半导体芯片材料



一、现代芯片制造工艺流程

1.晶圆加工制造环节。晶圆加工制造是半导体产业的最上游,上游的晶圆产业又由硅的初步纯化、多晶硅的制造以及晶圆制造三个子产业所形成的。在硅的初步纯化这个环节,企业需要将石英砂转化为硅纯度达到 98%以上的冶金级硅。然后再将冶金级硅制造成为多晶硅,其中低纯度的多晶硅主要被用来制造太阳能电池,而高纯度的多晶硅主要被用来制造 IC 等精密电路 IC.然后再将多晶硅制造成为硅晶圆,这里硅晶圆又可以被分为单晶和多晶两种硅晶圆。通常而言,单晶硅晶圆主要被用于制造 IC,相较于多晶硅晶圆,单晶硅晶圆有着更高的效率,但同时也有着更高的成本。

2.芯片前期加工环节。通过加工制造得到硅晶圆以后,芯片前期加工有以下工艺:①湿洗。使用各种试剂对硅晶圆进行湿洗,使其表面保持洁净没有杂质;②光刻。透过掩膜版使用紫外线对硅晶圆进行照射,被照射到 地方会变得容易被洗掉,而没有被照射到的地方自然维持原样,于是就能够通过这样一种方式将想要的图案在硅晶圆上刻画出来。③离子注入。将不同的杂质从硅晶圆的不同位置予以加入,不同杂质根据位置、浓度的不同从而形成场效应管。④干蚀刻。通过光刻出来的形状中事实上有许多可能并不是实际所需要,主要是为了离子注入而蚀刻的,那么这一步就需要将其用等离子体洗掉。⑤湿蚀刻。使用各种试剂将不需要的进一步洗掉,成功完成上述步骤以后,就能够做出场效应管。然而上述步骤往往并不是一次性就能够完成的,往往需要进行多次才可能符合要求。⑥等离子冲洗。使用较弱的等离子束对整个硅片加以轰击,以达到冲洗硅片的目的。⑦热处理。主要是使用大功率灯将整个硅片通过照射温度攀升至1200℃以上,然后再使其慢慢冷却下来,这一步的目的是为了让被注入的离子可以得到更好的热氧化和被启动。⑧化学气相淀积,对硅片表面的各种物质做进一步的精细化处理。⑨物理气相淀积,对对硅片表面的各种物质做进一步的精细化处理。⑨物理气相淀积,对对硅片表面的各种物质做进一步的精细化处理。⑩地行电镀处理、化学表面处理和机械表面处理。

3.芯片后期封装环节。后期封装是用导线将硅片上的电路管脚接引至外部接头支出,以便 于硅片能够连接其他器件,然后为硅片添加外壳,其将起到安装、固定、增强电热性能、 密封、保护芯片等方面的作用。用导线通过芯片上的接点连接到封装外壳的引脚,而用导 线通过这些引脚又能够实现连接其他器件,自此使内部芯片与外部电路实现成功连接。芯 片后期封装完成以后,还需要接受质量检验,检验合格的产品才交付用户。

二、中学阶段关于半导体芯片的相关典型例题

(2021·建平县实验中学)

1. 高纯硅可用来制作芯片和硅太阳能电池。(_____)

【答案】正确

【解析】

【分析】

【详解】硅是良好的半导体材料,故高纯硅可用来制作芯片和硅太阳能电池,故正确。

(2021·建平县实验中学)

2. 二氧化硅可用来生产光导纤维和玻璃。()

【答案】正确

【解析】

【分析】

【详解】二氧化硅具有良好的光学性能等,二氧化硅可用来生产光导纤维,制普通玻璃的原料为纯碱、石灰石和石英,故 SiO₂ 可用于制玻璃,故正确。

(2022·吉林长春市·高三一模)

3. 华为自主研发的"麒麟"芯片与太阳能电池感光板所用材料均为晶体硅。

(_____)

【答案】正确

【解析】

【分析】

【详解】硅是良好的半导体材料。芯片主要原料晶体硅,太阳能电池感光板主要原料为硅,故正确

(2021:辽河油田第二高级中学高二开学考试)

4. 用来生产计算机芯片的硅在自然界中以游离态和化合态两种形式存在。

(_____)

【答案】错误

【解析】

【分析】

【详解】硅是一种亲氧元素,在自然界中全部以化合态存在,故错误。

(2022·浙江高三开学考试)

5. 芯片制造中的"光刻技术"是利用光敏树脂在曝光条件下发生分子间聚合而成 像,该过程是化学变化。()

【答案】正确

【解析】

【分析】

【详解】芯片制造中的光刻技术是利用光敏树脂在曝光条件下发生分子间聚合而成 像, 该过程有新物质生成, 是化学变化, 正确:

6.2020年5月,北京大学教授研究团队在碳基芯片的研发方面实现重大突破,碳 基芯片就是以碳基材料制作的碳纳米晶体管芯片、被业内视为目前硅基芯片的最佳 替代品之一,成为中国打破美国半导体技术封锁的关键之一、碳基芯片是胶体,能 发生丁达尔效应。(_____)

【答案】错误

【解析】

【分析】

【详解】碳基芯片是以碳基材料制作的碳纳米晶体管芯片, 不是分散系, 不是胶体, 不能发生丁达尔效应, 故错误。

7. 2020年11月24日,"嫦娥五号"顺利发射升空。"嫦娥五姑娘"用到的关键材料有 高纯硅光电转换器、氮化镓第三代半导体、石墨烯存储器、钛镁合金等。下列说法 不正确的是

- A. 光导纤维的制造材料不是高纯硅 B. 石墨烯与金刚石互为同素异形体
- C. 氮化镓中氮、镓位于同一主族 D. 钛镁合金属于金属材料

【答案】C

【解析】

【详解】A. 光导纤维的制造材料是二氧化硅,不是高纯硅,故A正确;

B. 同素异形体是同种元素形成的不同单质,石墨烯与金刚石都是碳元素组成的单

- 质,两者互为同素异形体,故B正确;
- C. 氮化镓中氮位于第 VA 族, 镓位于第 IIIA 族, 不属于同一主族, 故 C 错误;
- D. 钛镁都是金属, 钛镁合金属于金属材料, 故 D 正确。

综上所述,答案为 C。

8. 单晶硅是制作电子集成电路的基础材料,科学家预计一个电脑芯片上将会集成 10 亿个晶体管,其功能远比我们想象的要大的多,这对硅的纯度要求很高。用化 学方法可制得高纯度硅,其化学方程式为: ①SiO₂+2C —— Si+2CO↑ ②Si+2Cl₂

<u>点燃</u> SiCl₄③SiCl₄+2H₂=Si+4HCl,下列说法正确的是

- A. 反应①是非氧化还原反应
- B. 反应②硅被还原
- C. 反应①和③都是置换反应
- D. 反应③SiCl₄中Si的价态为-4

【答案】C

【解析】

【分析】

- 【详解】A. ①属于置换反应,Si 的化合价由+4 价→0 价,是氧化还原反应,故 A 错误:
- B. ②中 Si 的化合价由 0 价→ +4 价, 化合价升高, 被氧化, 故 B 错误:
- C. 置换反应的特点是单质+化合物=单质+化合物,因此①③属于置换反应,故 C 正确;
- D. 反应③SiCl₄中 Si 的价态为+4, 故 D 错误。 故选 C。
- 9. 神舟十二号与天和一号成功对接是对美国科技霸凌的一次大突围。神舟十二号全面使用国产芯片,其中制作芯片刻蚀液为硝酸与氢氟酸的混合溶液,其工艺涉及的反应为: $Si+HNO_3+6HF=H_2SiF_6+HNO_2+H_2+H_2O$,下列说法正确的是
- A. H_2SiF_6 中 Si 元素的化合价为+6 价
- B. 该反应中, HNO₃ 仅作氧化剂
- C. 该反应中, 生成 2.24L H₂时, 被氧化的 Si 为 0.1mol
- D. 芯片刻蚀液可用稀硝酸代替

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. 根据 H 为+1 价, F 为-1 价, 可知 H_2SiF_6 中 Si 元素的化合价为+4 价, 错误:

- B. 该反应中,N元素化合价降低,HNO3仅作氧化剂,正确;
- C. 无标准状况,不能计算 2.24L H₂的物质的量,错误:
- D. 芯片硅不能和稀硝酸反应,错误;

故选 B。

- 10. 短周期主族元素 X、Y、Z、W 原子序数依次增大, X 原子最外层有 6 个电子, Y 是至今发现的非金属性最强的元素, Z 在周期表中处于周期序数等于族序数的位置, W 的单质可用作计算机芯片。下列叙述正确的是
- A. 原子半径由大到小的顺序: W、Z、Y、X
- B. 简单气态氢化物的稳定性由强到弱的顺序: Y、W、X
- C. 半导体器件的研制开始于 W 元素
- D. 元素 Z 可以形成离子化合物也可以形成共价化合物

【答案】D

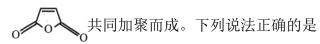
【解析】

【分析】X、Y、Z、W为原子序数依次增大的短周期主族元素,Y是至今发现的非金属性最强的元素,则Y为F元素;X原子最外层有6个电子,结合原子序数可知,X为O元素;由原子序数可知,Z、W处于第三周期,Z在周期表中处于周期序数等于族序数的位置,则Z为Al,W的单质广泛用作太阳能电池材料和电脑芯片,则W为Si,据此分析解题。

- 【详解】A. 同周期自左而右原子半径减小,同主族自上而下原子半径增大,故原子半径, Al>Si>O>F, Z>W>X>Y, A错误;
- B. 元素非金属性越强、氢化物越稳定,非金属性 Y(F)>X(O)>W (Si),则氢化物的稳定性: Y(F)>X(O)>W (Si),B 错误;
- C. 锗元素、硅元素在元素周期表中位于金属元素与非金属元素的分界线附近、是 良好的半导体材料,半导体器件的研制开始于锗元素而不是硅元素,C错误;
- D. Z为铝元素,可以形成氧化铝等离子化合物、也可以形成氯化铝等共价化合物, D 正确;

答案选 D。

11. 光刻胶是光刻机制造芯片必不可少的重要材料,可用降冰片烯 与马来酸酐



A. 马来酸酐分子式为 C₄H₄O₃

B. 该光刻胶的结构简式可能为



C. 1 mol 马来酸酐最多消耗 1 mol NaOH D. 降冰片烯的一氯代物有 7 种

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. 马来酸酐分子式为 C₄H₂O₃, A 错误;

B. 碳碳双键断裂其中一条键,与另一个物质的双键中的一条键结合,剩余左右端

口的半键发生加聚反应,该光刻胶的结构简式可能为 , B 正确;

- C. 1 mol 马来酸酐含有 2mol 酯基, 最多消耗 2 mol NaOH, C 错误;
- D. 降冰片烯是对称结构

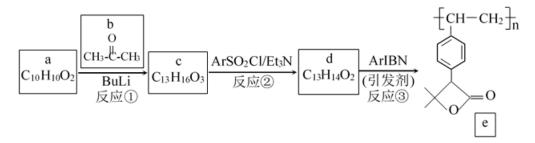


有 4 种 H, 所以一氯代物共 4 种, D 错

误;

故选: B。

- 12. 光刻胶是制造芯片、集成电路的关键材料。某新型的光刻胶(高分子化合物
- e),可以由芳香族化合物 a、有机物 b(丙酮)为原料制备,其合成路线如下:



其中 a、c 均含有-COOH。下列说法错误的是

A. 反应①为加成反应

B. 有机物 c 脱水成烯的产物可能有 2 种

C. 反应②为酯化

D. 反应③为缩聚反应

【答案】D

【解析】

【分析】根据流程采用逆合成分析, e 为 d 的加聚产物, 由 e 的结构可得 d 为 CH=CH₂

,a、c均含有一COOH,d由c反应得到,且c、d组成相差一分子水,

由d结构分析可知,c应为

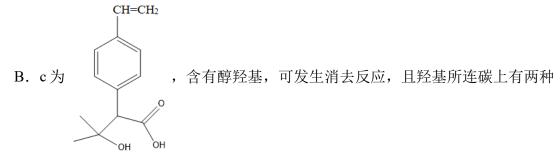
CH=CH₂

CH=CH₂

, c 由 a、b 反应制得, 结合 a 的分子式以

及 b 的结构可推出 a 为 , 据此分析解答。

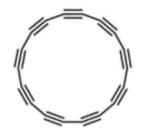
【详解】A. 根据以上分析,反应①为羰基的加成反应,故A正确;



邻位碳、氢存在,可得到两种消去产物,故B正确;

- C. 根据以上分析,反应②为分子内的酯化反应形成酯基,故 C 正确;
- D. 反应③是 d 中碳碳双键发生加聚反应产生 e,不是缩聚反应,故 D 错误; 故选 D。
- 13. 2019 年 8 月科学家在 Science 杂志首次报道了具有半导体特性的 18 个原子纯碳

环分子(如图所示)。下列说法不正确的是



- A. 该分子所有的碳杂化方式都是 sp
- B. 该分子可能要比苯更加活泼
- C. 该分子属于有机物
- D. 该分子具有半导体的功能,可以使类似的直碳链成为分子级电子元件

【答案】C

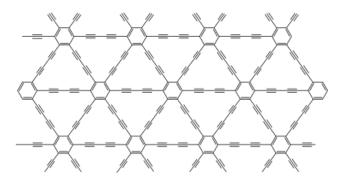
【解析】

【详解】A. 由分子的结构可知,分子内碳原子之间交替排列着碳碳单键和碳碳三键, 因此每个碳原子的杂化方式均为 sp, A 项正确;

- B. 苯分子内形成了大 π 键因而较稳定,而该分子内含有碳碳三键,因此化学性质比苯更活泼,B 项正确;
- C. 有机物通常指含碳化合物,该分子的组成中只有碳元素,属于单质,不是有机化合物,C项错误:
- D. 由题中给出的半导体性能的信息可知,可以使类似的直碳链成为分子级电子元件,D项正确;

答案选C。

14. 石墨炔是由 1,3 二炔键与苯环形成的平面网状结构的全碳分子,具有优良的化学稳定性和半导体性能。下列关于石墨炔的说法不正确的是



- A. 石墨炔属于碳氢化合物
- B. 石墨炔与金刚石互为同素异形体

- C. 石墨炔有望代替半导体材料硅在电子产品中得到广泛应用
- D. 实验测得石墨炔孔径略大于 H2分子的直径, 因此可以用石墨炔做 H2提纯薄膜

【答案】A

【解析】

- 【详解】A. 石墨炔是全碳分子,不属于碳氢化合物,A不正确;
- B. 石墨炔与金刚石都是碳元素组成的单质,二者互为同素异形体,B正确;
- C. 石墨炔具有优良的化学稳定性和半导体性能,有望代替半导体材料硅,C正确:
- D. 石墨炔孔径略大于 H_2 分子直径,可用石墨炔去除杂质,以提纯 H_2 薄膜,D 正确:

故选A。

- 15. CrSi、Ge—GaAs、ZnGeAs₂和碳化硅都是重要的半导体化合物,下列说法错误的是
- A. 基态铬原子的价电子排布式为 $3d^54s^1$
- B. Ge—GaAs 中元素 Ge、Ga、As 的第一电离能由大到小的顺序为 As>Ga>Ge
- C. ZnGeAs2中元素 Zn、Ge、As 的电负性由大到小的顺序为 As>Ge>Zn
- D. 碳化硅属于原子晶体, 其熔沸点均大于晶体硅

【答案】B

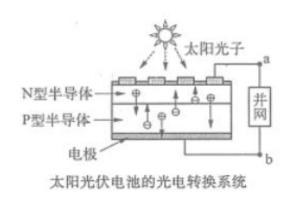
【解析】

【分析】

- 【详解】A. 铬元素的原子序数 24, 基态铬原子的价电子排布式为 $3d^54s^1$, 故 A 正确:
- B. 同周期元素,从左到右第一电离能呈增大趋势,则第一电离能 As>Ge>Ga, 故 B 错误:
- C. 非金属元素的电负性强于金属元素,金属元素的金属性越强,电负性越小,砷为非金属元素,锌的金属性强于锗元素,则电负性由大到小的顺序为 As>Ge>Zn,故 C 正确;
- D. 原子晶体的熔沸点取决于共价键的强弱,碳化硅、晶体硅均属于原子晶体,碳硅键的键能大于硅硅键、键长小于硅硅键,则熔沸点碳化硅均大于晶体硅,故 D 正确:

故选 B。

16. 世博会中国馆、主题馆等建筑使用光伏并网发电,总功率达 4 兆瓦,是历届世博会之最,通过并网,使用半导体照明(LED)。已知发出白光的 LED 是由 GaN 芯片和钇铝石榴石 (YAG,化学式: Y₃Al₅O₁₂) 芯片封装在一起做成的。下列有关叙述正确的是。



- A. 光伏电池是将太阳能直接转变为电能
- B. 图中 N 型半导体为正极, P 型半导体为负极
- C. 电流从 a 流向 b。
- D. LED 中的 Ga 和 Y 都显+3 价

【答案】AD

【解析】

【分析】

【详解】A. 光伏电池是直接将太阳能转化为电能的装置, A 正确;

- B. 图片中,正电荷向 P型半导体移动,负电荷向 N型半导体电极移动,根据原电池原理知,N型半导体为负极,P型半导体为正极,故 B错误;
- C. 通过 B 知, N 型半导体为负极, P 型半导体为正极, 电流从正极流向负极, 所以是从 P 型半导体流向 N 型半导体, 即从 b 流向 a, C 错误;
- D. LED 是由 GaN 芯片和钇铝石榴石 (YAG, 化学式: $Y_3Al_5O_{12}$) 芯片封装在一起做成的,根据化合价规则,Y 的化合价是+3 价,GaN 中 Ga 的化合价是+3 价,D 正确;

故选 AD。

17. 硅是重要的半导体材料。近日,我国宣布突破了碳基半导体材料制备的瓶颈,有望替代目前的硅材料,支持高端芯片的国产化。



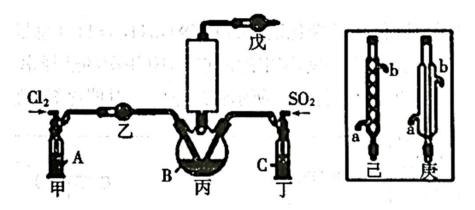
- (1) Si 在元素周期表中的位置是。
- (2)制作芯片需要高纯度的硅,高纯硅中 Si 原子之间的相互作用是___(填"离子键"或"共价键")。
- (3) 非金属性 Si 弱于 P, 用原子结构解释原因: , 得电子能力 Si 小于 P。
- (4)下列关于 C 和 Si 及其化合物的推断中,正确的是___(填序号)。
- ①C 的最高正化合价与 Si 的最高正化合价相同
- ②SiO₂具有还原性
- ③最高价氧化物对应水化物的酸性: H2CO3>H2SiO3

【答案】 ①. 第 3 周期第IVA 族 ②. 共价键 ③. Si 与 P 电子层数相同, 核电荷数 Si 小于 P, 原子半径 Si 大于 P ④. ①③

【解析】

- 【详解】(1)Si 的原子序数为 14, 核外电子分 3 层排布,第 3 层 4 个电子,故在元素周期表中的位置是第 3 周期第IVA 族。
- (2)制作芯片需要高纯度的硅,硅晶体是由原子通过共价键结合而成的原子晶体,故高纯硅中 Si 原子之间的相互作用是共价键。
- (3)非金属性 Si 弱于 P,用原子结构解释原因: Si 与 P 电子层数相同,核电荷数 Si 小于 P,原子半径 Si 大于 P,则原子核对核外电子的吸引力 Si 小于 P,得电子能力 Si 小于 P,。
- (4)①主族元素的最高正化合价等于主族序数,C和Si均处于第IVA族,故C的最高正化合价与Si的最高正化合价相同,①说法正确;②SiO2中硅呈+4价,二氧化硅性质稳定,不具有还原性,②说法错误;③非金属性越强,最高价氧化物对应水化物的酸性越强,碳的非金属性大于硅,故酸性:H2CO3>H2SiO3,③说法正确;故正确的是①③。
- 18. 最近中美贸易战的矛盾激化,也让我们看到了中国半导体产业存在的诸多不足,俗话说"亡羊补牢,为时未晚",找出存在的不足,然后针对地去解决问题,才能让半导体产业链发展壮大起来。三氯化氧磷(POCl₃)是一种重要的化工原料,

常用作半导体掺杂剂及光导纤维原料。一研究小组在实验室模拟反应: $PCl_3 + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{60 - 65 \, ^{\circ}} POCl_3 + SOCl_2$,制备 $POCl_3 + M$ 定产品含量。



资料卡片

物质	熔点/℃	沸点/℃	相对分子质量	其他
PCl ₃	-93.6	76.1	137.5	遇水剧烈水解,易与 0_2 反应
POCl ₃	1.25	105.8	153.5	遇水剧烈水解,能溶于 PCl ₃
SOCl ₂	-105	78.8	119	遇水剧烈水解, 受热易分解

1	1) 宝验室制备	Clo的离子方程式为	
ı			0

- (2)反应装置图的虚框中未画出的仪器最好选择 (填"己"或"庚")。
- (3)水浴加热丙,控制反应温度在60~65℃,其原因是。
- (4)通过佛尔哈德法可测定经过提纯后的产品中 POCl₃ 的含量:准确称取 1.705g 样 品在水解瓶中摇动至完全水解,将水解液配成 100mL,取 10.00mL 于锥形瓶中,加 0.2000mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液 20.00mL($Ag^++Cl^-=AgCl\downarrow$),再加少许硝基苯,用力振荡,使沉淀被有机物覆盖。加入 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 作指示剂,用 0.1000mol/LKSCN标准溶液滴定过量的 $AgNO_3$ 至终点($Ag^++SCN^-=AgSCN\downarrow$),做平行实验,平均消耗 KSCN 标准溶液 10.00mL。

耗 KSCN 你准浴液 10.00mL。	
①POCl3的水解方程式为。	
②POCl3的纯度为%。(保留到小数点后一位)	
③滴定终点的判断依据为。	
④实验中,若不加硝基苯,测定 POCl ₃ 的纯度将	(‡

小"、"无影响")。已知: $K_{sp}(AgCl) = 3.2 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(AgSCN) = 2 \times 10^{-12}$ 。

【答案】 ①. MnO₂+4H⁺+2Cl⁻ ≜Mn²⁺+Cl₂ ↑+2H₂O ②. 己 ③. 温度太

低,反应速率太慢;温度太高,PCl₃等物质挥发 ④. POCl₃+3H₂O=H₃PO₄+3HCl

⑤. 90.0% ⑥. 加入最后一滴(或半滴)标准液,溶液恰好呈红色,且半分钟不褪色 ⑦. 偏小

【解析】

【分析】由实验装置图和实验原理可知,装置甲中盛有饱和食盐水,除去氯气中混有的氯化氢气体,装置乙中盛有酸性固体干燥剂五氧化二磷,干燥氯气;装置丁中盛有浓硫酸,干燥二氧化硫;装置丙为三氯化磷的制备装置,装置中的球形冷凝管的作用是冷凝回流三氯化磷,防止三氯化磷受热挥发;盛有碱石灰的干燥管的作用为吸收为反应的氯气和二氧化硫,防止污染空气,同时吸收空气中的水蒸气,防止空气中的水蒸气进入三颈烧瓶,导致三氯化磷水解。据此分析可得:

【详解】(1)实验室用二氧化锰与浓盐酸加热发生反应来制备 Cl2,则其方程式为:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \stackrel{\triangle}{=} Mn^{2+} + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$
 , 故答案为:
$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \stackrel{\triangle}{=} Mn^{2+} + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$
;

(2)反应装置中虚线框内装置的作用为冷凝回流,所以选择己中的球形冷凝管,故答案为:己:

(3) 反应时温度过低化学反应速率较慢,温度过高时生成的三氯化磷等物质会挥发,故答案为:温度太低,反应速率太慢;温度太高,PCl₃等物质挥发;

(4)①POCl3的水解生成磷酸和 HCl,则其水解方程式为:

POCl₃+3H₂O=H₃PO₄+3HCl, 故答案为: POCl₃+3H₂O=H₃PO₄+3HCl;

②KSCN 的物质的量为: 0.1mol/L×0.01L=0.001mol, 根据反应

 $Ag^+ + SCN^- = AgSCN \downarrow$,可知溶液中剩余的银离子的物质的量为 0.001mol,则与 POCl₃ 和水反应生成氯化氢的银离子的物质的量为 0.004mol-0.001mol=0.003mol,即水解生成的氯化氢的物质的量为 0.003mol,由题意可知 1.705g 样品中 POCl₃ 的物质的量为 $\frac{0.003mol}{3} \times \frac{100mL}{10.00mL} = 0.01mol$,所以样品中 POCl₃ 的质量分数为 0.01 — 1.152.5 5 4 — 1

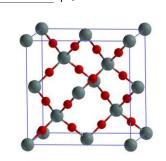
$$\frac{0.01 \text{mol} \times 153.5 \text{g/mol}}{1.705 \text{g}} \times 100\% = 90.0\%$$
, 故答案为: 90.0%;

- ③加入最后一滴(或半滴)标准液,溶液恰好呈红色,且半分钟不褪色即为终点,故答案为:加入最后一滴(或半滴)标准液,溶液恰好呈红色,且半分钟不褪色;
- ④加入少量的硝基苯可以使生成的氯化银沉淀被覆盖,已知:

$$K_{sp}(AgCl) = 3.2 \times 10^{-10}$$
, $K_{sp}(AgSCN) = 2 \times 10^{-12}$, 则: $K_{sp}(AgCl) >$

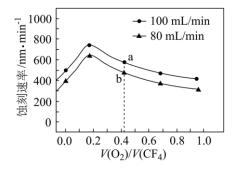
 $K_{sp}(AgSCN)$,如果不加硝基苯,在水溶液中部分氯化银会转化成 AgSCN,使得实验中消耗的 AgSCN 偏多,会使测定的氯元素含量偏低,则 $POCl_3$ 的纯度将偏小,故答案为:偏小。

- 19. 芯片是国家科技的心脏。在硅及其化合物上进行蚀刻是芯片制造中非常重要的环节。三氟化氮(NF₃)、四氟化碳(CF₄)是常见的蚀刻剂。
- (1)高纯三氟化氮对二氧化硅具有优异的蚀刻速率和选择性。
- ①二氧化硅的晶胞结构如图所示,二氧化硅晶体中硅原子周围最近的硅原子有

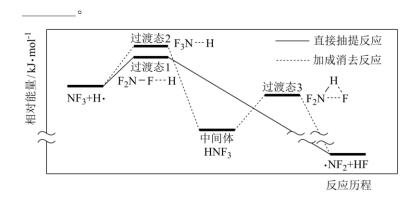


②工业上常采用 F_2 直接氟化尿素 [$CO(NH_2)_2$]的方法生产 NF_3 。得到的 NF_3 中常含有少量 CF_4 。常温下,三种物质在水中的溶解性大小顺序为: CF_4 < NF_3 < NH_3 ,原因是____。

(2)四氟化碳的一种蚀刻机理是: CF_4 在等离子体的条件下产生活性自由基(${}^{\bullet}F$),该自由基易与硅及其化合物中的硅原子结合生成 SiF_4 气体从而达到蚀刻目的。用 $CF_4(g)$ 进行蚀刻时常与氧气混合,当混合气体的流速分别为 $80mL \cdot min^{-1}$ 和 $100mL \cdot min^{-1}$ 时,蚀刻速率随混合气体中 O_2 和 CF_4 体积之比 $[V(O_2)/V(CF_4)]$ 的变化 如图所示。



- ①a 点蚀刻速率比 b 点快的原因是。
- ②蚀刻速率随 V(O₂/V(CF₄)先升高后降低的原因是。
- (3)NF₃是一种强温室气体,消除大气中的 NF₃对于环境保护具有重要意义。国内某科研团队研究了利用氢自由基(·H)的脱氟反应实现 NF₃的降解。降解生成·NF₂和 HF 的两种反应历程如图所示。其中直接抽提反应是降解的主要历程,原因是



【答案】 ①. 4 ②. CF₄ 是非极性分子, NF₃ 和 NH₃ 是极性分子, 但 NH₃ 的极性比 NF₃ 大,且 NH₃ 更易 与水形成分子间氢键 ③. a 点产生活性自由基(·F)的浓度大 ④. O₂ 与 CF₄ 中的碳元素反应生成 CO(或 CO₂),O₂ 的体积分数增大,有利于产生更高浓 度的活性自由基(·F);随着 O₂ 体积分数的继续增加,CF₄的含量减小,产生活性自由 基(·F)的浓度减小 ⑤. 直接抽提反应活化能小,反应步骤少

【解析】

【分析】

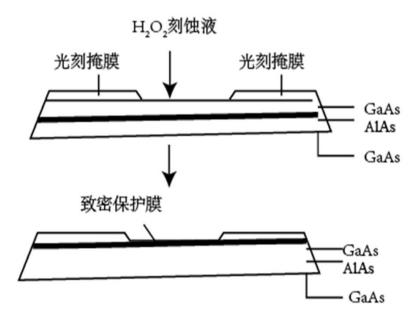
- 【详解】(1)①二氧化硅晶体中硅原子采取 sp3 杂化,每个硅原子周围最近的硅原子有 4个,故答案为 4。
- ②三种物质都是分子, CF4是非极性分子, 根据相似相溶原理, CF4在水中溶解度最小, NF3和 NH3都是极性分子, 且 NH3能与水形成氢键, 故溶解度最大, 故答案为: CF4是非极性分子, NF3和 NH3是极性分子, 但 NH3的极性比 NF3大, 且 NH3更易与水形成分子间氢键;
- (2) ①蚀刻速率受活性自由基(•F)的影响,活性自由基(•F)的浓度越大,刻蚀速率越大, a 点蚀刻速率比 b 点快的原因是 a 点产生活性自由基(·F)的浓度大,故答案为: a 点产生活性自由基(·F)的浓度大;
- ②刻蚀过程 O_2 与 CF_4 中的碳元素反应生成 CO(或 $CO_2)$,随着氧气体积的增大,活

性自由基(•F)浓度增大,随着氧气体积持续增加,CF4的含量减小,活性自由基(•F)的体积分数减小,浓度减小,刻蚀速率下降,故答案为: O2与 CF4中的碳元素反应生成 CO(或 CO2), O2的体积分数增大,有利于产生更高浓度的活性自由基(·F);随着 O2体积分数的继续增加,CF4的含量减小,产生活性自由 基(·F)的浓度减小;

(3)由图像可以看出,直接抽提反应的活化能小于加成消除反应,直接抽提反应的速率快,并且直接抽提反应只有一步反应,步骤少,所以直接抽提反应为主要反应,故答案为:直接抽提反应活化能小,反应步骤少。

(2021·河北石家庄市·辛集中学高二期末节选)

20. 高纯 AlAs (砷化铝)可用于芯片制造。芯片制造中的一种刻蚀过程如图所示,图中所示致密保护膜为一种氧化物,可阻止 H₂O₂ 刻蚀液与下层 GaAs(砷化镓)反应。



- (1) 该氧化物为。
- (2) 已知: Ga 和 Al 同族,As 和 N 同族。在 H_2O_2 与上层 GaAs 的反应中,As 元素的化合价变为+5 价,则该反应的氧化剂与还原剂物质的量之比为_____。

【答案】(1) Al₂O₃

(2) 4: 1

【解析】

【分析】

【小问1详解】

由题中信息可知,致密的保护膜为一种氧化物,是由 H₂O₂与 AlAs 反应生成的,联

想到金属铝表面容易形成致密的氧化膜可知,该氧化物为Al₂O₃。

【小问2详解】

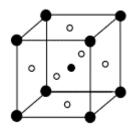
由 Ga 和 Al 同族、As 和 N 同族可知,GaAs 中显+3 价(其最高价)、As 显-3 价。在 H_2O_2 与上层 GaAs 的反应中,As 元素的化合价变为+5 价,其化合价升高了 8,As 元素被氧化,则该反应的氧化剂为 H_2O_2 ,还原剂为 GaAs。 H_2O_2 中的 O 元素为-1 价,其作为氧化剂时,O 元素要被还原到-2 价,每个 H_2O_2 参加反应会使化合价降低 2,根据氧化还原反应中元素化合价升高的总数值等于化合价降低的总数值可知,该反应的氧化剂与还原剂物质的量之比为 8: 2=4: 1。

(2020·四川雅安市·高三三模节选)

- 21. 碳族元素的单质及其化合物在生产、生活中是一类重要物质。请回答下列问题
- (1) SnO₂是一种重要的半导体传感器材料,用来制备灵敏度高的气敏传感器,

SnO₂与熔融 NaOH 反应生成 Na₂SnO₃,Na₂SnO₃中阴离子空间构型为__。

(2)第三代太阳能电池利用有机金属卤化物碘化铅甲胺(CH₃NH₃PbI₃,相对分子质量为 Mr)半导体作为吸光材料,CH₃NH₃PbI₃具有钙钛矿(AMX₃)的立方结构,其晶胞如图所示。AMX₃晶胞中与金属阳离子(M)距离最近的卤素阴离子(X)形成正八面体结构,则 X 处于__位置。CH₃NH₃PbI₃晶体的晶胞参数为 anm,其晶体密度为dg·cm⁻³,则阿伏加德罗常数的值 N_A的计算表达式为__。



【答案】(1)平面三角形

(2) ①. 面心 ②.
$$\frac{Mr}{a^3 \times 10^{-21} \times d}$$

【解析】

【分析】判断微粒的结构时,需看中心原子的价层电子对数及孤电子对数。在 AMX_3 的晶胞中,所含黑球个数为 $8 \times \frac{1}{8}$ =1,所含白球的个数为 $6 \times \frac{1}{2}$ =3,二者的个数比为 1:3,对照化学式,可确定黑球为 M 离子,白球为 X 离子,白球位于各个面的面心。

【小问1详解】

在 Na_2SnO_3 中,孤电子对数为 $\frac{4+2-3\times 2}{2}$ =0 ,阴离子的价电子对数为 3+0=3 ,所以其

空间构型为平面三角形。答案为: 平面三角形;

【小问2详解】

从分析可知,图中AMX3晶胞中黑球为金属阳离子(M),白球为卤素阴离子(X),形成正八面体结构,则 X处于面心位置。从晶胞结构看,1个晶胞中,只含有1个"AMX3",则CH3NH3PbI3的晶胞中也只含有1个"CH3NH3PbI3"。CH3NH3PbI3晶体的

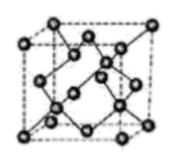
晶胞参数为 anm,其晶体密度为 dg·cm⁻³,则 dg·cm⁻³=
$$\frac{M_r}{N_A}$$
 g·cm⁻³,阿伏加德罗 $(a \times 10^{-7})^3$ g·cm⁻³,

常数的值 N_A 的计算表达式为 $N_A = \frac{Mr}{a^3 \times 10^{-21} \times d}$ 。

【点睛】分析晶胞结构时,在各球表示原子未知的情况下,解题不能鲁莽,应从物质组成与晶胞结构图的对比中寻找突破,不能简单地认为半径小的球就表示金属阳离子。

22. 半导体芯片的发明是二十世纪的一项创举,奠定了信息时代的基础。单晶硅、 氮化镓、碳化硅等是制作半导体芯片的关键材料,也是我国优先发展的新材料。请 解答如下问题:

(1)硅的晶体结构是金刚石结构,如图所示。材料密度是制作芯片的重要参数之一,已知 Si 的共价半径是 117pm,求每立方厘米体积的单晶硅中硅的原子数目



(2)芯片是在高纯单晶硅材料。上进行侵蚀、布线,集合多种.电子元器件实现某种特定功能的电路模块。晶体往往,呈现出各向异性,不同晶面结构不同,高品质芯片的制造与材料表面的结构密切相关。以晶胞定点为原点,边a、b、c为x、y、z建立坐标系,试画出单晶硅(100)、(110)、(111)晶面上硅原子的排布方式

____(至少画出一个重复单元)

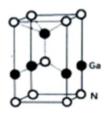
(3)经过半个多世纪的发展,硅基材料的半导体器件性能已经接近其物理极限,以碳化硅、氮化镓等为代表的第二代半导体材料或为当今热点。

①碳化硅常见的有 α -SiC 和 β -SiC,它们分别具有六方和立方 ZnS 型结构,六方晶 胞参数为 a=308.0pm,c=505.0pm;立方晶胞参数为 a=435.5pm,试通过计算比较两 者硬度大小 ____。

②作为半导体材料,β-SiC 比 α-SiC 性能更加优良。β-SiC 从立方晶胞对角线的视角观察,画出一维空间上 C、Si 原子的分布规律_____(注意原子的符号和相对位

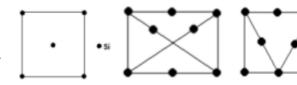
置,至少画两个周期);给出 β-SiC 中临近的 C-Si 之间的距离_____

③GaN 被誉为 21 世纪引领 5G 时代的基石材料,是目前全球半导体研究的前沿和热点。有一种氮化镓晶体为六方 ZnS 型结构,如图所示,请在图中构建一个以标有 Ga 的原子为中心的四面体结构____。



【答案】

(1). 5.07×10^{22} (2)

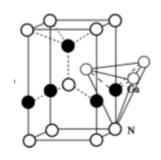


③. β- SiC 中 Si-C 硬度更高 ④. •



⑤. 188.6pm





【解析】

【分析】

【详解】 α -SiC 中 Si-C 键长: $\frac{3}{8} \times 505.0 = 189.4 \text{pm}$

 β -SiC 中 Si-C 键长: $\frac{1}{4} \times \sqrt{3} \times 435.5 = 188.6$ pm

从键长来看 β- SiC 中 Si-C 键长更短。更牢固,硬度更高。

(2021:广东)

23.

