

绝密★启用前

## 2018年普通高等学校招生全国统一考试（天津卷）

### 理科综合 化学部分

理科综合共 300 分，考试用时 150 分钟。

化学试卷分为第 I 卷(选择题)和第 II 卷两部分，第 I 卷 1 至 2 页，第 II 卷 3 至 6 页，共 100 分。

答卷前，考生务必将自己的姓名、准考证号填写在答题卡上，并在规定位置粘贴考试用条码。答卷时，考生务必将答案涂写在答题卡上，答在试卷上的无效。考试结束后，将本试卷和答题卡一并交回。

祝各位考生考试顺利！

#### 第 I 卷

注意事项：

1. 每题选出答案后，用铅笔将答题卡上对应题目的答案标号涂黑。如需改动，用橡皮擦干净后，再选涂其他答案标号。
2. 本卷共 6 题，每题 6 分，共 36 分。在每题给出的四个选项中，只有一项是最符合题目要求的。

以下数据供解题时参考：

相对原子质量：H 1 C 12 N 14 O 16

1. 以下是中华民族为人类文明进步做出巨大贡献的几个事例，运用化学知识对其进行的分析不合理的是  
A. 四千余年前用谷物酿造出酒和醋，酿造过程中只发生水解反应  
B. 商代后期铸造出工艺精湛的后(司)母戊鼎，该鼎属于铜合金制品  
C. 汉代烧制出“明如镜、声如磬”的瓷器，其主要原料为黏土  
D. 屠呦呦用乙醚从青蒿中提取出对治疗疟疾有特效的青蒿素，该过程包括萃取操作

【答案】A

【解析】

【分析】 本题考查的是化学知识在具体的生产生活中的应用，进行判断时，应该先考虑清楚对应化学物质的成分，再结合题目说明判断该过程的化学反应或对应物质的性质即可解答。

【详解】 A. 谷物中的淀粉在酿造中发生水解反应只能得到葡萄糖，葡萄糖要在酒化酶作用下分解，得到酒精和二氧化碳。酒中含有酒精，醋中含有醋酸，显然都不是只水解就可以的，选项 A 不合理；

- B. 商代后期铸造出工艺精湛的后(司)母戊鼎属于青铜器, 青铜是铜锡合金, 选项 B 合理;
- C. 陶瓷的制造原料为黏土, 选项 C 合理;
- D. 屠呦呦用乙醚从青蒿中提取出对治疗疟疾有特效的青蒿素, 是利用青蒿素在乙醚中溶解度较大的原理, 将青蒿素提取到乙醚中, 所以属于萃取操作, 选项 D 合理。

**【点睛】** 萃取操作有很多形式, 其中比较常见的是液液萃取, 例如: 用四氯化碳萃取碘水中的碘。实际应用中, 还有一种比较常见的萃取形式是固液萃取, 即: 用液体溶剂萃取固体物质中的某种成分, 例如: 用烈酒浸泡某些药材。本题的选项 D 就是一种固液萃取。

2. 下列有关物质性质的比较, 结论正确的是

- A. 溶解度:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaHCO}_3$
- B. 热稳定性:  $\text{HCl} < \text{PH}_3$
- C. 沸点:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- D. 碱性:  $\text{LiOH} < \text{Be}(\text{OH})_2$

**【答案】** C

**【解析】**

**【详解】**A. 碳酸钠的溶解度应该大于碳酸氢钠, 实际碳酸氢钠在含钠化合物中属于溶解度相对很小的物质。选项 A 错误。

B. 同周期由左向右非金属的气态氢化物的稳定性逐渐增强, 所以稳定性应该是:  $\text{HCl} > \text{PH}_3$ 。选项 B 错误。

C.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  分子中有羟基, 可以形成分子间的氢键, 从而提高物质的沸点。选项 C 正确。

D. 同周期由左向右最高价氧化物的水化物的碱性逐渐减弱, 所以碱性应该是:  $\text{LiOH} > \text{Be}(\text{OH})_2$ 。选项 D 错误。

**【点睛】** 解决此类问题, 一个是要熟悉各种常见的规律, 比如元素周期律等; 另外还要注意到一些反常的规律。例如: 本题的选项 A, 比较碳酸钠和碳酸氢钠的溶解度, 一般碳酸盐比碳酸氢盐的溶解度小, 碳酸钙难溶, 而碳酸氢钙可溶, 但是碳酸钠却比碳酸氢钠溶解度大。此外, 比如, 碱金属由上向下单质密度增大, 但是钾反常等等。

3. 下列叙述正确的是

- A. 某温度下, 一元弱酸 HA 的  $K_a$  越小, 则 NaA 的  $K_h$ (水解常数) 越小
- B. 铁管镀锌层局部破损后, 铁管仍不易生锈
- C. 反应活化能越高, 该反应越易进行
- D. 不能用红外光谱区分  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$

【答案】B

【解析】

【分析】本题是对化学理论进行的综合考查，需要对每一个选项的理论表述进行分析，转化为对应的化学原理，进行判断。

【详解】A. 根据“越弱越水解”的原理，HA 的  $K_a$  越小，代表 HA 越弱，所以 A 的水解越强，应该是 NaA 的  $K_b$ (水解常数)越大。选项 A 错误。

