

苏州市/昆山市 2023-2024 学年高二(下)期末化学试卷

2024 年 6 月 姓名: _____ 得分: _____

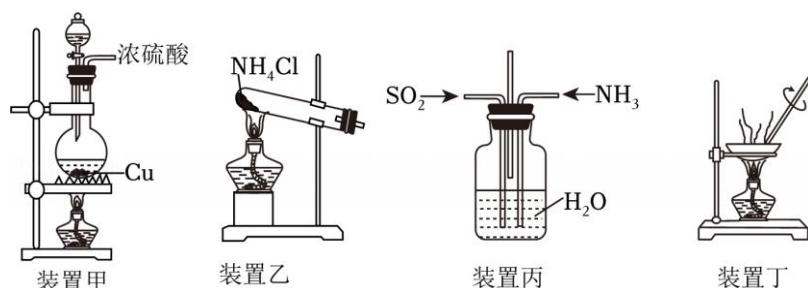
一、单项选择题: 共 13 题, 每题 3 分, 共 39 分。每题只有一个选项最符合题意。

1. (3 分) 中国天宫空间站的太阳翼伸展机构的部件由碳化硅颗粒增强铝基复合材料(其组成可表示为 SiC/Al) 制成, 该材料不具有的性质是()

- A. 耐高温 B. 密度大 C. 耐腐蚀 D. 抗磨损

2. (3 分) 反应 $2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ 可制备超细氧化铬。下列说法正确的是()

- A. 基态 Cr 原子外围电子排布式为 $3d^4 4s^2$
 B. CO_2 为极性分子
 C. Na_2CO_3 属于共价化合物
 D. CO_3^{2-} 的空间结构为平面正三角形

3. (3 分) 实验室利用 NH_3 和 SO_2 制备 NH_4HSO_3 晶体。下列实验装置和操作能达到实验目的的是()

- A. 用装置甲制备 SO_2
 B. 用装置乙制备 NH_3
 C. 用装置丙制备 NH_4HSO_3 溶液
 D. 用装置丁蒸干溶液获得 NH_4HSO_3 晶体

4. (3 分) 氨硼烷(NH_3BH_3)、钛铁合金($\text{Ti}-\text{Fe}$)、甲醇(CH_3OH)均是应用潜力较大的储氢载体。下列说法正确的是()

- A. 原子半径: $r(\text{B}) < r(\text{N})$
 B. 电负性: $x(\text{C}) > x(\text{O})$
 C. 甲醇分子中键角: $\text{H}-\text{C}-\text{H} > \text{C}-\text{O}-\text{H}$
 D. 基态原子最外层电子数 n : $n(\text{Ti}) > n(\text{Fe})$

5. (3 分) H_2O 是地球上分布最广泛的物质。下列说法正确的是()A. H_2O 的电子式为 $\text{H}^+ [\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:H}]^-$ B. 100°C 时, 纯水的 $\text{pH}=7$ C. D_2^{16}O 中, 质量数之和是质子数之和的两倍D. 0°C 、 101kPa 时, 水分子间的平均距离 d : $d(\text{液态}) > d(\text{固态})$

6. (3分)下列有关化学反应的说法正确的是()

- A. 室温下 Fe 在浓硝酸中发生钝化
- B. 室温下 MnO_2 和浓盐酸反应制取 Cl_2
- C. 室温下 Al 和 NaOH 溶液反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$
- D. 室温下 Na 与空气中 O_2 反应生成 Na_2O_2

阅读下列材料，完成 7~9 题：

氧元素及其化合物的应用广泛。 O_2 性质活泼，遇活泼金属可以形成过氧化物(O_2^{2-})或超氧化物(O_2^-)。超氧化物是强氧化剂，与 H_2O 剧烈反应放出 O_2 。加热 KClO_3 或重金属氧化物可得到 O_2 。工业上采用电解 KHSO_4 溶液制备 H_2O_2 ，阴极生成 H_2 ，阳极生成过二硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 再与水反应得到 H_2O_2 。

7. 下列说法正确的是()

- A. $^{16}\text{O}_2$ 、 $^{18}\text{O}_2$ 互称为同素异形体
- B. H_3O^+ 和 H_2O 的中心原子轨道杂化类型均为 sp^3
- C. H_2O_2 分子中的化学键均为极性共价键
- D. KClO_3 晶体中存在 K^+ 与 Cl^- 、 O^{2-} 之间的强烈相互作用

8. 下列化学反应表示正确的是()

- A. 加热 Ag_2O 分解制 O_2 : $\text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow$
- B. 电解 KHSO_4 溶液制 H_2O_2 的阳极反应: $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- C. 电解 KHSO_4 溶液制 H_2O_2 的阴极反应: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
- D. 超氧化钾(KO_2)与水反应: $4\text{O}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^- + 3\text{O}_2 \uparrow$

9. 下列氧化物的结构与性质或性质与用途具有对应关系的是()

- A. SO_2 具有还原性，可用作漂白剂
- B. MgO 难溶于水，可用作耐火材料
- C. H_2O 分子之间形成氢键， H_2O 的热稳定性强
- D. H_2O_2 分子中存在过氧键， H_2O_2 具有氧化性

10. (3分)在给定条件下，下列选项所示的物质间转化均能实现的是()

- A. $\text{NH}_3 \xrightarrow[\text{催化剂}, \Delta]{\text{O}_2} \text{NO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3$
- B. $\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{CaCl}_2(\text{aq})} \text{CaSO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CaSO}_4$
- C. $\text{HClO}(\text{aq}) \xrightarrow{\text{光照}} \text{Cl}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{过量Fe}} \text{FeCl}_2$
- D. $\text{NaCl}(\text{aq}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{NaOH}(\text{aq}) \xrightarrow{\text{NO}_2} \text{NaNO}_3$

11. (3分)前四周期主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大。X 的一种单质是目前已知的自然存在的硬度最大的物质，Y 是金属元素，其基态原子 s 能级上的电子数和 p 能级上的电子数相等，Z 是同周期主族元素中原子半径最小的元素，X、Y、W 三种元素的原子最外层电子数之和等于 10。下列说法正确的是()

- A. X 的最高价氧化物对应水化物的酸性比 Z 的弱
- B. Y 和 Z 的简单离子具有相同的电子层结构
- C. W 在元素周期表中位于第四周期 VIA 族
- D. X 元素形成的单质均为分子晶体

12. (3分)下列实验方案能达到实验目的是()

选项	实验目的	实验方案
A	探究 Fe^{2+} 能否催化双氧水分解	向 2mL 5% H_2O_2 溶液中滴加几滴 FeSO_4 溶液，观察气泡产生情况
B	探究 Na_2SO_3 溶液是否变质	取少量 Na_2SO_3 溶液，向其中滴加几滴 BaCl_2 溶液，观察现象
C	制备 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体	向 2mL 5% CuSO_4 溶液中滴加浓氨水至沉淀溶解，再加入 8mL 95% 乙醇溶液，过滤
D	制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体	向 50mL 1.0mol/L NaOH 溶液中加入 5~6 滴饱和 FeCl_3 溶液，加热煮沸

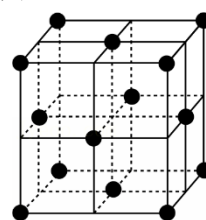
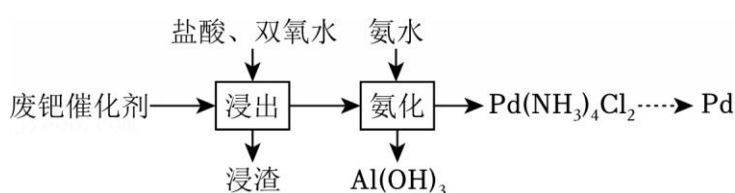
A. A

B. B

C. C

D. D

13. (3分)由废钯催化剂(主要含 Pd, 还有少量 Al_2O_3 、 SiO_2 等杂质)提取 Pd 的流程如图:



已知:“浸出”步骤中生成配合物 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 。下列说法正确的是()

A. 浸出过程中双氧水作还原剂

B. 浸渣的主要成分为 H_2SiO_3

C. 氨化过程含 Pd 物质发生反应的化学方程式为: $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$

D. 金属 Pd 的晶胞如题图所示, 晶胞中含有 14 个钯原子

二、非选择题: 共 4 题, 共 61 分。

14. (16分)电石(主要成分 CaC_2 , 还含有 Ca_3As_2 、 Ca_3P_2 等杂质)是一种重要的无机化工原料, 工业上的主要用途是生产乙炔气。

(1) CaC_2 为离子化合物, CaC_2 电子式为 _____。 CaC_2 晶体的晶胞结构如题图所示, 由于哑铃型 C_2^{2-} 的存在使晶胞沿一个方向拉长。 CaC_2 晶体中一个 Ca^{2+} 周围距离最近且相等的 C_2^{2-} 的数目为 _____。

