中元素周期律与原子结构的关系、热化学方程式的书写、化学方程式的书写等知识，题目难度较大，试题涉及的题量较大，充分考查了学生对所学知识的掌握情况，试题有利于培养学生的分析、理解能力及灵活应用所学知识的能力。

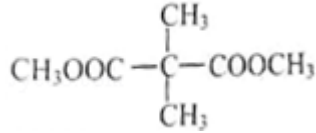
8. (18 分) 从薄荷油中得到一种烃 A ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ )，叫  $\alpha$ -非兰烃，与 A 相关反应如下：



(1) H 的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$

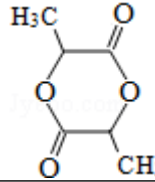
(2) B 所含官能团的名称为 羰基、羧基

(3) 含两个  $-\text{COOCH}_3$  基团的 C 的同分异构体共有 4 种 (不考虑手性异构)。其中核



磁共振氢谱呈现 2 个吸收峰的异构体结构简式为\_\_\_\_\_

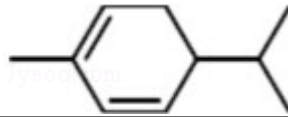
(4) B→D, D→E 的反应类型分别为加成反应、取代反应



(5) G 为含六元环的化合物, 写出其结构简式\_\_\_\_\_

(6) F 在一定条件下发生聚合反应可得到一种高吸水性树脂, 该树脂名称为聚丙烯酸钠

( 7 ) 写 出 E → F 的 化 学 反 应 方 程 式

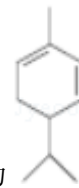


(8) A 的结构简式为\_\_\_\_\_ , A 与等物质的量的  $\text{Br}_2$  进行加成反应的产物共有3种。(不考虑立体异构)

【考点】1B: 真题集萃; HB: 有机物的推断.

【专题】534: 有机物的化学性质及推断.

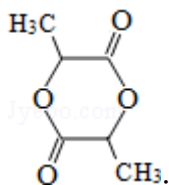
【分析】由 A→H 的转化加氢, 有机物分子的碳链骨架没有变化, 可知 A 分子中含有一个六元环, 结合 A 的分子式  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  可知还应含有两个不饱和度, 再根据题中信息以及 C



的结构简式、B 的分子式可推出 A 的结构简式为\_\_\_\_\_ , 则 B 的结构简式为

$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$ , B→D 加氢, 属于加成反应, 则 D 为乳酸  $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ , 由 E→F 的条件“氢氧化钠的醇溶液加热”, 应为卤代烃的消去, 逆推可知 D→E 发生取代反

应, 溴原子取代了乳酸分子中的羟基, 则 E、F 的结构简式分别为  $\text{CH}_3\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH}$  和  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COONa}$ , G 为两个 D 发生分子内脱水形成, 结构简式为

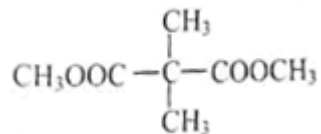


- (1) 根据 H 的结构简式解题；
- (2) B 中含有羰基、羧基；
- (3) 根据分子式书写同分异构体，核磁共振氢谱呈现 2 个吸收峰，氢原子有两种位置；
- (4) B→D 为羰基与氢气发生的加成反应，D→E 为氢原子被溴原子取代；
- (5) D 分子内羟基与羧基发生酯化反应生成 G；
- (6) E 为丙烯酸，与氢氧化钠醇溶液发生反应生成丙烯酸钠，加聚反应可得 F；
- (7) E 在氢氧化钠醇溶液发生消去反应和中和反应；
- (8) 根据 B、C 的结构简式和 A 的分子式 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 可推出 A 的结构简式；A 中两个碳碳双键与等物质的量的溴单质可分别进行加成反应，也可发生 1, 4 加成。

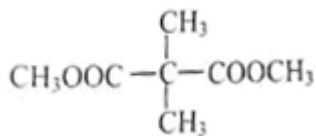
【解答】解：(1) 根据 H 的结构简式可得分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>，故答案为：C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>；

(2) B 的结构简式为  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$ ，所以 B 所含官能团的名称为羰基、羧基，故答案为：羰基、羧基；