B. 铁管镀锌层局部破损后，形成锌铁原电池，因为锌比铁活泼，所以锌为负极，对正极铁起到了保护作用，延缓了铁管的腐蚀。选 B 正确。

C. 反应的活化能越高，该反应进行的应该是越困难（可以简单理解为需要“翻越”的山峰越高，“翻越”越困难）。选项 C 错误。

D. 红外光谱是用来检测有机物中的官能团或特定结构的， $C_2H_5OH$  和  $CH_3OCH_3$  的官能团明显有较大差异，所以可以用红外光谱区分，选项 D 错误。

【点睛】反应的活化能是指普通分子达到活化分子需要提高的能量，则活化能越大，说明反应物分子需要吸收的能量越高（即，引发反应需要的能量越高），所以活化能越大，反应进行的就越困难。从另一个角度理解，课本中表述为，活化能越大，反应的速率应该越慢，这样也可以认为活化能越大，反应越困难。

4. 由下列实验及现象推出的相应结论正确的是

实验	现象	结论
A. 某溶液中滴加 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液	产生蓝色沉淀	原溶液中有 $Fe^{2+}$ ，无 $Fe^{3+}$
B. 向 $C_6H_5ONa$ 溶液中通入 $CO_2$	溶液变浑浊	酸性： $H_2CO_3 > C_6H_5OH$
C. 向含有 $ZnS$ 和 $Na_2S$ 的悬浊液中滴加 $CuSO_4$ 溶液	生成黑色沉淀	$K_{sp}(CuS) < K_{sp}(ZnS)$
D. ①某溶液中加入 $Ba(NO_3)_2$ 溶液 ②再加足量盐酸	①产生白色沉淀 ②仍有白色沉淀	原溶液中有 $SO_4^{2-}$

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】B

【解析】

【详解】A. 某溶液中滴加  $K_3[Fe(CN)_6]$  溶液，产生蓝色沉淀，说明溶液中有  $Fe^{2+}$ ，但是无法证明是否有  $Fe^{3+}$ ，选项 A 错误；

B. 向  $C_6H_5ONa$  溶液中通入  $CO_2$ , 溶液变浑浊, 说明生成了苯酚, 根据强酸制弱酸的原则, 得到碳酸的酸性强于苯酚, 选 B 正确;

C. 向含有  $ZnS$  和  $Na_2S$  的悬浊液中滴加  $CuSO_4$  溶液, 虽然有  $ZnS$  不溶物, 但是溶液中还有  $Na_2S$ , 加入硫酸铜溶液以后,  $Cu^{2+}$  一定与溶液中的  $S^{2-}$  反应得到黑色的  $CuS$  沉淀, 不能证明发生了沉淀转化, 选项 C 错误;

D. 向溶液中加入硝酸钡溶液, 得到白色沉淀 (有很多可能), 再加入盐酸时, 溶液中就会同时存在硝酸钡电离的硝酸根和盐酸电离的氢离子, 溶液具有硝酸的强氧化性。如果上一步得到的是亚硫酸钡沉淀, 此步就会被氧化为硫酸钡沉淀, 依然不溶, 则无法证明原溶液有硫酸根离子, 选项 D 错误。

**【点睛】** 在解决本题中选项 C 的类似问题时, 一定要注意判断溶液中的主要成分。当溶液混合进行反应的时候, 一定是先进行大量离子之间的反应 (本题就是进行大量存在的硫离子和铜离子的反应), 然后再进行微量物质之间的反应。例如, 向碳酸钙和碳酸钠的悬浊液中通入二氧化碳, 二氧化碳先和碳酸钠反应得到碳酸氢钠, 再与碳酸钙反应得到碳酸氢钙。

5. 室温下, 向圆底烧瓶中加入  $1\text{ mol } C_2H_5OH$  和含  $1\text{ mol } HBr$  的氢溴酸, 溶液中发生反应:

$C_2H_5OH + HBr \rightleftharpoons C_2H_5Br + H_2O$ , 充分反应后达到平衡。已知常压下,  $C_2H_5Br$  和  $C_2H_5OH$  的沸点分别为  $38.4^\circ C$  和  $78.5^\circ C$ 。下列有关叙述错误的是

- A. 加入  $NaOH$ , 可增大乙醇的物质的量
- B. 增大  $HBr$  浓度, 有利于生成  $C_2H_5Br$
- C. 若反应物增大至  $2\text{ mol}$ , 则两种反应物平衡转化率之比不变
- D. 若起始温度提高至  $60^\circ C$ , 可缩短反应达到平衡的时间

**【答案】** D

**【解析】**

**【分析】** 根据题目的反应, 主要判断外界条件的变化对平衡和速率的应该结果即可。

**【详解】** A. 加入  $NaOH$ , 中和  $HBr$ , 平衡逆向移动, 可增大乙醇的物质的量。选项 A 正确。

B. 增大  $HBr$  浓度, 平衡正向移动, 有利于生成  $C_2H_5Br$ 。选 B 正确。

C. 若反应物增大至  $2\text{ mol}$ , 实际上就是将反应物的浓度都增大至原来的 2 倍, 比例不变 (两次实验反应物的比例都是 1:1, 等于方程式中的系数比), 只要反应物的投料比等于系数比, 达平衡时反应物的转化率一定是相等的。所以两种反应物的转化率一定是 1:1。选项 C 正确。

D. 若起始温度提高至  $60^\circ C$ , 考虑到  $HBr$  易挥发性, 温度升高化学反应速率加快, 而反应物浓度减小能使化学反应速率变慢, 故不一定能缩短到达平衡的时间。选项 D 错误。

故选 D。

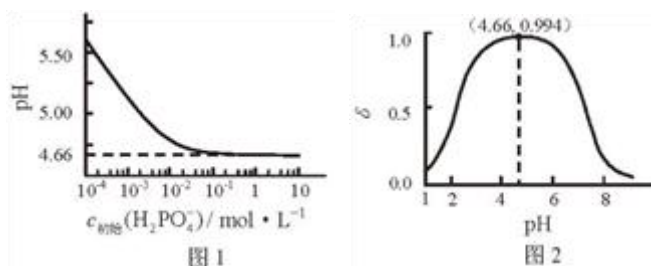
点睛: 本题中的反应是反应前后物质的量不变的反应, 但是考虑到反应是在水溶液中进行的, 而生成的溴