(2) 电石溶于水产生两种杂质气体 AsH_3 和 PH_3 。

① 热稳定性: AsH_3 _____ PH_3 (填“>”或“<”)。

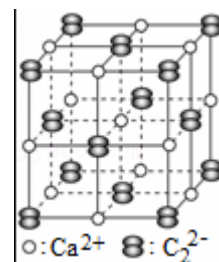
② PH_3 在一定计量水存在的情况下可被 I_2 氧化为 H_3PO_2 。该反应的化学方程式为 _____。

(3) 电石使用会产生电石渣, 电石渣主要含 CaO , 还含少量 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等。

① Mg 和 Al 的第一电离能: $I_1(\text{Mg})$ _____ $I_1(\text{Al})$ (填“>”或“<”)。

② 1mol SiO_2 晶体中含有 $\text{Si}-\text{O}$ 共价键的数目为 _____。

③ CaO 晶体的熔点比 MgO 晶体低的原因是 _____。



15. (15 分)硫氰化亚铜(CuSCN)在国民经济和科研领域应用广泛,可利用氯化铜溶液或脱硫废液制得。

I.利用氯化铜溶液制备硫氰化亚铜

第一步:在 CuCl_2 和盐酸的混合溶液中加入铜粉生成稳定的配合物 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$;

第二步:加入 NaSCN 溶液,将 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ 转化为 CuSCN 沉淀。

(1)第一步反应的离子方程式为 _____。

(2) SCN^- 与 CS_2 的结构相似, SCN^- 中 σ 键和 π 键的个数比为 _____。

(3)测定 CuSCN 样品的纯度。准确称取 0.2500g 硫氰化亚铜样品,加入 NaOH 溶液处理后,过滤得到含 SCN^- 待测液,将待测液总体积的 $\frac{1}{10}$ 转移至锥形瓶中,滴加稀硝酸酸化,加入 $10.00\text{mL } 0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液,以 Fe^{3+} 作指示剂,用 $0.04000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{SCN}$ 标准溶液滴定至终点,平行滴定 3 次,平均消耗 NH_4SCN 标准溶液 20.00mL 。已知: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}\downarrow$ (白色)。

①滴定终点观察到的现象为 _____。

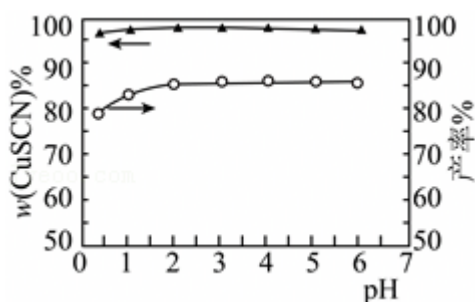
②计算样品中 CuSCN 的纯度 _____。(写出计算过程)

II.利用脱硫废液制备硫氰化亚铜

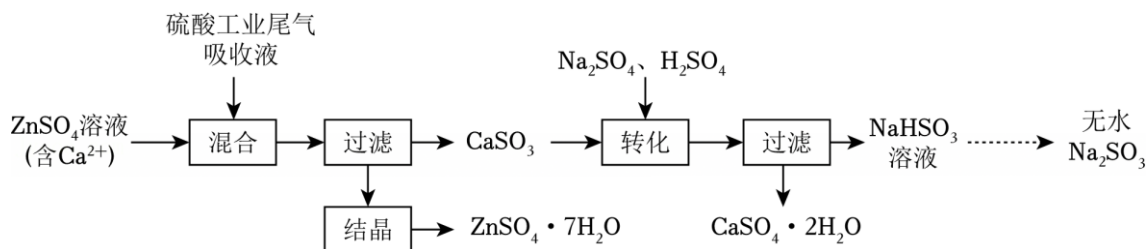
将脱硫废液[主要含 NH_4SCN 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$]与 CuSO_4 溶液混合,调节溶液 $\text{pH}=1\sim 3$,反应生成 CuSCN 沉淀和连四硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6]$ 等物质。

(4)已知: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的结构式为 $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$ 。 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 结构中存在两种不同环境的 S 原子,不存在 $\text{S}=\text{S}$ 键和 $\text{O}-\text{O}$ 键。 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 的结构式可表示为 _____。

(5)控制其他条件不变, CuSCN 的纯度及产率随 pH 的变化如题图所示。当溶液 $\text{pH}<1$ 时,随 pH 降低 CuSCN 的纯度及产率均降低的原因是 _____。



16. (15 分)硫酸工业尾气吸收液中含 Na_2SO_3 等物质，可用于除去 ZnSO_4 溶液中含有的少量 Ca^{2+} ，所得 CaSO_3 可用于生产 NaHSO_3 和 Na_2SO_3 。



(1)向 ZnSO_4 溶液中加入的硫酸工业尾气吸收液不宜过多的原因是 _____。

(2)“结晶”后的母液中含有的主要溶质为 _____ (填化学式)。

(3)“转化”时需将 CaSO_3 制成 CaSO_3 浆料，与 Na_2SO_4 、 H_2SO_4 反应。

①“转化”时发生反应的化学方程式为 _____。

②“转化”操作选择的加料方式为 _____ (填字母)。

A. 将 CaSO_3 浆料和 Na_2SO_4 的混合物缓慢加入到 H_2SO_4 中

B. 将 H_2SO_4 缓慢加入到 CaSO_3 浆料和 Na_2SO_4 的混合物中

③反应时间对所得 NaHSO_3 浓度的影响如题图 1 所示，反应时间过长 NaHSO_3 浓度减小的原因是 _____。

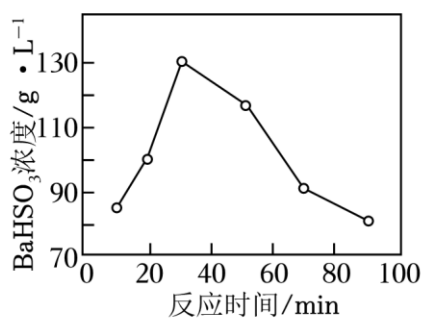


图 1

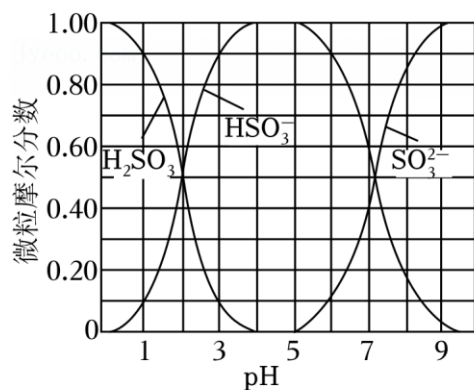


图 2

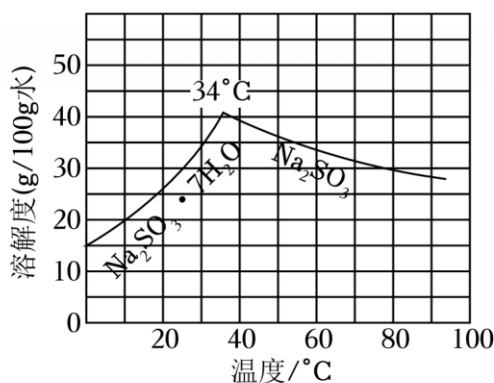


图 3

(4)水溶液中 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 随 pH 的分布如题图 2 所示， Na_2SO_3 的溶解度曲线如题图 3 所示。请补充完整由 NaHSO_3 溶液制备无水 Na_2SO_3 的实验方案：_____，用少量无水乙醇洗涤，干燥，密封包装。

17. (15 分)水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)是化工生产中的重要原料, 具有强还原性。

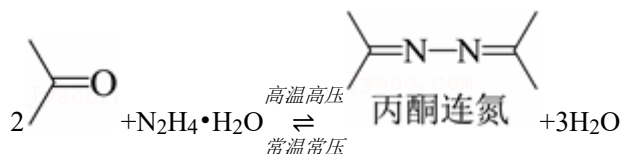
I. 水合肼的制备

(1)利用 $\text{NaClO}-\text{NaOH}$ 混合溶液与尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 水溶液在 105°C 反应制得水合肼, 该反应的化学反应方程式为 _____。

(2)合成 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的装置如题图 - 1 所示, 操作时, 不能将尿素水溶液加入到 $\text{NaClO}-\text{NaOH}$ 混合溶液中, 其原因是 _____。



(3)工业生产上通常在制备过程中加入一定量的丙酮。丙酮先与水合肼快速形成丙酮连氮, 反应后将丙酮连氮蒸出, 再将丙酮连氮转化为 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 丙酮循环使用, 其过程可表示如下:



相对于制备过程中不加丙酮, 加入丙酮的优点是 _____。

II. 水合肼的应用

用水合肼处理铜氨废液获得纳米铜粉。已知: 弱碱性铜氨废液中主要含 Cl^- 、 NH_4^+ ; 铜氨废液中中和 NH_3 之间存在平衡: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ 。

(4)水合肼直接将溶液中的 Cu^{2+} 还原成纳米铜粉, 同时产生一种无毒气体。要得到 1mol 纳米铜粉, 理论上需要消耗水合肼的物质的量为 _____。

(5)水合肼呈弱碱性, 随着反应体系 pH 升高, 纳米铜粉的产率随溶液 pH 的变化如题图 - 2 所示, $\text{pH} > 10$ 时, 纳米铜粉的产率随溶液 pH 的升高而下降的原因是 _____。

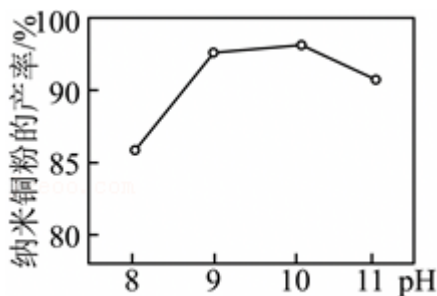


图-2

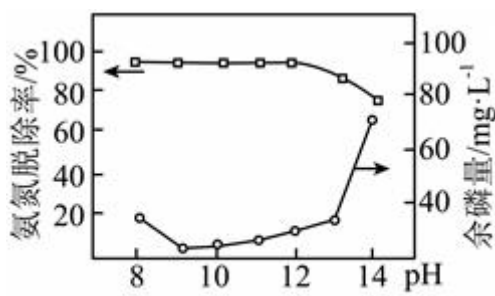


图-3

(6)水合肼处理铜氨废液后的废水中主要含有 NH_4^+ , 需要进行处理后排放。

①向废水中加入一定量的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将 NH_4^+ 转化为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀去除, 该反应的离子反应方程式为 _____。

②控制 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{HPO}_4^{2-}) = 1.2 : 1 : 0.9$, 溶液中氨氮去除率和余磷量如题图 - 3 所示: 当 $\text{pH} > 13$ 时, 氨氮去除率迅速下降, 余磷量快速升高的原因是 _____。

友果 邓老师, 毕业于复旦大学, 擅长高中数理化, 深耕昆山教育十年。

电话/微信: 17751295132

苏州市昆山市 2023-2024 学年高二(下)期末化学试卷(阳光调研)

参考答案与试题解析

一、选择题(共 10 小题)

题号	1	2	3	4	5	6	10	11	12	13
答案	B	D	A	C	C	A	D	A	C	C

一、单项选择题：共 13 题，每题 3 分，共 39 分。每题只有一个选项最符合题意。

1. (3 分) 中国天宫空间站的太阳翼伸展机构的部件由碳化硅颗粒增强铝基复合材料(其组成可表示为 SiC/Al) 制成，该材料不具有的性质是()

A. 耐高温 B. 密度大 C. 耐腐蚀 D. 抗磨损

【分析】中国天宫空间站的太阳翼伸展机构的部件由碳化硅颗粒增强铝基复合材料，该材料具有：耐高温、耐腐蚀、抗磨损等优点，结合要把航天器材发射到太空中，需要消耗很高的能量解答。

【解答】解：中国天宫空间站的太阳翼伸展机构的部件由碳化硅颗粒增强铝基复合材料，该材料具有：耐高温、耐腐蚀、抗磨损等优点，要把航天器材发射到太空中，需要消耗很高的能量，选择碳化硅颗粒增强铝基复合材料制造天宫空间站的太阳翼伸展机构的部件，可知其密度应较小，故选：B。

【点评】本题考查了材料的用途，性质决定用途，明确航天航空材料需要具备的性质是解题关键，题目难度不大。

2. (3 分) 反应 $2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ 可制备超细氧化铬。下列说法正确的是()

A. 基态 Cr 原子外围电子排布式为 $3d^4 4s^2$
 B. CO_2 为极性分子
 C. Na_2CO_3 属于共价化合物
 D. CO_3^{2-} 的空间结构为平面正三角形

【分析】A. Cr 的原子序数为 24，其 3d 半满为稳定状态；
 B. CO_2 是直线形分子，其正、负电荷中心重合，为非极性分子；
 C. Na_2CO_3 是由 Na^+ 和 CO_3^{2-} 通过离子键形成的离子化合物，而不属于共价化合物；
 D. CO_3^{2-} 中心原子 C 周围的价层电子对数为： $3 + \frac{1}{2}(4 + 2 - 3 \times 2) = 3$ ，根据价层电子对互斥理论可知， CO_3^{2-} 的空间结构为平面正三角形。

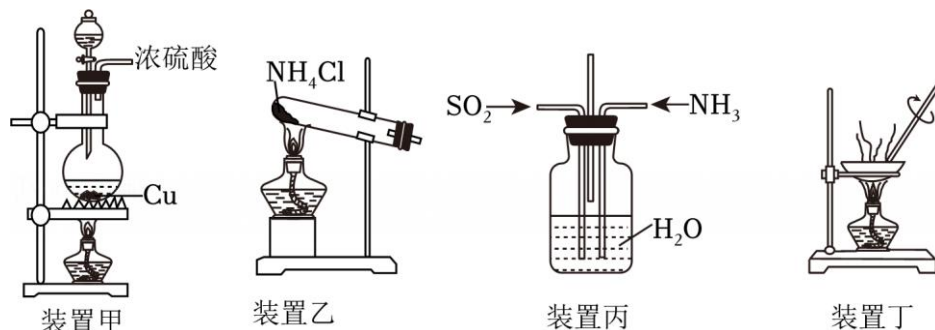
【解答】解：A. 已知 Cr 是 24 号元素，根据洪特规则和特例可知，Cr 原子为半满的稳定结构，即基态 Cr 原子外围电子排布式为 $3d^5 4s^1$ ，故 A 错误；
 B. CO_2 是直线形分子，其正、负电荷中心重合，为非极性分子，故 B 错误；
 C. Na_2CO_3 是由 Na^+ 和 CO_3^{2-} 通过离子键形成的离子化合物，而不属于共价化合物，故 C 错误；
 D. CO_3^{2-} 中心原子 C 周围的价层电子对数为： $3 + \frac{1}{2}(4 + 2 - 3 \times 2) = 3$ ，根据价层电子对互斥理论可知，

CO_3^{2-} 的空间结构为平面正三角形，故 D 正确；

故选：D。

【点评】本题主要考查了分子、离子构型的判断，题目难度中等，掌握基础知识是解答的关键。

3. (3 分)实验室利用 NH_3 和 SO_2 制备 NH_4HSO_3 晶体。下列实验装置和操作能达到实验目的的是()



- A. 用装置甲制备 SO_2
- B. 用装置乙制备 NH_3
- C. 用装置丙制备 NH_4HSO_3 溶液
- D. 用装置丁蒸干溶液获得 NH_4HSO_3 晶体

【分析】A. 加热时 Cu 与浓硫酸反应生成二氧化硫；

B. 加热时氯化铵分解生成氨气和氯化氢，在试管口氨气与氯化氢化合生成氯化铵；

C. 气体极易溶于水，导管口在液面下易发生倒吸；

D. 蒸干溶液时 NH_4HSO_3 晶体易分解、易被氧化。

【解答】解：A. 加热时 Cu 与浓硫酸反应生成二氧化硫，图中固液加热装置合理，故 A 正确；

B. 加热时氯化铵分解生成氨气和氯化氢，在试管口氨气与氯化氢化合生成氯化铵，不能制备氨气，应选氯化铵与氢氧化钙加热制备，故 B 错误；

C. SO_2 、 NH_3 均易溶于水，不能将通入的导管直接插入水中，否则将产生倒吸，存在安全隐患，故 C 错误；

D. 蒸干溶液时 NH_4HSO_3 晶体易分解、易被氧化，应选冷却结晶法获得晶体，故 D 错误；

故选：A。

【点评】本题考查化学实验方案的评价，为高频考点，把握物质的性质、物质的制备、混合物的分离提纯、实验技能为解答的关键，侧重分析与实验能力的考查，注意元素化合物知识的应用，题目难度不大。

4. (3 分)氨硼烷(NH_3BH_3)、钛铁合金(Ti—Fe)、甲醇(CH_3OH)均是应用潜力较大的储氢载体。下列说法正确的是()

- A. 原子半径： $r(B) < r(N)$
- B. 电负性： $x(C) > x(O)$
- C. 甲醇分子中键角： $H-C-H > C-O-H$
- D. 基态原子最外层电子数 n ： $n(Ti) > n(Fe)$