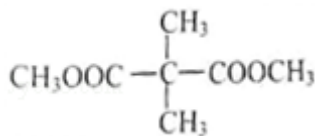
(3) 两个  $-\text{COOCH}_3$  基团在端点，故可写出其满足条件的同分异构体有，含两个  $-\text{COOCH}_3$  基团的 C 的同分异构体共有 4 种，



CH<sub>3</sub>OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>，CH<sub>3</sub>OOCCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>，CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，核磁共振氢谱呈现 2 个吸收峰，氢原子有两种位置，结构简式为



，故答案为：4；



；

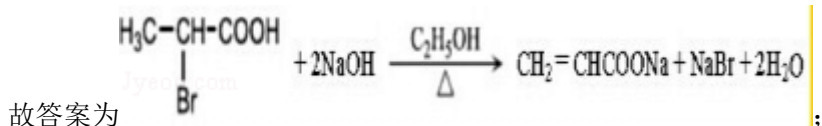
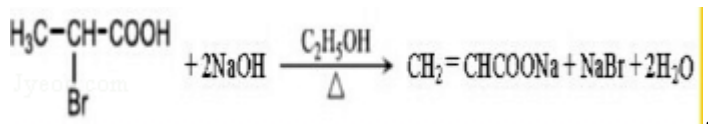
(4) B→D 为羰基与氢气发生的加成反应，D→E 为氢原子被溴原子取代，反应类型为取代反应，故答案为：加成反应；取代反应；

(5) D 分子内羟基与羧基发生酯化反应生成 G，G 的结构简式为 ，故答案

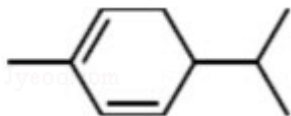


(6) E 为丙烯酸，与氢氧化钠醇溶液发生反应生成丙烯酸钠，加聚反应可得 F，名称为聚丙烯酸钠，故答案为：聚丙烯酸钠；

(7) E 在氢氧化钠醇溶液发生消去反应和中和反应，所以 E→F 的化学反应方程式

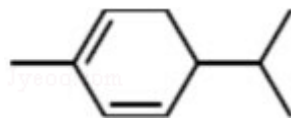


(8) 根据 B、C 的结构简式和 A 的分子式  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  可推出 A 的结构简式为



, A 中两个碳碳双键与等物质的量的溴单质可分别进行加成反应，

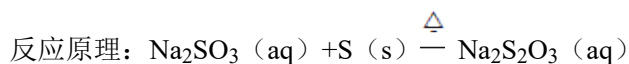
也可发生 1, 4 加成，所以产物共有 3 种，故答案为：



【点评】本题考查有机合成的分析和推断，题目难度不大，注意把握常见有机物的官能团的性质，记住反应条件，常见有机物反应的化学方程式要会写。

9. (18 分)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  是重要的化工原料，易溶于水，在中性或碱性环境中稳定。

I. 制备  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



实验步骤：

①称取 15g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  加入圆底烧瓶中，再加入 80mL 蒸馏水。另取 5g 研细的硫粉，用 3mL 乙醇润湿，加入上述溶液中。

②安装实验装置（如图 1 所示，部分加持装置略去），水浴加热，微沸 60 分钟

③趁热过滤，将滤液水浴加热浓缩，冷却析出  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，经过滤、洗涤、干燥，得到产品。

回答问题：

- (1) 硫粉在反应前用乙醇润湿的目的是 使硫粉易于分散到溶液中
- (2) 仪器 a 的名称是 冷凝管，其作用是 冷凝回流
- (3) 产品中除了有未反应的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  外，最可能存在的无机杂质是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，检验是否存在该杂质的方法是 取少量产品溶于过量稀盐酸，过滤，向滤液中加  $\text{BaCl}_2$  溶液，若有白色沉淀，则产品中含有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- (4) 该实验一般控制在碱性环境下进行，否则产品发黄，用离子反应方程式表示其原因  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

## II. 测定产品纯度

准确称取  $W \text{ g}$  产品，用适量蒸馏水溶解，以淀粉作指示剂，用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  碘的标准溶液滴定。