乙烷是不溶于水的，即本题中的溴乙烷应该是没有浓度的，所以选项 D 中是不需要考虑温度升高将溴乙烷蒸出的影响的。

6.  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  是制备电池的重要原料。室温下， $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  溶液的 pH 随  $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  的变化如图 1 所示，

$\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的分布分数  $\delta$  随 pH 的变化如图 2 所示， $[\delta = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c_{\text{总}}(\text{含P元素的粒子})}]$  下列有关

$\text{LiH}_2\text{PO}_4$  溶液的叙述正确的是



- A. 溶液中存在 3 个平衡
- B. 含 P 元素的粒子有  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$
- C. 随  $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  增大，溶液的 pH 明显变小
- D. 用浓度大于  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液溶解  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，当 pH 达到 4.66 时， $\text{H}_3\text{PO}_4$  几乎全部转化为  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$

【答案】D

【解析】

【详解】A. 溶液中存在  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的电离平衡和水解平衡，存在  $\text{HPO}_4^{2-}$  的电离平衡，存在水的电离平衡，所以至少存在 4 个平衡。A 项错误；

B. 含 P 元素的粒子有  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，B 项错误；

C. 从图 1 中得到随着  $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  增大，溶液的 pH 不过从 5.5 减小到 4.66，谈不上明显变小，同时达到 4.66 的 pH 值以后就不变了，C 项错误；

D. 由图 2 得到， $\text{pH}=4.66$  的时候， $\delta=0.994$ ，即溶液中所有含 P 的成分中  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  占 99.4%，所以此时  $\text{H}_3\text{PO}_4$  几乎全部转化为  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ，D 项正确；

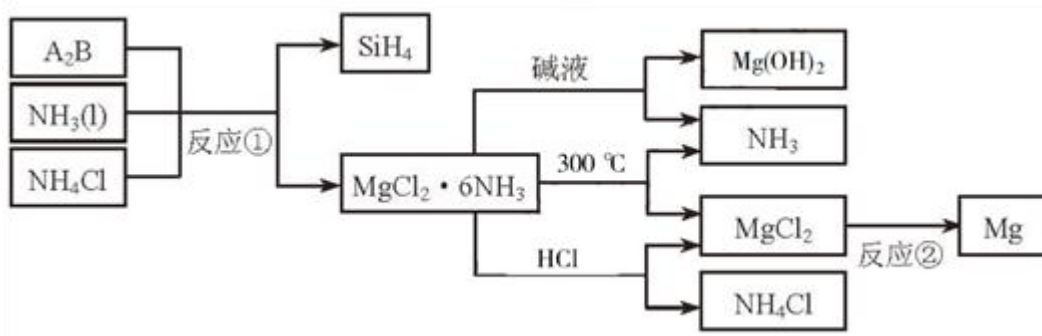
【点睛】本题中随着  $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  增大，溶液的 pH 有一定的下降，但是达到一定程度后就基本不变了。主要是因为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  存在电离和水解，浓度增大电离和水解都会增加，影响会互相抵消。

## 第 II 卷

注意事项：

1. 用黑色墨水的钢笔或签字笔将答案写在答题卡上。
2. 本卷共 4 题，共 64 分。

7. 下图反应①是制备  $\text{SiH}_4$  的一种方法，其副产物  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{NH}_3$  是优质的镁资源。回答下列问题：



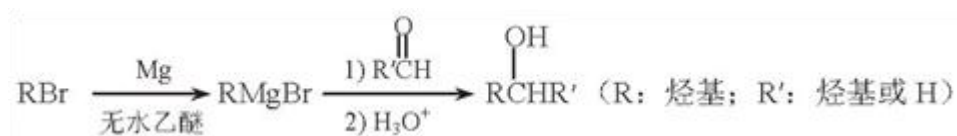
(1)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  所含元素的简单离子半径由小到大的顺序 (H 除外): \_\_\_\_\_, Mg 在元素周期表中的位置: \_\_\_\_\_,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的电子式: \_\_\_\_\_。

(2)  $\text{A}_2\text{B}$  的化学式为 \_\_\_\_\_。反应②的必备条件是 \_\_\_\_\_。上图中可以循环使用的物质有 \_\_\_\_\_。

(3) 在一定条件下, 由  $\text{SiH}_4$  和  $\text{CH}_4$  反应生成  $\text{H}_2$  和一种固体耐磨材料 \_\_\_\_\_ (写化学式)。

(4) 为实现燃煤脱硫, 向煤中加入浆状  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 使燃烧产生的  $\text{SO}_2$  转化为稳定的 Mg 化合物, 写出该反应的化学方程式: \_\_\_\_\_。

(5) 用 Mg 制成的格氏试剂 ( $\text{RMgBr}$ ) 常用于有机合成, 例如制备醇类化合物的合成路线如下:



依据上述信息, 写出制备  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$  所需醛的可能结构简式: \_\_\_\_\_。

**【答案】** ①.  $r(\text{H}^+) < r(\text{Mg}^{2+}) < r(\text{N}^{3-}) < r(\text{Cl}^-)$  ②. 第三周期IIA族 ③.  $[\text{H}:\ddot{\text{O}}:]^- \text{Mg}^{2+} [:\ddot{\text{O}}:\text{H}]^-$