【分析】A. 电子层数越多，原子半径越大，电子层数相同时，核电荷数越大，原子半径越小；

B. 非金属性越强，电负性越大；

C. 孤电子对对成键电子对的排斥作用，使得键角变小；

D. Ti、Fe 的价电子分别为 $3d^24s^2$ 、 $3d^64s^2$ 。

【解答】解：A. B、N 为同周期元素，电子层数相同，原子半径依次减小，原子半径： $r(B) > r(N)$ ，故 A 错误；

B. 非金属性依次增强，电负性依次增大，C、O 为同周期元素，所以电负性：电负性： $x(C) < x(O)$ ，故 B 错误；

C. CH_3OH 中碳为四面体结构， $C-O-H$ 为 V 形结构，氧原子有两对孤电子对，由于孤电子对对成键电子对的排斥作用，使得键角比四面体小，所以甲醇分子中键角： $H-C-H > C-O-H$ ，故 C 正确；

D. 基态原子最外层电子数 n 分别是 2、2，则 $n(Ti) = n(Fe)$ ，故 D 错误；

故选：C。

【点评】本题考查了原子结构和元素性质的分析判断，注意知识的熟练掌握，题目难度不大。

5. (3 分) H_2O 是地球上分布最广泛的物质。下列说法正确的是()

A. H_2O 的电子式为 $H^+[:\ddot{O}:H]^-$

B. $100^\circ C$ 时，纯水的 $pH=7$

C. $D_2^{16}O$ 中，质量数之和是质子数之和的两倍

D. $0^\circ C$ 、 $101kPa$ 时，水分子间的平均距离 d ： $d(\text{液态}) > d(\text{固态})$

【分析】A. 水是共价化合物， H_2O 的电子式为 $H:\ddot{O}:H$ ；

B. $100^\circ C$ 时， $K_w = 10^{-12}$ ，纯水的 $pH=6$ ；

C. $D_2^{16}O$ 中，质量数之和为： $2 \times 2 + 16 = 20$ ，质子数之和为： $1 \times 2 + 8 = 10$ ；

D. $0^\circ C$ 、 $101kPa$ 时，由于水分子间氢键的存在，固态水按照一定晶形规则排列，导致冰晶体中水分子间的间距大于液态水分子之间的间距，即水分子间的平均距离 d ： $d(\text{气态}) > d(\text{固态}) > d(\text{液态})$ 。

【解答】解：A. 水是共价化合物，其电子式为 $H:\ddot{O}:H$ ，故 A 错误；

B. $100^\circ C$ 时， $K_w = 10^{-12}$ ，则纯水的 $pH=6$ ，故 B 错误；

C. $D_2^{16}O$ 中，质量数之和为： $2 \times 2 + 16 = 20$ ，质子数之和为： $1 \times 2 + 8 = 10$ ，因此 $D_2^{16}O$ 中，质量数之和是质子数之和的两倍，故 C 正确；

D. $0^\circ C$ 、 $101kPa$ 时，由于水分子间氢键的存在，固态水按照一定晶形规则排列，导致冰晶体中水分子间的间距大于液态水分子之间的间距，即： $d(\text{气态}) > d(\text{固态}) > d(\text{液态})$ ，故 D 错误；

故选：C。

【点评】本题主要考查了水的有关知识，题目难度不大，掌握基础知识即可解答。

6. (3 分) 下列有关化学反应的说法正确的是()

A. 室温下 Fe 在浓硝酸中发生钝化

B. 室温下 MnO_2 和浓盐酸反应制取 Cl_2

C. 室温下 Al 和 NaOH 溶液反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$

D. 室温下 Na 与空气中 O_2 反应生成 Na_2O_2

【分析】A. 依据浓硝酸的强的氧化性解答；

B. 浓盐酸与二氧化锰需要在加热条件下反应；

C. 铝与氢氧化钠溶液反应生成四羟基合铝酸钠和氢气；

D. 钠与氧气常温下反应生成氧化钠。

【解答】解：A. 浓硝酸具有强氧化性，故室温下 Fe 在浓硝酸中发生钝化，故 A 正确；

B. MnO_2 室温下的氧化性较弱，故 MnO_2 和浓盐酸反应需在加热条件下才能制取 Cl_2 ，故 B 错误；

C. 室温下铝与氢氧化钠溶液反应生成四羟基合铝酸钠和氢气，而得不到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，反应原理为：
 $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$ ，故 C 错误；

D. 室温下 Na 与空气中 O_2 反应生成 Na_2O ，在加热情况下才生成 Na_2O_2 ，故 D 错误；

故选：A。

【点评】本题考查了元素化合物知识，熟悉相关物质性质是解题关键，题目难度不大。

阅读下列材料，完成 7~9 题：

氧元素及其化合物的应用广泛。 O_2 性质活泼，遇活泼金属可以形成过氧化物(O_2^{2-})或超氧化物(O_2^-)。超氧化物是强氧化剂，与 H_2O 剧烈反应放出 O_2 。加热 KClO_3 或重金属氧化物可得到 O_2 。工业上采用电解 KHSO_4 溶液制备 H_2O_2 ，阴极生成 H_2 ，阳极生成过二硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 再与水反应得到 H_2O_2 。

7. 下列说法正确的是()

A. $^{16}\text{O}_2$ 、 $^{18}\text{O}_2$ 互称为同素异形体

B. H_3O^+ 和 H_2O 的中心原子轨道杂化类型均为 sp^3

C. H_2O_2 分子中的化学键均为极性共价键

D. KClO_3 晶体中存在 K^+ 与 Cl^- 、 O^{2-} 之间的强烈相互作用

【分析】A. 同素异形体是指同一元素形成的性质不同的几种单质；

B. 根据价层电子对判断中心原子的轨道杂化方式；

C. H_2O_2 分子中含有 O—O 键为非极性键，O—H 键为极性共价键；

D. KClO_3 晶体中存在 K^+ 和 ClO_3^- 。

【解答】解：A. 同素异形体是指同一元素形成的性质不同的几种单质，而 $^{16}\text{O}_2$ 、 $^{18}\text{O}_2$ 是由不同核素组成的同一种物质 O_2 ，不互称为同素异形体，故 A 错误；

B. H_3O^+ 中心原子 O 周围的价层电子对数为： $3 + \frac{1}{2}(6 - 1 - 3 \times 1) = 4$ ， H_2O 中心原子 O 周围的价层电子对数为： $2 + \frac{1}{2}(6 - 2 \times 1) = 4$ ，即二者中心原子轨道杂化类型均为 sp^3 ，故 B 正确；

C. H_2O_2 分子中含有 O—O 键为非极性键，O—H 键为极性共价键，故 C 错误；

D. KClO_3 晶体中存在 K^+ 和 ClO_3^- ，故不存在 K^+ 与 Cl^- 、 O^{2-} 之间的强烈相互作用，故 D 错误；

故选：B。

【点评】本题主要考查化学键和杂化轨道的判断，为高频考点，题目难度不大。

8. 下列化学反应表示正确的是()

- A. 加热 Ag_2O 分解制 O_2 : $\text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow$
- B. 电解 KHSO_4 溶液制 H_2O_2 的阳极反应: $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- C. 电解 KHSO_4 溶液制 H_2O_2 的阴极反应: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
- D. 超氧化钾(KO_2)与水反应: $4\text{O}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^- + 3\text{O}_2 \uparrow$

【分析】A. 该方程式没有配平;

B. 电解 KHSO_4 溶液制备 H_2O_2 时阴极生成 H_2 , 阳极生成过二硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), 结合电子守恒、电荷守恒写出电极反应式;

C. KHSO_4 溶液呈强酸性, 电解 KHSO_4 溶液制备 H_2O_2 时阴极生成 H_2 ;

D. 超氧化钾(KO_2)与水反应生成 KOH 和 O_2 , 结合原子守恒写出方程式。

【解答】解: A. 加热 Ag_2O 分解生成 Ag 和 O_2 , 反应的化学方程式为 $2\text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 4\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow$, 故 A 错误;

B. 由题意可知, 电解 KHSO_4 溶液时阳极生成过二硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), 阳极反应式为 $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 故 B 正确;

C. KHSO_4 电离生成 K^+ 、 H^+ 和 SO_4^{2-} , 溶液显酸性, 则电解 KHSO_4 溶液制 H_2O_2 时阴极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 故 C 错误;

D. KO_2 为氧化物, 反应时不拆分, 与水反应生成 KOH 和 O_2 , 反应的离子方程式为 $4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{K}^+ + 4\text{OH}^- + 3\text{O}_2 \uparrow$, 故 D 错误;

故选: B。

【点评】本题考查电极反应及反应式书写, 侧重分析判断能力和运用能力, 把握题给信息及其应用、物质性质及反应、电极反应式书写方法即可解答, 题目难度不大。

9. 下列氧化物的结构与性质或性质与用途具有对应关系的是()

- A. SO_2 具有还原性, 可用作漂白剂
- B. MgO 难溶于水, 可用作耐火材料
- C. H_2O 分子之间形成氢键, H_2O 的热稳定性强
- D. H_2O_2 分子中存在过氧键, H_2O_2 具有氧化性