GaN 是制造芯片的新型半导体材料。回答下列问题:

- (1) 镓为第四周期的元素,基态 Ga 原子的核外电子排布式为。
- (2) 芯片制造中用到光刻胶,可由不饱和物质甲基丙烯酸甲酯

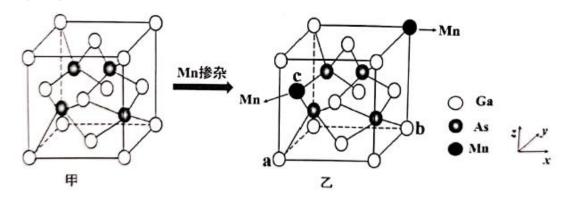
丙烯酸甲酯中碳原子的轨道杂化类型为______,马来酸酐分子中,σ键和 π键个数比为 。

(3) GaN、GaP、GaAs的结构类似于金刚石,熔点如表所示:

物质	GaN	GaP	GaAs
熔点/℃	1700	1480	1238

请分析三者熔点变化的原因。

(4) GaAs 的晶胞结构如图甲。将 Mn 掺杂到 GaAs 的晶体中得到稀磁性半导体材料(图乙)。图甲、图乙晶体结构不变。



①图甲中,Ga 原子的配位数为_____,若GaAs 晶体密度为 ρ g·cm³,相对分子质量为M, N_A 表示阿伏伽德罗常数的数值,则晶胞中距离最近的两个Ga 原子间距离为_____ nm。

②图乙中 \mathfrak{d} 、 \mathfrak{b} 的坐标分别为(0,0,0) 和(1,1,0) ,则 \mathfrak{c} 点 \mathbf{Mn} 的原子坐标为_____。 掺杂 \mathbf{Mn} 之后,晶体中 \mathbf{Mn} 、 \mathbf{Ga} 、 \mathbf{As} 的原子个数比为 。

【答案】(1) [Ar]3d¹⁰4s²4p¹

(2) ①. sp^2 , sp^3 ②. 3: 1

(3) GaN、GaP、GaAs 均为原子晶体,原子半径: N<O<As,与 Ca 原子形成的共价 键键长逐渐增大,所以熔点逐渐下降

(4) ①. 4 ②.
$$\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} \times 10^7$$
 ③. $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ④. 5: 27: 32

【解析】

【分析】

【小问1详解】

镓是与铝同主族的第四周期元素,Ga 元素是 31 号元素,Ga 基态原子核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$;

【小问2详解】

甲基丙烯酸甲酯中碳原子形成单键和双键,轨道杂化类型为 $sp^2 \setminus sp^3$. 1 个马来酸酐分子中 C 与 C 之间有 3 条 σ 键, C 与 O 之间有 4 条 σ 键, C 与 H 之间有 2 条 σ 键,共 9 条, π 键有 2 个 C=O 和 1 个 C=C,共 3 条,则 σ 键和 π 键个数比为 9:3=3:1;

【小问3详解】

GaN、GaP、GaAs 都是很好的半导体材料,晶体类型与晶体硅类似,说明它们都是原子晶体,原子半径 N<P<As, 键长 Ga-N<Ga-P<Ga-As, 键能 Ga-N>Ga-P>Ga-As, 故熔点降低:

【小问4详解】

①图甲中,Ga 原子周围有 $4 \land As$ 原子,配位数为 4,面对角线上相邻的 $2 \land Ga$ 原子距离最近,二者距离等于晶胞棱长的 $\frac{\sqrt{2}}{2}$ 倍,晶胞中 Ga 原子数目= $8 \times \frac{1}{8}$ $8 + 6 \times \frac{1}{2}$

=4、As 原子数目为 4,晶胞质量= $\frac{4M}{N_A}$ g,设晶胞棱长为 a pm,则: $\frac{4M}{N_A}$ g= ρ g•cm⁻³×(a×10-

 10 cm) 3 ,解得 $a=\sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} \times 10^{10}$,故晶胞中距离最近的两个镓原子之间的距离为 $\sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}}$

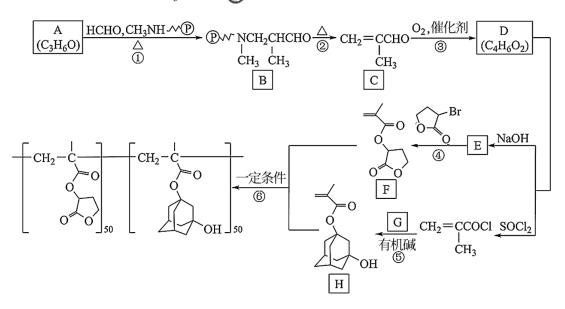
$$\times 10^{10} \text{pm} \times \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} \times 10^7 \text{nm};$$

②c 位于晶胞左侧面面心,可知其参数 x=0, $y=z=\frac{1}{2}$, c 点的原子坐标参数为

$$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$$
; 晶胞之间 Mn 原子数目=1× $\frac{1}{8}$ +1× $\frac{1}{2}$ = $\frac{5}{8}$ 、Ga 原子数目=7× $\frac{1}{8}$ +5× $\frac{1}{2}$ =

$$\frac{27}{8}$$
、As 原子数目=4,故 n(Mn): n(Ga): n(As)= $\frac{5}{8}$: $\frac{27}{8}$: 4=5:27:32。

24. 光刻胶是半导体光刻工艺的核心材料,2020年12月我国自主研发的第一支 ArF 光刻胺通过产品验证,打破了国外垄断。从 A 合成某酯类光刻胶 I 的一种合成



已知: ① RCH2CHO+HCHO+R'NHR"
$$\rightarrow$$
 R'NCH2CHCHO +H2O R" R

②RCOC1+R'OH→RCOO R'+HC1

回答下列问题:

- (1)A 的名称是
- (2)D的结构简式为_____, H中含氧官能团的名称为_
- (3)反应⑥的反应类型是。
- (4)反应④的化学方程式为。
- (5)G的分子式为 , 写出一种满足下列条件 G的同分异构体的结构简式

①含碳碳双键

- ②能发生银镜反应
- ③核磁共振氢谱的峰面积之比为 6: 1: 1

(5).
$$CH_2=C-COONa$$
 + O + O + O + O + O (6). $C_{10}H_{16}O_2$ (7).

OHC C CH = CH C CHO
$$\rightleftharpoons$$
 CH₃ CH₃ CH₄ CH₅ CH₅ CH₆ CH₇ CH₇ CH₇ CH₉ CH₉

【解析】

【分析】A 发生信息中第一个的反应生成 B,先是发生加成反应产生羟基,然后羟基被取代,结合 B 的结构可知: A 中含有醛基,故 A 为 CH_3CH_2CHO 。B 发生消去反应生成 C,由 D 的分子式可知,C 发生氧化反应生成 D 为 CH_3 CH CH_3 CH C

D与 $SOCl_2$ 发生取代反应生成 CH_2 = $CCOCl_2$,结合 H 的结构、信息中第二个反应可知:

$$CH_2$$
= $CCOCI$ 与 G 发生取代反应生成 H ,可推知 G 为 OH , F 与 H 共聚生成目 OH OH

标物 I。

【详解】(1)A 是 CH₃CH₂CHO, 名称为丙醛;

 CH_1 =CCHO (2)C 是 CH_1 , 分子中含有醛基,与 O_2 在催化剂作用下加热,发生氧化反

应,-CHO被氧化变为-COOH, C 变为 D: CH_3 ; 根据 H 结构简式,可知 CH_2 =C-COOH; 根据 H 结构简式,可知 其中含氧官能团的名称为羟基、酯基;

(3)反应⑥是 H、F 发生加聚反应产生 I, 故反应类型为加聚反应;

(4)反应④是 E 再与 6 发生取代反应生成 F,该反应的化学方程式为:

$C_{10}H_{16}O_2$;

G的同分异构体满足条件:①含碳碳双键;②能发生银镜反应,数目含有醛基;③ 核磁共振氢谱的峰面积之比为 6: 1: 1,说明物质分子中含有 3 种不同的 H 原子, H 原子的个数比为 6: 1: 1,则同分异构体的结构简式为:

几种新型化学电池

一、、典型电池储能技术

电池储能技术主要包括铅蓄电池、锂离子电池、液流电池、钠基电池和其它类型电池储能 技术,细分技术如图 1 所示。

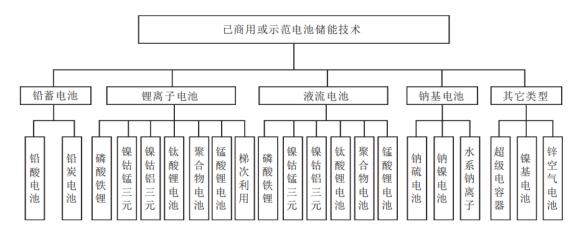


图 1 已商用或示范电池储能技术分类

1.铅蓄电池

应用于储能工程的铅蓄电池包括铅酸电池和铅炭电池。铅炭电池是在传统铅酸电池基础上对负极材料进行了电容式改进,结合了铅酸电池和超级电容器两者的优势,由于加了碳材料,阻止了负极硫酸盐化现象,显著提升了电池的循环寿命。从铅酸电池的500~1000次(60%~70%DOD,DOD为放电深度)增加到铅炭电池的3700~4200次(60%~70%DOD),储能系统投资成本1000~1300元/kWh,度电成本为0.5~0.7元/kWh。近年来,铅蓄电池在储能领域的应用多数以度电成本更低的铅炭电池为主,尤其是针对工商业峰谷电价差较高的江苏、广东、北京等地已初步具备商业化应用的条件。

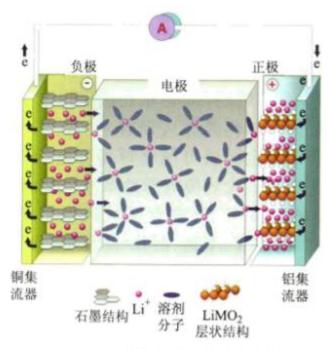
性能参数	铅酸电池	锂电池 (磷酸铁锂)
比能量	30 ~ 50 Wh/kg	100 ~ 150 Wh/kg
循环寿命	300~500次	> 2000 次
环境影响	铅污染	无污染
生产成本	约 1.1 元/Ah	约 2.2 元/Ah
可维护性	经销商可直接现场更换	需返厂维修
回收效率	90%以上	回收价值低
安全性能	安全性高	相对困难

表 1 铅酸电池与锂电池主要性能参数对比表

2.锂离子电池

应用于储能工程的锂离子电池种类繁多,包括 2011—2015 年投运较多的聚合物锂电池、锰

酸锂电池、以及钛酸锂电池,以及近年来发展迅猛的磷酸铁电池、三元锂电池和梯次利用锂电池。从一次性投资成本、循环寿命、安全性角度来说,磷酸铁锂无疑是储能领域综合特性最为优异的锂离子电池储能体系,广泛应用于电力系统发输配用的各个环节。磷酸铁锂电池具有稳定性高、循环寿命长等优点,是国内电力储能系统的热门及应用最多的锂离子电池技术,储能用磷酸铁锂电池能量密度 120~150Wh/kg,系统能量转换效率85%~88%,小倍率充放电循环寿命 3500~5000 次,储能系统投资成本 1600~2000 元/kWh,度电成本 0.7~1.0 元/kWh。近年来,受磷酸铁锂成本下降及综合性能提升的影响,该技术被广泛应用在电力系统发输配用各个环节。

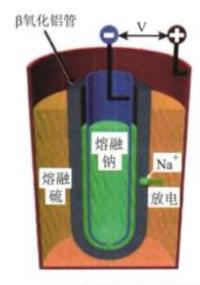


锂离子电池原理示意图

3.钠基电池

应用于储能工程的钠基电池包括高温钠硫电池、钠镍电池以及室温水系钠离子电池。钠硫电池是钠基电池的典型代表,是高温运行储能体系中发展最成熟的储能技术(350~400℃)。以日本 NGK 为首的产业公司于 2015 年之前在日本、美国、阿联酋、德国、意大利、法国等国家实施建设了超过 430MW 的储能项目。2011 年 9 月设置于日本茨城县三菱材料筑波制作所内的钠硫电池(NGK 产品)起火引发火灾,历时 2 周之久。而且钠硫电池固态陶瓷电解质核心技术门槛过高,核心知识产权主要掌握在日本 NGK 等少数企业当中,知识产权封锁严重,产业推动缓慢,市场应用于近年来停滞不前。钠镍电池是相对温和的高温电池体系,采用氯化镍替代了正极硫,GEEnergyStorage 和 FIAMMEnergyStorageSolutions 等产业公司于 2011—2014 年在美国、意大利等国家实施建设了共计约 19MW 的储能项目。水系钠离子电池是以水溶液为电解液的室温电池储能体系,美国 AquionEnergy 公司于 2013 年开始将其产品逐步推广至小容量分布式及微网储能市场,2017 年中国泰坦能源科技集团

收购了 AquionEnergy 公司,业务转向中国。近年来,受全球新兴储能市场的带动,高安全、潜在低成本、环境友好型水基储能体系备受关注,中国泰坦能源科技集团、中国恩力能源科技有限公司的水系离子电池储能产品进入市场,中科院物理所、中聚电池有限公司的三元钠离子电池已进入电池模块攻坚阶段,宁德时代新能源科技有限公司、瑞海泊(青岛)能源科技有限公司等产业公司正在积极布局水系电池(水系钠离子电池、水系锌锂电池)。



钠硫电池原理示意图

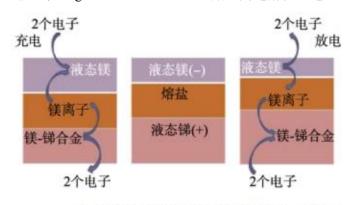
4.液态金属电池

电网静态电化学储能与汽车动力电源对电池特性的要求各有侧重,前者以储能价格和电池寿命作为第一要素,而后者则以能量密度、功率特性和安全性能作为研发重点。因此,静态电化学储能技术的发展如果完全沿用动力电池的研究思路,将很难实现新的技术突破。实现储能技术的低价格、长寿命、高效率和易放大,是电网电化学储能研究领域的共同目标。然而,前述各种电化学储能技术都不能很好地满足这些目标。针对这个问题,美国麻省理工学院 Sadoway 教授等人独辟蹊径,近年来提出液态金属电池大规模电化学储能的新思路。从液态金属电池的工作原理、工程设计到现有研究结果来看,能较好地满足前述大规模静态储能的技术要求。因此,这一技术在美国引起了学术界、工业界及政府部门的广泛关注和媒体报道。

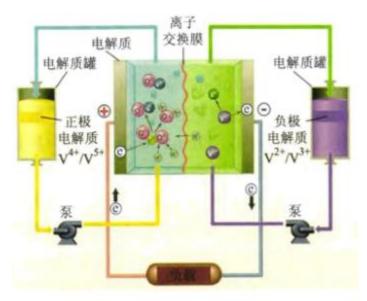
液态金属电池的原型为全液态电解池,其原始概念可以追溯到 20 世纪 20 年代美国铝业公司为电解制备高纯铝而发展起来的 3 层液态 Hoopes 电化学池,即液态铝和铜铝合金分别作为负极和正极,以熔融 AIF₃—NaF—BaF₂为电解质的电解池。20 世纪六七十年代,通用汽车公司和原子国际,特别是美国阿贡国家实验室,基于全液态电解池的基本概念,开展了约 10 年的全液态(热再生)高温电池的研究。但随着电动汽车的发展,研究人员越来越多地将目光投向具有更高比能量的其他电池体系,最终放弃了这一类电池的研究。近年来,在美国能源部和法国 TOTAL 石油公司的大力资助下,MIT 液态金属电池研发团队创新性地

开展了液态 金属电池的材料和系统的研究,取得了较好的成果。

液态金属电池以熔融态金属作为正负极,熔盐作为电解质。由于熔融态金属与熔盐互不混融,3层液态由于密度的差异而自动分层。在电池放电时,负极金属失去电子,并通过外电路做功,而负极金属离子化后通过熔盐迁移到正极并与正极金属合金化。充电则执行相反的过程。液态金属电池的特殊设计使其具有较好的储能性能。首先,液态电极的使用在很大程度上克服了固态电极所固有的较慢动力学特性,同时无机熔盐高达 3(Ω·cm)¹ 的电导率也大大提升了电解质的离子迁移率,使得液态金属电池即使在几 A/cm² 的电流密度下充放电时,依然能保持较高的能量效率。液态电极不存在长期使用造成的电极形变和枝晶生长等影响电池寿命及安全性能的因素,因此可以长期安全运行,预计电池寿命可以达到 15年。无机熔盐电解质兼做正负极隔离层,电池无需特殊隔膜,既降低了电池的成本,又使得电池体系容易放大和生产。由于不存在隔膜技术的制约,且电极和电解质来源广泛、价格较低,通过测算得出液态金属电池系统的储能价格有望低于 250 美元/(kW·h),能满足目前市场对大规模储能的价格预期。液态金属电池的高倍率充放电性能及电池系统的可放大性,使得液态金属电池能满足能量型和功率型双重应用,在大规模储能中有着广阔的应用前景。以镁一锑液态金属电池为例,该电池体系分别采用金属镁(Mg)和锑(Sb)作为负极和正极,以 MgCl2—KCl—NaCl 混合熔盐为电解质。电池工作原理示意图如图所示。



镁-锑液态金属电池工作原理示意图



全钒液流电池原理示意图

但镁—锑液态金属电池的工作温度较高(约 700℃),放电电压较低(0.4~0.5V),因此,该体系不具有实际的应用价值。通过新型电极材料和系统的研发,具有较好储能性能的实用体系现已基本研发成功,相关研究成果即将正式发表。液态金属电池在大规模电网储能应用中具有前述诸多优点,但电池的全液态设计、电池的高温操作和相对较低的电池电压则限制了其在汽车动力电池中的应用。目前液态金属电池研发的重点是通过开发新材料、选择新体系、降低电池操作温度、提高电池电压,来进一步提高电池性能和降低储能成本。同时,液态金属电池的高温密封和腐蚀等问题仍需要加强研究。

5.梯次利用锂电池

梯次利用锂电池主要指大批量电动汽车动力锂电池服役至初始容量 80%后退役 锂离子电池,退役后通过分选、重组、集成,在部分储能应用领域具备再利用价值。

目前,我国梯次利用锂电池仍以磷酸铁锂电池为主,后续随着高能量密度三元锂电池的大规模应用,三元锂电池也将逐步进入梯次利用市场。考虑到80%容量之后退役锂电池的状态参数离散度较大且具有极大不可预测性,梯次利用锂电池的集成设计难度较大,其应用多以小型分散式应用场景为主,如通信基站备用电源、终端削峰填谷、小型光伏配置储能等。

6.其它类型电池

除上述电池储能技术,还包括超级电容器、镍基电池以及锌空气电池。超级电容器属功率型储能技术,在调频兼容量型储能需求主导的应用场景中,超级电容器较低的能量密度及较短的充放电时间限制了其在储能领域的应用[10]。锌空气电池是现阶段唯一一类应用于储能工程的空气电池储能技术,典型产业公司如 EOSEnergyStor-age 和 FluidicEnergy。锌空气电池基本以大于 2h 率的能量型产品为主。据报道,1MWh 储能系统成本约 200\$/kWh(约合 1371 元/kWh),与铅炭电池储能系统相当。目前来看,锌空气电池的缺点是系统设计过

于复杂,产品生产自动化程度较低,系统效率仍然偏低(低于75%)。

二、电池储能技术特性

在电池储能技术特性方面,受产业规模、系统成本、能量及功率特性、服役特性、可回收性等综合影响,目前锂离子电池(磷酸铁锂和三元锂电池)优势突出,铅炭电池[12]、全钒液流电池及梯次利用锂电池特定场景下具备竞争力[13]。铅酸电池服役寿命过短、钛酸锂电池一次性投资成本过高、钠硫电池安全问题突出且技术进步缓慢、超级电容器能量成本过高,后几类技术现阶段市场竞争力不足。

1.产业规模决定了储能综合技术参数提升速度

产业规模方面,从大到小依次为: 锂离子电池、铅炭电池、全钒液流电池。消费类、交通类锂离子电池产业体量能够很好支撑锂离子电池储能市场的发展,近年来磷酸铁锂及三元锂电池的快速进步正是得益于此; 与之相比,曾经发展势头良好的高温钠硫电池因技术门槛较高、储能企业参与度不够导致技术进步缓慢,已逐步淡出储能市场。

如图 2 所示,锂离子电池储能系统供应商数量遥遥领先于其它电池储能技术,高达 110 家,考虑到每个储能工程项目还涉及储能电池、电源管理系统、储能变流器、消防装备、监控装备等核心装备,全套供应商体系极其庞大。而且,伴随着储能市场 逐步释放,将会有更大体量的产业公司参与其中。锂离子电池之后,紧随的是铅蓄电池(43 家)和液流电池(25 家)。

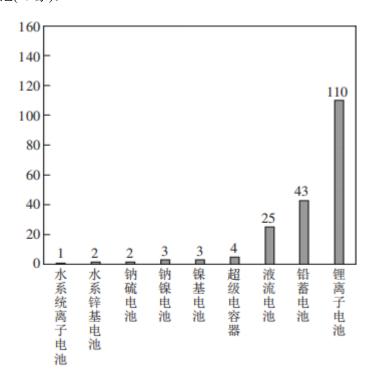


图 2 电池储能项目各类技术供应商数量

2.系统成本关乎项目投资回报期及其利润空间

储能系统成本有2个核心参数,即一次性投资成本和全寿命周期度电成本。在具有特定收

益模式的应用场景下,一次性投资成本越低,投资回报期越短,全寿命周期度电成本越低,利润空间越大。

一次性投资成本指初始设备总投资,对于电池储能系统来说,包含储能变流器、电源管理系统、储能电池、消防装备、监控系统等。除铅酸电池之外,铅炭电池一次性投资成本1000~1300元/kWh,为各类技术最低。磷酸铁锂和三元锂电池受电动汽车产业的推动,成本下降速度极快。磷酸铁锂一次性投资成本1600~2000元/kWh,多数供应商出厂成本约1800元/kWh,见图 3。

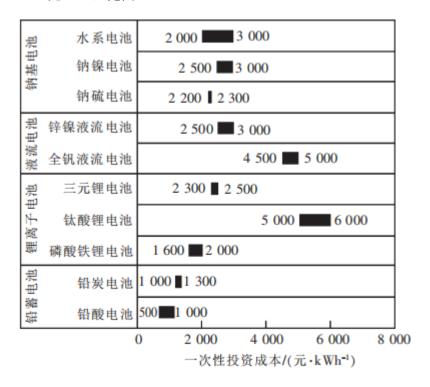


图 3 电池储能系统一次性投资成本

不考虑运营维护成本的前提下,全寿命周期度电成本=全寿命周期内设备总投资/全寿命周期内可存储电量=[PCS+BMS+电池成本+其它-电池残值]/电池额定容量/DOD/循环次数/储能逆变器效率/电池充放电效率[14-15]。基于各类电池储能技术的循环寿命(见图 4)及能量转换效率,可计算获得电池储能技术的全寿命周期度电成本(见图 5),国内市场中应用较多的铅炭电池、磷酸铁锂、三元锂电池和全钒液流电池四类储能技术中,铅炭电池全寿命周期度电成本最低,在 0.5~0.7 元/kWh。磷酸铁锂度电成本 0.6~0.8 元/kWh,三元锂电池1.0~1.5 元/kWh,全钒液流电池受钒价格影响,2018 年成本略有增长。

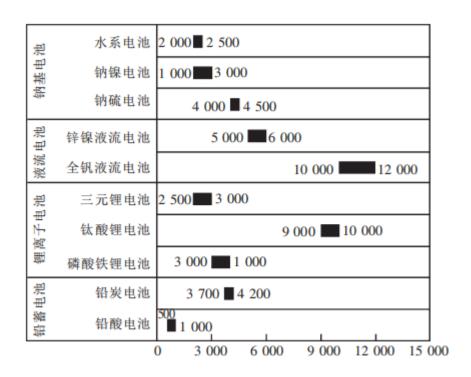


图 4 电池储能系统循环寿命

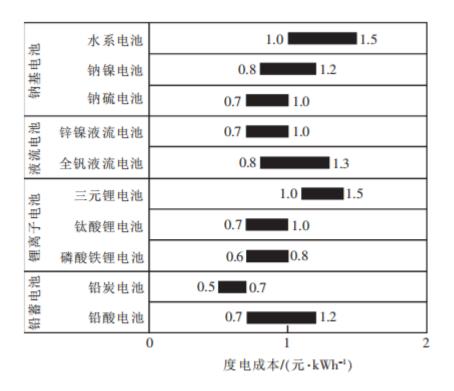


图 5 电池储能系统全生命周期度电成本

3.能量及功率特性决定占地空间及其适用场景 能量密度方面,从大到小依次为: 三元锂电池(180~240Wh/kg)、磷酸铁锂电池 (120~150Wh/kg)、铅炭电池(25~50Wh/kg)、全钒液流电池(7~15Wh/kg),在对占地空间要求 较高的电网侧储能(一般占用变电站空间)、用户侧储能,除了针对应用场景选择合适的储能技术,能量密度对标占地空间也至关重要。基于业内共识,40尺集装箱作为标准,三元锂电池系统能量最高可达 4MWh,磷酸铁锂在 2~3MWh,铅炭电池在 1.0~1.5MWh,个别企业也可以做到约 2MWh。

功率特性方面,电化学储能启动及响应速度都在 ms~s 级,但由于功率密度的不同,铅炭电池一般适用于 3h 率及以上(放电时长 3h 及以上)的应用场景,主要应用于工商业削峰填谷、备用电源等领域。全钒液流电池一般适用于 2.5h 率及以上的应用场景,主要应用于集中式可再生能源并网、大规模调峰。锂离子电池应用跨度较大,覆盖电源侧、电网侧、用户侧,尤其在电源侧调频、电网侧储能等领域优势显著。

4.服役特性决定储能系统安全性及其运维难易

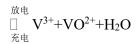
储能技术服役安全性方面,锂离子电池采用有机易燃烧电解液、电池单体一致性较差、热 失控引起的电站安全问题需要引起重视,运维难度相对较大。铅炭电池、全钒液流电池属 水性电池范畴,安全性相对较好。

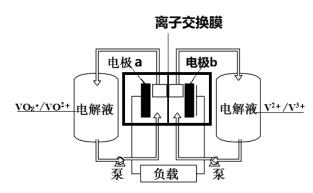
5.可回收性决定其环境影响并需要纳入成本评估

铅蓄电池回收体系最为完善,铅回收价值高,一般占电池投资成本的 20%。锂离子电池因 其结构复杂,可回收性较差,现阶段应用广泛的磷酸铁锂电池几乎不包含昂贵金属,回收 价值基本处于负值。其它类型电池储能技术因应用规模较小,尚不存在回收需求。

三、中学阶段关于新型化学电源的相关典型例题

1. 全钒液流电池(VanadiumRedoxFlowBattery, VRB),是一种以钒为活性物质呈循环流动液态的氧化还原电池。钒电池电能以化学能的方式存储在不同价态钒离子的硫酸电解液中,通过外接泵把电解液压入电池堆体内,在机械动力作用下,使其在不同的储液罐和半电池的闭合回路中循环流动,采用质子交换膜作为电池组的隔膜,电解质溶液平行流过电极表面并发生电化学反应,通过双电极板收集和传导电流,从而使得储存在溶液中的化学能转换成电能。全钒液流电池: VO;+2H++V2+





- A. 放电时该装置中 b 电极发生氧化反应
- B. 放电时正极反应式为 VO₂+2H++e-=VO²⁺+H₂O
- C. 理论上, 充电时当电路中通过 3mole 时, 必有 6molH 由 b 极区向 a 极区迁移
- D. 充电时阴极反应式为: $V^{3+}+e^{-}=V^{2+}$

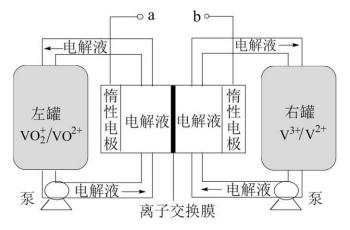
【答案】C

【解析】

【分析】

【详解】A. 放电时 b 电极是负极,发生氧化反应, A 正确;

- B. 放电时 a 电极是正极, 其电极方程式是: VO₂+2H++e=VO²⁺+H₂O, B 正确;
- C. 充电时当电路中通过 3mole⁻时,必有 3molH⁺由 a 极区向 b 极区迁移,C 错误;
- **D**. 充电时阴极发生还原反应,其电极反应为: $V^{3+}+e^{-}=V^{2+}$,**D**正确; 故选 **C**。
- 2. 全钒液流储能电池是一种新型的绿色环保储能系统(工作原理如图,电解液含硫酸)。该电池负载工作时,左罐颜色由黄色变为蓝色。



离子种类	VO_2^+	VO ²⁺	V ³⁺	V ²⁺
颜色	黄色	蓝色	绿色	紫色

下列说法错误的是

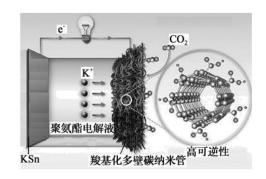
- A. 该电池工作原理为 $VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+ \bigsqcup_{\hat{\pi}_{e}}^{\hat{N}_{e}} VO^{2+} + V^{3+} + H_2O$
- B. a和 b接用电器时,左罐电动势小于右罐,电解液中的 H⁺通过离子交换膜向左罐移动
- C. 电池储能时, 电池负极溶液颜色变为紫色

D. 电池无论是负载还是储能, 每转移 1mol 电子, 均消耗 1mol 氧化剂

【答案】B

【解析】

- 【分析】该电池负载工作时,左罐颜色由黄色变为蓝色,即左罐溶液主要含有 VO_2^+ 离子,放电时, VO_2^+ 得电子生成 VO^{2+} ,正极上的反应为 VO_2^+ +2H++e= VO^{2+} +H₂O,负极反应为 V^{2+} -e= V^{3+} ,所以电池总反应为 VO_2^+ + V^{2+} +2H+= VO^{2+} + V^{3+} +H₂O,原电池工作时,电解质溶液中的阳离子透过阳离子交换膜移向正极;充电时电解池总反应、阴阳极反应与原电池的总反应、负正极恰好相反;据此解答。
- 【详解】A. 由上分析可知,该电池的总反应是 VO_2^+ 和 V^{2+} 在酸性环境下发生氧化还原反应,总反应为 $VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+ \square_{\text{允e}}$ $VO^{2+} + V^{3+} + H_2O_{;}$ 故 A 正确;
- B. $a \times b \times B + b \times$
- C. 电池储能时,充电过程为电解池,负极作阴极发生还原反应,反应式为 $V^{3+}+e^{-}$ = V^{2+} ,则电池负极溶液颜色变为紫色,故 C 正确;
- D. 该电池的总反应为 $VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+ \bigsqcup_{\text{તe}}^{\text{de}} VO^{2+} + V^{3+} + H_2O$,电池是负载时为原电池,氧化剂是 VO_2^+ ,电极反应为 $VO_2^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$,储能时是电解池,氧化剂是 V^{3+} ,电极反应为 $V^{3+} + e^- = V^{2+}$,他们转移电子数都为 1,所以电池无论是负载还是储能,每转移 1mol 电子,均消耗 1 mol 氧化剂,故 D 正确;答案为 B。
- 3. $K-CO_2$ 电池中活泼的钾负极容易产生枝晶状沉积物,导致正极催化剂活性不足与较高的充电过电位,容易引发电解液氧化分解,恶化电池性能。近日,我国科研团队通过对该电池正、负极同时改进,实现了稳定高效且可逆循环的 $K-CO_2$ 电池。电池总反应为 $4KSn+3CO_2$ $\stackrel{\text{5.th}}{\square}$ $2K_2CO_3+C+4Sn$ 。



下列说法错误的是

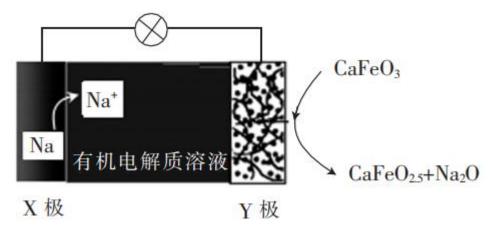
- A. 活泼的钾负极替换成 KSn 合金是为了改善负极侧的枝晶问题
- B. 电池的正极反应式为4K++3CO2+4e=2K2CO3+C
- C. 在碳纳米管正极表面引入羧酸根离子,可以使放电产物更易于可逆分解,降低充电过电位
- D. 充电时,每生成3molCO₂。阴极质量减少156g