反应原理： $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

- (5) 滴定至终点时，溶液颜色的变化：由无色变为蓝色
- (6) 滴定起始和终点的液面位置如图 2，则消耗碘的标准溶液体积为 18.10 mL。产品的纯度为  $\frac{3.620 \times 10^{-3} M}{W} \times 100\%$  (设  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  相对分子质量为  $M$ )

## III. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的应用

(7)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  还原性较强，在溶液中易被  $\text{Cl}_2$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ，常用作脱氯剂，该反应的离子方程式为  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cl}^- + 10\text{H}^+$ 。

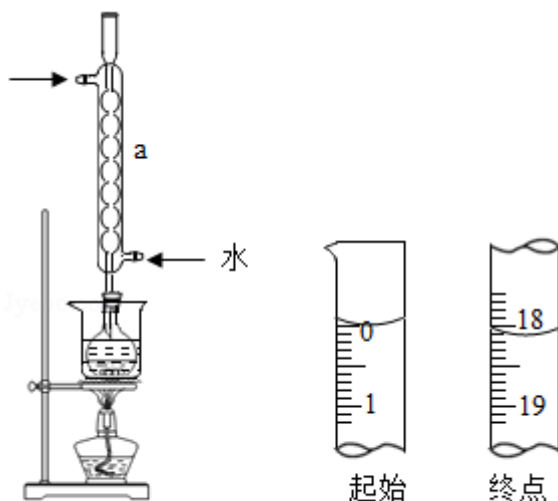


图1

图2

**【考点】** U3: 制备实验方案的设计.

**【专题】** 17: 综合实验题.

**【分析】**(1) 硫粉难溶于水、微溶于乙醇，乙醇湿润可以使硫粉易于分散到溶液中；

(2) 根据图示装置中仪器构造写出其名称，然后根据冷凝管能够起到冷凝回流的作用进行解答；

(3) 由于  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  具有还原性，易被氧气氧化成硫酸根离子可知杂质为硫酸钠；根据检验硫酸根离子的方法检验杂质硫酸钠；

(4)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  与氢离子在溶液中能够发生氧化还原反应生成硫单质，据此写出反应的离子方程式；

(5) 根据滴定前溶液为无色，滴定结束后，碘单质使淀粉变蓝，判断达到终点时溶液颜色变化；

(6) 根据图示的滴定管中液面读出初读数、终读数，然后计算出消耗碘的标准溶液体积根据反应  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$  可知， $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2n(\text{I}_2)$ ，然后根据题中碘单质的物质的量计算出  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  质量及产品的纯度；

(7) 根据题干信息“ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  还原性较强，在溶液中易被  $\text{Cl}_2$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ”及化合价升降相等写出反应的离子方程式。

**【解答】**解：(1) 硫粉难溶于水微溶于乙醇，所以硫粉在反应前用乙醇湿润是使硫粉易于分散到溶液中，

故答案为：使硫粉易于分散到溶液中；

(2) 根据题中图示装置图可知，仪器 a 为冷凝管，该实验中冷凝管具有冷凝回流的作用，故答案为：冷凝管；冷凝回流；

(3)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  具有还原性，能够被氧气氧化成硫酸根离子，所以可能存在的杂质是硫酸钠检验硫酸钠的方法为：取少量产品溶于过量稀盐酸，过滤，向滤液中加  $\text{BaCl}_2$  溶液，若有白色沉淀，则产品中含有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，

故答案为： $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ；取少量产品溶于过量稀盐酸，过滤，向滤液中加  $\text{BaCl}_2$  溶液，若有白色沉淀，则产品中含有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ；

(4)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  与氢离子发生氧化还原反应生成淡黄色硫单质，反应的离子方程式为： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，

故答案为： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ；

(5) 滴定结束后，碘单质使淀粉变蓝，所以滴定终点时溶液颜色变化为：由无色变为蓝色，

故答案为：由无色变为蓝色；

(6) 根据图示的滴定管中液面可知，滴定管中初始读数为 0，滴定终点液面读数为 18.10mL，所以消耗碘的标准溶液体积为 18.10mL；

根据反应  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$  可知， $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2n(\text{I}_2)$ ，所以 W g 产品中含有  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  质量为： $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18.10 \times 10^{-3} \text{ L} \times 2 \times M = 3.620 \times 10^{-3} \text{ Mg}$ ，则产