【分析】A. SO_2 具有漂白性, 可作漂白剂;

B. 用作耐火材料的物质应该具有高熔点;

C. 物质的热稳定性属于化学性质, 与化学键的作用力强弱有关;

D. H_2O_2 分子的结构式为 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, 含有氧化性强过氧键($-\text{O}-\text{O}-$)。

【解答】解: A. SO_2 漂白是化合作用生成无色物质, 没有发生氧化还原反应, 即 SO_2 作漂白剂与其还原性无因果关系, 故 A 错误;

B. MgO 熔点很高, 可用作耐火材料, 与其难溶于水无关, 故 B 错误;

C. 氢键不是化学键, 只能影响物质的物理性质, 即 H_2O 的热稳定性强与 H_2O 分子之间形成氢键无因

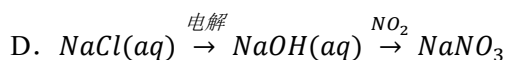
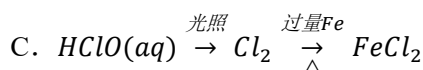
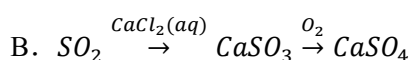
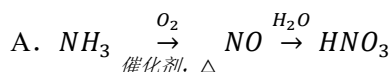
果关系，故 C 错误；

D. H_2O_2 分子中含有过氧键($-O-O-$)，过氧键得电子能力强，导致 H_2O_2 具有强氧化性，二者有因果关系，故 D 正确；

故选：D。

【点评】本题考查物质结构、性质及应用，侧重基础知识检测和灵活运用能力考查，把握物质性质、结构与性质的关系、性质与用途的对应关系是解题关键，注意掌握元素及其化合物知识的应用，题目难度不大。

10. (3 分)在给定条件下，下列选项所示的物质间转化均能实现的是()



【分析】A. 一氧化氮不能和水反应；

B. 二氧化硫不能和氯化钙反应生成亚硫酸钙；

C. 次氯酸在光照下会分解生成氯化氢和氧气，不能生成氯气；

D. 电解氯化钠溶液会生成氯气、氢气和氢氧化钠，氢氧化钠与二氧化氮反应会生成硝酸钠、亚硝酸钠。

【解答】解：A. 氨气和氧气在加热催化剂条件下能够生成一氧化氮和水，一氧化氮不能和水反应，故 A 错误；

B. 二氧化硫不能和氯化钙反应生成亚硫酸钙，故 B 错误；

C. 次氯酸在光照下会分解生成氯化氢和氧气，不能生成氯气，氯气和铁反应生成氯化铁不能生成氯化亚铁，故 C 错误；

D. 电解氯化钠溶液会生成氯气、氢气和氢氧化钠，氢氧化钠与二氧化氮反应会生成硝酸钠、亚硝酸钠，故物质间转化均能实现，故 D 正确；

故选：D。

【点评】本题考查元素化合物，侧重考查学生氯、硫、氮及其化合物性质的掌握情况，试题难度中等。

11. (3 分)前四周期主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大。X 的一种单质是目前已知的自然存在的硬度最大的物质，Y 是金属元素，其基态原子 s 能级上的电子数和 p 能级上的电子数相等，Z 是同周期主族元素中原子半径最小的元素，X、Y、W 三种元素的原子最外层电子数之和等于 10。下列说法正确的是()

A. X 的最高价氧化物对应水化物的酸性比 Z 的弱

B. Y 和 Z 的简单离子具有相同的电子层结构

C. W 在元素周期表中位于第四周期 VIA 族

D. X 元素形成的单质均为分子晶体

【分析】X 的一种单质是已知自然存在的硬度最大的物质，推导出 X 为 C 元素，Y 是金属元素，其基态原子 s 能级上的电子数等于 p 能级上的电子数根据 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大，Y 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ，推导出 Y 为 Mg 元素，Z 是同周期主族元素中原子半径最小的元素，推导出 Z 为 Cl 元素，X、Y、W 三种元素的原子最外层电子数之和等于 10，则 W 的最外层电子数 $10 - 4 - 2 = 4$ ，根据前四周期主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大，推导出 W 为锗。

【解答】解：A. C 与 H_2 化合比 Cl_2 与 H_2 化合难，因此 Cl 的非金属性强于 C，因此 Cl 的最高价氧化物对应水化物的酸性比 C 的强，即 X 的最高价氧化物对应水化物的酸性比 Z 的弱，故 A 正确；

B. Y 和 Z 的简单离子的电子层数分别为 2、3，故 B 错误；

C. Ge 位于元素周期表中第四周期第 IVA 族，故 C 错误；

D. X 元素形成的单质 C_{60} 等为分子晶体，而金刚石为共价晶体，故 D 错误；

故选：A。

【点评】本题主要考查了元素周期律和元素周期表的应用，题目难度不大，根据题意推断元素，结合相关物质的性质是解答该题的关键。

12. (3 分)下列实验方案能达到实验目的是()

选项	实验目的	实验方案
A	探究 Fe^{2+} 能否催化双氧水分解	向 2mL5% H_2O_2 溶液中滴加几滴 $FeSO_4$ 溶液，观察气泡产生情况
B	探究 Na_2SO_3 溶液是否变质	取少量 Na_2SO_3 溶液，向其中滴加几滴 $BaCl_2$ 溶液，观察现象
C	制备 $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 晶体	向 2mL5% $CuSO_4$ 溶液中滴加浓氨水至沉淀溶解，再加入 8mL95%乙醇溶液，过滤
D	制备 $Fe(OH)_3$ 胶体	向 50mL1.0mol/L $NaOH$ 溶液中加入 5~6 滴饱和 $FeCl_3$ 溶液，加热煮沸

A. A

B. B

C. C

D. D

【分析】A. 过氧化氢氧化亚铁离子生成铁离子，铁离子可催化过氧化氢的分解；

B. 亚硫酸钠、硫酸钠均与氯化钡反应生成白色沉淀；

C. $CuSO_4$ 溶液中滴加浓氨水至沉淀溶解，生成硫酸四氨合铜，再加入 8mL95%乙醇溶液，可降低 $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 晶体的溶解度；

D. $NaOH$ 溶液与氯化铁溶液发生复分解反应生成沉淀。

【解答】解：A. 过氧化氢氧化亚铁离子生成铁离子，铁离子可催化过氧化氢的分解，则观察到气泡冒

出，不能说明 Fe^{2+} 能否催化 H_2O_2 分解，故 A 错误；

B. 亚硫酸钠若变质，混有硫酸钠，亚硫酸钠、硫酸钠均与氯化钡反应生成白色沉淀，由实验操作和现象，不能证明 Na_2SO_3 溶液是否变质，故 B 错误；

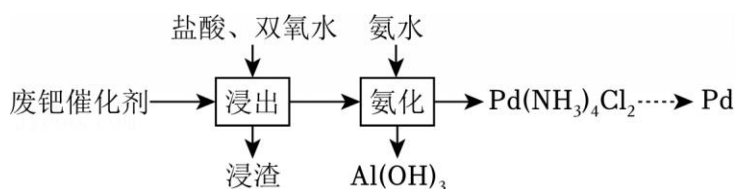
C. CuSO_4 溶液中滴加浓氨水至沉淀溶解，生成硫酸四氨合铜，再加入 8mL95%乙醇溶液，可降低 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的溶解度，析出 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体，过滤可分离出晶体，故 C 正确；

D. NaOH 溶液与氯化铁溶液发生复分解反应生成沉淀，应向 25mL 沸水中逐滴滴加饱和 FeCl_3 溶液 5~6 滴，并加热至溶液呈红褐色时，铁离子水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体，故 D 错误；

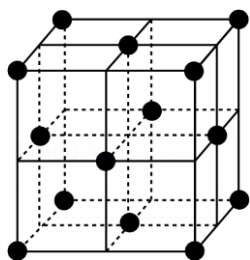
故选：C。

【点评】 本题考查化学实验方案的评价，为高频考点，把握物质的性质、物质的制备、反应与现象、实验技能为解答的关键，侧重分析与实验能力的考查，注意元素化合物知识的应用，题目难度不大。

13. (3 分) 由废钯催化剂(主要含 Pd，还有少量 Al_2O_3 、 SiO_2 等杂质)提取 Pd 的流程如图：



已知：“浸出”步骤中生成配合物 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 。下列说法正确的是()