【答案】D

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 题干中介绍活泼的钾负极容易产生枝晶状沉积物,导致性能衰减,我国科研团队改进电极材料为 KSn 合金,因此活泼的钾负极替换成合金是为了改善负极侧的枝晶问题,A 正确:
- B. 由总反应可知二氧化碳在正极得电子转化为 C, 正极电极反应式为 $4K^++3CO_2+4e^-=2K_2CO_3+C$, B 正确;
- C. 在碳纳米管正极表面引入羧酸根离子,可以使放电产物 K_2CO_3 更易于可逆分解,降低充电过电位,C 正确:
- D. 充电时阴极为碳酸钾得电子产生 K 和二氧化碳,阴极质量增加,D 错误; 选 D。
- 4. 科学家报道了一种新型可充电 Na/Fe 二次电池, 其工作原理如图所示, 下列有关说法正确的是

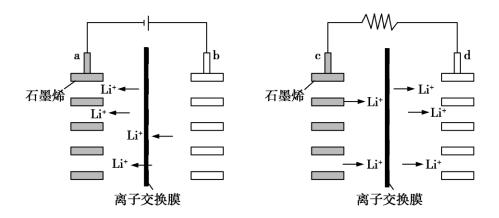


- A. 充电时, X 极为阴极, 发生了氧化反应
- B. 充电时,Y极的电极反应式为CaFeO_{2.5}+0.5Na₂O-e⁻=CaFeO₃+Na⁺
- C. 充电时,可用乙醇代替有机电解质溶液
- D. 电极材料中,单位质量金属放出的电能: Na>Li

【答案】B

【解析】

- 【分析】根据原电池工作原理图可知,负极 X 上 Na 发生失电子的氧化反应,负极 反应式为 Na-e⁻=Na⁺,正极 Y 上发生得电子的还原反应,正极反应式为 CaFeO₃+Na⁺+e⁻—CaFeO_{2.5}+0.5Na₂O,充电时为电解池,原电池的负极连接电源的负极,阴阳极的电极反应和放电时的负正极反应相反,据此分析解答。
- 【详解】A. 放电时, X极上 Na 失电子、发生氧化反应、为负极,则充电时, X极为阴极,发生了还原反应,故 A错误;
- B. 充电时,Y极做阳极,电极反应式为CaFeO_{2.5}+0.5Na₂O-e⁻=CaFeO₃+Na⁺,故B正确;
- C. 乙醇是非电解质,不能导电,不能作为电解质溶液,故 C 错误;
- D. 若 Na 和 Li 都失去 1mol 电子,则电极材料中消耗 Na 的质量为 23g、Li 的质量为 7g,所以单位质量金属放出的电能:Li>Na,故 D 错误;故选:B。
- 5. 科学家预言,被称为"黑金"的"新材料之王石墨烯"将"彻底改变 21 世纪"。我国关于石墨烯的专利总数世界排名第一。如图是我国研发的某种石墨烯电池有关原理示意图,左边装置工作时的电极反应为 $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6+x\text{Li}^++xe^-=\text{Li}\text{C}_6$, $\text{Li}_{1}\text{GS/Si}_{1}\text{O}_2-xe^-=\text{Li}_{1-x}\text{GS/Si}_{1}\text{O}_2+x\text{Li}^+$ 。下列说法错误的是



- A. a 与 d 电极上发生的反应类型相同
- B. 左右两个装置中的离子交换膜均为阳离子交换膜
- C. 电池放电时,正极反应为 Li_{1-x}[GS/Si]O₂+xLi⁺+xe⁻=Li[GS/Si]O₂
- D. 若装置工作前 c 与 d 电极质量相等,则转移 0.1mol 电子后两个电极质量相差 0.7g

【答案】D

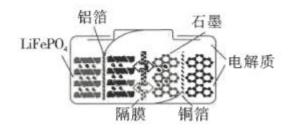
【解析】

【分析】

- 【详解】A. 由装置图可推出 a 为阴极, b 为阳极, c 为负极, d 为正极, a 与 d 电极. 上均发生还原反应, 故 A 正确;
- B. 从装置图中可以看出,为保持溶液呈电中性,离子交换膜允许 Li⁺通过,应该使用阳离子交换膜,故 B 错误;
- C. d 电极为正极,其电极反应相当于充电时阳极反应的逆过程,根据题千中信息可知,正极(d 电极)反应为: $Li_{1-x}[GS/Si]O_2+xLi^++xe^-=Li[GS/Si]O_2$,故 C 错误;
- D. 若装置工作前 c 与 d 电极质量相等,则根据电极反应,转移 0.1mol 电子时,c 极减少 0.1molLi⁺,质量减少 0.7g,d 极增加 0.1molLi⁺,质量增大 0.7g,两个电极质量相差 1.4g,故 D 错误;

故答案为 D。

6. 我国某企业已研发出新一代 LiFePO₄"刀片电池",具有高安全、长寿命等特点。 LiFePO₄电池的结构如图所示。反应可表示为 $6C + LiFePO_4$ 电池的结构如图所示。反应可表示为 $6C + LiFePO_4$ 电池的结构如图所示。



- A. 放电时, 电流方向为: 正极 \rightarrow 导线 \rightarrow 负载 \rightarrow 导线 \rightarrow 负极 \rightarrow 电解质 \rightarrow 正极
- B. 放电时, 负极的电极反应式: Li_xC₆-xe⁻=xLi⁺+6C
- C. 充电时, LiFePO4 转化为 Li_{1-x}FePO4的过程中铁元素的价态保持不变
- D. 充电时, 部分锂离子从 LiFePO4 中脱出, 向石墨电极迁移生成 LixC6

【答案】C

【解析】

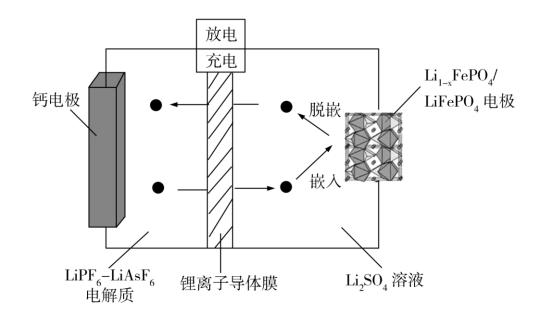
【分析】依据反应方程式, Li_xC_6 为负极, $Li_{1-x}FePO_4$ 为正极;放电时,负极的电极反应式为 $Li_xC_6-xe^-=xLi^++6C$,正极的电极反应式为 $Li_{1-x}FePO_4+xe^-+xLi^+=$ $LiFePO_4$;充电时,阴极的电极反应式为 $xLi^++6C+xe^-=Li_xC_6$,阳极的电极反应式为 $Li_{1-x}FePO_4+xLi^+$;

【详解】A. 放电时,电流从正极流出,经外电路到负极,再经内电路流回正极,A 项正确:

- B. 放电时, 负极 Li_xC₆失去电子, 发生氧化反应, Li_xC₆-xe⁻=xLi⁺+6C, B 项正确;
- C. 充电时,LiFePO₄转化为Li_{1-x}FePO₄的过程中(LiFePO₄— xe^- =Li_{1-x}FePO₄+xLi⁺),随着部分Li⁺脱出,为保持电荷守恒,部分二价铁失去电子转化为三价铁,铁元素的价态发生变化,C 项错误;
- D. 充电时, 部分锂离子从 LiFePO₄ 中脱出, 向石墨电极迁移生成 Li_xC₆, D 项正确;

答案选C。

7. 2019 年诺贝尔化学奖颁给在锂离子电池发展方面作出突出贡献的三位科学家。 下面是最近研发的 Ca-LiFePO4 可充电电池的工作示意图,锂离子导体膜只允许 Li⁺通过,电池反应为: xCa²⁺+ 2LiFePO4 中央 xCa + 2Li_{1-x}FePO₄+2xLi⁺下列说法错误的是



- A. 放电时, 负极反应为: LiFePO₄-xe⁻=2Li_{1-x}FePO₄+xLi⁺
- B. 充电时, Li_{1-x}FePO/LiFePO₄电极发生 Li⁺脱嵌, 放电时发生 Li⁺嵌入
- C. 充电时, 当转移 0.2 mol 电子时, 理论上左室中电解质的质量减轻 2.6g
- D. LiPF₆-LiAsF₆为非水电解质,其与Li₂SO₄溶液的主要作用都是传递离子

【答案】A

【解析】

【分析】由总反应式可知,放电时为原电池反应,Ca 化合价升高被氧化为负极,电极反应式为 Ca-2e⁻=Ca²⁺,Li_{1-x}FePO₄ 被还原,为原电池正极反应,电极反应式为 Li_{1-x}FePO₄+xLi⁺+e⁻=LiFePO₄,充电是电能转化为化学能的过程,阳极反应和原电池正极相反,阴极反应和原电池负极相反,以此解答该题。

【详解】A. 放电时,负极反应为: Ca-2e⁻=Ca²⁺,使左室中正电荷数目增多,锂离子导体膜只允许 Li⁺通过,使 LiPF₆-LiAsF₆ 电解质中的 Li⁺通过锂离子导体膜移入右室,正极反应为: Li₁-xFePO₄+xLi⁺+xe⁻==LiFePO₄,电极发生 Li⁺嵌入,A 错误:

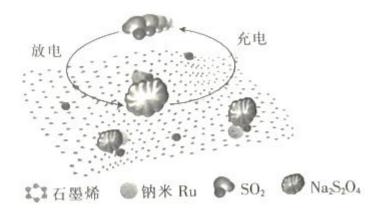
B. 充电时,阳极发生: LiFePO₄-xe⁻= xLi⁺+Li_{1-x}FePO₄, 电极发生 Li⁺脱嵌,阴极发生: Ca²⁺ +2 e⁻=Ca,转移 0.2 mol 电子时,有 0.2 mol Li⁺从右室通过锂高子导体膜移入左室,左室电解质中有 0.1 mol Ca²⁺得电子生成 Ca 沉积在钙电极上,故左室中电解质的质量减轻 $40\times0.1g$ - 7×0.2 g=2.6g,B 正确:

C. 由 B 选项分析,可知当转移 0.2 mol 电子时,理论上左室中电解质的质量减轻 2.6g, C 正确;

D. 钙与水能够剧烈反应,所以,左室中的 LiPF₆-LiAsF 电解质一定为非水电解质,Li₂SO₄溶液为右室中的电解质溶液,它们的主要作用都是传递离子,形成电流,构成闭合回路,D 正确。

故选: A。

8. 某科研团队设计了负载有 Ru 纳米颗粒且具有三维多孔结构的石墨烯基电极,负极为 Na 箱,电解质溶液为添加了乙二胺的有机溶剂,构成了 $Na-SO_2$ 电池,其简单示意图如图。下列有关说法中不正确的是



- A. 放电时,正极上的电极反应式为 $2Na^+ + 2SO_2 + 2e^- = Na_2S_2O_4$
- B. 充电时, 每转移 0.1mol 电子, 在阳极可生成标准状况下的气体 2.24L
- C. 组装电池时,可将乙二胺的有机溶剂电解液改为乙二胺的水溶液
- D. 该电池使用多孔石墨烯电极有利于气体、电极和电解液的充分接触

【答案】C

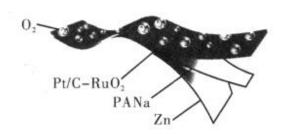
【解析】

- 【分析】根据题意,负极为 Na 箔,放电时负极反应式为 Na-e⁻=Na⁺,结合图示放电时 SO_2 在正极发生得电子的还原反应生成 $Na_2S_2O_4$,正极反应式为 $2SO_2+2e^-+2Na^+=Na_2S_2O_4$,放电时电池总反应为 $2Na+2SO_2=Na_2S_2O_4$;据此分析作答。
- 【详解】A. 根据图示, 放电时 SO₂在正极发生得电子的还原反应生成 Na₂S₂O₄, 正极上的反应式为 2SO₂+2e⁻+2Na⁺=Na₂S₂O₄, A 正确;
- B. 根据图示, 充电时阳极的电极反应式为 Na₂S₂O₄-2e⁻=2Na⁺+2SO₂, 每转移 0.1mol 电子, 阳极生成 0.1molSO₂气体, 在标准状况下的体积为 0.1mol×22.4L/mol=2.24L, B 正确;
- C. 该电池的负极为 Na 箔,由于 Na 能与水发生反应: $2Na+2H_2O=2NaOH+H_2\uparrow$,故组装电池时不能将乙二胺的有机溶剂电解液改为乙二胺的水溶液,C 错误;
- D. 多孔石墨烯电极具有较大的表面积,故使用多孔石墨烯电极有利于气体、电极

和电解液的充分接触, D 正确;

答案选 C。

9. 我国科研工作者研制出基于 PANa (聚丙烯酸钠)电解质的 Z_{n} — 空气可充电电池,该电池具有高容量和超长循环稳定性。 PANa 是一种超强吸水聚合物,可吸收大量 $Z_{n}(CH_{3}COO)_{2}$ 和 KOH 溶液作为水和离子含量调节剂形成水凝胶电解质,示意图如图。已知: Z_{n}^{2+} + $4OH^{-}$ = $\left[Z_{n}(OH)_{4}\right]^{2-}$ 。下列说法错误的是



- A. PANa 是一种有机高分子聚合物,在水溶液中不会发生电离
- B. 放电时,负极反应式为 $Zn-2e^-+4OH^-= \left[Zn(OH)_{4}\right]^{2-}$
- C. 充电时, 阴极附近 pH 增大, 阳极附近 pH 减小
- D. 充电时, 电路中通过 0.4mol 电子时, 有 2.24L(标准状况下)O₃生成

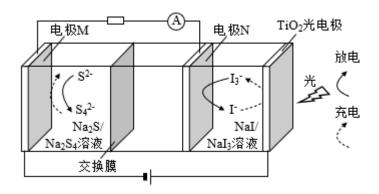
【答案】A

【解析】

【详解】A. PANa 为有机物钠盐,在水溶液中电离出聚丙烯酸根离子和 Na⁺, A 错误:

- B. 放电时负极锌失去电子后结合 OH^- 生成 $\Big[Zn\big(OH\big)_4\Big]^{2^-}$,负极反应式为 $Zn-2e^-+4OH^-=\Big[Zn\big(OH\big)_4\Big]^{2^-},\ B$ 正确;
- C. 充电时,阴极反应式为 $\left[Zn(OH)_{4} \right]^{2^{-}} + 2e^{-} = Zn + 4OH^{-}$,阴极附近 OH^{-} 浓度增大,即极反应式为 $4OH^{-} 4e^{-} = O_{2}\uparrow + 2H_{2}O$,阳极附近 OH^{-} 浓度减小,pH 减小,C 正确;
- D. 充电时,阳极反应式为 $4OH^--4e^-=O_2\uparrow+2H_2O$,电路中通过 0.4mol 电子时,有 0.1mol O_2 生成,在标准状况下体积为 0.1mol×22.4L/mol=2.24L,D 正确; 故答案为 A。
- 10. 水系钠离子电池有成本低、寿命长、环保等诸多优势,未来有望代替锂离子电

池和铅酸电池。一种水系钠离子电池放电和充电的工作原理示意图如图所示。下列说法错误的是



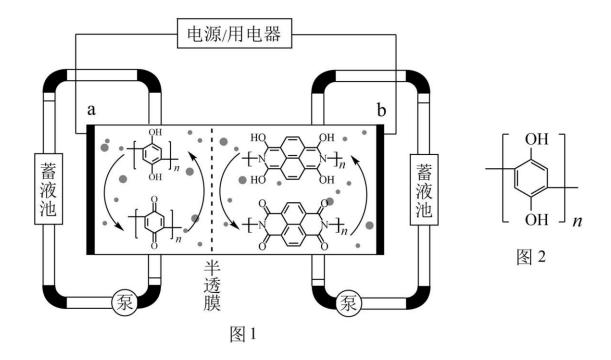
- A. 放电时, 电极 N 上的电势高于电极 M 上的电势
- B. 放电时,若导线中流过 2mole,理论上有 2 mol Na⁺移入 M 电极区
- C. 充电时, 光可以促进电子转移
- D. 充电时,阳极的电极反应式为3I-2e=I,

【答案】B

【解析】

【分析】由图中信息知,放电时,电极 N 为正极, I_3 得电子变成 I ,反应式为: $I_3^-+2e^-=3I$;电极 M 为负极, S^2 失去电子变为 S_4^{2-} ,电极反应式为: $4S^{2-}-6e^-=S_4^{2-}$; Na+从 M 极向 N 极移动;充电时阳极的反应为: $3I^--2e^-=I_3^-$; 阴极反应为: $S_4^{2-}+6e^-=4S^{2-}$; 光照可促进电子的转移,据此分析。

- 【详解】A. 由上述分析可知,放电时,电极 N 为正极,电极 M 为负极,电极 N 上的电势高于电极 M 上的电势, A 正确;
- B. 由分析可知,放电时, Na^+ 由 M 电极区移入 N 电极区, B 错误;
- C. 充电时, 光可以促进 I 在 TiO₂ 光电极上转移电子, C 项正确;
- D. 充电时,阳极上 I '失电子转化为 I_3 ',电极反应式为 3I '-2e' = I_3 ',D 项正确。 答案选 B。
- 11. 有机物液流电池因其电化学性能可调控等优点而备受关注。南京大学研究团队设计了一种水系分散的聚合物微粒"泥浆"电池(图 1)。该电池在充电过程中,聚对苯二酚被氧化,下列说法错误的是



- A. 放电时, 电子由 b 电极流向 a 电极
- B. 充电时, a 电极附近的 pH 增大
- C. 电池中间的隔膜为特殊尺寸半透膜,目的是阻上正负极物质的交叉污染

$$+4nH^{+}$$

【答案】B

【解析】

【分析】该电池在充电过程中,聚对苯二酚被氧化,则 a 极为电池的正极, b 极为电池的负极, 据此解答。

【详解】A. b 电极为电池的负极, a 电极为电池的正极, 则放电时, 电子由 b 电极流向 a 电极, A 正确;

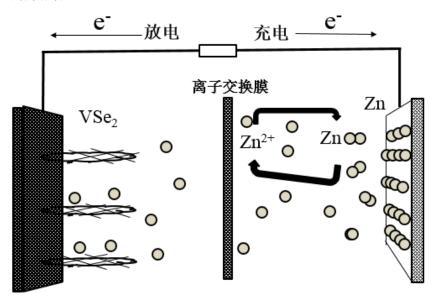
B. 充电时,聚对苯二酚在 a 电极被氧化,释放出氢离子,酸性增强, a 电极附近的 pH 减小, B 错误;

C. 结合图可知, a 电极附近和 b 电极附近反应的物质不同,则电池中间的隔膜为

特殊尺寸半透膜,目的是阻上正负极物质的交叉污染,C正确;

答案选 C。

12. 一种以二硒化钒(VSe₂)、金属锌为电极材料的可充电电池(如图所示)具有超薄、高能、柔性、康价等特点,放电时电池总反应为 VSe₂+xZn=Zn_xVSe₂. 下列说法错误的是



- A. 充电时, Zn 极接外接电源的负极
- B. 放电时, VSe₂极的电极反应为 VSe₂+ xZn²⁺+2xe⁻=Zn_xVSe₂
- C. 电池中的离子交换膜为阴离子交换膜
- D. 充电时, 电路中转移 0.2 mol 电子, Zn 极质量增加 6.5 g

【答案】C

【解析】

【详解】A. 充电时,原电池的负极接外接电源的负极,则 Zn 极接外接电源的负极,选项 A 正确;

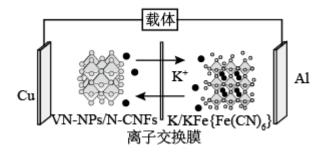
B. 由放电时电池总反应可知,放电时 VSe_2 极的电极反应为 $VSe_2+xZn^{2+}+2xe^-$

=Zn_xVSe₂, 选项 B 正确;

- C. 由放电时电池总反应可知, Zn^{2+} 需移向 VSe_2 极,电池中的离子交换膜为阳离子交换膜,选项 C 错误;
- D. 充电时,Zn 极的电极反应为 $Zn^{2+}+2e^{-}=Zn$,则电路中转移 0.2 mol 电子,Zn 极质量增加 6.5 g,选项 D 正确;

答案选C。

13. 钾元素资源丰富、价格低廉并且具有与锂相近的氧化还原电势,因此钾离子电池(PIBs)具有很大的应用潜力。某教授课题组利用静电纺丝技术,制备了一种 VN 纳米粒子组装的中空微球/N 掺杂碳纳米纤维(VN-NPs/N-CNFs)复合材料。基于此,设计了以 VN-NPs/N-CNFs 和普鲁士蓝钾纳米粒子 $\{K/KFe[Fe(CN)_6]\}$ 的钾离子电池(PIBs),充电时在 VN-NPs/N-CNFs 复合材料的 Cu 电极发生的电极反应为 $V+K_3N-3e^-\longrightarrow VN+3K^+$,下列有关说法中错误的是



- A. 放电时,在Cu电极区发生的是还原反应
- B. 该电池的溶剂为有机溶剂
- C. 放电时, 电解质溶液中的 K+ 向 Al 电极区移动
- D. VN 纳米粒子组装的中空微球缩短了 K+ 的传输路径,减轻了体积膨胀

【答案】C

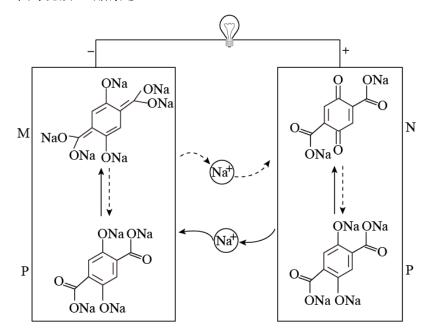
【解析】

【分析】

【详解】A. 放电时铜电极为正极,发生还原反应,A正确;

- B. 该电池由金属钾参与反应,不能为水溶液,应该为有机溶剂,B正确;
- C. 放电时, Al 电极为负极, K^+ 向正极移动, C 错误;
- D. κ⁺可以在 VN 纳米粒子组装的中空微球中传输,提高了传输效率, D 正确; 故选 C。
- 14. 一种基于无机-有机杂化四钠盐分子(用 P 表示)的对称钠离子电池的结构如图所示,实线箭头和虚线箭头表示的是放电或充电过程中物质转化和离子移动的情况。

下列说法正确的是



- A. 虚线箭头表示的是充电过程
- B. 电池工作一段时间后, 需补充金属钠
- C. 放电时, Na⁺移向正极,与N结合生成P
- D. 充电时,阴极反应式为 $P+2Na^+-2e^-=M$

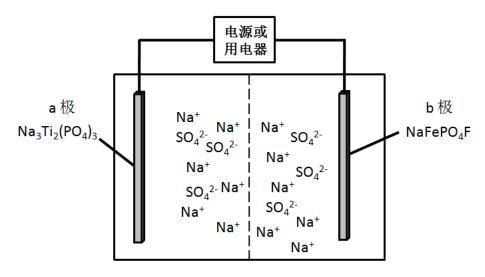
【答案】C

【解析】

【分析】

【详解】A. 由图可得, 右边是正极, 充电的时候右侧是阳极, 充电时阳离子向阴极移动, 箭头表示的是阳离子, A 错误:

- B. 放电时钠离子向右移动, 充电时钠离子向左移动, 保护会被消耗, 所以不会被消耗, 不用补充, B 错误;
- C. 放电时, Na^+ 向正极移动右侧是正极,再结合图示可知是N生成P, C正确;
- D. 充电时,阴极发生还原反应,阴极反应式为 $P+2e^-+2Na^+=M$,D错误; 故选 C。
- 15.2020年,中国科学院在钠离子电池的研究上取得新突破,其应用领域广、安全性能好,在未来有巨大市场前景。某水系钠离子二次电池总反应为: 2NaFePO₄F+



- A. 放电时,溶液中的 Na+移向 a 极
- B. 放电时, Na₃Ti₂(PO₄)₃-2e⁻=NaTi₂(PO₄)₃+2Na⁺
- C. 充电时, Na₂FePO₄F 发生还原反应
- D. 充电时, 电路中通过 1mole 时, b 极增重 46g

【答案】B

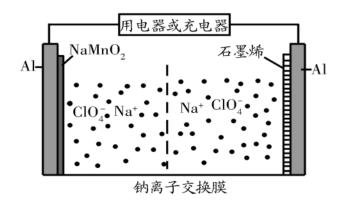
【解析】

【分析】由电池总反应知,放电时,NaFePO4F 转化为Na₂FePO₄F,Fe 元素化合价由+3 价降低到+2 价,发生还原反应,故 b 极为正极,Na₃Ti₂(PO₄)₃ 转化为NaTi₂(PO₄)₃,Ti 元素化合价由+3 价升高到+4 价,发生氧化反应,故 a 极为负极。

- 【详解】A. 由分析知, a 极为负极, b 为正极, 放电时, Na⁺移向正极, 即 b 极, A 错误:
- B. 由分析知, 放电时, Na₃Ti₂(PO₄)₃转化为 NaTi₂(PO₄)₃, 对应电极反应为: Na₃Ti₂(PO₄)₃-2e⁻=NaTi₂(PO₄)₃+2Na⁺, B正确;
- C. 充电时, Na₂FePO₄F 转化为 NaFePO₄F, Fe 元素由+2 价升高到+3, 发生氧化反应, C 错误;
- D. 充电时, b 极发生反应 Na₂FePO₄F 转化为 NaFePO₄F, 对应电极反应为: Na₂FePO₄F-e⁻ =NaFePO₄F+Na⁺, 1 mol 电子转移时, b 电极失去 1 mol Na⁺, 故电极质量减小 23 g, D 错误;

故答案选 B。

16. 我国科研团队成功研究出高比能量、低成本的钠离子二次电池,其工作原理如图所示。已知电池反应: $Na_{1-x}MnO_2 + Na_xC_n \stackrel{\dot{b}t}{\square}_{\Sigma t} NaMnO_2 + nC$ 。下列说法错误的是



- A. 电池放电过程中, NaMnO₂/Al 上的电势高于石墨烯/Al 上的电势
- B. 电池放电时,正极发生反应 $Na_{1-x}MnO_2 + xNa^+ + xe^- = NaMnO_2$
- C. 电池充电时,外接电源的负极连接 NaMnO₂/Al 电极
- D. 电池充电时, Na+由 NaMnO2/Al 电极移向石墨烯/Al 电极

【答案】C

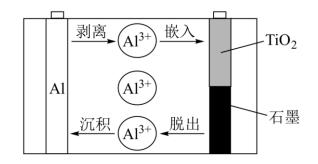
【解析】

【分析】放电过程总反应式为: $Na_{1-x}MnO_2+Na_xC_n=nC+NaMnO_2$,由图示信息知,负极反应为 $Na_xC_n-xe^-=nC+xNa^+$ 、正极反应为 $Na_{1-x}MnO_2+xNa^++xe^-=NaMnO_2$,则负极是石墨烯/Al,正极为 $NaMnO_2/Al$,则充电时石墨烯/Al 发生还原反应为阴极, $NaMnO_2/Al$ 发生氧化反应为阳极。

- 【详解】A. 电池放电过程中,负极是石墨烯/Al,正极为 NaMnO₂/Al,则 NaMnO₂/Al 上的电势高于石墨烯/Al上的电势,A正确;
- B. 电池放电时,正极上钠离子得电子发生还原反应,电极方程式为: $Na_{1-x}MnO_2 + xNa^+ + xe^- = NaMnO_2$,B 正确;
- C. 电池充电时,外接电源的负极连接阴极即石墨烯/Al 电解,而外接电源的正极连接阳极即 NaMnO₂/Al 电极,C 错误;
- D. 电池充电时, Na⁺由阳极移向阴极, 即由 NaMnO₂/Al 电极移向石墨烯/Al 电极, D 正确:

答案选C。

17. 风力发电输出功率的波动性导致其直接并网会对电网带来不良影响,需要连接储能电池装置,通过储能电池对电能的存储、汇集,再集中供电来提高并网性能,下图是水系铝离子储能电池工作机理,下列有关其说法不正确的是



- A. 单位质量的铝放出的电量高,并且价格低廉,储量丰富
- B. 铝储能电池是二次电池
- C. 放电时, Al³⁺ 从正极材料的空隙中脱出进入电解液,再以单质铝的形式沉积负极材料表面
- D. 该电池中金属铝电极易形成致密的氧化铝钝化膜,阻断铝离子的传输从而降低电池效能

【答案】D

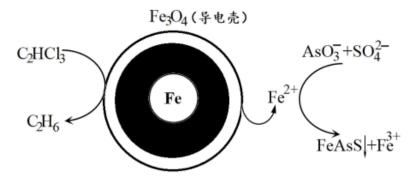
【解析】

【分析】

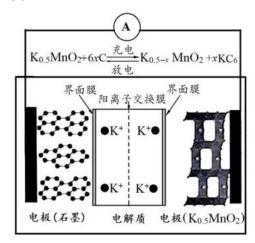
- 【详解】A. 铝在地壳中的含量丰富,且单位质量的铝放出的电量高,可以用于制造水系铝离子储能电池,故A正确;
- B. 根据题意,储能电池通过对电能的存储、汇集,再集中供电,说明铝储能电池是二次电池,故B正确;
- C. 放电时, 铝失去电子变成 AI³⁺, 铝为负极, 石墨为正极, AI³⁺从正极材料的空隙中脱出进入电解液, 再以单质铝的形式沉积负极材料表面, 故 C 正确:
- D. 该电池中没有氧气产生,金属铝电极表面不会形成致密的氧化铝钝化膜,故 D 错误;

故选 D。

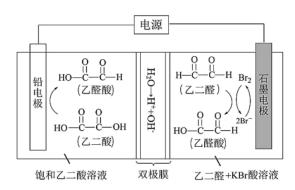
- 18. 电化学普遍应用于生活和生产中,前途广泛,是科研的重点方向。
- (1)为处理银器表面的黑斑 (Ag_2S) ,将银器置于铝制容器里的食盐水中并与铝接
- 触, Ag_2S 可转化为 Ag。食盐水的作用为_____。
- (2)用原电池原理可以除去酸性废水中的三氯乙烯和 AsO_3 , 其原理如图所示(导电壳内部为纳米铁)。



- ①正极电极反应式为:
- ②在标准状况下,当电路中有 0.4mol 电子转移时,就会有_____L 乙烷生成。
- (3)一种钾离子电池的工作原理如图所示。



- ①放电时 K^+ 通过阳离子交换膜向___________电极移动(填"石墨"或" $K_{0.5}$ Mn O_2 ")。
- ②充电时,阳极的电极反应式为: ____。
- (4)已知双极膜是一种复合膜,在电场作用下双极膜中间界面内水解离为 \mathbf{H}^{+} 和 $\mathbf{O}\mathbf{H}^{-}$ 并实现其定向通过。用下图所示的电化学装置合成重要的化工中间体乙醛酸。



- ①阴极电极反应式为____。
- ②其中Br,的作用是。
- ③制得 2mol 乙醛酸,理论上外电路中迁移了 mol 电子。

- 【答案】 ①. 作电解质溶液 ②. C₂HCl₃+5H⁺+8e⁻=C₂H₆+3Cl ③. 1.12

- (4). $K_{0.5}MnO_2$
- ⑤. $K_{0.5}MnO_2-xe^-=K_{0.5-x}MnO_2$
- (6).