品的纯度为： $\frac{3.620 \times 10^{-3} \text{ Mg}}{W \text{ g}} \times 100\% = \frac{3.620 \times 10^{-3} \text{ M}}{W} \times 100\%$ ，

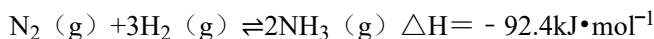
故答案为：18.10； $\frac{3.620 \times 10^{-3} \text{ M}}{W} \times 100\%$ ；

(7)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  还原性较强，在溶液中易被  $\text{Cl}_2$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ，根据化合价升降相等配平后的离子方程式为： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cl}^- + 10\text{H}^+$ ，

故答案为： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cl}^- + 10\text{H}^+$ 。

**【点评】** 本题考查了化学实验基本操作方法及常见仪器的构造、离子的检验方法、中和滴定存在即计算、离子方程式的书写等知识，题目难度较大，试题涉及的题量较大，知识点较多，充分考查了学生对所学知识的掌握情况。

10. (14分) 合成氨是人类科学技术上的一项重大突破，其反应原理为：



一种工业合成氨的简易流程图如图 1：

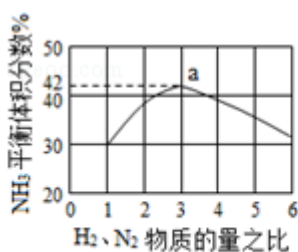
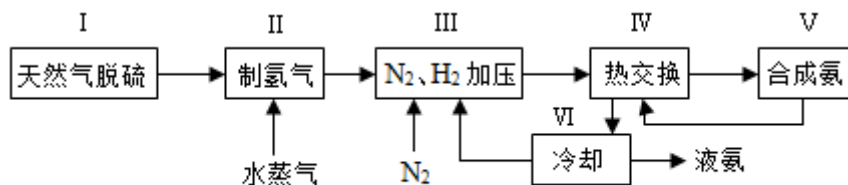


图2

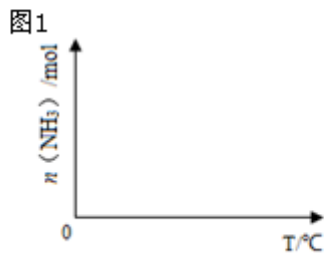
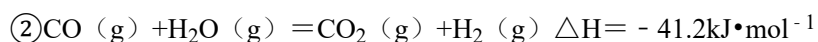
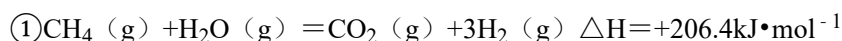


图3

(1) 天然气中的  $\text{H}_2\text{S}$  杂质常用常用氨水吸收，产物为  $\text{NH}_4\text{HS}$ 。一定条件下向  $\text{NH}_4\text{HS}$  溶液中通入空气，得到单质硫并使吸收液再生，写出再生反应的化学方程式： $2\text{NH}_4\text{HS} + \text{O}_2 = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$ 。

(2) 步骤 II 中制氯气原理如下：



对于反应①，一定可以提高平衡体系中  $\text{H}_2$  百分含量，又能加快反应速率的是 a。

a. 升高温度   b. 增大水蒸气浓度   c. 加入催化剂   d. 降低压强

利用反应②，将  $\text{CO}$  进一步转化，可提高  $\text{H}_2$  产量。若  $1 \text{mol}$   $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的混合气体（ $\text{CO}$  的体积分数为 20%）与  $\text{H}_2\text{O}$  反应，得到  $1.18 \text{mol}$   $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的混合气体，则  $\text{CO}$  转化率为 90%。

(3) 图 2 表示  $500^\circ\text{C}$ 、 $60.0 \text{MPa}$  条件下，原料气投料比与平衡时  $\text{NH}_3$  体积分数的关系。根据图中 a 点数据计算  $\text{N}_2$  的平衡体积分数：14.5%。

(4) 依据温度对合成氨反应的影响，在图 3 坐标系中，画出一定条件下的密闭容器内，从通入原料气开始，随温度不断升高， $\text{NH}_3$  物质的量变化的曲线示意图。