④.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ⑤. 熔融, 电解 ⑥.  $\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{Cl}$  ⑦.  $\text{SiC}$  ⑧.  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
⑨.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}, \text{CH}_3\text{CHO}$

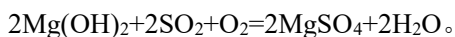
**【解析】**

**【详解】** (1)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  所含元素的简单离子为  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{N}^{3-}$ 、 $\text{H}^+$ , 比较离子半径应该先看电子层, 电子层多半径大, 电子层相同时看核电荷数, 核电荷数越大离子半径越小, 所以这几种离子半径由小到大的顺序为:  $r(\text{H}^+) < r(\text{Mg}^{2+}) < r(\text{N}^{3-}) < r(\text{Cl}^-)$ 。Mg 在周期表的第三周期IIA族。氢氧化镁是离子化合物, 其中含有 1 个  $\text{Mg}^{2+}$  和 2 个  $\text{OH}^-$ , 所以电子式为:  $[\text{H}:\ddot{\text{O}}:]^- \text{Mg}^{2+} [:\ddot{\text{O}}:\text{H}]^-$ 。

(2) 根据元素守恒,  $\text{A}_2\text{B}$  中就一定有 Mg 和 Si, 考虑到各自化合价 Mg 为 +2, Si 为 -4, 所以化学式为  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 。反应②是  $\text{MgCl}_2$  熔融电解得到单质 Mg, 所以必备条件为: 熔融、电解。反应①需要的是  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 而后续过程又得到了  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 所以可以循环的是  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

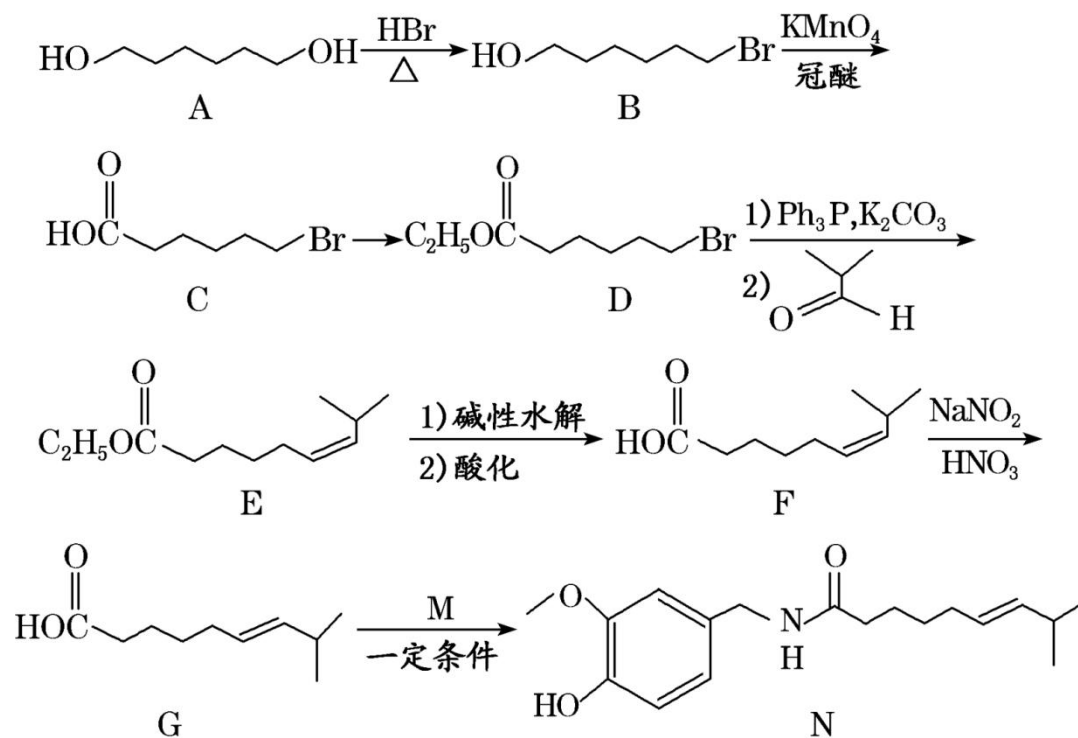
(3) 在一定条件下, 由  $\text{SiH}_4$  和  $\text{CH}_4$  反应生成  $\text{H}_2$  和一种固体耐磨材料, 该耐磨材料一定有 Si 和 C, 考虑到课本中介绍了碳化硅的高硬度, 所以该物质为  $\text{SiC}$ 。

(4) 为实现燃煤脱硫, 向煤中加入浆状  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 使燃烧产生的  $\text{SO}_2$  转化为稳定的 Mg 化合物, 二氧化硫是酸性氧化物与氢氧化镁这样的碱应该反应得到盐 (亚硫酸镁), 考虑到题目要求写出得到稳定化合物的方程式, 所以产物应该为硫酸镁 (亚硫酸镁被空气中的氧气氧化得到), 所以反应为:



(5) 利用格氏试剂可以制备  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{RCHR}' \end{array}$ , 现在要求制备  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$ , 所以可以选择 R 为  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , R' 为  $\text{CH}_3$ ; 或者选择 R 为  $\text{CH}_3$ , R' 为  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , 所以对应的醛  $\text{R}'\text{CHO}$  可以是  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  或  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 。

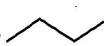
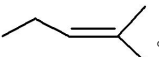
8. 化合物 N 具有镇痛、消炎等药理作用, 其合成路线如下:

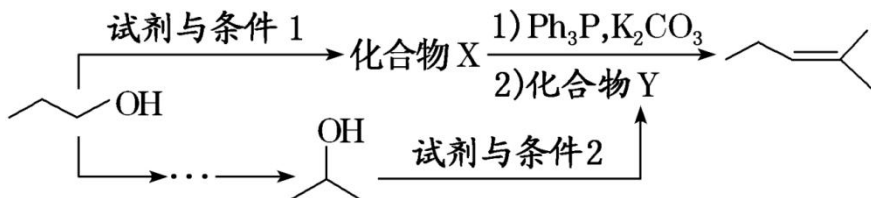


- (1) A 的系统命名为 \_\_\_\_\_, E 中官能团的名称为 \_\_\_\_\_。
- (2)  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的反应类型为 \_\_\_\_\_, 从反应所得液态有机混合物中提纯 B 的常用方法为 \_\_\_\_\_。
- (3)  $\text{C} \rightarrow \text{D}$  的化学方程式为 \_\_\_\_\_。
- (4) C 的同分异构体 W (不考虑手性异构) 可发生银镜反应; 且 1 mol W 最多与 2 mol NaOH 发生反应, 产物之一可被氧化成二元醛。满足上述条件的 W 有 \_\_\_\_\_ 种, 若 W 的核磁共振氢谱具有四组峰, 则其结构简式为 \_\_\_\_\_。
- (5) F 与 G 的关系为 \_\_\_\_\_ (填序号)。

- a. 碳链异构 b. 官能团异构  
c. 顺反异构 d. 位置异构

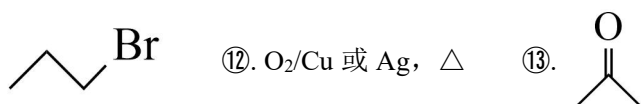
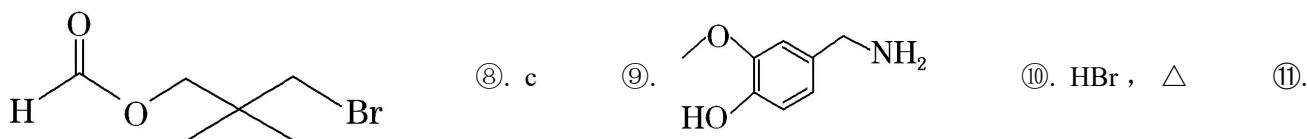
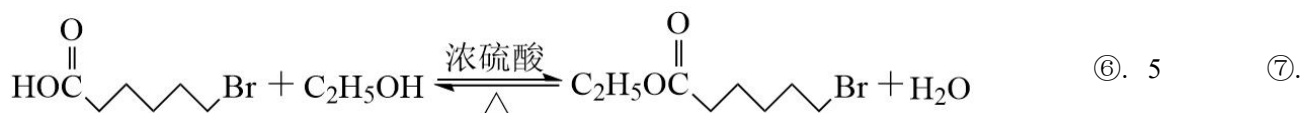
(6) M 的结构简式为\_\_\_\_\_。

(7) 参照上述合成路线, 以  原料, 采用如下方法制备医药中间体 。



该路线中试剂与条件 1 为\_\_\_\_\_，X 的结构简式为\_\_\_\_\_；试剂与条件 2 为\_\_\_\_\_，Y 的结构简式为\_\_\_\_\_。

【答案】 ①. 1,6-己二醇 ②. 碳碳双键、酯基 ③. 取代反应 ④. 减压蒸馏(或蒸馏) ⑤.

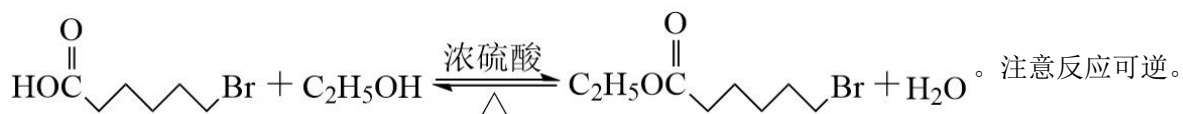


【解析】

【详解】(1) A 为 6 个碳的二元醇, 在第一个和最后一个碳上各有 1 个羟基, 所以名称为 1,6-己二醇。明显 E 中含有碳碳双键和酯基两个官能团。

(2) A→B 的反应是将 A 中的一个羟基替换为溴原子, 所以反应类型为取代反应。反应后的液态有机混合物应该是 A、B 混合, B 比 A 少一个羟基, 所以沸点的差距应该较大, 可以通过蒸馏的方法分离。实际生产中考虑到 A、B 的沸点可能较高, 直接蒸馏的温度较高可能使有机物炭化, 所以会进行减压蒸馏以降低沸点。

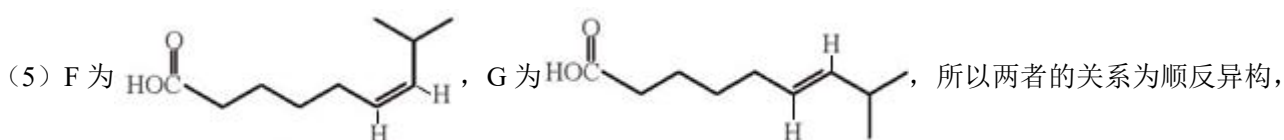
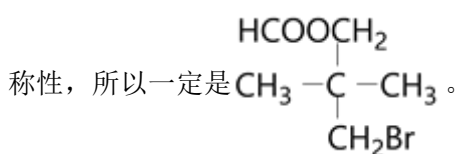
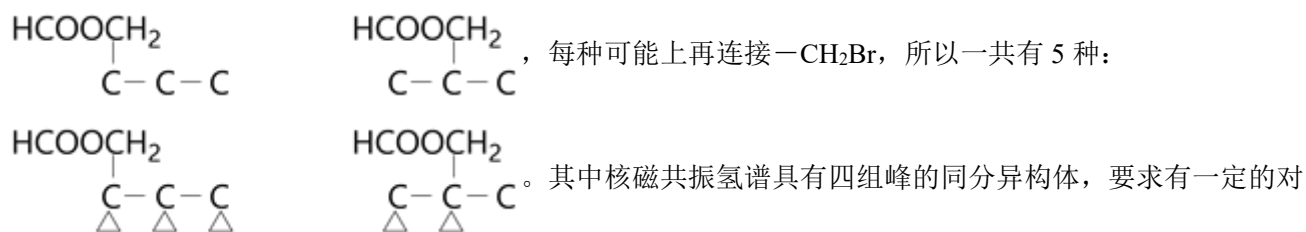
(3) C→D 的反应为 C 与乙醇的酯化, 所以化学方程式为