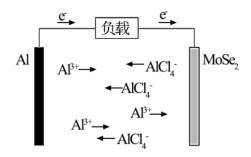
产物 **8**). 2

【解析】

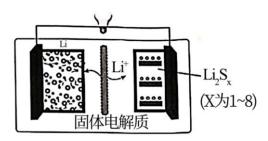
【分析】

- 【详解】(1)为处理银器表面的黑斑(Ag2S),将银器置于铝制容器里的食盐水中并与 铝接触, 该装置构成原电池, 食盐水作电解质溶液, 形成原电池, 故答案为: 作电 解质溶液:
- (2)①原电池正极得电子发生还原反应,据题图可知在酸性条件下,正极上
- C_2HCI_3 ,被还原为乙烷,则电极反应式为 $C_2HCI_3+5H^++8e^-=C_2H_6+3CI^-$;
- ②根据电极反应式 C₂HCl₃+5H⁺+8e⁻=C₂H₆+3Cl⁻, 当电路中有 0.4mol 电子转移时, 就会有 0.05mol 乙烷生成, 其体积是 0.05×22.4=1.12L;
- (3)①放电时为原电池, K+通过阳离子交换膜由负极石墨电极向正极 K0.5MnO2 移 动:
- ②充电时为电解池,阴阳极反应与原电池负正极反应相反,即阳极反应式为 $K_{0.5}MnO_2-xe^{-}=K_{0.5-x}MnO_2$;
- (4)①阴极发生还原反应,其电极反应式为

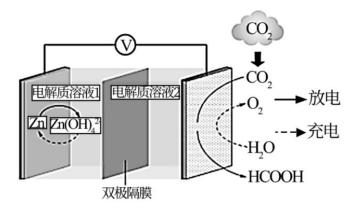
- ②该装置通电时,乙二酸被还原为乙醛酸,因此铅电极为电解池阴极,石墨电极为 电解池阳极,阳极上Br-被氧化为Br2,Br2将乙二醛氧化为乙醛酸,故Br2为乙二 醛制备乙醛酸的中间产物:
- ③阳极区和阴极区均有乙醛酸生成,且 1mol 乙二酸转化为 1mol 乙醛酸、与 1mol 乙二醛转化为 1mol 乙醛酸均转移 2mol 电子,根据电子守恒,理论上外电路中迁移 2mol 电子,则制得 2mol 乙醛酸。
- 19. 金属及其化合物在生产生活中具有广泛的应用。
- (1) 我国科学家设计的铝离子电池装置如图所示。已知电池总反应为 nAl+4nAlCl $_{4}^{-}+3(AlCl_{4})_{n}MoSe_{2}=4nAl_{2}Cl_{7}^{-}+3MoSe_{2}$



- ①负极材料为 (填"A1"或"MoSe₂")。
- ②电池工作时能量形式由 转化为 。
- ③理论上生成 2molAl₂Cl₇时,外电路转移电子的物质的量为__mol。
 - (2) 锂—硫电池是重要的新型储能可逆电池,其构造如图所示。



电池充电时,与电源负极所连电极发生的电极反应为___,在电池放电时,电池右 边电极依次发生 Li₂S₈→Li₂S₆→Li₂S₄→Li₂S₂→Li₂S 系列转化。若放电前,图右边电 极中 Li_2S_x 只有 Li_2S_8 放电后生成产物 Li_2S 、 Li_2S_2 物质的量之比为 6: 1,则 1molLi₂S₈反应得到的电子数为。



(3) 一种新型 Zn-CO₂ 水介质电池示意图如图,电极为金属锌和选择性催化材 料,放电时,温室气体 CO2 被转化为储氢物质甲酸(HCOOH)。充电时电池总反应 为__; 放电时 1molCO₂转化为 HCOOH, 转移的电子数为__mol。

【答案】(1) ①. A1 ②. 化学能 ③. 电能 ④. 1.5

- (2) (1). $Li^++e^-=Li$ (2). 12
- (3) (1). $2Zn(OH)_4^2 = 2Zn + O_2 \uparrow + 4OH + 2H_2O$ (2). 2

【解析】

【分析】

【小问1详解】

①电池总反应为 $nAl+4nAlCl_4^-+3(AlCl_4)_nMoSe_2=4nAl_2Cl_7^-+3MoSe_2$,原电池负极失电子化合价升高,据此可知负极材料为 Al; ②电池工作时由化学能转化为电能;③理论上生成 $2molAl_2Cl_7^-$ 时,有 0.5molAl 化合价由 0 价升高到+3,外电路转移电子的物质的量为 1.5mol;

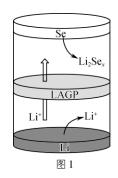
【小问2详解】

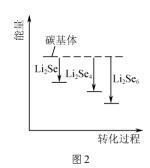
由图示可知,电池放电时 Li 失电子变为 Li⁺,故 Li 电极为负极,充电时锂电极与电源负极相连作阴极,Li⁺在阴极得电子生成 Li,对应电极反应为 Li⁺+e=Li;根据 S 元素守恒,1 mol Li₂Se 反应后生成 Li₂S、Li₂S₂ 物质的量依次为 6 mol、1 mol,Li₂Se、Li₂S、Li₂S₂中 S 元素价态依次为- $\frac{1}{4}$ (平均价)、-2 价、-1 价,故 1 mol Li₂Se 共得到电子数=6mol $[-\frac{1}{4}$ -(-2)]+1 mol $[-\frac{1}{4}$ -(-1)]×2=12mol;

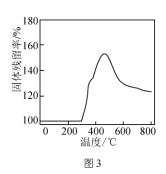
【小问3详解】

充电时阴极 $Zn(OH)_4^{2-}$ 转化为 Zn,阳极 H_2O 转化为 O_2 ,充电时电池总反应为: $2Zn(OH)_4^{2-}$ =2 $Zn+O_2$ ↑+4OH-+2 H_2O ; 放电时二氧化碳中碳元素的化合价为+4 价,HCOOH 中 C 的化合价为+2 价,则 $1molCO_2$ 转化为 HCOOH,转移电子数为 2mol。

- 20. 锂二次电池新正极材料的探索和研究对锂电池的发展非常关键。
- (1) 锂硒电池具有优异的循环稳定性。
- ①正极材料 Se 可由 SO_2 通入亚硒酸(H_2SeO_3)溶液反应制得,则该反应的化学方程式为。
- ②一种锂硒电池放电时的工作原理如图 1 所示,写出正极的电极反应式:
 _____。充电时 Li⁺向_____(填"Se"或"Li")极迁移。
 ③ Li₂Se_x与正极碳基体结合时的能量变化如图 2 所示,图中 3 种 Li₂Se_x与碳基体的结合能力由大到小的顺序是。







- (2) Li₂S 电池的理论能量密度高,其正极材料为碳包裹的硫化锂(Li₂S)。
- ① Li₂S 可由硫酸锂与壳聚糖高温下制得,其中壳聚糖的作用是。
- ②取一定量 Li₂S 样品在空气中加热,测得样品固体残留率随温度的变化如图 3 所示。(固体残留率= <mark>固体样品的剩余质量</mark> × 100%)分析 300 ℃后,固体残留率变化的原因是。

【答案】

- (1). $H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O === Se + 2H_2SO_4$
- ②. $2Li^+ + xSe + 2e^-$

===Li₂Se_x ③. Li ④. Li₂Se₆>Li₂Se₄>Li₂Se ⑤. 提供碳源,将硫酸锂还原(作还原剂) ⑥. 300 ℃后,样品主要发生两个反应过程:反应 1 为 Li₂S 被 O₂氧化生成 Li₂SO₄,反应 2 为 C 被 O₂氧化生成 CO₂;前期固体残留率增加的原因是反应 1 为主,后期固体残留率减少的原因反应 2 为主

【解析】

【详解】(1)①SO₂ 通入亚硒酸中生成 Se,发生氧化还原反应,化学方程式为: 2SO₂+H₂SeO₃+H₂O=Se+2H₂SO₄;

②由电池工作的原理图可知,Li 电极为电池的负极,Se 电极为电池的正极,电池 放电时 Li⁺能迁移到正极附近与 Se 结合生成 Li₂Se_x,因此正极的电极反应式为:

 $2Li^++xSe+2e^-=Li_2Se_x$; 电池在充电时,Li 电极接外电源的负极,做阴极,Li⁺是阳离子在电解池中朝阴极迁移,因此 Li⁺在充电时朝 Li 电极迁移;

③由图可知, $\mathrm{Li}_2\mathrm{Se}_x$ 与正极碳基体结合时会向外释放能量,如果释放的能量越大,那么结合之后越稳定,因此 3 中 $\mathrm{Li}_2\mathrm{Se}_x$ 与碳基体结合能力的强弱为

$\text{Li}_{2}\text{Se}_{6}>\text{Li}_{2}\text{Se}_{4}>\text{Li}_{2}\text{Se}_{5}$

②该 Li₂S 是具有碳包裹结构的 Li₂S, 因此在考虑其固体质量变化时, 一方面要考

虑 Li₂S 自身被氧化的影响,另一方面也要考虑包裹 Li₂S 的碳在高温下被氧化的影响;所以 300 ℃后,样品主要发生两个反应过程:反应 1 为 Li₂S 被 O_2 氧化生成 Li₂SO₄,反应 2 为 C 被 O_2 氧化生成 CO₂;前期固体残留率增加的原因是反应 1 为 主,后期固体残留率减少的原因是反应 2 为主。

核能综合利用

一、核能利用国内外现状及优势

1.国内外现状

核能是满足能源供应、保证国家安全 重要支柱之一、全球发电总量中,核能发电比例为 10.4%,截至 2019 年 3 月,全球有 449 座商用核动力反应堆在 30 个国家运行,总装机 容量达 396 GW,在建核电机组 55 座,在建核电机组装机容量 57 GW。此外,还有大约 240 座研究堆运行在 56 个国家,180 座动力堆为大约 140 艘舰船、潜艇提供着动力。核能发电在技术成熟性、经济性、可持续性等方面具有很大的优势,同时相较于水电、光电、风电,具有无间歇性、受自然条件约束少等优点,是可以大规模替代化石能源的清洁能源。根据中国核能行业协会统计,截至 2018 年 12 月 31 日,我国投入商业运行的核电机组 44 台(不含我国台湾地区),总装机容量 44.6 GW,在建的核电机组 11 台,总装机容量 11 GW。2018 年 1—12 月,我国核电机组累计发电量为 2 865.11 亿千瓦时,占总发电量的 4.22%。核电设备平均利用小时数为 7 499.22 小时,设备平均利用率为 85.61%。与燃煤发电相比,核能发电相当于减少燃烧标准煤 7 646.8 万吨,减少排放二氧化碳 20 034.6 万吨,减少排放二氧化硫 65.0 万吨,减少排放氦氧化物 56.6 万吨。

在确保安全的基础上高效发展核电,是当前我国能源建设的一项重要政策,对保障能源供应与安全、保护环境、实现可持续发展具有十分重要的意义。国家发展改革委、国家能源局在《能源发展"十三五"

规划》中明确了"十三五"时期我国能源发展的路径和重点任务,提出努力构建清洁低碳、安全高效的现代能源体系。国家发展改革委、国家能源局《能源技术革命创新行动计划 (2016—2030 年)》也明确提出我国将继续深入实施创新驱动发展战略,完善核能领域科技研发体系,支持小型模块化堆、第四代核能系统、核能制氢等领域的科研工作,使核能为建设"美丽中国"贡献更多力量。

2. 优势

从能源效率的观点来看,直接使用热能是更为理想的一种方式,发电只是核能利用的一种形式。随着技术的发展,尤其是第四代核能系统技术的逐渐成熟和应用,核能有望超脱出仅仅提供电力的角色,通过非电应用如核能制氢、高温工艺热、核能供暖、海水淡化等各种综合利用形式,在确保全球能源和水安全的可持续性发展方面发挥巨大的作用。

核能制氢与化石能源制氢相比具有许多优势,除了降低碳排放之外,由于第四代核反应堆可以提供更高的输出温度,生产氢气的电能消耗也更少。目前,约 20% 的能源消耗用于工艺热应用,高温工艺热在冶金、稠油热采、煤液化等应用市场的开发将很大程度上影响核能发展。用核热取代化石燃料供暖,在保证能源安全、减少碳排放、价格稳定性等方面具有巨大的优势,也是一个重要的选项。目前,全球饮用水需求日益增长,而核能用于海

水淡化已被证明是满足该需求的一个可行选择,这为缺少淡水的地区提供了希望。核能海水淡化还可用于核电厂的有效水管理,提供运行和维护所有阶段的定期供水。

二、第四代先进核能系统

1.第四代先进核能系统的特点及国际研究现状

未来核能的发展趋势之一是小型模块化反应堆(SMR),其电功率通常为数十兆瓦到百兆 瓦,建设周期短、布置灵活、适应性强、选址成本低。此外,SMR还可以节约资金成本,并降低环境和金融风险。

第四代先进核能系统主要包括高温气冷堆、钠冷快堆、熔盐堆、超临界水堆和铅冷快堆,而颠覆传统设计的小型模块化第四代核反应堆,因其具备固有安全性高、核燃料可循环、物理防止核扩散和更优越的经济性等特点,成为核能研发和投资的热点。例如,美国和加拿大近年陆续成立了十几家新型核能公司,包括加拿大地球能源、美国泰拉能源等,并已经开始与电力公司和国立研究机构合作,推进小型模块化第四代核反应堆的示范应用。第四代核能系统主要特征是经济性高、安全性好、废物产生量小,并能防止核扩散。而核能制氢、高温工艺热利用、核能供暖、海水淡化等非电应用则是第四代核能系统的主要应用目标(图 1)。

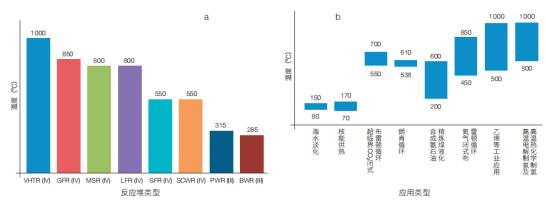


图 1 不同核反应堆及应用的温度范围

作为下一代先进核能系统,针对第四代核能技术的发展,第一届"第四代核能系统国际论坛"于 2002 年提出了第四代核电的 6 种堆型和研究开发路线图。2012 年 11 月在圣地亚哥、2015 年 5 月在日本分别举办了第二、三届研讨会。第四届 GIF 研讨会于 2018 年 10 月 16—17 日在法国巴黎举行,议题包括第四代核能系统发展的驱动因素、第四代核能系统演示和部署的创新和研发支持、从研究到项目示范、从示范到市场化 4 个方面。GIF 也与国际原子能机构保持着长期的合作关系。第 11 届 GIF-IAEA 创新型反应堆项目对接会议于 2017 年 2 月在奥地利维也纳举行,议题涵盖了核能经济、安全、物理保护、防止扩散评估方法、通用先进反应堆技术信息交换等方面的合作,预计未来将扩展到其他领域,如先进反应堆的特殊安全要求,先进反应堆的未来市场条件/要求(如与可再生能源的整合)

2. 钍基熔盐堆核能系统

钍基熔盐堆核能系统(TMSR)是第四代先进核能系统 6 个候选之一,包括钍基核燃料、熔盐堆、核能综合利用 3 个子系统。钍基核燃料储量丰富、防扩散性能好、产生核废料更少,是解决长期能源供应 一种技术方案。熔盐堆分为液态燃料熔盐堆和固态燃料熔盐堆,后者也被称为氟盐冷却高温堆(FHR)。熔盐堆使用高温熔盐作为冷却剂,具有高温、低压、高化学稳定性、高热容等热物特性,并且无须使用沉重而昂贵的压力容器,适合建成紧凑、轻量化和低成本的小型模块化反应堆;熔盐堆采用无水冷却技术,只需少量的水即可运行,可用于干旱地区实现高效发电。熔盐堆输出的 700℃ 以上高温核热可用于高效发电,同时由于其使用高化学稳定性和热稳定的无机熔盐作为传蓄热介质,非常适合长距离的热能传输,从而大幅度降低对于核能综合利用的安全性顾虑,可以实现大规模的核能制氢,同时为合成氨等重要化工领域提供高品质的工艺热,进而有效缓解碳排放和环境污染问题。

保证反应堆的安全可靠运行是核能发展中最重要的先行目标。作为第四代核能系统,熔盐堆具有很高的固有安全性,堆内工作环境为近常压,极大地降低了主容器、堆内构件及安全壳等的承压需求,一些在水堆内发生的事故将可以得到避免,如大破口及双端断裂事故、管道破口导致的冷却剂闪蒸喷发现象等。熔盐的沸点高至 1 400°C 左右,而堆内运行温度在 700°C,安全阈值很高: 当温度超过设定值时,反应堆底部的冷冻塞会因过高温自动熔化,掺混了核燃料的熔盐流入应急储存罐与中子反应区分离,核反应随即终止。熔盐可作为反应堆的一层安全屏障,溶解滞留大部分裂变产物,特别是气态裂变产物(如 Cs-137、I-131 等);熔盐化学稳定性高,不与其他物质作用,防止了新的衍生事故发生,可在很大程度上降低事故后的环境影响。熔盐堆可以在线后处理,是能够高效利用钍的唯一堆型。熔盐堆可灵活地进行多种燃料循环方式,如一次利用、废物处理、燃料生产等,不需要特别处理而直接利用铀、钍和钚等所有核燃料,也可利用其他反应堆的乏燃料。

三、核能利用研究现状

1.高效发电

针对堆内运行温度在 700°C以上的第四代先进核能系统,现阶段较为成熟的热功转换系统主要包括蒸汽轮机系统(基于朗肯循环)以及闭式循环燃气轮机系统(基于闭式布雷顿循环)。根据工质的不同,闭式循环燃气轮机亦可分氦气轮机、氮气轮机、超临界二氧化碳轮机及混合工质轮机等,不同热工转换系统效率对比如图 2 所示。从图中可以看出,温度越高,热功转换系统效率越高,相比较传统蒸汽循环,高温条件下的热循环发电系统,能够更充分地利用 700°C 以上核能系统的高品质热量,实现高效发电。

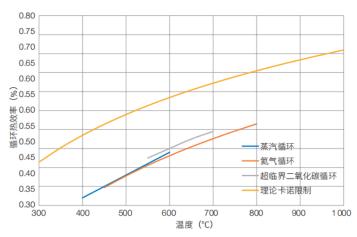


图2 不同热功转换系统效率对比

蒸汽轮机系统技术发展已有百年以上,成熟度最高,但其系统较为庞大和复杂,在运行维护过程中需要不断补充循环水,因此在水资源匮乏的地区不宜采用。目前,火力发电常用的蒸汽轮机功率等级均在 300 MW 以上,多采用超临界及超超临界机组,温度范围538℃—610℃,压力范围 24—32 Mpa,效率约 41%—44%。700℃ 超临界是蒸汽轮机现阶段发展的瓶颈,因耐高温高压材料问题很难在短时间内突破且成本昂贵。

闭式循环燃气轮机系统特别适用于中高温热源,进而获得较高的热功转换效率,具有热源灵活、工质多样性的技术优势。相比蒸汽轮机,闭式循环燃气轮机功率密度大,因而尺寸小、投资少;并且由于可以少用水,在选址上具有很大灵活性。20 世纪中期,以空气为工质的闭式循环燃气轮机曾广泛应用于发电领域,技术成熟度较高。后随着高温核能概念的兴起,氦气轮机获得了极大的重视,并完成了非核领域的工业示范。针对出口温度为700°C以上的第四代先进核能系统,常用工质闭式布雷顿循环燃气轮机性能比较如下:气体工质(氦气、氦气、空气或混合工质)闭式循环燃气轮机热效率可接近 40%,超临界二氧化碳工质效率可接近 50%。但从技术成熟度来看,超临界二氧化碳轮机目前还处于中试阶段,缺乏工业示范验证,而且其高温材料问题也是技术难点。

2.核能制氢

第四代核能反应堆制氢方面的研究,其核心都是基于高温堆的工艺热。从核反应堆的角度来看,熔盐堆、超高温气冷堆等出口温度都超过 700℃,所提供的工艺热都可以满足高温制氢过程,其系统效率和反应堆能提供的热能温度有很大的相关性(图 3)。目前核能制氢主要有两种途径:热化学循环制氢和高温电解制氢。

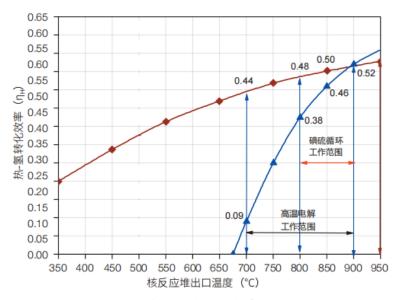


图 3 核能制氢系统效率对比

2.1 热化学循环制氢

热化学循环制氢是通过水蒸气热裂解的高温热化学循环过程来制备氢气。这一过程中主要利用反应堆提供的高温热,在上百条热化学循环路线中,主要有 I-S 循环、Cu-Cl 循环、Ca-Br 循环、U-C 循环等可以与四代堆相匹配的技术路线。但是 I-S 循环制氢效率受温度影响较大,在 900℃ 以上效率可超 50%,但随着温度降到 800℃ 以下,效率急剧下降。同时也需指出的是,热化学循环是一个典型的化工过程,其工艺的规模化放大还存在一定风险;同时,高温下的强腐蚀性对材料和设备也提出了较高的要求,生产厂房的占地面积也较大。因此,循环制氢技术主要挑战在于优化技术路线、提高整个过程的效率、解决反应器腐蚀等问题。

目前日本原子能机构完成 I-S 循环制氢中试,制氢速率达到 150 L/h; 清华大学建立了实验室规模 I-S 循环实验系统(60 L/h), 并已实现系统的长期运行。

2.2 高温电解制氢

高温电解水蒸气制氢气(HTSE)以固体氧化物电解池(SOEC)为核心反应器,实现水蒸气高效分解制备氢气。由于高温电解制氢技术具有高效、清洁、过程简单等优点,近年来受到国内外研究者及企业的重视,已经成为与核能、风能、太阳能等清洁能源联用来制氢的重要技术。因高温电解制氢技术可与核能或可再生能源结合,用于清洁燃料的制备和二氧化碳的转化,在新能源领域具有很好的应用前景。此外,由于可再生能源(如风能、太阳能、水能等)有很大的波动性,并且受地域的限制,在传输上遇到很大困扰,而利用高温电解制氢技术为可再生能源的能源转化和储存提供了重要途径,是未来新型能源网络中不可或缺的重要组成。

高温电解制氢技术主要包括电解质与电极材料、电解池、电解堆和系统 4 个层面。目前高温电解制氢技术面临的主要挑战包括电解池长期运行过程中的性能衰减问题、电解池的高

温连接密封问题、辅助系统优化问题、大规模制氢系统集成问题。SOEC 是 HTSE 技术中的核心反应器(图 4)。电解池(堆)中的电极/电解质材料在运行中存在着诸多分层、极化、中毒等问题,是导致系统衰减的重要原因。因此,需要针对 SOEC 工艺的特性,重点攻关电解池材料在高温和高湿环境下的长期稳定性问题;同时提升 SOEC 单电池生产装备的集成化和自动化水平,提高单电池良品率和一致性。大力发展千瓦级 SOEC 制氢模块的低成本和轻量化设计,提高规模化集成技术水平,开发电解池堆的分级集成技术。解决了这些问题,就可以使其在经济上具备一定的竞争力,从而更快进入实际应用领域。目前,美国、德国、丹麦、韩国、日本和中国等国家都在积极开展相关方面的研究工作。德国 Sunfire公司和美国波音公司合作,建成了国际规模最大的 150 kW 高温电解制氢示范装置,其制氢速率达到 40 Nm³/h。中国科学院上海应用物理研究所在 2015 年研制 5 kW 高温电解制氢系统基础上,以及中国科学院战略性先导科技专项的支持下,于 2018 年开展了 20 kW高温电解制氢中试装置的研制,并计划于 2021 年建成国际首个基于熔盐堆的核能制氢验证装置,设计制氢速率达到 50 Nm³/h。

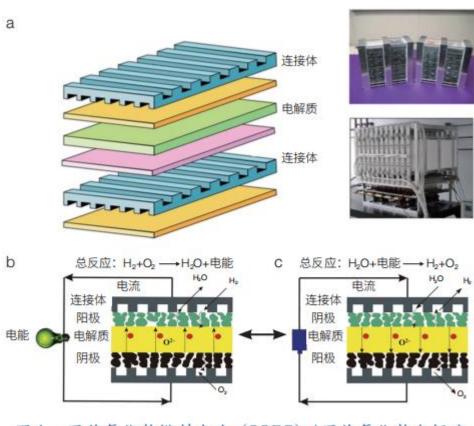


图 4 固体氧化物燃料电池 (SOFC) / 固体氧化物电解池 (SOEC) 电堆结构和发电/制氢两种模式工作原理

- (a) SOFC/SOEC 结构示意图; (b) SOFC 发电工作原理;
- (c) SOEC 高温电解制氢工作原理

3.海水淡化

淡水和能源资源对于人类社会生存和发展至关重要,是不可或缺的必须条件。海水淡化是 获取淡水资源的一种重要途径,规模化的海水淡化需要大量的能量消耗。因此未来从环保 和可持续发展等角度考虑,基于核能的海水淡化技术将占有越来越重要的位置。

海水淡化技术是利用蒸发、膜分离等手段,将海水中的盐分分离出来,获得含盐量低的淡水技术。其中反渗透法(RO)、多效蒸馏法(MED)、热压缩多效蒸馏法(MED—VC)和多级闪蒸法(MSF)是经过多年实践后认为适用于大规模海水淡化的成熟技术。上述几种海水淡化技术都是利用热能或者电能来驱动,因此在技术上都可以实现并适用于与核反应堆耦合。在核反应堆和海水淡化工厂的耦合过程中,需要重点考虑以下 3 个问题:① 如何避免淡化后的水被放射性元素影响;② 如何避免海水淡化系统给核反应堆带来额外的影响;③ 如何将两者的规模更合理的匹配起来。

过去十几年来,许多国家对核能海水淡化的技术给予越来越多的关注,IAEA 也在推进核能海水淡化的过程中起到了重要的组织和协调作用。包括中国在内的许多成员国参加了由 IAEA 组织的国际合作研究计划,提出了各自不同的高安全性核反应堆方案以应用于海水淡化系统。

目前,我国已建和在建的海水淡化系统累计海水淡化能力约为 600 000 吨/天,成本大约为 4—5 元/吨。海水淡化技术正在逐渐走向成熟,随着成本的不断降低,其经济性也在不断 提升。国内核电站大多建于沿海地区,为推动基于核能海水淡化建设提供了更多便利。其中,红沿河核电站、宁德核电站、三门核电站、海阳核电站、徐大堡核电站、田湾核电站,以及未来的山东荣成示范核电站均采用海水淡化技术为厂区提供可用淡水。在海水淡 化的主流技术中,反渗透法具有显著的节能性,在我国被广泛推广和使用。

4.核能供热

我国 60% 以上的地区、50% 以上的人口需要冬季供热。目前的供热方式主要为集中供热和分布式供热;其中,集中供热主要来自于燃煤热电联产或者燃煤锅炉,每年需要消耗 5亿吨煤炭。为了缓解用煤导致的严重环境污染和雾霾天气,我国部分地区率先开始"煤改气""煤改电"的工程,但这也导致了天然气资源稀缺、电网负担加重等困难。

核能作为清洁能源,在未来会成为重要的供热资源。核能供热的一大优势就是低碳、清洁、规模化。以一座 400 MW 的供热堆为例,每年可替代 32 万吨燃煤或 1.6 亿立方米燃气,与燃煤供热相比,可减少排放二氧化碳 64 万吨、二氧化硫 5 000 吨、氮氧化物 1 600 吨、烟尘颗粒物 5 000 吨。

目前核能供热主要有两种方式:低温核供热和核热电联产。20世纪80年代,瑞典的核动力反应堆Agesta已经实现了连续供热,是世界上第一个民用核能供热核电站的示范。此后,俄罗斯、保加利亚、瑞士等国也开始研发、建造核能供热系统。我国于20世纪80年代也开始了核能供热反应堆的研发:1983年,清华大学在池式研究堆上实现我国首次核能低温供热实验。经过多年的研究和发展,在低温核供热技术层面已经逐渐形成了池式供

热堆和壳式供热堆两种主流类型。池式供热堆以游泳池实验堆为原型,壳式供热堆由目前 主流压水堆核电站技术演进而来。核热电联产的最大优势是节能,实现了能源资源的优化 配置,热电联产的综合能源利用率可以达到 80%,具有较高的综合能源利用率;其缺点是 热电不能同时兼顾,因此需要同核供热协同形成优势互补。

近年,核能供热产业在国内获得极大的关注。2017年,由国家发改委、国家能源局、环保部等十部门共同制定的《北方地区冬季清洁取暖规划(2017—2021年)》就明确提出,研究探索核能供热,推动现役核电机组向周边供热,安全发展供暖示范。中核集团推出了"燕龙"泳池式低温供热堆,中广核集团和清华大学推出了壳式低温供热堆,国家电投提出了微压供热堆,上述核能供热试点目前已经在黑龙江、吉林、辽宁、河北、山东、宁夏、青海等多个省区开展了相关厂址普选和产业推广工作。

核能供热战略布局可以有效解决我国北方多地的缺热情况。另外,引入大温差长途输热技术后,我国核能供热将不再受困于远距离输热的限制,核反应堆因此可以安置在核安全距离以外,并为城市提供安全、稳定的热能。

5.核能高温工艺热利用

合成氨、煤气化和甲烷蒸气重整等化工过程都需要 700℃以上的高温热,这些传统化工行业的能耗巨大,而对于合成氨、煤液化以及石油裂解产物(如乙烯)的需求正在逐渐增长。面对越来越严苛的碳排放要求以及传统能源资源的日益匮乏,探索新的工业能源供给和耦合十分重要。如果能够直接利用反应堆产生的高温热,可以实现节能 30% 左右,在降低能源消耗总量的同时,提高了核能的经济性。以熔盐堆为代表的第四代核反应堆,其出口温度可以达到 700℃ 以上。未来可使用反应堆产生的热可直接作为工业生产过程的热源,用于天然气的蒸汽重整、煤的气化和液化、合成氨、乙烯生产等高耗能领域,而节约下来的化石燃料可以用作化工原料。高温工艺热利用面临的一个重要挑战是安全防护及管理和许可问题,需要消除管理者和公众对于核能和化工耦合利用的担忧;同时,对于不同类型的工艺热利用,需要执行新的管理规定,申请新的许可。

四、展望

面对未来的能源低碳化需求,核能和可再生能源是实现零碳排放的重要途径。可再生能源 具有资源丰富、清洁、可再生等优点,但是可再生能源的波动性或间歇性导致其与目前的 电网基础设施缺乏良好的兼容性,大规模使用时,需要提供稳定的基荷能源调控电力输 出。核能由于其可持续、高效、可靠,是唯一能够提供可调度基荷电力的清洁能源。因而 构建核能-可再生能源融合的复合能源系统(HES)是实现能源低碳清洁高效利用的重要解决 方案。

对于第四代核能系统,可以通过熔盐传蓄热和高温制氢技术,将核能和可再生能源的优势 充分发挥,协同利用。因此,需要从经济和能源安全的角度来评估各种清洁能源在全国乃 至全球能源体系中的份额,制定合理的技术路线,开展多能融合的核能-可再生能源复合能 源系统示范(图 5),并实现稳定运行。解决并克服这两种技术耦合使用时的问题,对于经济和社会的发展进步具有重要意义,也是目前核能综合利用发展的重要趋势。

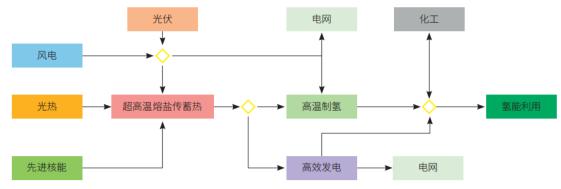


图 5 核能 - 可再生能源复合能源系统

当前,以华龙一号、AP1000、EPR 等为代表的第三代核能系统已经开始大规模商业应用,可满足当前和今后一段时期核电发展的基本需要。建议加快以熔盐堆为代表的第四代核能系统及相关的核能制氢、高温热利用等综合利用技术研发,充分调动国内相关研究机构和企业的优势力量,加大政策支持和投入保障力度,将相关任务列入国家科技重大专项,落实并建设核能制氢、核能供热等综合利用示范项目的建设。

五、核废水治理: 高效分离核放射性物质

据报道,日本福岛第一核电站到 2022 年将会出现核污染水存放空间不足的情况。目前, 该核电站内共储存了约 112 万 m³ 含放射性氚的污染水,且这一数字还在以 5~8 万 m³/年 的速度递增,而日本福岛的核废水存放总容量为 137 万 m³·

日本有关部门表示,如果福岛第一核电站内所有的储藏罐都装满后,核污染水很有可能会排入太平洋,通过广阔的海洋来稀释、淡化。这一言论引起了福岛、日本居民乃至环太平 洋国家的高度关注及热议。

核电站的基本运行模式:核燃料在反应炉内进行分裂并释放出大量热能,接着高压循环冷却水流过将热能带走,然后在蒸发器内产生蒸汽;高温高压的蒸汽再推动涡轮发动机、进而推动发动机旋转。在这一过程中,会有一定的放射性同位素进入高压循环冷却水中,这就需要将这些被放射物污染的水收集起来并进行特殊化处理。

经研究发现,放射性污染会在事发及此后相当长的时间内给社会发展及人类生命产生持续负面影响。核素中,铯在自然环境中的存留期最短(约为 30 年),它可以损伤人体造血系统和神经系统; 钚及铀的存留期特别长,可分别达到 2 万多年与 7 亿年,它们可以渗透到人体的肺、肾脏、骨骼等细胞组织中,破坏细胞基因引发癌症。

随着核电站的不断扩建,国内外学者对核污染水处理的研究热度一直居高不下。目前,国内外对核放射性污染水的处理方法普遍分为化学沉积、吸附、离子交换法,大多先采用混凝沉积法去除水中杂质,再使用离子交换吸附、活性炭吸附、沸石吸附或其他联合手段去除放射性核素,此外对溶剂萃取法、冷冻法、中子燃烧法等进行了试验研究和探讨,但这

些都集中于对污染水中放射物质的处理。

近期,麻省理工学院研究人员另辟蹊径,研究出一种通过分离放射物质与净水,大幅减少需要处理的受污染水的体积,并允许其余的净水通过工厂的冷却系统进行循环利用的新方法,相关论文已发表于《环境科学与技术》杂志。

该团队应用激波电渗析法,利用电场在水中产生去离子化冲击波,冲击波再将带电粒子或离子推到新系统中充满带电多孔材料管道一侧,使得高浓度污染物从其余的水中分离出来。他们发现,可以从含有硼酸和锂的水中选择性地去除两种主要的放射性核素污染物(钴和铯的同位素),而当水流中的钴和铯污染物被清除后,冷却水就可以在反应炉中循环使用了。

激波电渗析法是一种从水中除盐的通用方法,在早期的海水淡化工作中,研究人员通过测量海水的导电性来确定去除盐的多少。后来,研究者们开发了其他方法以检测和量化浓缩放射性物质及净水中的成分。因此,建立在单一设备基础上的新方法,可以详细测量所有进出物质成分,可以执行任何特定应用程序特定范围的分离,这为核放射性污染水的处理开辟了一种高效又经济的新方法,暂且称之为分离法。

为验证该方法的可行性,该团队应用了模拟的核废水。在经过三个阶段的分离过程后,该方法能够去除水中 99.5% 的钴放射性核素,同时保留了大约 43% 的清洁水。该团队发现,如果清洁水平降低到去除污染物的 98.3%,多达 2/3 的水就可以循环利用。

比起海水淡化,将这种技术应用在过滤分离污染物方面更加实用,如在饮用水中去除铅、水灾后去除污染物等。当该方法用于离子选择性分离,如从核电站冷却水等稀流中分离放射性物质时,运营成本将显著降低。此外,应用该方法投入的系统不仅便宜,而且还可扩展到较大尺寸,其应用规模非常可观,如一个大型核电站可以通过冷却系统循环大约 1000 万 m³/ 年的水。

截至目前,国内外尚未出现其他更实用的、可连续的、更经济的分离核污染水中钴和铯的放射性同位素的方法。该团队还表示,目前该方法及系统只在小规模范围进行了测试,而基于这种方法的大规模净化系统可能将在几年后才能实现,希望这一新技术可以帮助改善更多核电站的经济效益和环境影响。

六、中学阶段关于核能综合利用的相关典型例题

- 1. 日本福岛第一核电站含有对海洋环境有害的核废水,该废水没有完全清除的放射性元素带来的风险很大,其中锶—90 易导致白血病,其衰变反应为: $^{90}_{38}$ Sr $\rightarrow ^{90}_{a}$ X+ $^{0}_{1}$ e(其半衰期为 28 年)。下列说法正确的是
- A. ⁹⁰₃₈ Sr 与 ⁹⁰_a X 互为同位素
- B. ⁹⁰₃₈ Sr 与 ⁹⁰_a X 中子数相同

- C. 42 年后,核废水中的 $_{38}^{90}$ Sr 的量为现在的 $\frac{1}{8}$
- D. $^{90}_{38}$ Sr 与 $^{87}_{38}$ Sr 基态原子核外电子的空间运动状态都有 19 种

【答案】D

【解析】

【分析】

【详解】A. 根据电荷数守恒,知 38=a-1,解得 a=39,Sr 与 X 质子数不同,不能互为同位素,A 错误;

B.
$$\frac{90}{38}$$
 Sr 与 $\frac{90}{39}$ X 中子数分别为 52、51, B 错误;

C.
$$\frac{90}{38}$$
 Sr 的半衰期为 28 年,即 28 年后 $\frac{90}{38}$ Sr 的量为现在一半,在其量的一半基础

上再减少为一半的一半,那么又再需要 56 年,即 84 年后 $\frac{90}{38}$ Sr 的量才为现在的

$$\frac{1}{8}$$
,故C错误;

D. 原子核外电子空间运动状态由电子能层、能级以及电子云形状决定的, $\frac{90}{38}$ Sr

87 与 38 Sr 都有 38 个电子排布在 19 个轨道上,故 D 正确。

故选 D。

- 2. 化学与生产生活及环境密切相关。下列说法正确的是
- A. 核废水可直接排入海洋
- B. 新冠疫苗应冷藏存放,以避免活性降低
- C. 次氯酸盐消毒剂可与盐酸(洁厕灵)混合使用
- D. 铵态氮肥与草木灰(含 K₂CO₃等)混用可提高肥效

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. 核废水不能直接排入海洋,必须经过处理,故A错误;

- B. 新冠疫苗应冷藏存放,以避免蛋白质活性降低,故B正确;
- C. 次氯酸盐消毒剂与盐酸(洁厕灵)混合生成氯气, 因此次氯酸盐消毒剂不可与盐

酸(洁厕灵)混合使用,故C错误;

D. 铵态氮肥溶液呈酸性,草木灰(含 K₂CO₃等)溶液呈碱性,两者混合会降低肥 效,故D错误。

综上所述,答案为B。

- 3. 从古至今化学与生产、生活密切相关。下列说法不正确的是
- A. "熟鸡蛋返生"引发网络热议,天然蛋白质在高温条件下会发生变性
- B. 中国画师二次创作《神奈氚冲浪里》讽刺日本核废水, ³H 的半衰期为 12 年, 60年后浓度降为 1/32
- C. "神舟十二"的控制计算机完全使用国产芯片,其主要成分是SiO。
- D. 三星堆遗址出土文物众多。"自古书契多编以竹简,其用缣帛者(丝质品)谓之 为纸",文中的纸主要成分是蛋白质

【答案】C

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 天然蛋白质在高温条件下会发生变性,蛋白质的变性是化学变化、该变 化不可逆, A 正确;
- B. ³H 的半衰期为 12 年,则 60 年发生了 5 次衰变,浓度降为 $\frac{1}{2^5} = \frac{1}{32}$,B 正确;
- C. 芯片主要成分是Si, C错误:
- D. 这里的"纸"是丝质品,主要成分为蛋白质, D 正确。 故选 C。
- 4. 日本福岛核废水排海引起舆论风波,核废水中不只含有放射性氚,真正具有伤 害性的,还有6种放射性元素,分别是碘-131、铯-134和铯-137、碳-14、钴 一60 和锶一90。下列关于¹³¹ I 的叙述正确的是
- A. $^{131}_{53}$ I 原子所含中子数与质子数之差为 25 B. $^{131}_{53}$ I 和 $^{127}_{53}$ I 互称为同素异形体

【答案】A

【解析】

【分析】

【详解】A. ${}^{131}_{53}$ I原子所含中子数是 131-53=78,,质子数是 53,两者之差为 78-53=25,

故 A 正确;

- B. ¹³¹ I 和 ¹²⁷ I 是两种原子,二者互称为同位素;故 B 错误;
- C. 131 I 的质子数为 53,核外电子数也为 53,故 C 错误;
- D. 53 I 和53 I 的核外电子数都是 53, 之差为 0, 故 D 错误;

故答案为: A

- 5. 2021年4月13日,日本政府决定以海洋排放方式处置福岛核电站事故核废水, 核废水中含有氚(3H)和 14C 等放射性同位素。下列有关说法正确的是

- C. ⁵Li+n→³He+³H 属于化学变化 D. 含碳的材料都属于非金属材料

【答案】A

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 3H核内2个中子,2H核内1个中子,故A正确;
- B. 氚和氢核外电子排布相同, 所以氚气和氢气的化学性质相同, 故 B 错误:
- C. ${}^{5}\text{Li+n} \rightarrow {}^{3}\text{He+}{}^{3}\text{H}$ 原子核发生变化,核反应不属于化学变化,故 C 错误:
- D. 生铁是金属材料, 生铁含碳, 属于合金, 故 D 错误; 选 A。
- 6. 据报道,日本公开表示其已经决定将福岛核电站罐存的核废水倒入太平洋。值 得注意的是,核废水当中含有大量和铯 137Cs 等超放射性有害物质,下列关于铯 ¹³⁷Cs 的叙述正确的是
- A. 与铯 ¹³⁴Cs 互为同位素
- B. 核外电子数为 82 C. 中子数为 55 D.