A. 浸出过程中双氧水作还原剂

B. 浸渣的主要成分为 H_2SiO_3

C. 氨化过程含 Pd 物质发生反应的化学方程式为： $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$

D. 金属 Pd 的晶胞如题图所示，晶胞中含有 14 个钯原子

【分析】 废钯催化剂(主要含 Pd，还有少量 Al_2O_3 、 SiO_2 等杂质)，用盐酸、双氧水“浸出”将 Pd 转化为配合物 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ ， Al_2O_3 与盐酸反应生成 AlCl_3 ， SiO_2 不参与反应，则浸渣的主要成分为 SiO_2 ，向滤液中加入氨水将 Al^{3+} 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去，过滤后滤液的主要成分为 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ，再经系列操作得到 Pd，据此解答。

【解答】 解：A. 浸出过程中 Pd 被双氧水氧化生成配合物 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ ，则双氧水作氧化剂，不是还原剂，故 A 错误；

B. 由分析可知，浸渣的主要成分为 SiO_2 ，故 B 错误；

C. “浸出”步骤中生成配合物 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ ，则氨化过程含 Pd 物质发生反应的化学方程式为： $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ，故 C 正确；

D. 该晶胞中含有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 Pd 原子，故 D 错误；

故选：C。

【点评】本题主要考查了物质的分离与提纯，题目难度中等，分析题给流程图，结合基础知识是解答该题的关键。

二、非选择题：共 4 题，共 61 分。

14. (16 分)电石(主要成分 CaC_2 ，还含有 Ca_3As_2 、 Ca_3P_2 等杂质)是一种重要的无机化工原料，工业上的主要用途是生产乙炔气。

(1) CaC_2 为离子化合物， CaC_2 电子式为 $\text{Ca}^{2+}[:\text{C}::\text{C}:]^{2-}$ 。 CaC_2 晶体的晶胞结构如题图所示，由于哑铃型 C_2^{2-} 的存在使晶胞沿一个方向拉长。 CaC_2 晶体中一个 Ca^{2+} 周围距离最近且相等的 C_2^{2-} 的数目为 4。

(2)电石溶于水产生两种杂质气体 AsH_3 和 PH_3 。

①热稳定性： AsH_3 < PH_3 (填“>”或“<”)。

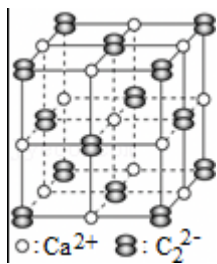
② PH_3 在一定计量水存在的条件下可被 I_2 氧化为 H_3PO_2 。该反应的化学方程式为 $2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PH}_3 = \text{H}_3\text{PO}_2 + 4\text{HI}$ 。

(3)电石使用会产生电石渣，电石渣主要含 CaO ，还含少量 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等。

①Mg 和 Al 的第一电离能： $I_1(\text{Mg})$ > $I_1(\text{Al})$ (填“>”或“<”)。

②1mol SiO_2 晶体中含有 Si—O 共价键的数目为 $4N_A$ 或 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$ 。

③ CaO 晶体的熔点比 MgO 晶体低的原因是 CaO 和 MgO 均为离子晶体，且 Ca^{2+} 半径比 Mg^{2+} 的大， CaO 的晶格能比 MgO 的小。



【分析】(1) CaC_2 为离子化合物即由 Ca^{2+} 和 C_2^{2-} 构成的， C_2^{2-} 与 N_2 互为等电子体，由于哑铃型 C_2^{2-} 的存在使晶胞沿一个方向拉长， CaC_2 晶体中一个 Ca^{2+} 周围距离最近且相等的 C_2^{2-} 的数目为 4；

(2)①已知非金属的非金属性与其简单气态氢化物的热稳定性一致，由于 P 的非金属性强于 As；

② PH_3 在一定计量水存在的条件下可被 I_2 氧化为 H_3PO_2 ，反应中 P 由 -3 价升高 H_3PO_2 中的 +1 价，而 I 由 0 价降低到 -1 价，根据氧化还原反应配平可得；

(3)①根据同一周期从左往右元素第一电离能呈增大趋势，IIA 与 IIIA 反常；

②已知 SiO_2 晶体中每个 Si 与周围 4 个 O 形成 Si—O 键，而每个 O 与周围的 2 个 Si 形成 Si—O 键；

③已知 CaO 和 MgO 均为离子晶体，且 Ca^{2+} 半径比 Mg^{2+} 的大， CaO 的晶格能比 MgO 的小。

【解答】解：(1) CaC_2 为离子化合物即由 Ca^{2+} 和 C_2^{2-} 构成的， C_2^{2-} 与 N_2 互为等电子体，故 CaC_2 电子式

为： $\text{Ca}^{2+}[:\text{C}::\text{C}:]^{2-}$ ， CaC_2 晶体的晶胞结构如题图所示，由于哑铃型 C_2^{2-} 的存在使晶胞沿一个方向拉长， CaC_2 晶体中一个 Ca^{2+} 周围距离最近且相等的 C_2^{2-} 的数目为 4，即以体心上的 Ca^{2+} 为例，其前后左右的 4 个 C_2^{2-} ，

故答案为： $\text{Ca}^{2+}[:\text{C}::\text{C}:]^{2-}$ ；4；

(2)①已知非金属的非金属性与其简单气态氢化物的热稳定性一致，由于 P 的非金属性强于 As，故热稳定性： $\text{AsH}_3 < \text{PH}_3$ ，

故答案为：<；

② PH_3 在一定计量水存在的条件下可被 I_2 氧化为 H_3PO_2 ，反应中 P 由 -3 价升高 H_3PO_2 中的 +1 价，而 I 由 0 价降低到 -1 价，根据氧化还原反应配平可得，该反应的化学方程式为： $2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PH}_3 = \text{H}_3\text{PO}_2 + 4\text{HI}$ ，故答案为： $2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PH}_3 = \text{H}_3\text{PO}_2 + 4\text{HI}$ ；

(3)①根据同一周期从左往右元素第一电离能呈增大趋势，IIA 与 IIIA 反常，故 Mg 和 Al 的第一电离能：

$I_1(\text{Mg}) > I_1(\text{Al})$ ，

故答案为：>；

②已知 SiO_2 晶体中每个 Si 与周围 4 个 O 形成 Si—O 键，而每个 O 与周围的 2 个 Si 形成 Si—O 键，故 1mol SiO_2 晶体中含有 Si—O 共价键的数目为 $4N_A$ 或 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$ ，

故答案为： $4N_A$ 或 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$ ；

③已知 CaO 和 MgO 均为离子晶体，且 Ca^{2+} 半径比 Mg^{2+} 的大， CaO 的晶格能比 MgO 的小，导致 CaO 晶体的熔点比 MgO 晶体低，

故答案为： CaO 和 MgO 均为离子晶体，且 Ca^{2+} 半径比 Mg^{2+} 的大， CaO 的晶格能比 MgO 的小。

【点评】本题考查化学键和晶体结构，侧重考查学生晶胞计算的掌握情况，试题难度中等。

15. (15 分)硫氰化亚铜(CuSCN)在国民经济和科研领域应用广泛，可利用氯化铜溶液或脱硫废液制得。

I. 利用氯化铜溶液制备硫氰化亚铜

第一步：在 CuCl_2 和盐酸的混合溶液中加入铜粉生成稳定的配合物 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ ；

第二步：加入 NaSCN 溶液，将 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ 转化为 CuSCN 沉淀。

(1)第一步反应的离子方程式为 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = 2[\text{CuCl}_2]^-$ 。

(2) SCN^- 与 CS_2 的结构相似， SCN^- 中 σ 键和 π 键的个数比为 1:1。

(3)测定 CuSCN 样品的纯度。准确称取 0.2500g 硫氰化亚铜样品，加入 NaOH 溶液处理后，过滤得到含 SCN^- 待测液，将待测液总体积的 $\frac{1}{10}$ 转移至锥形瓶中，滴加稀硝酸酸化，加入 10.00mL 0.1000mol·L⁻¹ AgNO_3 溶液，以 Fe^{3+} 作指示剂，用 0.04000mol·L⁻¹ NH_4SCN 标准溶液滴定至终点，平行滴定 3 次，平均消耗 NH_4SCN 标准溶液 20.00mL。已知： $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} \downarrow$ (白色)。

①滴定终点观察到的现象为 由无色变红。

②计算样品中 CuSCN 的纯度 97.6%。(写出计算过程)

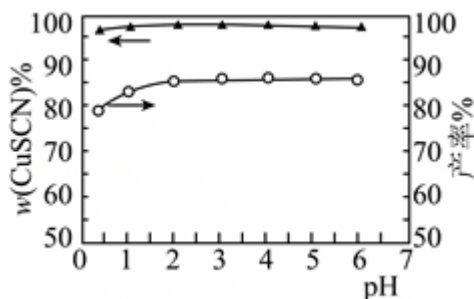
II. 利用脱硫废液制备硫氰化亚铜

将脱硫废液[主要含 NH_4SCN 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$]与 CuSO_4 溶液混合，调节溶液 $\text{pH}=1\sim 3$ ，反应生成 CuSCN 沉淀和连四硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6]$ 等物质。