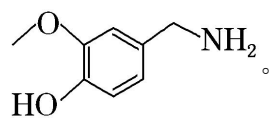
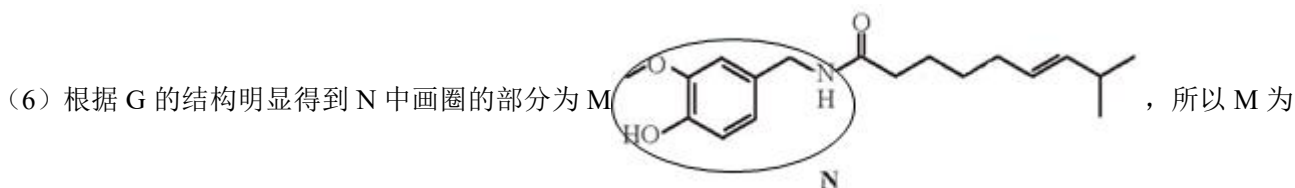
(4) C 的分子式为 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, 有一个不饱和度。其同分异构体可发生银镜反应说明有醛基; 1 mol W 最多与 2 mol NaOH 发生反应, 其中 1 mol 是溴原子反应的, 另 1 mol 只能是甲酸酯的酯基反应(不能是羧基, 因

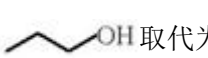
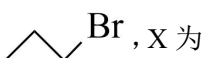






为只有两个 O)；所以得到该同分异构体一定有甲酸酯 (HCOO-) 结构。又该同分异构体水解得到的醇应该被氧化为二元醛，能被氧化为醛的醇一定为 -CH<sub>2</sub>OH 的结构，其他醇羟基不可能被氧化为醛基。所以得到该同分异构体水解必须得到有两个 -CH<sub>2</sub>OH 结构的醇，因此酯一定是 HCOOCH<sub>2</sub>- 的结构，Br 一定是一 CH<sub>2</sub>Br 的结构，此时还剩余三个饱和的碳原子，在三个饱和碳原子上连接 HCOOCH<sub>2</sub>- 有 2 种可能：



选项 c 正确。



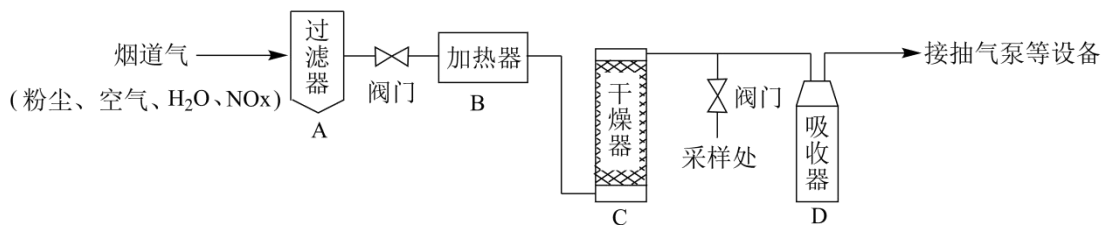
(7) 根据路线中化合物 X 的反应条件，可以判断利用题目的 D 到 E 的反应合成。该反应需要的官能团是 X 有 Br 原子，Y 有碳氧双键。所以试剂与条件 1 是 HBr, Δ; 将  取代为 ，X 为 。

试剂与条件 2 是 O<sub>2</sub>/Cu 或 Ag, Δ; 将  氧化为 ，所以 Y 为 。

**【点睛】** 最后一步合成路线中，是不可以选择 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO 和 CH<sub>3</sub>CHBrCH<sub>3</sub> 反应的，因为题目中的反应 Br 在整个有机链的一端的，不保证在中间位置的时候也能反应。

9. 烟道气中的 NO<sub>x</sub> 是主要的大气污染物之一，为了监测其含量，选用如下采样和检测方法。回答下列问题：

I. 采样



采样系统简图

采样步骤:

①检验系统气密性; ②加热器将烟道气加热至 140℃; ③打开抽气泵置换系统内空气; ④采集无尘、干燥的气样; ⑤关闭系统, 停止采样。

(1) A 中装有无碱玻璃棉, 其作用是\_\_\_\_\_。

(2) C 中填充的干燥剂是 (填序号) \_\_\_\_\_。

A. 碱石灰                      B. 无水 CuSO<sub>4</sub>    C. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(3) 用实验室常用仪器组装一套装置, 其作用是与 D (装有碱液) 相同, 在虚线框中画出该装置的示意图, 标明气体的流向及试剂。\_\_\_\_\_