质量数为 192

【答案】A

【解析】

- 【详解】A. 137Cs 与 134C 都是铯元素,二者的中子数不同,二者互为同位素,故 A 项叙述正确;
- B. 铯元素是 55 号元素, 因此 ¹³⁷Cs 核外电子数为 55, 故 B 项叙述错误;
- C. 铯元素是 55 号元素, 因此 ¹³⁷Cs 中质子数为 55, 其中中子数为 137-55=82, 故 C 项叙述错误;
- D. ¹³⁷Cs 中质子数为 137, 故 D 项叙述错误:

综上所述, 叙述正确的是 A 项, 故答案为 A。

- 7. 日本大地震造成了福岛第一核电站核放射性物质 53 I 和 55 Cs 向外界泄漏。下列 相关说法错误的是
- A. CsOH 的碱性比 KOH 强 B. 55 Cs 中有 82 个中子
- C. HI 比 HF 还原性强

D. KIO3 是碘的最高价含氧酸盐

【答案】D

【解析】

【分析】

【详解】A. 元素的金属性越强, 对应最高价氧化物的水化物的碱性越强, 金属性: Cs>K,则 CsOH的碱性比 KOH的强,故A正确;

- B. 中子数=质量数 质子数,则每个 $^{137}_{55}$ Cs 含有的中子为 137 55=82,故 B 正 确:
- C. 元素的非金属性越强,对应氢化物的还原性越弱,非金属性: F>I,则还原 性: HI>HF, 故C正确;
- D. 主族元素的最高正价等于其族序数(O、F除外), I属于第 VIIA 族元素, 其最高 正价为+7 价,则 KIO3 不是碘的最高价含氧酸盐,故 D 错误。 答案选 D。
- 8. 下列关于海水资源的说法错误的是
- A. 海水淡化的方法主要有蒸馏法、电渗析法和离子交换法等
- B. 从海水中可以提取核能开发中的重要原料——铀和重水
- C. 海水中的 Ca、K、Br、F 均为微量元素, 但仍有提取的价值
- D. 海水中金元素的总储量约为5×10°t, 但它的富集程度却很低

【答案】C

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 海水淡化的方法主要有蒸馏法、电渗析法和离子交换法等, A 正确;
- B. 从海水中可以提取核能开发中的重要原料——铀和重水, B 正确:
- C. 海水中的 Ca、K、Br、F均不是微量元素, C错误;
- D. 海水中金元素的总储量约为 5×10^6 t, 但它的富集程度却很低, D正确; 故选 C。
- 9. 习总书记强调"要建设天蓝、地绿、水清的美丽中国,让老百姓在宜居的环境中 享受生活。"下列做法与此不相符合的是

- A. 开发核能、太阳能、风能等新能源,减少矿物能源的使用
- B. 采取"静电除尘"、"燃煤固硫"等方法提高空气质量
- C. 燃烧煤比燃烧天然气更环保
- D. 利用微生物发酵技术,将植物秸秆、动物粪便等制成沼气

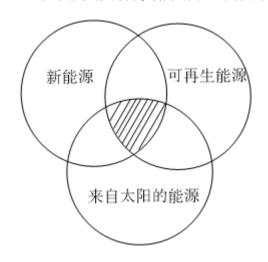
【答案】C

【解析】

【分析】

【详解】A. 开发核能、太阳能、风能等新能源,就可以减少化石能源的使用与开采,因而就减少了固体粉尘、CO、SO₂、CO₂的产生与排放,有利于环境保护,A与上述相符合;

- B. 采取"静电除尘"、"燃煤固硫"等方法,就可以降低大气中固体颗粒的悬浮,从而提高了空气质量,B与上述做法相符合:
- C. 煤燃烧不仅能量利用率低,而且会向大气中排放固体粉尘及 CO 等有害物质,并且有固体残渣,对环境会造成一定污染,因此不如燃烧天然气更环保, C 做法与上述不相符合;
- D. 利用微生物发酵技术,将植物秸秆、动物粪便等制成沼气,沼气可以作燃料,沼渣可以作地的肥料,有利于环境保护,D与上述做法吻合;故合理选项是C。
- 10. 如图为"能源分类相关图",则图中阴影部分代表的能源可以是



- A. 海洋能、石油、潮汐能
- C. 水能、生物质能、天然气
- B. 大阳能、风能、生物质能
- D. 地热能、煤炭、核能

【答案】B

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 石油是化石能源,不是新能源,潮汐能不是来自太阳能,故A错误;
- B. 太阳能、风能、生物质能都是来自太阳能的可再生能源,故B正确;
- C. 天然气是化石能源, 不是新能源, 故 C 错误;
- D. 煤炭是化石能源,不是新能源,地热能、核能不是来自太阳能,故 D 错误。 故选: B。
- 11. ²³⁵U 是核反应堆的重要原料,下列说法正确的是
- A. $^{235}_{92}$ U 原子核内的中子数为 235
- B. 235 U 和 238 U 是同一种核素
- C. 合理利用核能符合"低碳经济"的要求
- D. 235 U 和 238 U 是铀元素的两种同素异形体

【答案】C

【解析】

【分析】

- 【详解】A. $^{235}_{92}$ U的质子数为92,质量数为235,中子数=质量数-质子数=235-92=143,A 项错误:
- B. $\frac{235}{92}$ U 和 $\frac{238}{92}$ U 的质子数相同,中子数不同,是不同的核素,B 项错误;
- C. 合理利用核能可以减少化石燃料的使用,从而减少二氧化碳的排放,符合"低碳经济"的要求, C 项正确;
- D. $^{238}_{92}$ U 和 $^{235}_{92}$ U 质子数相同,中子数不同,二者互为同位素,D 项错误;答案选 C。
- 12. 2011年3月日本地震引起福岛核电站事故后,引起很多恐慌,人们担心受到核污染。按照国际规定,凡是可能形成和污染的物品与场所,以及有危险的药品和试剂,都必须张贴各种警示标志,以提醒大家注意防护。下列标志中用于表示辐射标志的是



в.

c. (**)

D. (1)

【答案】A

【解析】

【详解】A. 图中所示标志是核辐射标志,故A正确;

- B. 为剧毒品标志,故B错误;
- C. 为腐蚀品标志,故C错误;
- D. 为易燃品标志,故D错误;

故选A。

- 13.3月11日的日本大地震使福岛第一核电站受损,泄漏放射性物质 ¹³¹I、¹³²I、和 ¹³⁴Cs、¹³⁷Cs 等导致核污染。服用一定剂量的碘片可防放射性碘的伤害。被污染的 水用硅酸钠来处理。下列说法错误的是
- A. ¹³¹I、¹³²I、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs 是四种不同的核素
- B. 食用碘盐不能防辐射
- C. 碘片的主要成分是 I₂
- D. 用硅酸钠溶液处理污染水,主要利用该溶液具有的粘合性

【答案】C

【解析】

【分析】据核素的概念分析。

- 【详解】A. 核素是具有一定数目质子和一定数目中子的原子,即一种原子就是一种核素。故 ¹³¹I、 ¹³²I、 ¹³⁴Cs、 ¹³⁷Cs 是四种不同的核素, A 项正确:
- B. 碘盐含一定量的碘酸钾, 食用碘盐不能防辐射, B 项正确;
- C. 碘片的主要成分是 KI, 而不是 I₂, C 项错误;
- D. 利用硅酸钠溶液的粘合性,处理放射性物质污染的水,D项正确。 本题选 C。
- 14. 我国玉兔二号月球车是采用核能来提供能量的,它的核能电池系统主要包括两个组成部分:一个装填钚(²³⁸₉₄Pu)二氧化物的热源和一组固体热电偶。该装置使钚 238 衰变 产生的核能转化为电能,其反应可以表示为:
- $^{238}_{94}$ Pu \longrightarrow_z^m U+ 4_2 He²⁺+2e⁻+ γ 光子,(其中 γ 光 子是一种电磁波,它具有一定的波长和频率,静止质量为零)。下列说法不正确的是
- A. "U的中子数比钚 238 的中子数少 4 个 B. "U与 235 Pu 互为同位素
- C. $_{z}^{m}$ U与 $_{94}^{235}$ Pu 含有相同的电子数 D. $_{2}^{4}$ He $_{2}^{2+}$ 与 $_{2}^{4}$ He 含有相同的质子数

【答案】AB

【解析】

【分析】

【详解】A. 根据质量数守恒和质子守恒, 钚 238 发生衰变时, 质量数减少 4, 质子 数减少 2,则新核 "U的质量数 m 为 234,质子数 z 为 92,故 "U的中子数为 142, 而 $_{04}^{238}$ Pu 中子数为 144, $_{92}^{234}$ U 的中子数比钚 238 的中子数少 2 个,所以 A 项符合题 意:

- B. 234 U 与 235 Pu 为质子数不相同不同原子,不属于同位素关系,故 B 项符合题 意;
- C. 234 U与235 U均为电中性原子,所以含有相同的电子数,故 C 项不符合题意;
- D. ${}_{2}^{4}$ He ${}_{2}^{2+}$ 与 ${}_{3}^{4}$ He 为氦的两种不同粒子,其中子数均为 2,含有相同的质子数,故 D 项不符合题意:

故正确选项为 AB。

15. 目前人们正致力于开发太阳能、核能、风能、海洋能、氢能……其中核能是 (选填"可再生"或"不可再生")能源,核电站利用原子核 (选填"聚变"或"裂变")释放的能量发电,电能属于 (选填"一次能源"或"二次能源")。

- 【答案】 ①. 不可再生 ②. 裂变 ③. 二次能源

【解析】

【分析】

- 【详解】核能会越用越少,在短期内得不到补充,属于不可再生能源:核电站是利 用原子核裂变的链式反应释放出的能量发电: 电能是通过消耗一次能源而得到的能 源,故属于二次能源。
- 16. 请将下列污染原因与结果用线连接起来:
- A. 氟里昂等排放物
- a. 酸雨

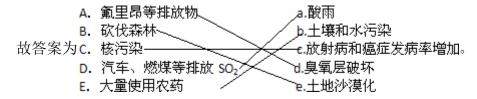
- B. 砍伐森林 b. 土壤和水污染
- C. 核污染 c. 放射病和癌症发病率增加
- D. 汽车、燃煤等排放 SO₂
- d. 臭氧层破坏

- E. 大量使用农药
- e. 土地沙漠化

【答案】A-d 、 B-e 、 C-c 、 D-a 、 E-b

【解析】

【详解】A. 氟利昂等排放物,氟利昂是氯氟烃,是空调冰箱用的制冷剂,对臭氧层有严重的破坏,故氟利昂等排放物和臭氧层破坏搭配; B. 砍伐森林,会破坏生态环境,当土地失去植被后,就会使土地干旱甚至沙漠化,故砍伐森林和土地沙漠化搭配; C. 核污染是核燃料泄漏,由于核材料有放射性,会形成放射性污染,使人患放射病,故核污染和放射病和癌症发病率增加搭配; D. 汽车燃料、煤等燃烧产生的二氧化硫会随着雨水降落形成酸雨,故汽车、燃煤等排放二氧化硫等和酸雨搭配; E.大量使用农药,会污染土壤,导致水体被污染,故大量使用农药和土壤和水污染搭配;



碳达峰、碳中和

《什么是碳达峰、碳中和?







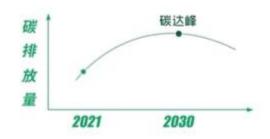
某一个时刻,二氧化碳排放量达到历史最高值, 之后逐步回落。







通过植树造林、节能减排等形式,抵消自身产生的二氧化碳或温室气体排放量,实现正负抵消。 达到相对"零排放"。





一、研究背景

第一,全球气候变化已经成为人类发展的最大挑战之一,极大促进了全球应对气候变化的政治共识和重大行动。全球气候变化对全球人类社会构成重大威胁。政府间气候变化专门委员会(IPCC)2018年10月报告认为,为了避免极端危害,世界必须将全球变暖幅度控制在1.5℃以内。只有全球都在21世纪中叶实现温室气体净零排放,才能有可能实现这一目标。根据联合国气候变化框架公约(UNFCCC)秘书处2019年9月报告,目前,全球已有60个国家承诺到2050年其至更早实现零碳排放。

第二,欧盟带头宣布绝对减排目标。2020年9月16日,欧盟委员会主席冯德莱恩发表《盟情咨文》,公布欧盟的减排目标:2030年,欧盟的温室气体排放量将比1990年至少减少55%,到2050年,欧洲将成为世界第一个"碳中和"的大陆。欧盟从1990年之后碳排放持续减少,累计减少23.3%。

第三,中国提出碳达峰、碳中和目标之后,日本、英国、加拿大、韩国等发达国家相继提出到 2050 年前实现碳中和目标的政治承诺。日本承诺,将此前 2050 年目标从排放量减少 80%改为实现碳中和。英国提出,在 2045 年实现净零排放,2050 年实现碳中和。加拿大政府也明确提出,要在 2050 年实现碳中和。除美国、印度之外,世界主要经济体和碳排放大国相继做出减少碳排放的承诺。但是,中国不同于西方及日本发达国家,还处在碳排放上升阶段;在 2008—2018 年期间,经济合作与发展组织(OECD)碳排放年均增速为-1.1%,中国则为 2.6%,是世界增速 1.1%的 2.36 倍。

二、研究意义

2020年12月,中央经济工作会议明确提出做好碳达峰、碳中和工作是2021年八项重点任

务之一,成为中国加快实现碳排放达峰的元年,但是也仅给中国留下 40 年的时间。这是党中央具有极其重大意义的战略决策,如同 1978 年党的十一届三中全会决定以经济建设为中心开启改革开放时代,以人民福祉为中心开启绿色低碳无碳时代。

第一,碳达峰、碳中和具有十分重大意义。碳达峰是指二氧化碳排放量达到历史最高值,然后经历平台期进入持续下降的过程,是二氧化碳排放量由增转降的历史拐点,标志着碳排放与经济发展实现脱钩,达峰目标包括达峰年份和峰值。所谓碳中和是指某个地区在一定时间内(一般指一年)人为活动直接和间接排放的二氧化碳,与其通过植树造林等吸收的二氧化碳相互抵消,实现二氧化碳"净零排放"。碳达峰与碳中和紧密相连,前者是后者的基础和前提,达峰时间的早晚和峰值的高低直接影响碳中和实现的时长和实现的难度。第二,碳达峰、碳中和是一场极其广泛深刻的绿色工业革命。2012年,笔者将碳达峰及经济发展与碳排放实现彻底脱钩,视为第四次工业革命最显著的基本特征之一,即不同于前三次工业革命经济增长碳排放增长的基本特征,实质上是从黑色工业革命转向绿色工业革

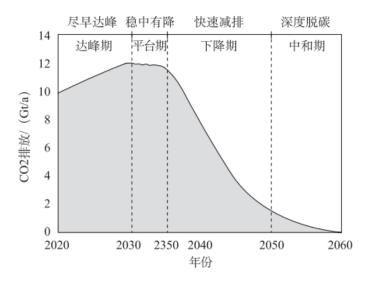
第三,中国成为绿色工业革命的发动者、创新者。客观地讲,欧盟等发达国家在第四次工业革命中先行一步,中国则是后来者居上,要继续完成第一次、第二次、第三次工业革命的主要任务,即到 2035 年基本实现新型工业化、信息化、城镇化、农业农村现代化,建成现代化经济体系;与此同时,要率先创新绿色工业化、绿色现代化,即"广泛形成绿色生产生活方式,碳排放达峰后稳中有降,生态环境根本好转,美丽中国建设基本实现"②。绿色现代化本质是不同于黑色高碳要素的传统现代化,而是创新绿色要素(特别是绿色能源、绿色技术要素),加速实现从高碳经济转向低碳经济,是以减少温室气体排放为主要目标,构筑低能耗、低污染为基础的经济发展体系,进而实现零碳经济目标,或者通过碳汇实现碳中和的绿色经济发展体系。

三、碳中和愿景的实现路径

命,从不可持续的黑色发展到可持续的绿色发展。

1.排放路径

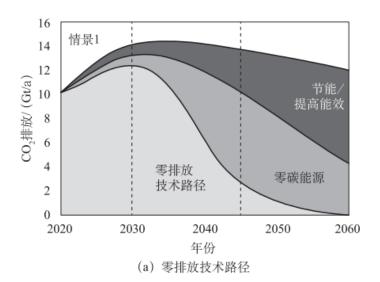
排放路径即对于未来碳排放时间演变的基本预判。综合已有研究结论,碳中和愿景下的排放路径可以分为4个阶段(如图)。

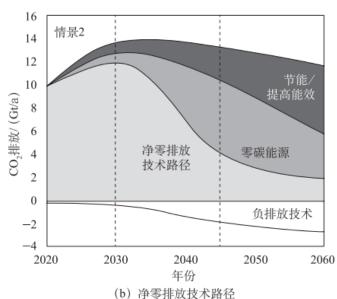


即 2020—2030 年的达峰期、2030—2035 年的平台期,2035—2050 年的下降期和 2050—2060 年的中和期。首先,面向 2030 年碳达峰目标的关键 10 年需要尽快、尽早实现碳排放达峰,并且严控排放峰值,为高质量达峰后到碳中和的碳排放下降过程留出更多缓冲时间,使政策制定、能源结构改革部署、生产生活方式转变更为游刃有余。在实现达峰目标后,我国将经历 5 年左右的缓冲平台期,以前期经济向低碳高质量发展转型的努力为基础,这一时期内我国碳排放将呈现趋缓趋稳、稳中有降的趋势。随后依托以可再生能源为主的低碳能源系统、交通系统全面电气化、负排放技术的应用推广等,我国将进入 15 年左右的快速减排期。在即将迎来碳中和目标的 10 年左右时间里,中国需要以深度脱碳为首要任务,通过负排放技术和碳汇的应用为能源系统提供灵活性,从而兼顾经济发展与减排行动,最终实现碳中和目标。

2.技术路径

根据 2060 年能否实现零排放,碳中和愿景的技术路径可以分为两类。图(a)是 2060 年完全零排放情景,此情景下的技术路径主要由能效提高和零碳能源技术组成,预计通过这两大类技术可以大幅削减碳排放,并且最终在 2060 年实现碳中和目标。但全社会经济系统零排放能否实现受到关键技术突破、技术经济性等诸多不确定因素影响。如图(b)所示,在 2060年仍然存在难以完全零排放的情景下,负排放技术成为技术路径的重要组成,通过此类技术的大规模应用,可以在深度脱碳期保障碳中和目标的最终实现。

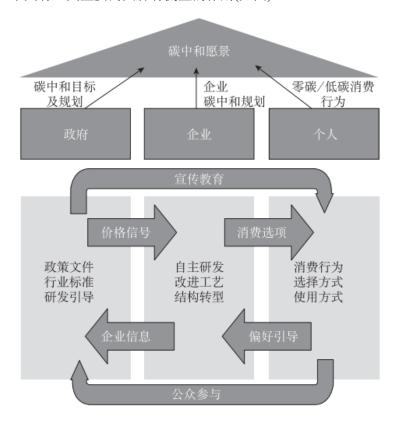




高能效循环利用技术往往集中于减排成本曲线最左端,具有减排成效显著,减排成本较低,甚至可以带来显著减排收益等特点。能效提高技术主要包括在生产侧采用工业通用节能设备、能源梯次利用、实现循环经济等,在消费侧使用节能家电、进行垃圾分类、选择低碳出行方式等。根据已有研究测算,目前各应用领域的能源效率仍有较大提升空间,例如交通部门能效仍有可能提高50%,工业部门能效提高潜力可达到10%~20%左右。能源系统的快速零碳化是实现碳中和愿景的必要条件之一,这需要以全面电气化为基础,全经济部门普及使用零碳能源技术与工艺流程,完成从碳密集型化石燃料向清洁能源的重要转变。零碳能源主要包括成本有望持续下降的可再生能源电力(光伏、风能、水力)、核能、零碳氢能、可持续生物能,以及零碳能源综合利用服务(智能电网、电动汽车、储能)等,从而完成能源利用方式的零碳化。负排放技术可为以可再生能源为主的电力系统增加灵活性,这类技术主要包括农林碳汇,碳捕集、利用与封存应用,生物质能碳捕集与封存,以及直接空气碳捕集,其经济性将取决于各地区可行且安全的碳封存有效容量的大小。

3.社会路径

碳中和目标的实现离不开社会的良性互动,政府、企业、个人分别在迈向碳中和愿景进程中具有至关重要而又各有侧重的作用(如图)



由于节能减排与企业逐利行为以及个人消费自主性之间存在矛盾,高耗能、高碳排放企业 和消费人群较难自主、自觉地参与碳中和愿景建设。政府作为碳中和行动中的主导者、监 督者和政策制定者,首先需要将碳中和目标纳入国民经济和社会发展规划,组织编制和实 施相关的中长期专项规划和年度计划。其次,通过制定减排政策、确立行业标准、支持研 发等,政府可以为企业深度减排、探索零碳技术提供价格信号和激励,引导企业为零碳/低 碳转型采取减排措施。政府还需充分发挥对全社会节能减排的宣传教育职能,加深个人对 碳中和愿景的认识和理解,促使其自愿开展绿色零碳行动,积极履行节能减排社会责任。 企业作为碳中和的行动主体,应积极响应政府政策,自觉履行企业社会责任,将碳中和目 标纳入企业长期发展战略,为深度脱碳转型做出充分准备。进一步地,企业需要加大研究 开发投入力度,为科技创新提供基础支撑,并通过工艺改进、供应链管理等措施提高整体 效率,实现低碳/零碳生产,形成碳中和愿景下新的市场竞争力。这些行动也将有力促进企 业向市场和消费者提供零碳/低碳高效的产品选项,这一过程可提升消费者体验感和经济效 益,潜移默化地影响其使用习惯和行为,进而促使个人由原有的高碳消费模式转向零碳/低 碳消费。与此同时,由于具有减排量、技术、投入减排成本和收益等信息优势,企业可以 在国家制定减排政策期间,积极参与讨论并提供必要的信息和建议,这将有利于提高政策 的全面性和可操作性,也有利于企业对政策走向有更充分的了解。

面向公众的低碳政策和碳中和宣传活动,以及企业低碳产品有助于在全社会范围内营造零

碳消费的氛围。由此,消费者将会形成以零碳/低碳为导向的新的价值衡量标准,这意味着 企业是否零碳发展将直接影响个人对企业商品的接受度和选择偏好。在这一层面上,个人 的消费需求将反过来影响企业市场竞争力,进而促使企业更多地参与碳中和行动。

此外,公众参与是政策制定的重要环节,个人也可以广泛参与零碳/低碳政策的制定,发挥公众的监督作用,为构建高效的碳中和政策体系建言献策。此外,政府与企业、个人的联系为减少范围一、范围二的碳排放(即直接碳排放和使用外购电力产生的碳排放)提供了有效途径。受限于核算体系和管理难度,政府减排目标和政策往往难以将范围三的排放(即其他相关但非直接的活动产生的碳排放)纳入约束范围;而企业和个人之间的互动关系依托于选择行为和使用行为,与产品的全生命周期碳排放紧密联系,是约束范围三碳排放的重要途径,为实现全社会深度脱碳提供了关键补充。

四、二氧化碳分离技术

CO₂的分离可以通过物理和化学两种方法来实现。最常见的方法主要有:吸收法、吸附法、膜分离法、低温蒸馏、气体水合法、化学循环法以及几种技术的组合应用。 1.吸收法

吸收法包括物理吸收和化学吸收,在这个过程中,原子、分子或者是离子会溶解在液相中。该过程与吸附过程是不同的,对于吸收过程来说,分子从液体表面扩散到内部,而吸附只发生在表面。吸收在化工行业中是一种常见的过程,也可用于处理含有 H_2S 、 NO_X CO_2 等酸性气体的工业废气。最常用的吸收剂是有机胺的水溶液。这些吸收剂也常应用于烟道气中二氧化碳的捕集。乙醇胺类对二氧化碳吸收机理如图 1.4。

图 1.4 醇胺法捕集二氧化碳的机理

可以发现水的存在对乙醇胺类的二氧化碳吸收效果有一定的影响,当在无水存在的条件下,1mol的乙醇胺只能吸收 0.5mol的二氧化碳,而在有水的存在的条件下,1mol的乙醇胺可以吸收 1mol的二氧化碳。

 CO_2 捕集的另外一种方法是基于碳化/煅烧循环的吸收过程,由两个流化床反应器(吸收器和再生器)组成,在大气压力下进行操作。在吸收器中 CaO,在 $600\sim700$ $^{\circ}$ 温度范围内吸收 CO_2 生成 $CaCO_3$ 。吸附剂的再生是通过在更高的温度下(高于 900 $^{\circ}$)煅烧 $CaCO_3$ 实现的,并产生高浓度 CO_2 气体。这个过程具有较高的能效(高于 80%),是一项具有经济竞争力的技术。

氨基酸盐溶液也可以用于 CO₂ 的捕集,其具有以下的特点: (1)较低的挥发度(由离子性质决定)和较高的表面张力; (2)在氧化物存在的条件下能保持较高的稳定性; (3)具有较高的化学反应活性; (4)吸收时会析出固体沉淀物。Majchrowicz等研究了不同操作条件下用氨基酸盐溶液从烟道气中捕集 CO₂,得到了如下结论: (1)较高的温度和较低的 CO₂ 分压会得到更高的溶解度极限; (2)氨基酸盐溶液浓度较高的时候,在较低的 CO₂ 分压下就会发生沉淀; (3)所产生的沉淀是由氨基酸盐和含有 CO₂的复杂组分构成。

2.吸附法

在工业应用中,吸附法也是一种可行的方法。吸附是一个选择性的过程,液体或气体混合物中的分子会吸附在固态吸附剂表面。即使分子浓度很低,也可以被这些具有选择性的材料捕集。吸附分子的性质(分子大小、分子量和极性)以及吸附剂的表面性质(极性、孔径大小和孔容)决定了吸附量。由于吸附过程是放热的,因此吸附剂的再生是要通过升温进行脱附的。吸附过程所需要的能量较低,因此可以避免吸收过程中的缺点。在燃烧后捕集过程中,吸附可用于从烟道气中捕集 CO₂。另一方面,在燃烧前捕集过程中,最重要的反应就是烃类的重整反应和水煤气变换反应从而合成出 H₂。为了增加 H₂的收率,捕集 CO₂可以促使平衡反应向右移动。这种改进方案具有以下优点:(1)反应可以在单个反应器中进行,从而节省投资成本;(2)减少了反应中所需要的蒸汽;(3)该过程中可以捕集 CO₂,是环境友好型过程,而且不需要单独建立 CO₂捕集单元。

在工业操作过程中,CO₂的捕集过程应该是连续的,同时是循环过程。根据吸附剂在吸附和脱附过程中的变化,吸附过程可分为两大类:变压吸附和变温吸附。在变压吸附过程中,吸附过程要在高于大气压力的环境下进行,脱附在常压下进行。同时,也可以在真空状态下进行脱附,真空变压吸附是在接近大气温度和大气压力环境下操作,并在更低的压力下进行脱附。由于能耗低而且简单易行,吸附是一项非常有前景的技术。

对于所有的吸附过程,吸附剂的性能是由在烟道气温度下对 CO_2 的选择性和吸附量决定的。吸附剂的再生时间以及寿命也是另外两个重要参数。

3.气体膜分离法

膜分离法是一项成本较低的技术,但是所得到的气体纯度较低。已经发表的一些研究结果

对胺基吸收法和膜分离法从烟道气中捕集 CO_2 的效果进行了比较。气体膜分离法有以下的优点: (1)对于平衡过程来说,膜分离法具有较高的分离能效; (2)现有的技术可直接应用于工业上(空气分离,从天然气中回收 H_2 并捕集 CO_2); (3)由于其堆积密度大,装置规模可以较小。将 CO_2 从 N_2 中分离已经得到了广泛的研究,并得到应用,用于膜分离的膜要具有较高的 CO_2 %透率和较高的 CO_2 / N_2 选择性。但是,由于发电厂排出的烟道气流速很大,对其进行处理就需要具有很大面积的膜,因而实际上增加了捕集技术的成本。膜分离法的另外一个缺点就是需要巨大、昂贵且耗能的压缩设备,这种限制使得由原料压缩或者渗透而得到的最大压力比为 10。Merkel 等与美国能源部联合开发了一种新的膜,在 30°C的操作条件下,该分离膜比商业上用于分离 CO_2 膜的 CO_2 渗透率高 10 倍, CO_2 / N_2 选择性是其 50 倍。因此,对于从烟道气中捕集的膜分离技术来说,膜渗透率的增加是降低其成本的一个重要步骤。

4.低温蒸馏法

低温蒸馆是一个空气分离过程,混合物中气体组分通过冷凝实现分离。低温是通过一个闭合的循环制冷系统获得的,该系统包括一个压缩机,一个焦耳汤普森阀多级热交换器和膨胀机组成。系统中设有不同温度的冷阱,以此来冷凝具有不同冷凝点的空气组分。

目前用于 CO₂ 捕集的技术都是在常压下进行的,因此,CO₂ 要被压缩到运输和储存的级别。低温法可以以液体的形式捕集,更有利于运输、储存或者是用于提高原油开采率的领域。

5.二氧化碳分离新技术

目前,正处于实验室研究阶段的捕集新方案包括: 化学循环捕集和二氧化碳水合分离法。 水合物分离技术作为一种新型的分离手段,近年来受到国内外的广泛关注。由于不同气体 形成水合物的难易程度不一样,因此可通过生成水合物使易生成水合物的组分优先进入水 合物相,从而实现气体混合物的分离。

对气体水合物相平衡进行研究后发现, CH_4 和 CO_2 生成水合物的条件存在显著差异,0°C 时,其生成压力分别为 2.56、1.26MPa。基于水合物中的组成与其在原相态中不同,通过控制压力使易生成水合物的 CO_2 组分发生相态转变,形成水合物,可实现 CH_4 、 CO_2 混合物的分离,即将混合气中的 CO_2 分离出来达到捕集的目的。

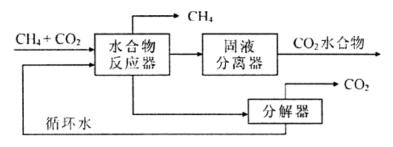


图 1.6 水合物法天然气脱碳概念流程图

图 1.6 为利用水合物分离技术进行天然气中捕集 CO₂ 的流程:将经过预处理过的酸性天然

气通入水合反应器,在合适的操作条件下使混合气中易生成水合物的 CO₂生成 CO₂水合物,被提浓的 CH₄自反应器顶部引出。所生成的 CO₂水合物经脱水后可直接利用,或随水转入水合物分解器中,分解后回注油气藏以提高采收率。分解后的水或水与添加剂的混合物返回水合反应器,循环利用。

水合物分离与其他分离相比,有压力损失小、分离效率高、工艺流程简单、设备投资小、可连续生产等特点,因此具有明显的技术经济优势。水合物分离在液相环境中进行,CO₂ 会对净化过程产生一定影响。通过对净化装置采取合理选材、进行表面处理、采用阴极保护、添加缓烛剂等措施,可有效解决腐虫防护的问题。

化学循环捕集是在燃烧循环过程中实现 ,燃烧过程分为氧化和还原反应,过渡金属氧化物作为氧的传递物在反应过程中循环使用,在流动床反应器中,氧化物与燃料发生反应,生成金属颗粒以及二氧化碳和水的混合物,还原的金属氧化物进入空气反应器中氧化形成氧化物,出口气中含有氮气和反应残留的氧气。反应过程与一般的燃烧反应相似,最终将二氧化碳与水分离,得到纯度较高的二氧化碳,该过程,不需要额外的能量输入和较高的设备费用。