(5) 上述流程图中，使合成氨放出的热量得到充分利用的主要步骤是（填序号）IV，简述本流程中提高合成氨原料总转化率的方法：分离液氨，未反应的氮气和氢气循环使用。

**【考点】** CA：化学反应速率的影响因素；CB：化学平衡的影响因素；CP：化学平衡的计算。

**【专题】** 51E：化学平衡专题；51F：化学反应速率专题。

**【分析】** (1)  $\text{H}_2\text{S}$  杂质常用氨水吸收，产物为  $\text{NH}_4\text{HS}$ ，一定条件下向  $\text{NH}_4\text{HS}$  溶液中通入空气，得到单质硫并使吸收液再生，反应过程中生成一水合氨，依据原子守恒和电子守恒配平书写化学方程式；

(2) 根据影响化学反应速率以及平衡移动的因素结合三行式进行计算回答；

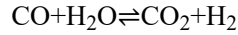
(3) 依据反应特征  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ，反应前后气体体积减小为生成氨气的体积，相同条件下，气体体积比等于气体物质的量之比，图象分析可知平衡状态氨气体积含量 42%，设平衡混合气体体积为 100，氨气为体积 42，计算反应的氮气，依据气体体积比计算原混合气体中氮气体积，得到平衡状态下氮气体积分数；

(4) 合成氨的反应是放热反应，开始反应，氨气物质的量增大，达到平衡状态，继续升温，平衡逆向进行，氨气物质的量减小，据此画出变化图象；

(5) 依据反应是气体体积减小的放热反应，结合平衡移动原理分析判断。

**【解答】** 解 (1)  $\text{O}_2$  把  $\text{NH}_4\text{HS}$  氧化为  $\text{S}$ ，可得化学方程式： $2\text{NH}_4\text{HS} + \text{O}_2 = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$ ，故答案为： $2\text{NH}_4\text{HS} + \text{O}_2 = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$ ；

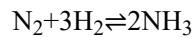
(2) a、反应①为吸热反应，反应速率加快，平衡向右移动，H<sub>2</sub>的百分含量增大，正确；  
 b、增大水蒸气浓度，H<sub>2</sub>的百分含量减小，错误；  
 c、加入催化剂，H<sub>2</sub>的百分含量不变，错误；  
 d、降低压强，反应速率减小，错误；  
 设CO的转化量为x



转化量 (mol)	0.2	0	0.8
转化量 (mol)	x	x	x
转化量 (mol)	0.2 - x	x	0.8 + x

1mol+x=1.18mol, 则 x=0.18mol, 可得CO转化率 =  $\frac{0.18\text{mol}}{0.2\text{mol}} \times 100\% = 90\%$ .

(3) 根据图1可知H<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>的投料比为3, 平衡时NH<sub>3</sub>体积分数为42%, 设H<sub>2</sub>物质的量为3amol, N<sub>2</sub>物质的量为amol, N<sub>2</sub>转化的物质的量为x则

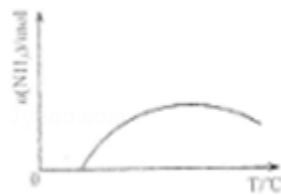


转化量 (mol)	a	3a	0
转化量 (mol)	x	3x	2x
转化量 (mol)	a - x	3a - 3x	2x

$\frac{2x}{4a-2x} \times 100\% = 42\%$ , 解得  $x = 0.592a$ , 则N<sub>2</sub>的平衡体积分数 =  $\frac{a-0.592a}{4a-2 \times 0.592a} \times 100\% =$

14.5%, 故答案为: 14.5%;

(4) 随着反应的进行, NH<sub>3</sub>的物质的量逐渐增大, 当反应平衡后, 升高温度, 平衡向左



移动, NH<sub>3</sub>的物质的量逐渐减小, 可画出图象为:



(5) 分析流程合成氨放热通过IV热交换器加热反应混合气体, 使反应达到所需温度, 提高合成氨原料总转化率, 依据平衡移动原理分析, 分离出氨气促进平衡正向进行, 把平衡混合气体中氮气和氢气重新循环使用, 提高原理利用率;

故答案为: IV; 分离液氨, 未反应的氮气和氢气循环使用.

【点评】本题考查了化学平衡影响因素分析，平衡计算应用，注意反应特征的计算应用，图象绘制，掌握基础是关键，题目难度较大。