(4)已知： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的结构式为 $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$ 。 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 结构中存在两种不同环境的 S 原子，不存在 $\text{S}=\text{S}$ 键

和 $\text{O}-\text{O}$ 键。 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 的结构式可表示为 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]^{2-}$ 。

(5)控制其他条件不变， CuSCN 的纯度及产率随 pH 的变化如题图所示。当溶液 $\text{pH}<1$ 时，随 pH 降低 CuSCN 的纯度及产率均降低的原因是 随 pH 降低，发生反应： $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，使 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度降低。



【分析】(1)在 CuCl_2 和盐酸的混合溶液中加入铜粉生成稳定的配合物 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ ；

(2) SCN^- 与 CS_2 的结构相似， CS_2 的结构 $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ ；

(3)①滴定终点观察到的现象为由无色变红；

② $n(\text{SCN}^-) = 10.00 \times 10^{-3} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ，则 $n(\text{CuSCN}) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 10 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ；

(4) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 结构中存在两种不同环境的 S 原子，不存在 $\text{S}=\text{S}$ 键和 $\text{O}-\text{O}$ 键；

(5) NH_4SCN 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 CuSO_4 溶液混合发生反应： $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{SCN}^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{CuSCN} \downarrow$ ，随 pH 降低，发生反应： $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

【解答】解：(1)在 CuCl_2 和盐酸的混合溶液中加入铜粉生成稳定的配合物 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ ： $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = 2[\text{CuCl}_2]^-$ ，

故答案为： $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = 2[\text{CuCl}_2]^-$ ；

(2) SCN^- 与 CS_2 的结构相似， CS_2 的结构 $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ ， σ 键和 π 键的个数比为 1：1， SCN^- 中 σ 键和 π 键的个数比为 1：1，

故答案为：1：1；

(3)①滴定终点观察到的现象为由无色变红，半分钟内不褪色，

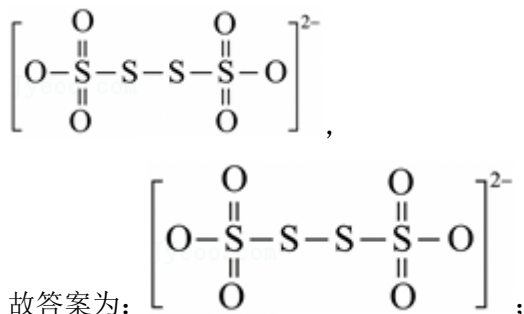
故答案为：由无色变红；

② $n(\text{SCN}^-) = 10.00 \times 10^{-3} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ，则 $n(\text{CuSCN})$

$$= 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 10 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}, \text{ CuSCN 的纯度} = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 122 \text{ g/mol}}{0.2500 \text{ g}} \times 100\% = 97.6\%,$$

故答案为：97.6%；

(4) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 结构中存在两种不同环境的 S 原子，不存在 S=S 键和 O—O 键； $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 的结构式可表示为



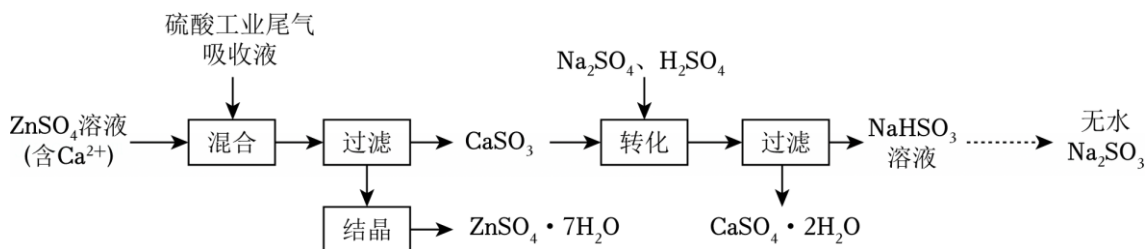
故答案为：

(5) NH_4SCN 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 CuSO_4 溶液混合发生反应： $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{SCN}^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{CuSCN} \downarrow$ ，随 pH 降低，发生反应： $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，使 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度降低，CuSCN 的纯度及产率均降低，

故答案为：随 pH 降低，发生反应： $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，使 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度降低。

【点评】本题考查实验方案的设计，侧重考查学生无机实验的掌握情况，试题难度中等。

16. (15 分) 硫酸工业尾气吸收液中含 Na_2SO_3 等物质，可用于除去 ZnSO_4 溶液中含有的少量 Ca^{2+} ，所得 CaSO_3 可用于生产 NaHSO_3 和 Na_2SO_3 。



(1) 向 ZnSO_4 溶液中加入的硫酸工业尾气吸收液不宜过多的原因是 防止 Zn^{2+} 转化为 ZnSO_3 沉淀(或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀)而损失。

(2) “结晶”后的母液中含有的主要溶质为 Na_2SO_4 (填化学式)。

(3) “转化”时需将 CaSO_3 制成 CaSO_3 浆料，与 Na_2SO_4 、 H_2SO_4 反应。

① “转化”时发生反应的化学方程式为 $2\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NaHSO}_3$ 。

② “转化”操作选择的加料方式为 B (填字母)。

A. 将 CaSO_3 浆料和 Na_2SO_4 的混合物缓慢加入到 H_2SO_4 中

B. 将 H_2SO_4 缓慢加入到 CaSO_3 浆料和 Na_2SO_4 的混合物中

③ 反应时间对所得 NaHSO_3 浓度的影响如题图 1 所示，反应时间过长 NaHSO_3 浓度减小的原因是 HSO_3^- 会吸收空气中的 O_2 将 HSO_3^- 氧化为硫酸根， HSO_3^- 被消耗了。

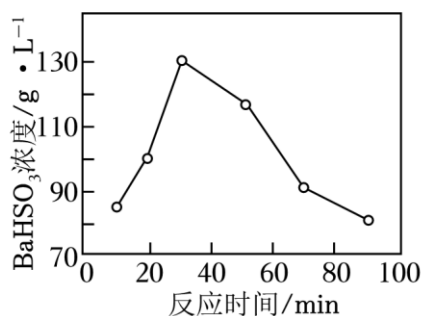


图 1

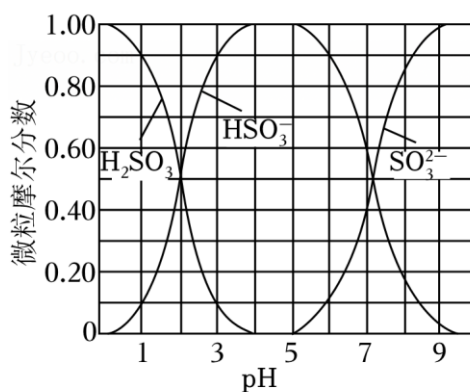


图 2

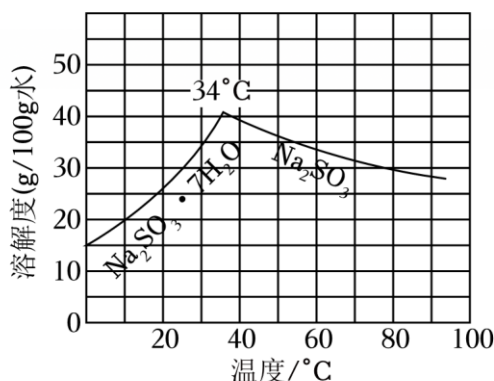


图 3

(4)水溶液中 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 随 pH 的分布如题图 2 所示， Na_2SO_3 的溶解度曲线如题图 3 所示。请补充完整由 NaHSO_3 溶液制备无水 Na_2SO_3 的实验方案：边搅拌边向 NaHSO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液，测量溶液 pH，pH 约为 10 时，停止滴加 NaOH 溶液，加热浓缩溶液至有大量晶体析出，在高于 34°C 条件下趁热过滤，用少量无水乙醇洗涤，干燥，密封包装。

【分析】硫酸锌溶液中加入少亚硫酸钠溶液除去钙，过滤得到亚硫酸钙和滤液，所得到的滤液进行结晶得七水合硫酸锌晶体，将 CaSO_3 制成 CaSO_3 浆料，与 Na_2SO_4 、 H_2SO_4 反应得 NaHSO_3 ，由 NaHSO_3 溶液制备无水 Na_2SO_3 ，可边搅拌边向 NaHSO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液，测量溶液 pH，由图 2 可知 pH 约为 10 时，可完全反应生成 Na_2SO_3 ，此时停止滴加 NaOH 溶液，加热浓缩溶液至有大量晶体析出，由图 3 可知在高于 34°C 条件下趁热过滤，可得到无水 Na_2SO_3 。