五、二氧化碳捕集新材料

针对传统化学吸收法存在的溶剂回收能耗大和化学降解等问题,人们正在致力于二氧化碳捕集新材料的开发,对于不同的二氧化碳捕集方法(燃烧前捕集、燃烧后捕集和富氧燃烧捕集)开发出多种具有应用前景的新型捕集材料。现阶段开发的二氧化碳捕集新材料主要包括物理吸收剂、变温或变压吸附过程中的固体吸附剂、材料、吸附分离膜、化学循环燃烧中使用的金属氧化物以及其他材料。

六、中学阶段关于碳中和、碳达峰 相关典型例题

1. 下列措施中不利于实现漫画中提到的"碳中和"目标的是



A. 大力提倡植树造林

- B. 向燃煤中添加碳酸钙
- C. 借助光伏、风电、核电等技术发电
- D. 利用光驱动合成生物学,将二氧化碳合理转化

【答案】B

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 植物能进行光合作用,从而吸收 CO₂,能实现碳中和,A不符合题意;
- B. 燃煤中添加 $CaCO_3$,可实现燃煤脱硫,减少 SO_2 排放,但会增加 CO_2 的排放,不利于碳中和, B 符合题意:
- C. 采用光伏、风电、核电等新能源,可减少传统化石能源的使用,减少 CO₂ 的排放,能实现碳中和, C 不符合题意;
- D. 将 CO_2 转化,符合碳中和要求,D 不符合题意; 故答案选 B。
- 2. 我国提出争取在 2030 年前实现碳达峰, 2060 年实现碳中和, 这对于改善环境, 实现绿色发展至关重要。下列措施中叙述不正确的是
- A. 发电端的减碳: 鼓励光伏、风电、水电、核电、煤电等能源的发展
- B. 消费端的减碳: 推动新能源汽车的开发和充电桩基础实施的安装
- C. 消费端的减碳: 利用植物生产生物降解塑料可做到碳的循环和零排放
- D. 配套措施之一碳捕捉:使用溶剂对 CO₂进行吸收,最后吹出 CO₂气体并压缩再利用

【答案】A

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 鼓励光伏、风电、水电、核电等能源的发展可以实现发电端的减碳目标, 煤电会产生二氧化碳,不能实现发电端的减碳目标,故A错误;
- B. 推动新能源汽车的开发和充电桩基础实施的安装,可以实现消费端的减碳目标,故B正确;
- C. 利用植物生产生物降解塑料可做到碳的循环和零排放,可以实现消费端的减碳目标,故 C 正确;
- D. 使用溶剂对 CO_2 进行吸收,最后吹出 CO_2 气体并压缩再利用,可以实现减碳目标,故 D 正确:

故选A。

- 3. 我国力争在 2030 年前碳达峰, 2060 年前实现碳中和。化学在致力"碳达峰、碳 中和"方面发挥着巨大作用。下列措施不利于实现上述目标的是
- A. 燃油汽车使用尾气催化转化装置 B. 汽油中添加乙醇
- C. "禁塑令"颁布有利于减少CO₂排放 D. 加强新能源汽车推广使用

【答案】A

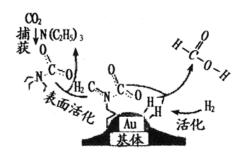
【解析】

【分析】

- 【详解】A. 燃油汽车排出的尾气中含有 CO、NO 等有害气体,它们在尾气催化转 化装置中会转化为无害的 CO、 N_2 ,但这并不能减少碳排放,与实现碳中和无关,A 不利于实现上述目标:
- B. 乙醇燃烧产生 CO2、H20, CO2 在植物光合作用下产生淀粉、纤维素等物质, 淀粉、纤维素水解产生葡萄糖、葡萄糖在酒化酶作用下又转化为乙醇、故乙醇属于 可再生能源。汽油中添加乙醇,能够减少化石能源的使用及有害物质的产生与排 放,有利于减少环境污染,B有利于实现上述目标;
- C. 塑料大部分是利用石油等化石原料提炼后的副产品经过聚合作用形成的高分子 聚合物, "禁塑令"的颁布有利于减少CO₂排放, C有利于实现上述目标;
- D. 新能源汽车所需能源不是化石能源,因此能减少碳排放,D有利于实现上述目 标:

故选 A。

4. 捕获二氧化碳是碳中和技术之一,图是捕获二氧化碳生成甲酸的过程,若 N_A 为 阿伏加德罗常数的值,下列说法正确的是



- A. $1 \text{mol } N(C_2H_5)_3$ 中含有的非极性键的数目为 $3N_A$
- B. 标准状况下, 22.4LCO,分子中含有2N,对共用电子对
- C. 每生成1mol甲酸,转移的电子数为4N_A

D. 1mol 甲酸和足量乙醇充分反应后,生成甲酸乙酯的数目为 N A

【答案】A

【解析】

【分析】

【详解】A. $N(C_2H_5)_3$ 是三个乙基与氮相连,因此 1mol CH_2CH_3 中含有的 $CH_3CH_2NCH_2CH_3$ 中含有的非极性键的数目为 $3N_A$,故 A 正确;

- B. 标准状况下, CO_2 的结构式为 O=C=O, $22.4LCO_2$ 即 $1molCO_2$ 分子中含有 $4N_A$ 对共用电子对,故 B 错误:
- C. 整个过程是 $CO_2+H_2 \overset{\text{@}\ell\ell)}{\to}$ HCOOH, 因此每生成 1mol 甲酸, 转移的电子数为 $2N_A$, 故 C 错误;
- D. 甲酸和乙醇在浓硫酸加热条件下可逆反应生成甲酸乙酯,因此1mol 甲酸和足量乙醇充分反应后,生成甲酸乙酯的数目小于 N_A ,故D错误。综上所述,答案为A。
- 5. 资源化利用 CO_2 是实现"碳中和"的重要途径, CO_2 光催化转化为 CH_4 的方法入选了 2020 年世界十大科技进展,其原理为: CO_2 + $4H_2$ 催化剂 CH_4 + $2H_2O_3$ CO_2 与氢气反应制 CH_4 的一种催化机理如图所示,下列说法正确的是

$$\begin{array}{c} La_2O_3 \\ La_2O_2CO_3 \end{array}$$

$$CO_2 \\ CH_4 + H_2O \\ H_2 \\ Ni \\ H_2 \\ \end{array}$$

- A. 反应中 La₂O₃是中间产物
- B. H_2 在 Ni 催化作用下产生•H 过程的 $\triangle S>0$
- C. 反应中 La₂O₂CO₃释放出 CO₂
- D. 使用催化剂可以降低反应的焓变,从而提高化学反应速率

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. 根据 CO_2 加氢制 CH_4 的催化机理图示,催化过程使用的催化剂为 La_2O_3 , $La_2O_2CO_3$ 为中间产物,故 A 错误;

B. H_2 经过 Ni 活性中心裂解产生活化态•H 的过程中,分子混乱度增大, $\triangle S>0$,故 B 正确;

C. 根据图示, $La_2O_2CO_3$ 可以释放出 $\cdot CO_2$, 故 C 错误;

D. 催化剂不能降低反应的焓变,可降低反应的活化能,从而提高化学反应速率,故 D 错误;

故选 B。

6. 为应对全球气候问题,中国政府承诺"2030 年碳达峰"、"2060 年碳中和"。科学家使用络合物作催化剂,用多聚物来捕获二氧化碳,反应可能的过程如图所示。下列叙述错误的是

- A. 该反应若得以推广将有利于碳中和
- B. 反应过程中只有极性键的断裂和形成
- C. 总反应方程式为 CO₂ +3H₂ 催化剂 → CH₃OH + H₂O
- D. 开发太阳能、风能等再生能源可降低 CO₂、CH₄温室气体的碳排放

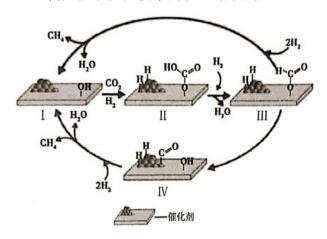
【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. 碳中和指将通过植树造林、节能减排等方式,抵消自身产生的 CO₂等温室气体,实现相对碳的"零排放",故 A 正确;

- B. 第二、四步有 H₂参与反应,存在非极性键的断裂,故 B 错误:
- C. 除去环上循环的物质和催化剂,总反应的反应物为 CO_2 、 H_2 生成物为 CH_3OH 与 H_2O ,故 C 正确:
- D. 碳排放是指 CO_2 、 CH_4 等温室气体排放的简称,故 D 正确;故选 B_0
- 7. 科学家致力于二氧化碳甲烷化研究,期待早日实现"碳中和"的愿景。下列关于二氧化碳甲烷化技术的说法错误的是



- A. $I \rightarrow II$ 的反应方程式为 $*OH + H_2 + CO_2 \longrightarrow *HCO_3 + 2*H(*代表吸附态)$
- B. II→III 的过程中有 C—O 键的断裂也有 O—H 键形成
- C. III→I 存在两种路径,这两种路径中 III 与 I 的能量差值不同
- D. 每生成 1mol CH₄ 转移电子数为 8 N_A

【答案】C

【解析】

【分析】

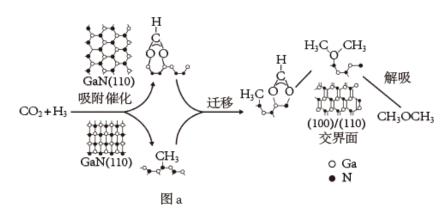
- 【 详解】 A. 由题干示意图可知, $I \rightarrow II$ 的反应方程式为 $^*OH + H_2 + CO_2 \longrightarrow ^*HCO_3 + 2^*H$ (*代表吸附态), A 正确;
- B. 由题干示意图可知, $II\rightarrow III$ 的过程中有 C—O 键的断裂也有 O—H 键形成,B 正确;
- C. 由题干示意图可知, $III \rightarrow I$ 存在两种路径,但这两种路径中 III 与 I 的能量差值

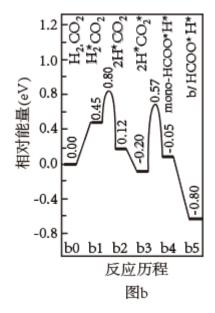
即反应过程中的热效应,与途径无关,只与反应物和生成物的状态有关,故二者相同,C错误;

D. 由题干示意图可知,整个反应的总过程是将 CO_2 和 H_2 转化为 CH_4 和 H_2O ,故每生成 1mol CH_4 转移电子数为 $8\,N_A$,D 正确;

故答案为: C。

8. (2021·福建厦门·高二期末)我国科学家利用 GaN 催化 CO_2 直接加氢得到二甲醚,助力碳中和催化剂 GaN 催化 CO_2 直接加氢制甲醚的反应机理如图 a,在 GaN(110) 界面上的反应历程如图 b,其反应为 $CO_2(g)+H_2(g)\to HCOO*+H*$,在 GaN(100)界面上发生的反应为 $CO_2(g)+4H_2(g)\to CH_3*+H*+2H_2O(g)$ 。下列说法不正确的是





- A. HCOO*中含有 σ 键和 π 键
- B. $H_2\rightarrow 2H*$ 过程放热, $CO_2\rightarrow CO_2*$ 过程放热
- C. 图 b 表示的反应历程中, 决速步骤为 H*+CO₂*→mono—HCOO*
- D. (100)/(110)交界面上的总反应为 CH3*+HCOO*+2H*

 $+H_2(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + H_2O(g)$

【答案】B

【解析】

【分析】

【详解】A. $HCOO^*$ 中含有 C-O、C-H、O-O 三种 σ 键和 C-O π 键,故 A 正确;

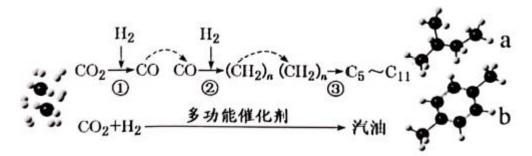
B. $H_2 \rightarrow 2H$ 过程拆开化学键,中间状态能量变高吸热, $CO_2 \rightarrow CO_2*$ 过程中间状态能量变低放热,故 B 错误:

C.图 b 表示的反应历程中,决速步骤为 $H*+CO_2*\rightarrow mono-HCOO*$,该步活化能最高,故 C 正确;

D.在 GaN(110)界面上的反应为① $CO_2(g)+H_2(g)\to HCOO^*+H^*$,在 GaN(100)界面上发生的反应为② $CO_2(g)+4H_2(g)\to CH_3^*+H^*+2H_2O(g)$,①+②得③

 $2CO_2(g)+5H_2(g) \rightarrow HCOO^*+CH_3^*+2H^*+2H_2O(g)$, ③ $+H_2(g)=2CO_2(g)+6H_2(g) \rightarrow$ HCOO*+ $CH_3*+2H*+2H_2O \rightarrow CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$,(100)/(110)交界面上的总反应 为 $CH_3*+HCOO*+2H*+H_2(g)\rightarrow CH_3OCH_3(g)+H_2O(g)$,故 D 正确; 故选 B。

9. CO_2 经催化加氢可制取汽油,这个转化有助于实现碳中和。其转化过程示意图如下:



下列说法正确的是

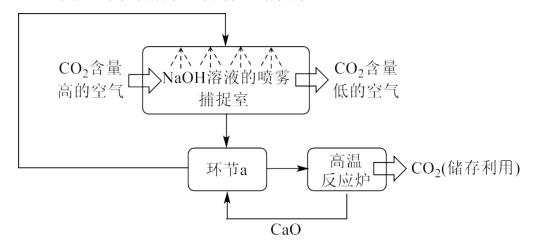
- A. 反应①、②中断裂和形成的化学键相同
- B. b的同系物中存在a的同分异构体
- C. 汽油都是 $C_5 \square C_1$ 的链状烃的混合物
- D. b的所有碳原子处在同一平面

【答案】D

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 反应①断裂 C=O 键和形成 C=O 键,反应②断裂 C=O 键,生成烃类物质,形成 C-C 键、C-H 键,两个反应断裂和形成的化学键不相同,故 A 错误;
- B. b 含有苯环, a 是链状饱和烃, 两者结构不相似, 分子式不相同, 不可能存在同分异构体, 故 B 错误;
- C. 汽油中含碳原子数为 $5\sim11$ 的脂肪烃和环烃类,并含少量芳香烃和硫化物,故 C 错误:
- D. b是对甲苯,苯是平面型分子,所有碳原子处在同一平面,故 D 正确;故选: D。
- 10. 中国努力争取 2060 年前实现碳中和。利用 NaOH 溶液喷淋捕捉空气中的 CO₂,反应过程如图所示。下列说法错误的是



- A. 捕捉室中 NaOH 溶液喷成雾状有利于吸收 CO2
- B. 环节 a 中物质分离的基本操作是过滤
- C. 反应过程中 CaO 和 NaOH 是可循环的物质
- D. 高温反应炉中的物质是 Ca(HCO₃)₂

【答案】D

【解析】

【分析】由图可知,捕捉室中氢氧化钠溶液喷雾用于吸收二氧化碳含量高的空气中的二氧化碳,反应得到二氧化碳含量低的空气和碳酸氢钠溶液;环节 a 为向碳酸氢钠溶液中加入氧化钙,氧化钙与碳酸氢钠溶液反应生成碳酸钙沉淀和氢氧化钠,过滤得到碳酸钙沉淀和氢氧化钠溶液;高温反应炉中碳酸钙受热分解生成氧化钙和二氧化碳,将二氧化碳收集后储存,环节 a 得到的氢氧化钠溶液和反应炉中得到的氧化钙可以循环利用。

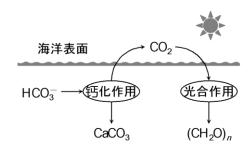
【详解】A. 捕捉室中氢氧化钠溶液喷成雾状,可以增大与二氧化碳的接触面积,有

利于二氧化碳充分反应被吸收, 故 A 正确;

- B. 由分析可知,环节 a 为向碳酸氢钠溶液中加入氧化钙,氧化钙与碳酸氢钠溶液反应生成碳酸钙沉淀和氢氧化钠,过滤得到碳酸钙沉淀和氢氧化钠溶液,故 B 正确:
- C. 由分析可知,环节 a 得到的氢氧化钠溶液和反应炉中得到的氧化钙可以循环利用,故 C 正确:
- D. 由分析可知, 高温反应炉中碳酸钙受热分解生成氧化钙和二氧化碳, 故 D 错误:

故选 D。

11. 如图所示为在海洋碳循环中的固碳途径。下列有关说法正确的是



- A. 固碳过程中 CO₂ 为催化剂
- B. 钙化作用可能发生的反应为 Ca²⁺+HCO₃=CaCO₃↓+H⁺
- C. 植物的光合作用是将光能转化为热能的过程
- D. 固碳过程中若生成 1 mol (CH₂O)_n,则转移电子的物质的量为 4n mol

【答案】D

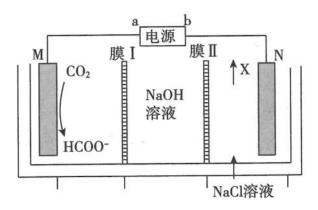
【解析】

【分析】

- 【详解】A. 由图可知,固碳过程中 CO_2 作为钙化作用的产物以及光合作用的反应物,因此 CO_2 为中间产物,故 A 错误;
- B. 钙化作用中反应为 Ca²⁺+2 HCO₃=CaCO₃↓+CO₂↑+H₂O, CaCO₃与 H⁺不能大量共存,因此不可能生成 H⁺, 故 B 错误;
- C. 植物的光合作用是将光能和化学能转化为化学能的过程,故 C 错误;
- D. 固碳过程只是光合作用中存在氧化还原反应,光合作用中 C 元素化合价由+4 降低至 0,因此若生成 1 mol (CH_2O) $_n$,则转移电子的物质的量为 4n mol,故 D 正确;

综上所述,说法正确的是 D 项,故答案为 D。

12. 近期,我国科学家在氯碱工业的基础之上,用电解法研究"碳中和"中 CO₂的处理,其装置工作原理如图。下列说法错误的是



- A. X 为氯气
- B. 膜 II 为阴离子交换膜
- C. a 极电势低于 b 极电势
- D. M 电极上发生的电极反应式为 CO₂+H₂O+2e¯=HCOO¯+OH¯

【答案】B

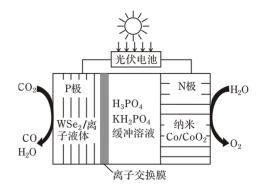
【解析】

【分析】

- 【详解】A. 二氧化碳转化为甲酸根,碳元素化合价降低,失去电子,根据电解原理可知 M 极为阴极, N 极为阳极,所以 X 为氯气, A 项正确;
- B. 根据电解原理图可知 Na^{\dagger} 要通过膜 II 进入中间室,所以膜 II 是阳离子交换膜,B 项错误;
- C. a 极为负极, 电势低于 b 极, C 项正确;
- D. M 电极上二氧化碳转化为甲酸根,碳元素化合价降低,发生的电极反应式为 $CO_2+H_2O+2e^-=HCOO^-+OH^-$,D 项正确。

答案选 B。

13. 2021 年 3 月 5 日,李克强总理在国务院政府报告中指出,扎实做好碳达峰、碳中和各项工作。科研工作者通过开发新型催化剂,利用太阳能电池将工业排放的 CO₂转化为 CO, 实现节能减排的目标。如图所示,下列有关说法正确的是



- A. N极为阴极
- B. 离子交换膜为阴离子交换膜
- C. 阳极的电极反应式为 CO₂+2e⁻+2H⁺=CO+H₂O
- D. 理论上该装置在工作时,H₃PO₄与KH₂PO₄缓冲溶液的pH保持不变

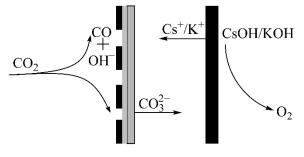
【答案】D

【解析】

【分析】由图示知,该装置外电路有光伏电池(将太阳能转化为电能),故为电解池装置,在 P 极上, CO_2 得电子转化为 CO,故 P 极为阴极,N 极为阳极,阴极电极反应为: $CO_2+2H^++2e^-=CO+H_2O$,需要缓冲溶液提供 H^+ ,故离子交换膜为阳离子交换膜,阳极电极反应为: $2H_2O-4e^-=O_2\uparrow+4H^+$ 。

【详解】A. 由分析知, N极为阳极, A错误;

- B. 由分析知, 离子交换膜为阳离子交换膜, B错误;
- C. 由分子知, CO_2 在阴极转化为CO,故选项所写电极反应为阴极电极反应,C 错误:
- D. 根据得失电子守恒和阴阳极电极反应知,缓冲溶液流入阴极的 H^+ 和阳极流入缓冲溶液的 H^+ 数目相等,故缓冲溶液中 $c(H^+)$ 保持不变,故 pH 保持不变,D 正确;故答案选 D。
- 14. (2021·福建厦门·高三三模)科学家设计下列装置捕获 CO₂,助力碳中和。下列有 关说法错误的是



A. CO_2 与 CO_3^{2-} 中心原子的杂化方式相同

- B. KOH 的电子式为 **K***[: **O**: **H**]
- C. 阳极电极反应式为 4OH⁻-4e¯=2H₂O+O₂↑
- D. CO的结构式为CFO

【答案】A

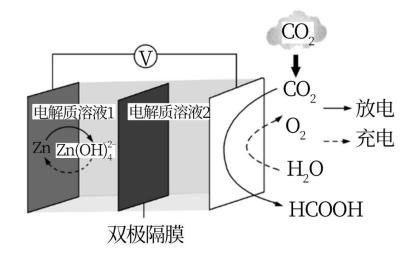
【解析】

【分析】

- 【详解】A. 二氧化碳分子中碳原子的价层电子对数为 2, 杂化方式为 sp 杂化, 碳酸根离子中碳原子的价层电子对数为 3, 杂化方式为 sp²杂化, 二氧化碳和碳酸根中碳原子的杂化方式不同, 故 A 错误;
- B. 氢氧化钾是由钾离子和氢氧根离子形成的离子化合物,电子式为 $K^{\bullet}[:O:H]^{\bullet}$,故 B 正确:
- C. 由示意图可知,氢氧根离子在阳极上失去电子发生氧化反应生成氧气和水,电极反应式为 $4OH^--4e^-=2H_2O+O_3$ 个,故 C 正确;
- D. 一氧化碳和氮气的原子个数都为 2、价电子数都为 14,原子个数和价电子数相同的微粒互为等电子体,则一氧化碳和氮气互为等电子体,等电子体具有相同的空间结构,由氮气的结构式为 N=N 可知,一氧化碳的的结构式为 C=0 ,故 D 正确;

故选 A。

15. 一种新型 Zn-CO₂ 水介质电池示意图如下,电极材料为金属锌和选择性催化材料。放电时,温室气体 CO₂ 被转化为储氢物质甲酸等,为解决"碳中和"和能源问题提供了一种新途径。下列说法正确的是



- A. 充电时, Zn 电极连电源负极
- B. 充电时,阳极区 pH升高
- C. 放电时, Zn在正极失去电子
- D. 放电时, 1molCO₂ 完全转化为 HCOOH 时有 2mole 转移

【答案】AD

【解析】

【分析】根据电池示意图,电池放电时,右侧 CO_2 得到电子发生还原反应生成HCOOH,作正极,负极Zn 失去电子,电极反应式为 $Zn-2e^-+4OH^-=Zn\left(OH\right)_4^{2-}$,电池充电时,为电解池,阳极 H_2O 失去电子,电极反应式为 $2H_2O-4e^-=4H^++O_2$ 个,阴极 $Zn\left(OH\right)_4^{2-}$ 得到电子被还原为Zn。

- 【详解】A. 充电时, $Zn(OH)_4^2$ 转化为Zn,化合价降低,发生还原反应, $Zn(OH)_4^2$ 作阴极,连接电源负极,A项正确;
- B. 充电时,阳极 H_2O 失去电子,电极反应式为 $2H_2O$ - $4e^-=4H^++O_2$ 个,生成 H^+ ,溶液 pH 减小,B 项错误;
- C. 放电时, Zn 转化为 $Zn(OH)_4^2$, Zn 失去电子, Zn 作负极, C 项错误;
- D. 电池放电时,右侧 CO_2 得到电子发生还原反应生成 HCOOH,C 的化合价由+4 价降低至+2 价,则 $1molCO_2$ 完全转化为 HCOOH 时有 2mole 转移,D 项正确; 答案选 AD。
- 16. CO2催化加氢是碳中和的重要手段之一,以下是 CO2加氢时发生的两个主要反

应:

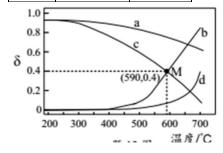
反应 I: $CO_2(g)+4H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)+2H_2O(g)$ $\Delta H_1=-165.0 \text{ kJ·mol}^{-1}$

反应 II: $CO_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$ ΔH_2

在体积为 VL 的两个恒容密闭容器中,分别按表所示充入一定量的 CO2 和 H2.平衡

体系中
$$\delta$$
 (CO) 和 δ (CH₄) $\delta = \frac{n (\text{CO或CH}_4)}{n (\text{CO}_2) + n (\text{CH}_4)}$ 随温度变化关系如图所示。

容器	起始物质的量/mol	
	CO ₂	H ₂
甲	0.1	0.3
乙	1	3



下列有关说法正确的是

- A. $\Delta H_2 < 0$
- B. 曲线 b 表示乙容器中δ (CO) 随温度的变化
- C. M 点对应 H₂ 的总转化率为 66.7%
- D. 590°C条件下反应 10min,某容器中 $\frac{c(CO) \square c(H_2O)}{c(CO_2) \square c(H_2)}$ =2.4.此时,反应 II 的 $V_{\mathbb{E}} > V$

逆

【答案】C

【解析】

【分析】反应 I 为放热反应,升高温度平衡向逆反应方向移动, δ (CH_4) 降低,曲线 a、c 表示容器中 δ (CH_4) 随温度的变化,则曲线 b、d 表示容器中 δ (CO) 随温度的变化,由图可知,随着温度升高, δ (CO) 增大,说明温度上升反应 II 平衡向正反应方向移动,反应 II 为吸热反应;体积为 VL 的两个恒容密闭容器中,乙容器的起始量是甲容器的 10 倍,相当于增大压强,平衡向气体分子总数减少的方向移动,反应 I

往正反应方向移动, δ (CH₄)增大,容器中 CO₂和 H₂的浓度下降,反应 II 平衡向逆反应方向移动, δ (CO)降低,综上分析可知:曲线 a 表示乙容器中 δ (CH₄)随温度的变化,曲线 c 表示甲容器中 δ (CH₄)随温度的变化,曲线 b 表示甲容器中 δ (CH₄)随温度的变化,曲线 d 表示乙容器中 δ (CH₄)随温度的变化;根据 C 原子守恒,甲容器中 n (CO)+n (CO₂)+n (CH₄)始终为 0.1 mol,从 M 点可知 590°C 时平衡时甲容器中,n (CH₄)= δ (CH₄)× n (CO)+n (CO₂)+n (CH₄) =0.4×0.1=0.04 mol, n(CO)= δ (CO)× n (CO)+n (CO₂)+n (CH₄) =0.4×0.1=0.04 mol , 根 据

$$CO_{2}(g)+4H_{2}(g)\square$$
 $CH_{4}(g)+2H_{2}O(g)$
1 4 1 2

0.04mol 0.16mol 0.04mol 0.08mol

0.04mol+0.16mol=0.2mol,消耗掉二氧化碳总物质的量为 0.04mol+0.04mol=0.08mol, 生成水的总物质的量为 0.04mol+0.08mol=0.12mol,据此解答。

【详解】A. 由上述分析可知,反应 II 为吸热反应,故 $\Delta H_2 > 0$, A 错误;

- B. 由上述分析可知, 曲线 b 表示甲容器中 δ (CH_4) 随温度的变化, B 错误;
- C. 由上述分析可知, M 点甲容器中 $n(CH_4) = 0.04 mol$, n(CO) = 0.04 mol,消耗掉氢气总物质的量为 0.04 mol + 0.16 mol = 0.2 mol,对应 H_2 的总转化率=

$$\frac{0.04+0.04\times4}{0.3}$$
×100%=66.7%, C 正确;

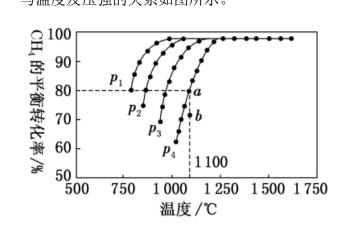
D. 由上述分析得到,590°C甲容器平衡时容器中, n(CO)=0.04mol, $n(H_2)=0.3-0.2=0.1mol$, $n(CO_2)=0.1-0.08=0.02mol$, $n(H_2O)=0.12mol$,590°C反应 II 的平衡常

数
$$K = \frac{c(CO) \Box c(H_2O)}{c(CO_2) \Box c(H_2)} = \frac{\frac{0.04}{V} \times \frac{0.12}{V}}{\frac{0.02}{V} \times \frac{0.1}{V}} = 2.4$$
,所以当容器中 $\frac{c(CO) \Box c(H_2O)}{c(CO_2) \Box c(H_2)} = 2.4 = K$,

此时反应达到平衡状态,反应 Π 的 $V_{\mathbb{Z}}=V_{\mathbb{Z}}$, D 错误; 故选 C。

17. 我国对世界郑重承诺: 2030年前实现碳达峰, 2060年前实现碳中和。而研发二氧化碳的碳捕捉和碳利用技术则是关键。

(1) 在恒容密闭容器中通入 CH_4 与 CO_2 ,使其物质的量浓度均为 1.0mol/L,在一定条件下发生反应: $CO_2(g)+CH_4(g)$ \square $2CO(g)+2H_2(g)$,测得 CH_4 的平衡转化率与温度及压强的关系如图所示。

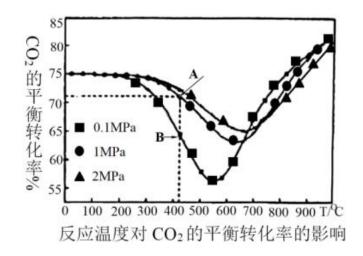


- ①该反应的ΔH 0(填"<"或"="或">")。
- ②压强 p₁、p₂、p₃、p₄ 由大到小的关系为

③压强为
$$p_4$$
时,在 b 点: $Q_C = \frac{c^2(CO) \cdot c^2(H_2)}{c(CO_2) \cdot c(CH_4)}$ _______ Kc(填"<"或"="或">")。

- (2) CO₂ 的催化加氢同时发生以下反应,如
- i $2CO_2(g)+6H_2(g)$ $\Box C_2H_4(g)+4H_2O(g)$ $\Delta H=-127.89kJ \cdot mol^{-1}$
- ii. $CO_2(g)+H_2(g)$ \square $CO(g)+H_2O(g)$ $\Delta H=+41.2kJ\cdot mol^{-1}$

不同压强下 CO_2 的平衡转化率与温度的关系如下图:



①400~600℃, CO₂ 的平衡转化率随着压强的升高而增大, B 点 v_亚_____A 点 v_∞ (填">"或"<"或"=")。

②根据图像可知,其他条件相同时,下列反应条件控制中能获得乙烯最多的是

_____(填序号)。

- A. 压强 0.1MPa 温度 800℃ B. 压强 4.0MPa 温度 300℃
- C. 压强 0.1MPa 温度 300℃ D. 压强 4.0MPa 温度 800℃
- ③在恒定压强下,随着温度的升高, CO_2 的平衡转化率先降低后升高。试分析可能原因
- ④一定条件下,将 H_2 和 $CO_2[n(H_2):n(CO_2)=3]$ 在某催化剂作用下,当总压稳定在p时,测得 C_2H_4 和CO的物质的量之比为2:1, CO_2 的转化率为50.0%。则反应 i 的化学平衡常数 $K_p=_____(只列算式不计算)。$

(2) ①.〈 ②. B ③. 温度较低时反应 i 占主导,温度升高导致 CO₂转化率降低,温度较高时反应 ii 占主导,升温导致反应 ii 正向移动, CO₂ 转化率升高

(4).
$$\frac{(\frac{9}{34}p)^4 \times (\frac{1}{17}p)}{(\frac{5}{34}p)^2 \times (\frac{1}{2}p)^6}$$

【解析】

【分析】

【小问1详解】

- ①根据图示,压强不变时,升高温度,CH4的平衡转化率增大,说明平衡向正反应方向移动。根据升温时,平衡向吸热反应方向移动,可知正反应为吸热反应, △H>0;②该平衡的正反应为气体分子数增大的反应,温度不变时,降低压强,平衡向正反应方向移动,CH4的平衡转化率增大,故 p4>p3>p2>p1;
- ③压强为 p_4 时,b 点未达到平衡,反应正向进行, $Q_c = \frac{c^2(CO) \cdot c^2(H_2)}{c(CO_2) \cdot c(CH_4)}$ 是 b 点的浓度商,反应正向进行时,浓度商<平衡常数,即 $Q_c < K_c$;

【小问2详解】

- ①根据图像可知,B 点在 0.1MPa 的曲线上,A 点在 1MPa 的曲线上,两点的温度相同,故压强越大,反应速率越大,两点均在平衡曲线上,因此两点的 $v_{\mathbb{E}}=v_{\mathbb{E}}$,故 B 点 $\langle v_{\mathbb{E}}A$ 点 $v_{\mathbb{E}}$;
- ②反应 i 是气体体积减小的放热反应,根据勒夏特列原理,加压和降温能促进平衡 正向移动,获得更多的乙烯,故选 B。
- ③反应 i 为放热反应,温度较低时反应 i 占主导,根据勒夏特列原理,温度升高平

衡逆向移动,CO₂转化率降低,反应 ii 为吸热反应,温度较高时反应 ii 占主导,升温导致反应 ii 正向移动,CO₂转化率升高:

④ $n(H_2)$: $n(CO_2)$ =3,设开始时 $n(H_2)$ =6mol, $n(CO_2)$ =2mol, C_2H_4 和 CO 的物质的量之比为 2:1,设 C_2H_4 的物质的量为 x,CO 的物质的量为 0.5x,根据已知列出三段式中的转化和平衡的数据:

 CO_2 的转化率为 $\frac{2x+0.5x}{2mol}$ ×100%=50%,解得 x=0.4mol,平衡时 n(CO₂)=2-

 $2.5 \times 0.4 = 1 \text{mol}$, $n(C_2H_4) = 0.4 \text{mol}$, n(CO) = 0.2 mol, $n(H_2) = 6-6.5 \times 0.4 = 3.4 \text{mol}$, $n(H_2O) = 4.5 \times 0.4 = 1.8 \text{mol}$, 混合气体的总物质的量=1 mol + 0.4 mol + 0.2 mol + 3.4