(4) 采样步骤②加热烟道气的目的是\_\_\_\_\_。

## II. NO<sub>x</sub> 含量的测定

将  $v$  L 气样通入适量酸化的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中, 使 NO<sub>x</sub> 完全被氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 加水稀释至 100.00 mL。量取 20.00 mL 该溶液, 加入  $v_1$  mL  $c_1$  mol·L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub> 标准溶液 (过量), 充分反应后, 用  $c_2$  mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 标准溶液滴定剩余的 Fe<sup>2+</sup>, 终点时消耗  $v_2$  mL。

(5) NO 被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的离子方程式是\_\_\_\_\_。

(6) 滴定操作使用的玻璃仪器主要有\_\_\_\_\_。

(7) 滴定过程中发生下列反应:



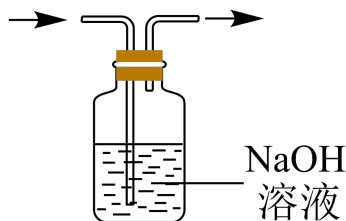
则气样中 NO<sub>x</sub> 折合成 NO<sub>2</sub> 的含量为\_\_\_\_\_ mg·m<sup>-3</sup>。

(8) 判断下列情况对 NO<sub>x</sub> 含量测定结果的影响 (填“偏高”、“偏低”或“无影响”)

若缺少采样步骤③, 会使测试结果\_\_\_\_\_。

若 FeSO<sub>4</sub> 标准溶液部分变质, 会使测定结果\_\_\_\_\_。

【答案】 ①. 除尘 ②. c ③.



④. 防止  $\text{NO}_x$  溶于冷凝水 ⑤.



⑥. 锥形瓶、酸式滴定管

⑦.  $\frac{23(c_1V_1 - 6c_2V_2)}{3V} \times 10^4$  ⑧. 偏低

⑨. 偏高

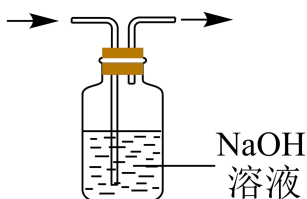
### 【解析】

【分析】 本题主要考查了定量实验的基本过程。首先要仔细分析题目的流程图，注意分析每一步的作用和原理，再结合题目中每个问题的提示进行解答。

【详解】 (1) A 的过程叫“过滤”，所以其中玻璃棉的作用一定是除去烟道气中的粉尘。

(2) 碱石灰是碱性干燥剂可能与  $\text{NO}_x$  反应，所以不能使用。硫酸铜的吸水能力太差，一般不用做干燥剂，所以不能使用。五氧化二磷是酸性干燥剂，与  $\text{NO}_x$  不反应，所以选项 c 正确。

(3) 实验室通常用洗气瓶来吸收气体，与 D 相同应该在洗气瓶中加入强碱（氢氧化钠）溶液，所以答案为：



(4) 加热烟道气的目的是避免水蒸气冷凝后， $\text{NO}_x$  溶于水中。

(5)  $\text{NO}$  被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化为硝酸，所以反应的离子方程式为： $2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(6) 滴定中使用酸式滴定管（本题中的试剂都只能使用酸式滴定管）和锥形瓶。

(7) 用  $c_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定剩余的  $\text{Fe}^{2+}$ ，终点时消耗  $V_2 \text{ mL}$ ，此时加入的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  为  $c_2V_2/1000 \text{ mol}$ ；所以过量的  $\text{Fe}^{2+}$  为  $6c_2V_2/1000 \text{ mol}$ ；则与硝酸根离子反应的  $\text{Fe}^{2+}$  为  $(c_1V_1/1000 - 6c_2V_2/1000) \text{ mol}$ ；所以硝酸根离子为  $(c_1V_1/1000 - 6c_2V_2/1000)/3 \text{ mol}$ ；根据氮元素守恒，硝酸根与  $\text{NO}_2$  的物质的量相等。考虑到配制  $100 \text{ mL}$  溶液取出来  $20 \text{ mL}$  进行实验，所以  $\text{NO}_2$  为  $5(c_1V_1/1000 - 6c_2V_2/1000)/3 \text{ mol}$ ，质量为  $46 \times 5(c_1V_1/1000 - 6c_2V_2/1000)/3 \text{ g}$ ，即  $230(c_1V_1 - 6c_2V_2)/3 \text{ mg}$ 。这些  $\text{NO}_2$  是  $V \text{ L}$  气体中含有的，所以含量为  $230(c_1V_1 - 6c_2V_2)/3V$

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即为  $1000 \times 230(c_1V_1 - 6c_2V_2)/3V \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，所以答案为： $\frac{23(c_1V_1 - 6c_2V_2)}{3V} \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(8) 若缺少采样步骤③，装置中有空气，则实际测定的是烟道气和空气混合气体中  $\text{NO}_x$  的含量，测定结果必然偏低。若  $\text{FeSO}_4$  标准溶液部分变质，一定是部分  $\text{Fe}^{2+}$  被空气中的氧气氧化，计算时仍然认为这部分被氧化的  $\text{Fe}^{2+}$  是被硝酸根离子氧化的，所以测定结果偏高。

【点睛】注意本题中的流程图，装置 D 实际不是为了测定含量进行吸收，装置 D 相当于是尾气吸收。样品气的吸收应该是在“采样处”进行的。

10. CO<sub>2</sub> 是一种廉价的碳资源，其综合利用具有重要意义。回答下列问题：

(1) CO<sub>2</sub> 可以被 NaOH 溶液捕获。若所得溶液 pH=13，CO<sub>2</sub> 主要转化为\_\_\_\_\_（写离子符号）；若所得溶液 c(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) : c(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)=2 : 1，溶液 pH=\_\_\_\_\_。（室温下，H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的 K<sub>1</sub>=4×10<sup>-7</sup>；K<sub>2</sub>=5×10<sup>-11</sup>）