【解答】解：(1)向 ZnSO_4 溶液中加入的硫酸工业尾气吸收液不宜过多的原因是：尾气吸收液含 Na_2SO_3 ， Na_2SO_3 溶液可与 Zn^{2+} 反应将其转化为 ZnSO_3 沉淀(或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀)而损失，所以加入的尾气吸收液不宜过多，

故答案为：防止 Zn^{2+} 转化为 ZnSO_3 沉淀(或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀)而损失；

(2)原溶液中有 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} ，加入 Na^+ 、 SO_3^{2-} ，可析出 CaSO_3 沉淀， $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶析出后，母液中还有 Na_2SO_4 ；“结晶”后的母液中含有的主要溶质为 Na_2SO_4 ，

故答案为： Na_2SO_4 ；

(3)①“转化”时需将 CaSO_3 制成 CaSO_3 浆料，与 Na_2SO_4 、 H_2SO_4 反应。据转化过程中的箭头指向，可确定反应生成物为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和亚硫酸氢钠，离子方程式为 $\text{CaSO}_3 + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{HSO}_3^-$ ，“转化”时发生反应的化学方程式为： $2\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NaHSO}_3$ ，

故答案为： $2\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NaHSO}_3$;

②A. 将 CaSO_3 浆料和 Na_2SO_4 的混合物缓慢加入到 H_2SO_4 中，会产生二氧化硫，故 A 错误；

B. 将 H_2SO_4 缓慢加入到 CaSO_3 浆料和 Na_2SO_4 的混合物中，转化后生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$ 和 NaHSO_3 ，故 B 正确；

故答案为：B；

③反应时间过长 NaHSO_3 浓度减小的原因是反应时间过长， HSO_3^- 会吸收空气中的 O_2 将 HSO_3^- 氧化为硫酸根， HSO_3^- 被消耗了，

故答案为： HSO_3^- 会吸收空气中的 O_2 将 HSO_3^- 氧化为硫酸根， HSO_3^- 被消耗了；

(4)由 NaHSO_3 溶液制备无水 Na_2SO_3 的实验方案：边搅拌边向 NaHSO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液，测量溶液 pH，pH 约为 10 时，停止滴加 NaOH 溶液，加热浓缩溶液至有大量晶体析出，在高于 34°C 条件下趁热过滤，用少量无水乙醇洗涤，干燥，密封包装，

故答案为：边搅拌边向 NaHSO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液，测量溶液 pH，pH 约为 10 时，停止滴加 NaOH 溶液，加热浓缩溶液至有大量晶体析出，在高于 34°C 条件下趁热过滤。

【点评】本题考查实验方案的设计，侧重考查学生基本实验操作的掌握情况，试题难度中等。

17. (15 分)水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)是化工生产中的重要原料，具有强还原性。

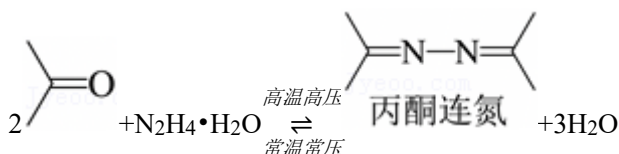
I. 水合肼的制备

(1)利用 $\text{NaClO}-\text{NaOH}$ 混合溶液与尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 水溶液在 105°C 反应制得水合肼，该反应的化学反应方程式为 $\text{NaClO} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

(2)合成 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的装置如题图 - 1 所示，操作时，不能将尿素水溶液加入到 $\text{NaClO}-\text{NaOH}$ 混合溶液中，其原因是 防止过量的 NaClO 氧化水合肼。



(3)工业生产上通常在制备过程中加入一定量的丙酮。丙酮先与水合肼快速形成丙酮连氮，反应后将丙酮连氮蒸出，再将丙酮连氮转化为 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，丙酮循环使用，其过程可表示如下：



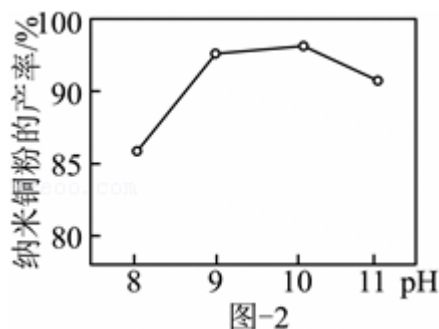
相对于制备过程中不加丙酮，加入丙酮的优点是 促进肼的生成，且丙酮循环使用。

II. 水合肼的应用

用水合肼处理铜氨废液获得纳米铜粉。已知：弱碱性铜氨废液中主要含 Cl^- 、 NH_4^+ ；铜氨废液中中和 NH_3 之间存在平衡： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ 。

(4)水合肼直接将溶液中的 Cu^{2+} 还原成纳米铜粉，同时产生一种无毒气体。要得到 1mol 纳米铜粉，理论上需要消耗水合肼的物质的量为 0.5mol。

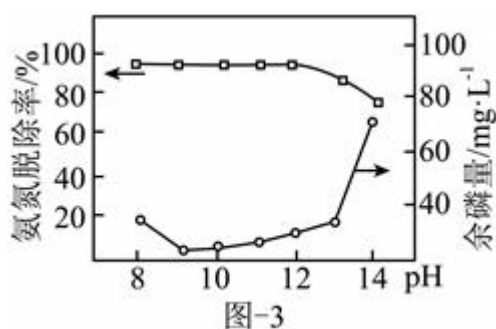
(5)水合肼呈弱碱性，随着反应体系 pH 升高，纳米铜粉的产率随溶液 pH 的变化如题图 - 2 所示，pH > 10 时，纳米铜粉的产率随溶液 pH 的升高而下降的原因是 pH 值较大时，水合肼与铜离子形成配合物，Cu 产率下降。



(6)水合肼处理铜氨废液后的废水中主要含有 NH_4^+ ，需要进行处理后排放。

①向废水中加入一定量的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，将 NH_4^+ 转化为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀去除，该反应的离子反应方程式为 $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}^+$ 。

②控制 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{HPO}_4^{2-}) = 1.2 : 1 : 0.9$ ，溶液中氨氮去除率和余磷量如题图 - 3 所示：当 pH > 13 时，氨氮去除率迅速下降，余磷量快速升高的原因是 发生反应 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{OH}^- + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-}$ 反应，氨氮去除率迅速下降，余磷量快速升高。



【分析】(1)NaClO 碱性溶液与尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 水溶液在一定条件下反应制得水合肼，同时生成 NaCl 和碳酸钠；

(2)水合肼有毒且不稳定，具有强还原性和强碱性，NaClO 具有强氧化性，能氧化水合肼；

(3)加入丙酮的优点是常温常压即可形成丙酮连氮，将丙酮连氮蒸出，促进肼的生成；

(4)水合肼直接将溶液中的 Cu^{2+} 还原成纳米铜粉，同时产生一种无毒气体 N_2 ，生成 1mol 纳米铜粉，消耗水合肼的物质的量为 0.5mol；

(5)pH > 10 时，纳米铜粉的产率随溶液 pH 的升高而下降的原因是 pH 值较大时，水合肼与铜离子形成配合物；

(6)①该反应的离子反应方程式为 $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}^+$ ；

②当 pH > 13 时，发生反应 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{OH}^- + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-}$ 反应。

【解答】解：(1)NaClO 碱性溶液与尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 水溶液在一定条件下反应制得水合肼，同时生成 NaCl 和碳酸钠，反应的化学反应方程式为： $\text{NaClO} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ，

故答案为： $\text{NaClO} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ；

(2)水合肼有毒且不稳定，具有强还原性和强碱性，NaClO 具有强氧化性，能氧化水合肼，为防止过量的 NaClO 氧化水合肼，不能反向滴加，

故答案为：防止过量的 NaClO 氧化水合肼；

(3)加入丙酮的优点是常温常压即可形成丙酮连氮，将丙酮连氮蒸出，促进肼的生成，且丙酮循环使用，

故答案为：促进肼的生成，且丙酮循环使用；

(4)水合肼直接将溶液中的 Cu^{2+} 还原成纳米铜粉，同时产生一种无毒气体 N_2 ， $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，生成 1mol 纳米铜粉，消耗水合肼的物质的量为 0.5mol，

故答案为：0.5mol；

(5)pH>10 时，纳米铜粉的产率随溶液 pH 的升高而下降的原因是 pH 值较大时，水合肼与铜离子形成配合物，Cu 产率下降，

故答案为：pH 值较大时，水合肼与铜离子形成配合物，Cu 产率下降；

(6)①该反应的离子反应方程式为 $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}^+$ ，

故答案为： $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}^+$ ；

②当 pH>13 时，发生反应 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{OH}^- + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-}$ 反应，氨氮去除率迅速下降，余磷量快速升高，

故答案为：发生反应 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{OH}^- + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-}$ 反应，氨氮去除率迅速下降，余磷量快速升高。

【点评】本题考查实验方案的设计，侧重考查学生无机实验的掌握情况，试题难度中等。