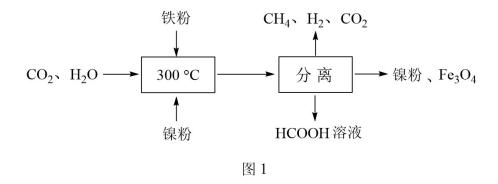
$$mol + 1.8 \; mol = 6.8 \\ mol, \; \; p(CO_2) = \frac{1}{6.8} \; p = \frac{5}{34} \; p \; , \; \; p(C_2H_4) = \; \frac{0.4}{6.8} \; p = \frac{1}{17} \; p \; , \; \; p(H_2) = \; \frac{3.4}{6.8} \; p = \frac{1}{17} \; p \; , \; \; p(H_2) = \frac{1}{17} \; p \; , \; \; p(H_2) = \frac{1}{17} \; p \; , \; \; p(H_2) = \frac{1}{17} \; p \; , \; \; p(H_2) = \frac{1}{17} \; p$$

$$\frac{1}{2}$$
p,p(H₂O)= $\frac{1.8}{6.8}$ p= $\frac{9}{34}$ p,则反应 i 的化学平衡常数 K_p = $\frac{c(H_2O)^4 \times c(C_2H_4)}{c(CO_2)^2 \times c(H_2)^6}$ =

$$\frac{(\frac{9}{34}p)^4 \times (\frac{1}{17}p)}{(\frac{5}{34}p)^2 \times (\frac{1}{2}p)^6} \, .$$

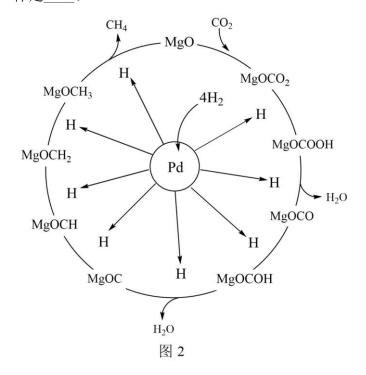
18. 国家主席习近平在 9 月 22 日召开的联合国大会上表示: "中国将争取在 2060 年前实现碳中和"。所谓"碳中和",通俗地说,日常活动可能制造的二氧化碳排放量,通过植树、节能减排等方法来中和抵消。

(1)CO₂ 甲烷化反应是由法国化学家 PaulSabatier 提出的,因此,该反应又叫 Sabatier 反应。CO₂ 催化氢化制甲烷的研究过程如图 1:

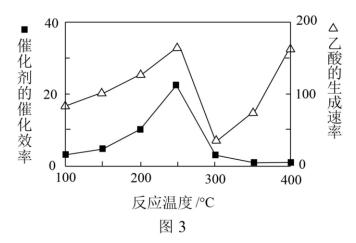


- ①上述过程中,加入铁粉的作用是___。

(2)一定条件下,Pd-Mg/SiO₂催化剂可使 CO₂ 甲烷化从而变废为宝,其反应机理如图 2 所示,该反应的化学方程式为____,反应过程中碳元素的化合价为-2 价的中间体是。



(3)CO₂和 CH₄是两种重要的温室气体,通过化学反应可以将它们转化为其他物质。 以二氧化钛表面覆盖 Cu₂Al₂O₄为催化剂,可以将 CO₂和 CH₄直接转化成乙酸。 ①在不同温度下催化剂的催化效率与乙酸的生成速率如图 3 所示,250~300℃时, ②为了提高该反应中 CH4 的转化率,可以采取的措施是



【答案】 ①. 与水蒸气反应提供氢气 ②. 当增加镍粉的用量时, 第II步反应

速率增加更大

 $\frac{\text{Pd-Mg/SiO}_2}{\text{CH}_4\text{+}2\text{H}_2\text{O}}$ (3). CO₂+4H₂

(4). MgOCH₂

⑤. 温度

超过 250℃时,催化剂的催化效率降低 浓度

⑥. 缩小容器体积增大压强、增大 CO₂的

【解析】

【详解】(1)①加入铁粉,高温条件下可以与水蒸气反应生成氢气和四氧化三铁,提 供反应过程中需要的氢气:

②根据流程可知镍粉为该过程的催化剂,当镍粉用量增加10倍后,甲酸的产量迅 速减少,即甲酸的消耗速率大于其生成速率,即第Ⅱ步反应速率加快的更多,所以 原因是: 当增加镍粉的用量时, 第II步反应速率增加更大:

(2)根据题目信息"一定条件下, Pd-Mg/SiO2催化剂可使 CO2甲烷化"可知反应中 CO₂为反应物之一, CH₄为产物之一, 再根据图示中氢气"进入"Pd中可知 H₂也为 Pd-Mg/SiO₂ CH₄+2H₂O;反应过程中 Mg

反应物之一, 所以化学方程式为 CO₂+4H₂=

为+2 价, O 为-2 价, H 为+1 价, 所以碳元素的化合价为-2 价的中间体是 MgOCH₂;

(3)①据图可知,温度超过250℃时,催化剂的催化效率降低,所以温度升高而乙酸 的生成速率降低;

②CO₂和 CH₄直接转化成乙酸的化学方程式为 CO₂(g)+CH₄(g)□ CH₃COOH(g);提 高该反应中 CH4 的转化率,改变条件应使平衡向正反应方向移动,正反应是气体体 积减小的反应,缩小容器体积增大压强、增大 CO₂ 的浓度,平衡正向移动,反应物转化率增大。

- 19. 李克强总理在十三届全国人民代表大会第四次会议上作政府工作报告时指出: 优化产业结构和能源结构,扎实做好碳达峰、碳中和各项工作。碳中和是指一个组 织在一年内的二氧化碳排放通过二氧化碳去除技术达到平衡。
- (1)科研人员借助太阳能用二氧化碳制备甲醇等燃料的催化转化是迄今为止最接近光合作用的方法,并且实现了二氧化碳的循环(如图所示),下列说法错误的是

- A. 图中能量转化形式有两种
- B. 使用催化剂可以提高单位时间内反应物的转化率
- C. 利用太阳能开发甲醇等液态燃料有利于环境保护
- D. 该工艺中的 H₂ 目前只能由电解水获得
- (2)CO₂加氢还可制备甲酸(HCOOH)。
- ①工业上利用甲酸的能量关系转换图如图所示:

$$\begin{array}{c} \text{HCOOH(g)} \xrightarrow{\Delta H = +72.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} & \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \\ & \downarrow \\ \Delta H = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \downarrow \\ & \Delta D_2(g) & \downarrow \\ & \text{CO}_2(g) & \text{H}_2(g) \end{array}$$

反应 $CO_2(g)+H_2(g)$ 日 HCOOH(g)的焓变 $\Delta H=$ kJ·mol⁻¹。

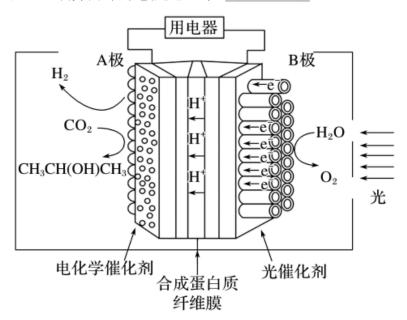
②温度为 T_1 °C时,将等物质的量的 CO_2 和 H_2 充入体积为 1L 的密闭容器中发生反应: $CO_2(g)+H_2(g)$ 日 HCOOH(g) K=2。

实验测得: v_正=k_正c(CO₂)·c(H₂), v_逆=k_逆c(HCOOH), k_正、k_逆为速率常数。T₁℃

时, k _逆= k_正。

③温度为 T₂℃时,k_正=1.9k_逆,则 T₂℃时平衡压强_____(填">""<"或 "=")T₁℃时平衡压强,理由是_____。

(4)某光电催化反应器如图所示, A 极是 Pt/CNT 电极, B 极是 TiO₂ 电极。写出 A 极由 CO₂制异丙醇的电极反应式:



【答案】 ①. AD ②. -31.4 ③. 0.5 或 $\frac{1}{2}$ ④. > ⑤. 由 k $_{\mathbb{Z}}$ =1.9k $_{\mathbb{Z}}$ 可以

得出 K=1.9<2, 说明平衡逆向移动。而该反应为放热反应,可知 $T_2>T_1$,又逆反应气体分子变多,依据 PV=nRT,V一定,n 和 T 均变大,故 P 变大 ⑥. NH_4HCO_3 + H_2O $NH_3\cdot H_2O$ + H_2CO_3 ⑦. 1.26×10^{-3} ⑧. $3CO_2$ + $18e^-$ + $18H^+$ = $CH_3CH(OH)CH_3$ + $5H_2O$

【解析】

【分析】

【详解】(1)图中显示的能量转化形式就有四种:太阳能转化为化学能,化学能转化为热能(或热能转化为化学能),化学能转化为热能(或电能),热能(或化学能转化为)动能,选项 A 错误;

- B. "单位时间内反应物的转化率"其实是描述化学反应速率,选项 B 正确;
- C. 利用太阳能开发甲醇等液态燃料,既有利于"碳中和",又有利于替代化石能源,减少污染,选项 C 正确;
- D. 目前,工业获取 H_2 更多采用水煤气法、烃裂解(或烃转化)法,选项 D 错误。 答案选 AD;
- (2)①由图可得反应 HCOOH(g) □ CO(g)+H₂O(g) △H=+72.6kJ·mol⁻¹;

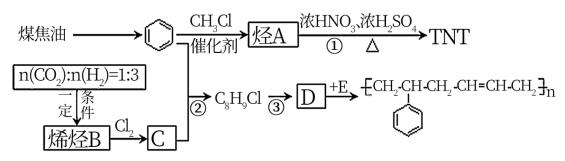
$$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g) \Delta H = -283.0 \text{kJ·mol}^{-1};$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(g) \triangle H = -214.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

由盖斯定律可得△H=-31.4 kJ·mol⁻¹;

- ②反应达到平衡时, $v_{\text{IE}} = v_{\text{id}}$, 即 $k_{\text{IE}} c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2) = k_{\text{id}} c(\text{HCOOH})$, 又 K=2, 可得 $k_{\text{IE}} = 2k_{\text{id}}$ 。所以, $k_{\text{id}} = 0.5k_{\text{IE}}$;
- ③温度为 T_2 °C时, $k_{\pm}=1.9k_{\pm}$,则 K=1.9<2,说明平衡逆向移动,该反应正向放热,故可得出 $T_2>T_1$,且逆反应气体分子数变多,依 PV=nRT,可得 T_2 °C时平衡压强大于 T_1 °C时平衡压强;答案为由 $k_{\pm}=1.9k_{\pm}$ 可以得出 K=1.9<2,说明平衡逆向移动。而该反应为放热反应,可知 $T_2>T_1$,又逆反应气体分子变多,依据 PV=nRT,V一定,n 和 T 均变大,故 P 变大;
- (3)常温下,碳酸的电离常数 K_1 =4.4×10⁻⁷、 K_2 =4.7×10⁻¹¹,计算 NH₄HCO₃.水解反应 的平衡常数时用到碳酸的电离常数 K_1 =4.4×10⁻⁷和 NH₃·H₂O 的电离常数 K_b =1.8×10⁻⁷
- 5,根据反应 $NH_4^+ + HCO_3^- + H_2O$ □ $NH_3 \cdot H_2O + H_2CO_3$ 可知 $K_h = \frac{K_w}{K_1 \square K_b} = 1.26 \times 10^{-3}$:
- (4)由图可知,A 电极为正极,在 A 电极上 CO_2 得电子,发生还原反应,生成 $CH_3CH(OH)CH_3$,A 极由 CO_2 制异丙醇的电极反应式为 $3CO_2+18e^-+18H^+=$ $CH_3CH(OH)CH_3+5H_2O_{\circ}$
- 【点睛】本题为化学反应原理综合,以"碳中和"切入,突出化学学科"科学精神与社会责任"的核心素养。通过阅读图例、盖斯定律的运用、速率常数和平衡常数的分析与计算、电极反应方程式的书写等,分别考查了信息获取与加工能力、证据识别与推理能力、模型构建与认识能力,以及规范的文字、化学用语的表达能力。
- 20. "碳中和"是指一定时间内直接或间接产生的温室气体排放总量,通过植树造林、节能减排等形式,以抵消自身产生的二氧化碳排放量,实现二氧化碳"零排放

"。二氧化碳和氢气按一定的体积比混合,在一定条件下可以制得烯烃,该技术已 经成为节能减碳实现"零排放"的有效途径之一、苯是一种重要的化工原料,下图是 合成橡胶和 TNT 的路线。



己知: C的核磁共振氢谱只有1组峰

回答下列问题:

- (1)工业上从煤焦油里提取苯的操作名称为____。
- (2)写出烃 A 的结构简式 , 烯烃 B 的名称为 。
- (3)写出反应类型: B→C 反应类型 , 反应③的反应类型 。
- (4)写出反应②的化学方程式: 。
- (5)为了减少碳排放,在一定条件下,将 CO_2 和 H_2 按 1:3 反应合成化合物 F,测得 F 气体在标准状况下的密度为 1.875g/L。写出 D 和 F 形成聚合物高分子的化学方程 式

【解析】

【分析】苯与 CH₃Cl 发生取代,生成甲苯, A 的结构简式, 1 个 C₈H₉Cl 中有

 CH_3

8个C,结合反应物说明有苯环,可知B中为2个H,则为乙烯,对比③的反应物

此分析解题。

【详解】(1)本溶解在煤焦油中,煤焦油中不同成分的沸点不同,工业上从煤焦油里 提取苯的操作名称为分馏。

烯。

(3)乙烯与氯气发生加成反应,反应物为 C_8H_9C1 产物 D 为苯乙烯可知反应③的反应 类型为消去。

(5)为了减少碳排放,在一定条件下,将 CO_2 和 H_2 按 1:3 反应合成化合物 F,测得 F 气体在标准状况下的密度为 1.875g/L,F 的摩尔质量=22.4L • mol-

1×1.875g/L=42g/mol, D和F形成聚合物高分子,则F为CH₃CH=CH₂,化学方程

式:
$$nH_2C$$
= $CHCH_3+n$ \longrightarrow cH_3 \cap n \circ

新冠肺炎背景下的相关研究

一、事件回顾

2019年12月8日,湖北省武汉市确诊一例新型冠状病毒肺炎(COVID-19)患者,2020年1月9日出现首个新冠患者死亡,随后疫情在全国不断传播扩散,其中确诊病例超过1000例的省份分别为湖北、广东、河南、浙江和湖南。为从源头切断病毒传染途径,武汉市宣布自2020年1月23日10时起,全市公交、地铁、轮渡、长途客运暂停运营;无特殊原因,市民不要离开武汉,机场、火车站离汉通道暂时关闭。虽然采取了交通管制等一系列防止疫情进一步恶化的措施,但早在1月10日就迎来了春运的交通枢纽武汉市显然疏漏了"封城"前的人员流动性,仅在1月22日,武汉三大火车站客运量已多达30万人。国内新冠病毒肺炎累计确诊病例截至2021年11月10日20时达126847人(其中境外输入9794人),累计治愈117952人,国外累计确诊高达251593026人,累计治愈227762161人,国内COVID-19治愈率在2020年2月1日首次超过死亡率,此后保持稳定增长的趋势,同时死亡率基本控制在2%~4%的区间内,这初步显示了我国防控逐见成效。



截至 2020 年 3 月初,经过中国上下艰苦努力,国内已初步呈现新冠疫情防控形势持续向好、生产生活秩序加快恢复的态势。但是,必须看到海外疫情却呈现持续蔓延甚至国际化、复杂化、急剧恶化的严峻形势,我们不能够放松警惕,要谨防疫情带来的外需不确定性对中国经济构成二次冲击。

二、科学防疫

1.医用防护服

医用防护服是指医生、护士、公共卫生人员、清洁人员等医务人员在进入特定区域的人群 所用的防护性物品,它具有隔离病菌、有害超细颗粒等作用。我国已经成为全球最大的医 用防护用品生产加工基地,每年全球约用掉 1.8 亿件一次性(用即弃型)手术衣,其中有 60% 在中国生产加工。

医用防护服主要采用轻质柔软,透气防水特殊材质,使其具备防毒、防病菌的作用。另外,在防护服缝线处增加胶条密封,以增强防护效果。所以医用防护服在保证防毒防细菌的情况下,还要兼顾轻质柔软,透气防水等性能。目前,医用防护服使用的材料一般为复合材料,复合材料中具有一定透气性能的隔离层是医用防护服的关键材料。医用防护服因使用的材料种类不同,所具有的性能也不尽相同。目前一次性防护服主要使用透气膜/非织造布复合布,重复使用的多用高聚物涂层织物。由于机织类材料制作的医用防护服一般用于日常工作服,所以医用防护服所用材料均为非织造材料。目前,围绕医用防护服材料展开研发和市售的非织造材料主要有以下几种。



(1)聚丙烯纺粘布

聚丙烯纺粘布(图 1)采用纺粘无纺布技术制成,德国莱芬的莱科菲尔公司技术、意大利 STP 公司技术、日本的神户制钢所技术等是世界上所采用的主要纺粘无纺布技术。聚丙烯聚合物和添加物挤压拉伸成长丝,长丝形成网状结构,纤网经过加固变成无纺布,从而制成聚丙烯纺粘布。聚丙烯纺粘布经再抗菌、抗静电等处理,制成医用防护服。相对于传统的机织防护服,聚丙烯纺粘布防护服无疑是一大进步,它具有强度高、耐高温、耐老化、抗紫外线、防腐、无毒等优点。除此之外,聚丙烯纺粘布医用防护服成本较低,这样医用防护服就可以一次性使用,大大减少交叉感染率。正是由于聚丙烯纺粘布医用防护服的低成

本,在投放市场的相当长时期内,受到国内、外市场的青睐。但是,在临床应用中发现该 材质防护服对微生物隔离效果差,后续应用中聚丙烯纺粘布只能作为普通防护用品用,如 无菌外科手术服、消毒包布等。



图 1 聚丙烯纺粘布

(2)聚酯纤维与木浆复合的水刺布

聚酯纤维与木浆水刺布(图 2)以聚酯纤维、优质的进口木浆为原料,采用先进水刺设备,不添加任何化学粘合剂加工而成。该材料手感柔软,可以与传统的纺织品相媲美,而且还具有独特的吸收能力、吸液能力,环保、无尘、防静电等优点。聚酯纤维与木浆水刺布首先经过抗菌、抗静电及"三抗"(抗酒精、抗血、抗油)后,进一步制成医用防护服材料。该材料由于病毒粒子阻隔效率比较差,所以也不是医用防护服的理想选择。

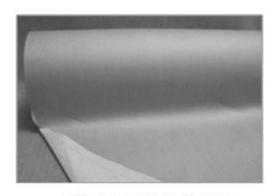


图 2 聚酯纤维与木浆水刺布

(3)聚丙烯纺粘—熔喷—纺粘复合非织造布

聚丙烯纺粘—熔喷—纺粘复合非织造布(图 3)是聚丙烯熔喷布与熔喷纺粘布 2 种材料制成的复合材料。如果单纯的使用熔喷布,虽然该材料过滤效率高、抗静水压能力强,但是耐磨性差、强度较小,限制了其在医用防护服的应用;纺粘布纤维由于密度大,连续长丝组成的纤网增加了其断裂强力和伸长比,恰好弥补熔喷布的缺点。所以聚丙烯纺粘—熔喷—纺粘复合非织造布同时具备了熔喷布和熔喷纺粘布 2 种材料的优良特性。2 种材料复合后经过抗静电、"三抗"及其他处理后,能够满足医用防护服性能需要,是医用防护服材料的理想选择。高性能熔喷级聚丙烯材料作为医用防护服的首选,近年来受多重利好因素的影

响,被市场看好,生产企业也在积极研发,拓展聚丙烯纤维市场。数据统计,2019年国内聚丙烯纤维料产量约170万t左右,比2018年增长7.5%。



图 3 聚丙烯纺粘一熔喷一纺粘复合非织造布

(4)高聚物涂层织物

聚乙烯、聚氯乙烯及其他各种合成橡胶等均可用于高聚物医用防护服的涂层,种类繁多。高聚物涂层织物(图 4)防护服对细菌阻隔作用及防水性能都非常强,也是目前作为重复使用的医用防护服的主要材料。但是同时这种防水性也赋予其较差的透湿性能,导致医护人员的大量汗液无法排出,舒适性差。2003 年"非典"时期,由于材料种类的限制,医护人员抗击疫情只能使用橡胶涂层织物医用防护服。此后,在研究中发现微孔聚四氟乙烯薄膜与织物复合后能够改善其防水透气性能,但该材料作为一次性用品成本很高。



图 4 高聚物涂层织物

(5)聚乙烯透气膜/非织造布复合布

聚乙烯透气膜/非织造布复合布(图 5)由不同透气性能的透气膜与 3 大纤维(聚丙烯、聚酯和粘胶)复合而成。目前,一次性防护服主要使用透气膜/非织造布复合布,该材料制成的医用防护服除了具有优良的阻隔病毒以及液体渗透性能外,还具有抗拉强度强,透气性好等优点。除此之外,可以通过改变复合面料的柔软度调节防护服的手感,这就使防护服的舒适性能大大提高。聚乙烯透气膜/非织造布复合布制成的医用一次性医用防护服不含有毒成分、穿着轻便、成本低,能够有效的防止交叉感染,保护医务人员的身体健康及生命安全。

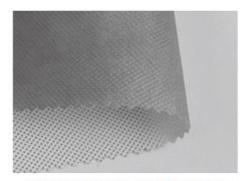


图 5 聚乙烯透气膜/非织造布复合布

2.口罩

(1)口罩的标准

口罩是预防控制呼吸道传染病传播的呼吸防护用品。在我国,防护口罩很早就有,但是没有相应的标准。2003年 SARS 之后,国家颁布了 GB19083-2003《医用防护口罩技术要求》和 YY0469-2004《医用外科口罩技术要求》标准。

表 1 常见口罩类型及标准

口罩类型	标准号	类别
医用防护口罩	GB 19083-2010	中国国家标准
医用外科口罩	YY 0469-2011	中国医药行业标准
一次性使用医用口罩	YY/T 0969-2013	中国医药行业标准
自吸过滤式防颗粒物呼吸器	GB 2626-2006	中国国家标准
N95	ASTM F2011-2019	美国标准
FFP2	EN 14683-2014	欧洲标准

口罩的防护效果评价的重要指标是对颗粒物的过滤效率以及口罩与佩戴者脸部的密合程度。

(2)口罩的成分组成

口罩一般由熔喷布、无纺布、口罩带、鼻夹组成,其中外层和内层均采用无纺布、中层采 用熔喷布。口罩最外层具有防飞沫设计,中间层是核心功能层,用于过滤飞沫、颗粒或细 菌,内层主要吸湿。

主体过滤材料为聚丙烯熔喷布,是一种超细静电纤维布,由于静电作用可以捕捉粉尘,含有各类病毒的飞沫接近聚丙烯熔喷布后,能被吸附在熔喷布表面,无法穿透。适合平面口罩熔喷过滤级别有:普通级、BFE95(滤效 95%)、BFE99(滤效 99%)、VFE95(滤效 99%)、PFE95(滤效 99%)、KN90(滤效 90%)。熔喷布一般选用 20 克重,克重越高,防护过滤效果越好,N95 的采用 40 克重甚至更高。当然,如果无纺布层过多,口罩就比较硬,而熔喷层

过多,则呼吸比较困难。

其他材料: 金属(用于鼻夹)、染色剂、弹性材料(用于口罩带)等。

(3)口罩的防护原理

口罩的防护原理与制作材料和工艺密切相关,用于阻留颗粒物的材料,如矿物性纤维、天然纤维或合成纤维和滤料纤维等,这些材料对空气中的颗粒物阻留机理包括重力沉降拦截、惯性撞击拦截、直接拦截、扩散拦截和静电拦截等。①重力沉降:大颗粒物质在气流中受重力影响可以沉降到滤料上,从气流中分离而沉降在口罩过滤材料上。②惯性拦截:当气流中的颗粒物绕过阻挡在气流前方的滤料纤维时,较高质量的颗粒物受惯性影响会偏离气流方向,撞到滤料纤维上而停留下来。③直接拦截:颗粒在气流中处于滤料的流线上,假如颗粒的半径大于流线与滤料之间的距离就会被拦截下来。④扩散拦截:微小的颗粒受到空气分子热运动的影响而发生撞击,形成布朗运动规律,无规律运动的颗粒接触到滤料纤维而被阻留。⑤静电拦截:很多滤料纤维都会带有静电,而气流中的颗粒无论是否带静电,当其靠近滤料纤维时就容易受静电吸引而被吸附到滤材上被阻留。因此,口罩能够阻留气流中颗粒物,是综合作用的结果。

(4)使用后的口罩处理

I. 医疗人员使用后的废弃口罩

在医疗机构,医务人员、住院患者和陪护人员使用过的口罩,或外部接触过病毒、细菌等污染源的口罩,使用后,应立即按照感染性废弃物等处理,并清洗双手,取 2ml 左右 75% 的酒精(手消毒剂)均匀涂抹(喷洒)于双手每个部位,揉搓消毒双手至干或用 WHO 推荐的六步洗手法揉搓消毒至干。医疗机构要设置专门的口罩收集桶,收集后交医疗废弃物处理机构专业处理。

II. 密切接触新冠肺炎疑似或确诊病例的家庭成员或亲朋好友的废弃口罩 密切接触新冠肺炎病例或疑似病例使用后的口罩,应该使用含有效氯 1000~2000mg/L 的 消毒液(如:5%84消毒液,按消毒液与水1:49~1:24的比例稀释)浸泡消毒 20~30min 后,丢弃于有害垃圾桶中。并清洗双手,取2ml左右75%的酒精(手消毒剂)均匀涂抹(喷洒)于双手每个部位,揉搓消毒双手至于或用WHO推荐的六步洗手法揉搓消毒至干。

III. 普通人群使用过的一次性口罩

将用完后的口罩置于生活垃圾分类中有害垃圾桶内,并清洗双手。由环卫部门按照有害垃圾进行处理。在疾病高发城市,环卫部门应在公共场所广泛设置专门的一次性口罩收集垃圾桶并显著标注,要求人们使用后定点投放,环卫部门定期安排人员进行 84 消毒液喷洒消毒,或统一收集后密闭装运,进行焚烧处理。

3.消毒剂



消毒剂是用于杀灭传播媒介上的微生物使其达消毒或灭菌要求的制剂。按有效成分可分为 醇类消毒剂、含氯消毒剂、含碘消毒剂、过氧化物类消毒剂、胍类消毒剂、酚类消毒剂、 季铵盐类消毒剂等;按用途可分为物体表面消毒剂、医疗器械消毒剂、空气消毒剂、手消 毒剂、皮肤消毒剂、黏膜消毒剂、疫源地消毒剂等;按杀灭微生物能力可分为高水平消毒 剂、中水平消毒剂和低水平消毒剂。

(1)醇类消毒剂

I. 有效成分及消毒原理

乙醇含量为 70%~80%, 含醇手消毒剂>60%, 75%酒精和病毒内的渗透压相近,酒精可以破环蛋白质和遗传物质核酸中的肽键或氢键,使其变性脱水凝固,例如使冠状病毒表面刺突蛋白被破坏,使其不能与细胞受体结合,虽然并没有直接死亡但是失去感染能力达到灭活效果。

II. 使用方法

直接选用 75%浓度酒精,不用稀释直接擦拭需要消毒的地方,若是 98%的酒精则需要稀释,否则高浓度酒精会使蛋白质过快国化,从而阻碍酒精的进一步渗入。以 98%酒精和水3:1 的比例稀释再使用即可。

III. 注意事项

在消毒时要尽量采用擦拭的方式,因为酒精较为温和,可以对人体皮肤、手部、门把手、 地板等地方消毒,不过酒精也容易使皮肤干燥失水,建议在平时消毒抹一些润肤霜。同时 一定要避免大范围喷洒消毒,冬天空气干燥,室内空气不流通,取暖电器又多,高温、静 电很容易引起爆燃。尤其是在以喷雾的方式消毒时十分危险,当局部空气浓度达到 3%以 上时,就会被火星或者衣服上的静电引燃。同时这种喷洒的消毒方式酒精挥发更快,难以 维持 75%酒精至少 2min 的消毒要求,消毒效果不尽人意。并且酒精本身易挥发,以喷雾 方式消毒很容易使酒精挥发浓度低于有效消毒浓度,所以在用酒精消毒时最好以擦拭的方 式,在消毒的同时也要保证自身安全性。

(2)含氯消毒剂

I. 有效成分及消毒原理

以有效氯计,含量以 mg/L 或%表示,漂白粉≥20%,二氯异氰尿酸钠≥55%,84 消毒液依据

产品说明书,常见为 2%~5%。其中的含有氧化性极强的 CIO⁻(次氯酸根),可以轻易的氧化破坏病毒蛋白质外壳并穿透直达病毒"大脑"核酸,CIO⁻还会进一步将冠状病毒主要遗传物质 RNA 链条氧化破坏完全断裂。

II. 使用方法

各个生产厂家的有效氯浓度并不相同,按照瓶身消毒要求配制,物体表面消毒时,使用浓度 500mg/L;疫源地消毒时,物体表面使用浓度 1000mg/L,有明显污染物时,使用浓度 10000mg/L;室内空气和水等其他消毒时,依据产品说明书。避免分解现用现配,可以采用喷洒方式,对空气、对地板、墙壁这些耐腐蚀的地方喷洒效果好,是性价比最高的消毒方式,因为气味特别大建议在通风环境下使用。

III. 注意事项

外用消毒剂,不得口服,置于儿童不易触及处。配制和分装高浓度消毒液时,应戴口罩和手套;使用时应戴手套,避免接触皮肤。如不慎溅入眼睛,应立即用水冲洗,严重者应就医。对于这种强氧化性的 84 消毒剂我们也要注意,它的有效消毒浓度至少在 500mg/L 以上,此时的它可是"人挡杀人佛挡杀佛",人体皮肤、衣服、实木地板等都在它的氧化范围内,所以要避免对这些地方喷洒。同时对金属有腐蚀作用,对织物有漂白、褪色作用。金属和有色织物慎用。CIO-是强氧化剂,不得与还原物质共储共运,不得与易燃物接触,应远离火源。因 CIO-能够水解生成稳定性较差的 HCIO,因此需置于阴凉、干燥处密封保存。也要避免和酒精的混用,不仅消毒效果会因为彼此反应而抵消,还有一定可能性会生成乙醛、氯仿、光气这类剧毒的气体,非常不建议混用。

(3)二氧化氯(ClO₂)消毒剂

I. 有效成分及消毒原理

活化后二氧化氯含量≥2000mg/L,二氧化氯对微生物细胞壁有较强的吸附和穿透作用,能渗透到微生物内部,氧化分解细胞内含硫基的丙氨酸、色氨酸、酪氨酸,抑制其内蛋白质的合成,从而致其死亡。二氧化氯能有效清除空气中病毒、支原体、真菌等致病微生物,以及使食物变质腐败的腐败菌群。

II. 应用范围

适用于水(饮用水、医院污水)、物体表面、食饮具、食品加工工具和设备、瓜果蔬菜、医疗器械(含内镜)和空气的消毒处理,适当浓度的二氧化氯对人和动物是安全无害的。同时二氧化氯的除臭除味是因为它能与异味物质(如 H₂S,-SOH、-NH₂等)发生脱水反应,并使异味物质迅速氧化转化为其他物质。另外二氧化氯能将甲醛等有害气体氧化分解为水和二氧化碳等无毒无害物质。因含量也非常低,不会造成居住空间湿度和二氧化碳显著增加。

III. 使用方法

一元包装的粉剂开袋后立即一次性配制成液体,开袋后未使用完的粉剂不可再使用。片剂 需要充分崩解,粉剂和片剂需要充分溶解,溶解时使用不透光的非金属广口容器,不可使 用温度高于 40°C的水溶解粉剂; 先在容器中加入所需水量, 再加入所需粉剂量, 不可反向操作。免活化产品可直接使用或经稀释后使用; 需活化的二氧化氯消毒剂按产品说明书规定的方法进行充分活化后方可使用; 活化操作时应将活化剂加入主剂中, 不得将主剂加入活化剂中; 活化后的消毒剂一般为黄色或黄棕色或黄绿色液体。二氧化氯水溶液一经活化或稀释会分解加快而不稳定,尽量当天配制当天使用。在使用二氧化氯消毒剂时,应严格按产品说明书的使用剂量作用时间和消毒方式进行操作。



IV. 注意事项

外用消毒剂,不得口服;置于儿童不易触及处。不宜与其他消毒剂、碱或有机物混用。本品有漂白作用。本品对金属有不同程度腐蚀性,金属制品经二氧化氯消毒后,应及时用符合要求的水冲洗干净、干燥。使用时应戴手套,避免高浓度消毒剂接触皮肤和吸入呼吸道;如消毒剂不慎接触眼睛,应立即用水冲洗,严重者应及时就医。置于干燥、通风处保存,注意贮存运输过程中的安全问题。稀释液应现配现用,使用时限≤24小时。

(4)过氧化物类消毒剂

I. 有效成分及消毒原理

过氧化氢消毒剂:过氧化氢(以 H_2O_2 计)质量分数 $3\%\sim6\%$ 。过氧乙酸消毒剂:过氧乙酸(以 $C_2H_4O_3$ 计)质量分数 $15\%\sim21\%$ 。消毒原理是利用当中含有强氧化性的过氧氢根 HO_2 ,能将病毒的蛋白质衣壳和病毒的核酸遗传物质氧化。

II. 应用范围

适用于物体表面、室内空气消毒、皮肤伤口消毒、耐腐蚀医疗器械的消毒。

III. 使用方法

物体表面: 0.1%~0.2%过氧乙酸或 3%过氧化氢,喷洒或浸泡消毒作用时间 30min,然后用清水冲洗去除残留消毒剂。

室内空气消毒: 0.2%过氧乙酸或 3%过氧化氢,用气溶胶喷雾方法,用量按 10mL/m $^3\sim 20$ mL/m 3 (1g/m 3)计算,消毒作用 60min 后通风换气; 也可使用 15%过氧乙酸加热熏蒸,用量按 7mL/m 3 计算,熏蒸作用 $1\sim 2$ h 后通风换气。

皮肤伤口消毒: 3%过氧化氢消毒液,直接冲洗皮肤表面,作用 3~5min。

医疗器械消毒: 耐腐蚀医疗器械的高水平消毒,6%过氧化氢浸泡作用120min,或0.5%过氧乙酸冲洗作用10min,消毒结束后应使用无菌水冲洗去除残留消毒剂。

IV. 注意事项

液体过氧化物类消毒剂有腐蚀性,对眼睛、黏膜和皮肤有刺激性,有灼伤危险,若不慎接触,应用大量水冲洗并及时就医。在实施消毒作业时,应佩戴个人防护用具。如出现容器破裂或渗漏现象,应用大量水冲洗,或用沙子、惰性吸收剂吸收残液,并采取相应的安全防护措施。易燃易爆,遇明火、高热会引起燃烧爆炸,与还原剂接触,遇金属粉末有燃烧爆炸危险。同时双氧水也可以把衣服漂白褪色,它也是在衣服印染加工过程中,漂白胚布常用的物质。同时双氧水也是一个非常容易分解的东西,首先要避免购买过期产品,防止药效达不到。另外很多金属元素的物质也可以催化双氧水分解,如铁离子、银单质、氧化铜等,这种催化分解跳过了过氧氢根释放活性氧[O]的阶段,跨越有效的氧化消毒阶段直接生成氧气和水,消毒效果自然会降低,因此尽量避免在铁质、铜质材料上消毒。