(2) CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 经催化重整，制得合成气：



①已知上述反应中相关的化学键键能数据如下：

化学键	C—H	C=O	H—H	C≡O(CO)
键能/kJ·mol <sup>-1</sup>	413	745	436	1075

则该反应的ΔH=\_\_\_\_\_。分别在 VL 恒温密闭容器 A（恒容）、B（恒压，容积可变）中，加入 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 各 1 mol 的混合气体。两容器中反应达平衡后放出或吸收的热量较多的是\_\_\_\_\_（填“A”或“B”）。

②按一定体积比加入 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>，在恒压下发生反应，温度对 CO 和 H<sub>2</sub> 产率的影响如图 3 所示。此反应优选温度为 900℃的原因是\_\_\_\_\_。

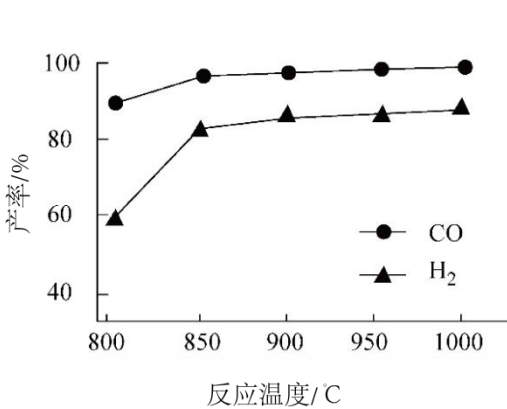


图3

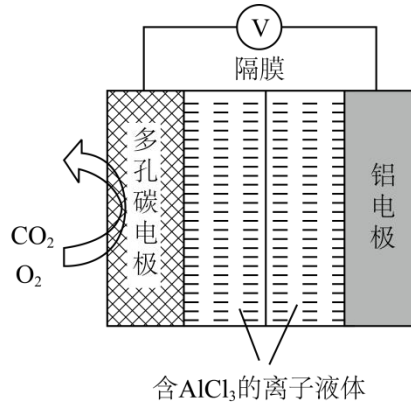


图4

(3) O<sub>2</sub> 辅助的 Al~CO<sub>2</sub> 电池工作原理如图 4 所示。该电池电容量大，能有效利用 CO<sub>2</sub>，电池反应产物 Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 是重要的化工原料。

电池的负极反应式：\_\_\_\_\_。

电池的正极反应式：6O<sub>2</sub>+6e<sup>-</sup>====6O<sub>2</sub><sup>-</sup>

6CO<sub>2</sub>+6O<sub>2</sub><sup>-</sup>====3C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>+6O<sub>2</sub>

反应过程中 O<sub>2</sub> 的作用是\_\_\_\_\_。

该电池的总反应式：\_\_\_\_\_。

**【答案】** ①.  $\text{CO}_3^{2-}$  ②. 10 ③.  $+120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ④. B ⑤.  $900^\circ\text{C}$ 时，合成气产率已经较高，再升高温度产率增幅不大，但能耗升高，经济效益降低 ⑥.  $\text{Al}-3\text{e}^-=\text{Al}^{3+}$ （或  $2\text{Al}-6\text{e}^-=2\text{Al}^{3+}$ ） ⑦. 催化剂 ⑧.  $2\text{Al}+6\text{CO}_2=\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

**【解析】**

**【详解】**（1） $\text{CO}_2$  可以被  $\text{NaOH}$  溶液捕获。若所得溶液  $\text{pH}=13$ ，因为得到溶液的碱性较强，所以  $\text{CO}_2$  主要转化为碳酸根离子（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）。若所得溶液  $c(\text{HCO}_3^-):c(\text{CO}_3^{2-})=2:1$ ，，则根据第二步电离平衡常数

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}^+)}{2} = 5 \times 10^{-11}$$

，所以氢离子浓度为  $1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ， $\text{pH}=10$ 。

（2）① 化学反应的焓变应该等于反应物键能减去生成物的键能，所以焓变为  $(4 \times 413 + 2 \times 745) - (2 \times 1075 + 2 \times 436) = +120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。初始时容器 A、B 的压强相等，A 容器恒容，随着反应的进行压强逐渐增大（气体物质的量增加）；B 容器恒压，压强不变；所以达平衡时压强一定是 A 中大，B 中小，此反应压强减小平衡正向移动，所以 B 的反应平衡更靠右，反应的更多，吸热也更多。

② 根据图 3 得到， $900^\circ\text{C}$ 时反应产率已经比较高，温度再升高，反应产率的增大并不明显，而生产中的能耗和成本明显增大，经济效益会下降，所以选择  $900^\circ\text{C}$ 为反应最佳温度。

（3）明显电池的负极为 Al，所以反应一定是 Al 失电子，该电解质为氯化铝离子液体，所以 Al 失电子应转化为  $\text{Al}^{3+}$ ，方程式为： $\text{Al}-3\text{e}^-=\text{Al}^{3+}$ （或  $2\text{Al}-6\text{e}^-=2\text{Al}^{3+}$ ）。根据电池的正极反应，氧气再第一步被消耗，又在第二步生成，所以氧气为正极反应的催化剂。将方程式加和得到，总反应为： $2\text{Al}+6\text{CO}_2=\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 。

**【点睛】** 本题的第（2）小问中的①涉及了恒容容器和恒压容器在不同反应中的影响。此类问题可以直接利用如下的结论：如果初始状态完全相同，是由恒容和恒压的区别，则一定是恒压容器更有利于反应的进行。除非是气体物质的量不变的反应，恒压和恒容是一样的。本就可以直接得到，容器 B 恒压，所以有利于反应进行，反应的更多，热量也更多。