(5)含碘消毒剂

I有效成分及消毒原理

碘酊:有效碘 18g/L~22g/L, 乙醇 40%~50%。碘伏:有效碘 2g/L~10g/L。碘伏就是碘单质溶解在表面活性剂中,其中 80%~90%的结合碘可解聚成游离碘,使病毒中的硫基化合物、肽、蛋白质、脂质等氧化或碘化,直接使病原体内的蛋白质变性、沉淀,使病毒失活。

碘伏虽然常见并且能有效消毒,但是它不适合此次可以飞沫传播的新型冠状病毒,因为碘 伏本身就有很深的颜色,会留下棕色污渍。

II. 应用范围

碘酊:适用于手术部位、注射和穿刺部位皮肤及新生儿脐带部位皮肤消毒,不适用于黏膜和敏感部位皮肤消毒。碘伏:适用于外科手及前臂消毒,黏膜冲洗消毒等。

III. 使用方法

碘酊:用无菌棉拭或无菌纱布蘸取本品,在消毒部位皮肤进行擦拭 2 遍以上,再用棉拭或无菌纱布蘸取 75%医用乙醇擦拭脱碘。使用有效碘 18mg/L~22mg/L,作用时间 1~3min。碘伏:外科术前手及前臂消毒:在常规刷手基础上,用无菌纱布蘸取使用浓度碘伏均匀擦拭从手指尖擦至前臂部位和上臂下 1/3 部位皮肤;或直接用无菌刷蘸取使用浓度碘伏从手指尖刷手至前臂和上臂下 1/3 部位皮肤,然后擦干。使用有效碘 2g/L~10g/L,作用时间3min~5min。黏膜冲洗消毒:含有效碘 250mg/L~500mg/L 的碘伏稀释液直接对消毒部位冲洗或擦拭。

IV. 注意事项

外用消毒液,禁止口服。置于儿童不易触及处。对碘过敏者慎用。密封、避光,置于阴凉 通风处保存。

(6)含溴消毒剂

I. 有效成分、使用方法

适用于一般物体表面的消毒,不适用于手、皮肤黏膜和空气的消毒。其中溴氯海因总有效 卤素 200mg/L~400mg/L, 作用 15min~20min; 二溴海因有效溴 400mg/L~500mg/L, 作用 10min~20min。

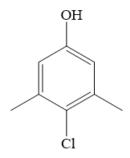
II. 注意事项

外用消毒剂,不得口服,置于儿童不易触及处。本品属强氧化剂,与易燃物接触可引发无明火自燃,应远离易燃物及火源。禁止与还原物共贮共运,以防爆炸。对有色织物有漂白褪色作用;未加入防腐蚀剂的产品对金属有腐蚀性。本品有刺激性气味,对眼睛、黏膜、皮肤有灼伤危险,严禁与人体接触。如不慎接触,则应及时用大量水冲洗,严重时送医院治疗。操作人员应佩戴防护眼镜、橡胶手套等劳动防护用品。

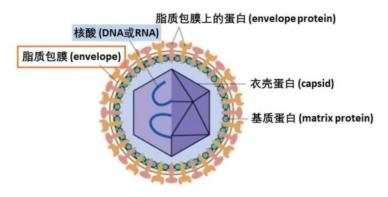
(7)酚类消毒剂

I. 有效成分及消毒原理

主要代表产品是对氯间二甲苯酚(滴露、威露士),是广谱防霉抗菌剂,对多数细菌繁殖体、真菌都有杀灭功效。



机理主要是对氯间二甲苯酚可以很好溶解冠状病毒的这层包膜,这得益于其特殊的水油两 亲结构,羟基端与水相结合,苯环端与脂质包膜稳定结合,可以很好扰乱和破坏病毒磷脂 包膜结构的能力,从而丧失感染能力达到灭活效果。酒精也有一定溶解包膜能力但不及专 门和脂质结合的对氯间二甲苯酚。



II. 应用范围

适用于物体表面和织物等消毒。①皮肤消毒:一项研究证实对氯间二甲苯酚对金黄色葡萄

球菌和大肠杆菌分别作用 5min 和 10min, 平均杀灭对数值均>5; 用浓度为 500mg/L 的对氯间二甲苯酚消毒液,对白色念珠菌作用 10min, 平均杀灭对数值>5.②物品(衣物, 玩具等)消毒: 一项研究证实对氯间二甲苯酚消毒剂作用 1.5min, 对悬液内金黄色葡萄球菌、大肠埃希菌和铜绿假单胞菌平均杀灭率对数值>5.00.对氯间二甲苯酚消毒剂优点在于刺激性小,安全性高,可用于皮肤黏膜、衣物、玩具、办公用品等消毒。其缺点在于对氯间二甲苯酚对于病毒无灭活作用,在防疫期间应用价值有限,且价格相对昂贵,不适合于家庭环境、公共环境消毒。

III. 注意事项

苯酚、甲酚对人体有毒性,在对环境和物体表面进行消毒处理时,应做好个人防护,如有 高浓度溶液接触到皮肤,可用乙醇擦去或大量清水冲洗。

消毒结束后,应对所处理的物体表面、织物等对象用清水进行擦拭或洗涤,去除残留的消毒剂。

不能用于细菌芽孢污染物品的消毒,不能用于医疗器械的高中水平消毒,苯酚、甲酚为主要杀菌成分的消毒剂不适用于皮肤、黏膜消毒。

(8)季铵盐类消毒剂

主要代表产品是苯扎氯铵,其是一种季铵盐类阳离子表面活性剂。苯扎氯铵属于双功能消毒剂,既能杀灭细菌/真菌、又能灭活病毒。

$$Cl^{\Theta}$$
 C_nH_{2n+1}

n=8, 10, 12, 14, 16, 18

大量国内外文献证实苯扎氯铵具有广谱杀灭细菌/真菌作用,体外研究证实苯扎氯铵具有显著杀灭大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌、粪肠球菌、白色念珠菌,黑曲霉菌等病原微生物,也能显著灭活 SARS、MERSr-CoV、流感病毒(甲型、乙型)、副流感病毒(PSV-1、2、3)、禽流感病毒(H7N9)、纽卡斯尔病病毒、法氏囊病病毒、腺病毒、HIV病毒、HSV-2,肠道病毒、巨细胞病毒、BK病毒、髓灰质炎病毒(PV)、柯萨奇病毒、埃博拉病毒,灭活率超过 95%,其病毒灭活能力甚至优于次氯酸钠。

苯扎氯铵可用于多场景消毒:①皮肤粘膜消毒:一项国外关于苯扎氯铵洗手液减少医护人员皮肤瞬时金黄色葡萄球菌研究显示,相比与70%乙醇洗手,苯扎氯铵洗手液使用一周医护人员指尖的瞬时金黄色葡萄球菌数量明显减少;②物品(衣物,玩具、办公用品等)消毒:一项来自于日本化学治疗所的研究提示,采用苯扎氯铵处理后,SARS、MERSr-CoV、流感病毒(甲型、乙型)、副流感病毒(PSV-1、2、3)、禽流感病毒(H7N9等)均被显著

灭活,且人没有损害,显著优于次氯酸钠(84消毒液),因此被强烈推荐于疫苗生产设备的灭活;③用于环境消毒:一项来自于巴黎布鲁塞尔医院的研究提示,采用苯扎氯铵处理5min后 HSV-2,CMV、RSV、ADV 病毒灭活率超过95%,最低灭活浓度为0.0025%,处理1min后,ENV、BKV、ADV 病毒灭活率超过99%。

苯扎氯铵优点: 无色无味无刺激,可用于皮肤黏膜,衣服消毒;不易挥发持续时间长适合环境及物品消毒;安全性高,可用于孕妇新生儿。

苯扎氯铵 缺点:价格相对较高,获取渠道有限。

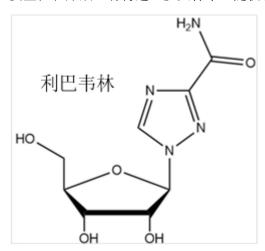
注意事项:外用消毒剂,不得口服。置于儿童不易触及处。避免接触有机物和拮抗物。不能与肥皂或其他阴离子洗涤剂同用,也不能与碘或过氧化物(如高锰酸钾、过氧化氢、磺胺粉等)同用。

4.抗新型冠状病毒的药物研究发展简介

目前为止,还没有专门用于预防和治疗冠状病毒的特效药物。临床上提倡"老药新用",在 抗击疫情过程中,我国医疗工作者总结了在对症支持基础上的中西医结合的治疗经验,治 疗效果明显,降低了重症发病率和死亡率。因为冠状病毒除具有物种多样性还共享着关键 的基因组元素,所以依据病毒基因组信息和生物信息学特征可发现潜在药物,为"老药新用"提供途径。如

(1)核酸合成抑制剂

①核苷类抗病毒药物(利巴韦林、瑞德西韦),2020年10月15日,世界卫生组织公布了瑞德西韦、羟氯喹等药物的临床试验结果,称这些药物对于降低新冠肺炎致死率"几乎无效",②蛋白酶抑制剂(洛匹那韦/利托那韦、达芦那韦),③RNA聚合酶抑制剂(法匹拉韦),④非核苷类抗病毒药物(阿比多尔),阿比多尔单一疗法在治疗COVID-19方面可能优于洛匹那韦/利托那韦,阿比多尔在10~30µmol/L浓度下,能有效抑制冠状病毒,且显著抑制病毒对细胞的病变效应。阿比多尔治疗COVID-19的疗效和安全性的临床试验于2021年2月7日开始(NCT04260594),被"试行方案"第6版推荐用于新冠病毒的抗病毒治疗。但它的安全性和疗效还有待进一步大样本、随机临床试验验证。



(2)作用于宿主细胞的病毒抑制剂

①干扰素和干扰素诱导剂,其中硝唑尼特、聚胞苷酸等是有效的I型干扰素诱导剂。硝唑尼特可抑制 RNA 和 DNA 病毒复制,是广谱抗病毒药物,用于新冠病毒的治疗可能会有较好前景。

②免疫抑制药物

③糖基化抑制剂,氯喹的抗病毒作用属于经典的"老药新用",早期主要用于抗疟和风湿病的治疗,近年发现其具有广谱抗病毒作用。磷酸氯喹可通过上调病毒与细胞融合所需的内体溶酶体 pH 值,抑制细胞受体的糖基化来阻断人体病毒的感染,还具有免疫调节活性。磷酸氯喹在细胞水平上能有效控制 2019-nCoV 感染,同时通过体内免疫调节,增强其抗病毒作用。我国专家确认了磷酸氯喹对新冠病毒感染治疗的有效性,未发现明显不良反应,临床实验显示,经阿比多尔治疗失败后接受磷酸氯喹治疗具有良好的临床疗效,不良反应轻,停药后可缓解。而国外针对羟氯喹的研究则发现,其与患者插管或死亡风险降低没有显著关联。

④氯丙嗪,氯丙嗪是网格蛋白依赖性内吞作用的抑制剂。附着到宿主表面受体后,SARS-CoV利用网格蛋白依赖性途径的细胞内吞作用机制进入宿主胞,氯丙嗪可明显抑制 SARS-CoV 的复制,其对新冠病毒抑制作用在进一步研究后可能会被应用于临床。

⑤伊马替尼,伊马替尼靶标是 SARS-CoV 和 MERS-CoV 在体外复制所必需的 Abl2 激酶,临床也用于治疗慢性髓性白血病和恶性胃肠道间质肿瘤,可显著降低 SARS-CoV 和 MERS-CoV 病毒滴度,并抑制 SARS-CoV 和 MERS-CoV 假型病毒体的内化过程。伊马替尼在冠状病毒感染早期阶段通过抑制内体膜上病毒粒子的融合而发挥作用。

(3)西药方面还包括抗体药物、免疫治疗等

(4)中医药治疗

中医辨证论治的思维模式和中药多靶点、多通路治疗特点在对于病毒性肺炎的临床治疗发挥了积极作用。2019-nCoV感染属中医"疫病"范畴,中医也称之为湿热疫毒,病机在于湿郁于肺而致"热、喘、瘀、脱、虚"。把握时机的除湿、通腑泄浊是治疗的关键环节。试行

方案第七版进一步肯定了中医药在治疗新冠肺炎中的疗效。

5.相关抗新型冠状病毒的药物

(1)法匹拉韦简介及合成路线

法匹拉韦的化学名称为 6-氟-3-羟基-吡嗪甲酰胺, 化学结构如下图, 化学式为 $C_5H_4FN_3O_2$, 分子量为 157.10, 是由日本富士化工制药公司通过筛选流感病毒抗病毒活性 化学文库发现并研发的抗病毒药。

I. 以 6-溴-3-氨基吡嗪-2-甲酸甲酯为起始原料

原研公司的专利 WO0010569A1 报道,用 6-溴-3-氨基吡嗪-2-甲酸甲酯 1a 做起始原料,在浓硫酸中低温下与亚硝酸钠发生重氮化反应然后与甲醇醇解得到中间 2a,然后与二苯酮亚胺、三(二亚苄基丙酮)二钯、(s)-(-)-2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘、叔丁醇钠反应,经纯化后得到中间体 3a,在甲醇中与氨水反应得到中间体 4a,然后溶解于吡啶氢氟酸盐中然后与亚硝酸钠发生氟取代和重氮化反应制中间体 5a,然后将碘化钠溶于乙腈中和三甲基硅烷作用下进行脱甲基保护得到法匹拉韦。(合成路线见图 3)。在重氮化引入甲氧基反应中收率为 35%,该合成路线中氨基取代所用催化剂二苯酮亚胺、(s)-(-)-2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘、三(二亚苄基丙酮)二钯、叔丁醇钠比较昂贵,成本较高。重氮化,氟取代反应所使用的试剂氟化氢吡啶的腐蚀性和毒性很强,而且收率低,在脱甲基反应中与碘化钠和三甲基硅烷反应后经萃取,洗涤,干燥,减压蒸除溶剂然后通过柱色谱纯化,收率只有15%,总收率只有 0.44%。多处需要过柱色谱纯化,并且多步的收率低,不利于工业化应用。

II. 以 3-羟基-2-吡嗪酰胺为起始原料

专利 EP1256588A1 报道,用 3-羟基-2-吡嗪酰胺 1b 做起始原料,经溴代反应得到中间体 2b,经三氯氧磷氯代反应得到中间体 3b,经氟化钾氟代得中间体 4b,再经氰基水解和氧化

最终得到目标产物法匹拉韦(合成路线图 4)。在二氯到二氟的转化中,反应条件要求高,都需要溶剂和反应试剂绝对无水,氟代产物 4b 及氰基水解产物 5b 均需柱色谱柱纯化,不适合在工业中生产。2010年专利 WO2010087117A1 对路线二中的 H2O2 参与的氧化反应进行了改进,在浓硫酸存在下经选择性氟原子水解制得法匹拉韦(合成路线见图 5)。该路线大大提高了目标产物的产率,更具工业化应用价值。

图4 专利EP1256588A1设计的合成路线

图5 专利WO2010087117A1设计的合成路线

III. 以 6-硝基-3-羟基吡嗪-2-甲酰胺为起始原料

第 13 届国际化学合成有机化学会议文章公布了用 6-硝基-3-羟基吡嗪-2-甲酰胺 1d 做起始原料,经氯代反应同时酰胺键脱水得到中间体 2d,再经氟化得到中间体 3d,氰基水解,最后在碳酸氢钠下经选择性氟原子水解制得法匹拉韦(合成路线见图 6)。氯代产物 2d 具有强烈的致敏作用,氟代产物 3d 在后处理过程中易升华,和氯代产物一样,具有强烈的致敏作用,所以在生产中存在较大风险,不利于工业化生产。

IV. 以 6-溴-3-氨基吡嗪-2-甲酸甲酯为起始原料

专利 CN102603658A 报道,用 6-溴-3-氨基吡嗪-2-甲酸甲酯 le 为起始原料,在氮气保护下与 NaH 和 Boc₂O 作用保护氨基得到中间体 2e,中间体 2e 在氮气保护下,与 TBAB 和 KF

作用发生氟代反应得到中间体 3e,中间体 3e 在甲醇中与浓盐酸反应脱去 Boc 保护基得到中间体 4e,最后经重氮化反应制得法匹拉韦(合成路线见图 7)。该合成所使用的原料采购或者制备方便,合成步骤只有四步,最后制得的目标产物收率较高,在 45%左右,比较适宜工业化生产。

图7 山东齐都药业有限公司设计的合成路线

V. 以 3-氨基-2-甲酸吡嗪为起始原料

专利 CN102775358A 报道用 3-氨基-2-甲酸吡嗪做原料 1f, 经重氮化得到中间体 2f, 在浓硫酸催化下与甲醇经酯化反应得到中间体 3f, 然后在浓氨水和甲醇作用下经氨化得到中间体 4f, 在浓硫酸和发烟硝酸条件下经硝化反应得到中间体 5f, 以醋酸为溶剂,在 Pd/C, 氢气作用下发生还原反应得到中间体 6f, 最后经重氮化和氟化反应得到法匹拉韦产率 44%(合成路线见图 8)。该收率虽然高,但存在爆炸危险性的重氮化反应、硝化反应,氢气还原反应,因为工业化生产需要防爆设备,还原使用了昂贵的钯,生产成本高,硝化产物 5f在一般的有机溶剂中,例如甲醇、乙醇、DCM 乙腈、DMF等有机溶剂,溶解度都很差,且将硝基其还原为氨基较困难,氢氟酸吡啶腐蚀性强,容易腐蚀反应容器,工业化生产存在安全隐患,还原得到的产物难分离,进而使应用受到了一定的限制。

图8 郑家晴等人设计的合成路线

VI. 以 3-氨基-2-吡嗪甲酸为起始原料

张涛,孔令金等人的文献介绍了用 3-氨基-2-吡嗪甲酸作 1g 为起始原料,经酯化反应得到中间体 2g,经 NBS 溴代得到中间体 3g,经重氮化水解得到中间体 4g,氨水氨解得中间体 5g,再经氯代得到中间体 6g,氟化钾氟代及水解得到法匹拉韦,总收率为 21.8%(合成路线见图 9)。该反应路线使用的起始原料价格相对比较贵,合成步骤较长,NBS 与甲腈参与反

应的硝化产物不纯,易造成最终产物不纯,且反应多步需要经硅胶色谱柱分离,分离过程操作繁琐,成本较高,不适宜在工业上规模制备。

图9 张涛等人设计的合成路线

VII. 以 6-溴-3-氨基吡嗪-2-甲酸为起始原料

专利 CN104496917 报道,以 6-溴-3-氨基吡嗪-2-甲酸为起始原料,首先经酯化反应得,重 氮化水解,苄基保护,氟代,脱苄基保护基,氨化得到法匹拉韦(合成路线见图 10)。该合 成路线反应原料便宜,容易获得,但在脱苄基保护基时使用了昂贵的钯试剂,制得的法匹 拉韦质量好,适宜在工业中制备。

图10 南京华威医药科技开发有限公司设计的合成路线

VIII. 以氨基丙二酸二乙酯盐酸盐 起始原料

王皖,肖新荣等人的文献报道,起始原料为氨基丙二酸二乙酯盐酸盐,在甲醇下经氨水氨解,然后与乙二醛环合得中间体 2i,经硝酸钾硝化后得到中间体 3i,再经三氯氧磷氯代得到 3,6-二氯-2-氰基吡嗪 4i,氟化钾氟代得到 3,6-二氟-2-氰基吡嗪 5i,水解成盐,最后经过氧化氢氧化得到法匹拉韦,总收率为 5.6%(合成路线见图 11)。

此法以氨基丙二酸二乙酯为起始原料,经成环、硝化、氯代、氟代等步骤最后合成目标化合物法匹拉韦。该法对比王欢等的合成路线做了一些改进,不用液溴做溴代反应,可避免液溴的毒性带来的生产危险和环境污染;而且工艺路线也得到缩短;所用原料价廉易得,试剂也较为常见,操作流程较为简便,适合工业放大生产。

合成过程中存在爆炸危险性的硝化反应,工业化生产需要防爆设备,中间体 3,6-二氯-2-氰基吡嗪采用柱色谱纯化,成本高,在氟化钾氟代反应中,要注意使用活化氟化钾,并且溶剂和催化剂绝对无水,温度和时间需要严格控制,反应条件苛刻,反应试剂二环己胺为易燃高毒物质,总产率较低。

IX. 以吡嗪化合物为起始原料

专利 CN107226794A 报道,采用吡嗪化合物 1j 作为起始原料,先经氮氧化反应制得中间体 2j,然后经氯化反应制得中间体 3j,再经芳环氟代反应,将氟代反应产物直接经过氧化氢催化,进行氰基水解反应,得到的 3,6-二氯-2-吡嗪酰胺直接用碱水溶液进行催化,发生芳环羟基取代反应,最后经纯化处理就可获得法匹拉韦(合成路线见图 12)。原料易得,合成步骤短,各反应条件温和,中间体 3,6-二氯-2-氰基吡嗪使用了柱色谱分离的方法,但芳环氟代产物、氰基水解产物均无须纯化,只需将最终产物纯化即可,具有很好的工业化价值。

X. 以 3-氨基-2-羧基吡嗪为起始原料

任昱霖等人的文献报道,以 3-氨基-2-羧基吡嗪 1k 为起始原料,首先经酯化反应得到中间体 2k,再与 NBS、甲氰进行溴化反应得到中间体 3k,重氮化反应得到中间体 4k,然后与氨水反应得到中间体 5k,在 NBS 存在下与 POCl₃ 发生氯代反应得到中间体 6k,最后三步反应即芳环氟代、氰基水解、羟基取代采用一锅煮法完成制得法匹拉韦,总收率为 65%(合成路线见图 13)。该合成路线中的中间体 6-溴-3-氨基吡嗪-2-甲酸酯的粗品先用乙酸乙酯溶液处理,再用 CH₃Cl₂和 CH₃CH₂OH 组成的溶剂重结晶,可得到高纯度的 6-溴-3-氨基吡嗪-2-甲酸酯,中间体 3,6-二氯-2-吡嗪氰基采用石油醚作为溶剂,经过两次重结晶得到纯化的 3,6-二氯-2-吡嗪氰基。最后采用的"一锅煮"的方法,简化了操作,氰基水解用过氧化氢催化,避免了用浓硫酸催化造成的较多的副产物。

(2)磷酸氯喹简介

印地安人最早使用金鸡纳树皮泡水来治疗发热高烧,也就是现在的疟疾。直到 1817 年,法 国药剂师

Caventou 和 Pelletier 合作,首先从金鸡纳树皮中分离得到了奎宁(Quinine)单体(俗称金鸡纳碱),并尝试对疟疾进行治疗,后来奎宁被证实就是存在于金鸡纳树皮中的抗疟疾有效成分,奎宁也因此成为当时治疗发热性疾病的首选药物。奎宁能杀灭各种疟原虫红内期裂殖体,对间日疟疗效较好,但毒性较大,表现为恶心、呕吐、耳鸣、头痛、视力和听力减退等,俗称为"金鸡纳反应"。在后来的一百多年里,全世界科学家们不断尝试人工合成奎宁,并对其结构进行改造。

1934年德国人 Andersay 首先合成氯喹,命名为 Resochin(雷索欣),认为毒性太大而停止研究,这一结论以后称之为"雷索欣错误"。1944年经联合国疟疾研究协调组织对氯喹的药物学和抗疟活性进行审慎研究和评价,才重新引起关注,它是人类生产的最成功的抗疟药物之一、同年,科学家为了寻找疗效更好、毒性更低的药物,对氯喹的结构进行改造,在氯喹中加了一个羟基,研究出一种新型抗疟疾药——羟氯喹,使其在人体胃肠道吸收更快,体内分布更广,毒性更低(结构式见右图)。后来,一部分恶性疟疾原虫对氯喹和羟氯喹产生了抗药性。于是,就有了现在国人熟知的屠呦呦发现抗疟疾药物青蒿素。

磷酸氯喹(chloroquinephosphate)为氯喹的磷酸盐,是一种通过对最古老的抗疟药奎宁的结构 优化改造而来的经典抗疟药物,临床已经使用了 70 多年。目前随着其抗炎及免疫调节作用 的发现,氯喹更多是用于风湿免疫性疾病的治疗。2003 年重症急性呼吸综合征(SARS)事件 期间,有研究发现氯喹可以有效预防和阻滞 SARS 病毒在细胞中的复制,建议将氯喹用于

治疗 SARS。

2020年2月4日,肖庚富等研究表明瑞德西韦(remde-sivir)和氯喹在体外控制2019-nCoV感染非常有效,具有进入临床试验阶段的潜力,截止2020年2月21日,中国临床试验注册中心已有10项氯喹用于治疗新型冠状病毒肺炎(COVID-19)的干预性研究登记注册。经专家组讨论,将磷酸氯喹纳入《新型冠状病毒肺炎诊疗方案(试行第六版)》(简称《方案六》)抗病毒治疗方案供临床治疗选择。

(3)阿比多尔简介

阿比多尔是我国抗击疫情中使用最广的抗病毒药物之一,关于其临床疗效的研究报道很多,也存在较大争议。越来越多的证据显示,阿比多尔对于新冠治疗的作用有限。在一项纳入 134 例患者的随机对照研究中,所有患者在接受重组人干扰素 α₂β 喷雾治疗及对症支持治疗基础上,随机分成洛匹那韦利托那韦组、阿比多尔组和对照组进行治疗,结果未发现洛匹那韦利托那韦和阿比多尔具有改善新型冠状病毒肺炎患者症状或缩短呼吸道标本病毒核酸转阴时间的作用;另一项纳入 86 例普通型/轻型新冠患者的随机对照试验也获得了类似的结果。一项回顾性研究也显示阿比多尔未能缩短非重型患者的核酸转阴时间或住院时长。本次研究中,阿比多尔组 38 例患者中 16 例病情加重转院治疗,转重率达 42.1%,高于其他 3 组中药治疗组且具有统计学差异,从一定程度上也倾向于阿比多尔治疗新冠作用有限的结论。

(4)清肺排毒汤简介

清肺排毒汤在抗击疫情期间被大量使用。2020年1月27日,国家中医药局紧急启动"防治新型冠状病毒感染的肺炎中医药有效方剂筛选研究"专项,在山西、河北、黑龙江、陕西四省试点开展清肺排毒汤救治新型冠状病毒感染的肺炎患者临床疗效观察。在2020年4月17日国务院联防联控机制新闻发布会上,北京中医药大学副校长王伟教授指出,清肺排毒汤已在28省市广泛使用,临床救治组通过对全国66个定点单位的观察,截至4月12日零时收治病人1262例,包括57例重型患者,1253例治愈出院,达到99.28%,没有一例由轻症转为重型,由普通型转为危重型,阻断了患者向危重方面发展。对于上述结果,张伯礼院士指出:"转重率是一个核心指标,具有重要临床价值,这其中是单独使用清肺排毒汤的观察还是所有综合治疗的报告需要进一步详细说明"。但遗憾的是,目前关于清肺排毒汤治

疗新冠临床疗效的后续研究报道较少。1 项纳入 63 例新冠患者的回顾性研究显示,清肺排毒汤联合西药治疗相比于单纯西药治疗对轻型/普通型新冠肺炎患者有明显的抑制炎症作用,但对死亡率或住院时间没有影响。

(5)连花清瘟胶囊简介

连花清瘟胶囊在抗击疫情中发挥了重要作用,并随中国医疗队远赴意大利等国参与当地抗疫,现已取得了巴西、罗马尼亚、泰国、厄瓜多尔、新加坡等 8 个国家和中国香港、澳门地区的注册批文。由钟南山院士领衔的 1 项多中心随机对照研究纳入 284 名新冠患者,其中 142 例对照组患者接受常规治疗,142 例治疗组患者在常规治疗基础上口服连花清瘟胶囊(4 粒,3 次/d),疗程 14d. 结果显示,治疗组的症状恢复率和症状恢复中位时间等指标明显优于对照组,治疗组患者发烧、咳嗽、乏力等症状的恢复时间较对照组明显缩短;治疗组患者 CT 改善率和临床治愈率均高于对照组,但两组在患者转重率和病毒检测转阴率方面并无差异。为此,连花清瘟胶囊通过 NMPA 批准,获批在原适应症的基础上,"功能主治"项增加"在新型冠状病毒性肺炎的常规治疗中,可用于轻型、普通型引起的发热、咳嗽、乏力","用法用量"项增加"新型冠状病毒肺炎轻型、普通型疗程 7d~10d"等内容。一项研究中,连花清瘟组患者的转重率为 18.8%,高于清肺排毒汤组的 12.5%和金叶败毒组的 7.4%,但差异无统计学意义。

(6)金叶败毒颗粒简介

金叶败毒颗粒是同济医院原研的中药治疗感染性疾病的特色品种。在疫情爆发早期,该院 医护人员主动采用金叶败毒颗粒预防新冠感染,院内感染人数和感染比例均显著低于其他 兄弟医院。金叶败毒颗粒也被湖北、广东、河北、福建、安徽 5 省列为防控新冠疫情储备 用药,同时也被《同济医院关于新型冠状病毒感染的肺炎中医诊疗方案及预防方案》收 录,但此前无任何关于该药治疗新冠疗效的临床研究报道。一次研究报道了金叶败毒颗粒 治疗轻型/普通型患者的临床疗效,显示金叶败毒颗粒在患者转重率和好转患者住院时长等 指标方面与清肺排毒汤和连花清瘟胶囊并无统计学差异。

5.新型冠状病毒肺炎疫苗研究进展

由于缺乏有效的治疗手段,研制和使用新型冠状病毒肺炎疫苗(新冠疫苗)已成为控制新冠肺炎疫情的重要策略。新型冠状病毒(新冠病毒)是单股正链 RNA 包膜病毒,其暴露在表面的刺突蛋(S蛋白)和 S蛋白上的受体结合区域(RBD)是目前新冠疫苗设计的主要靶标。 2020年3月,我国基于腺病毒载体和美国基于 mRNA 技术平台研制的新冠疫苗率先进入临床试验,随后 DNA 疫苗、灭活疫苗也相继开展临床试验。截至 2020年12月,全球已有基于灭活疫苗、核酸疫苗(包括 DNA 疫苗和 mRNA 疫苗)、载体疫苗、蛋白亚单位疫苗、减毒活疫苗、病毒样颗粒疫苗等6种不同技术路线的60个候选疫苗被批准进入临床试验,部分疫苗获批附条件上市或紧急使用。

三、中学阶段关于新冠肺炎的相关典型例题

一、单选题

- 1. 截至 2021 年 8 月全国新冠疫苗接种已超 19 亿剂次,但世界疫情防控形势仍十分严峻。下列关于疫情知识的说法中错误的是
- A. CHO 疫苗所含重组蛋白属于高分子化合物 B. 疫苗冷藏存放可减缓变质速率
- C. 新型冠状病毒的扩散涉及胶体性质 D. 医用酒精的消毒涉及酒精的强氧化性

【答案】D

【解析】

【分析】

【详解】A. CHO疫苗所含重组蛋白属于高分子化合物,故A正确;

- B. 疫苗冷藏存放可减缓变质速率, 故 B 正确;
- C. 气溶胶是胶体, 所以新型冠状病毒的扩散涉及胶体性质, 故 C 正确;
- D. 酒精不具有强氧化性, 故 D 错误;

答案选 D。

- 2. 化学与生活、科技等密切相关。下列说法正确的是
- A. N95 口罩所使用的聚丙烯材料属于合成纤维,是纯净物
- B. 陈薇院士团队开发的腺病毒载体新冠疫苗(Ad5-nCoV疫苗)性质稳定,该疫苗需在高温下保存
- C. 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
- D. 华为 5G 芯片巴龙 5000 的主要材料是二氧化硅

【答案】C

【解析】

【分析】

【详解】A. 合成纤维属于有机高分子化合物,是混合物,故A错误;

- B. 高温能使蛋白质变性, 该疫苗不能在高温下保存, 故 B 错误;
- C. 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,该过程属于萃取操作,故C正确:
- 3. 目前新冠肺炎的药物研发和疫苗研制取得了很大进展,其中法匹拉韦药物(结构如图)显示有一定的临床疗效。下列关于此物质的说法不正确的是

- A. 由 5 种元素组成
- B. 能发生水解反应和消去反应
- C. 能使酸性 KMnO₄ 溶液褪色
- D. 3个N原子的杂化方式相同

【答案】D

【解析】

【分析】

【详解】A. 该物质由 C、H、O、N、F 五种元素组成, A 项正确;

- B. 该分子中含有 F 原子,与 F 原子相连的 C 原子相邻的 C 原子上含有 H 原子,故该物质能发生水解反应和消去反应,B 项正确:
- C. 该分子中含有碳碳双键,能使酸性 KMnO4溶液褪色, C 项正确;
- D. 该有机物的 $3 \land N$ 原子中有两个为 sp^3 杂化,另外一个为 sp^2 杂化,D 项错误;答案选 D。
- 4. 在防控新冠病毒历程中使用的消毒剂有乙醇、次氯酸钠、苯酚、碘酊(含 I₂、KI 和乙醇)等,下列有关说法不正确的是
- A. 乙醇分子中含有 8 对共用电子对 B. 苯酚分子中含有五种共价键
- C. 次氯酸钠中既含有离子键又含有共价键 D. 用乙醇溶解 I_2 是利用了相似相溶 原理

【答案】B

【解析】

【分析】

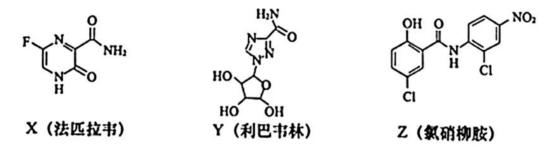
【详解】A. 乙醇的分子式为 C_2H_5OH ,含有 8 根共价键,分子中含有 8 对共用电子对,故 A 正确;

- B. 苯酚分子中含有大 π 键,C-H键,C-O键,H-O键四种共价键,故B错误;
- C. 次氯酸钠为离子化合物,次氯酸跟中含有共价键,所以既含有离子键又含有共价键,故 C 正确;

D. 碘单质是非极性分子,乙醇为弱极性分子,所以用乙醇溶解 I_2 是利用了相似相溶原理,故 D 正确;

故选B。

5. 在抗击新冠肺炎的过程中,科研人员研究了法匹拉韦、利巴韦林、氯硝柳胺等药物的疗效,三种药物主要成分的结构简式如下。下列说法不正确的是



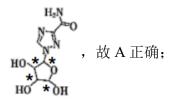
- A. Y 中存在四个手性碳原子
- B. X和Z都能发生加成反应和水解反应
- C. 1molZ中最多可以消耗6molNaOH
- D. X的分子式为 $C_5H_3N_3O_2F$

【答案】D

【解析】

【分析】

【详解】A. 手性碳原子应连接 4 个不同的原子或原子团, Y 中存在手性碳原子, 即



- B. 由 X 和 Z 的结构可知, X 和 Z 中都含有肽键, 所以都能发生水解反应; X 中含有碳碳双键可以发生加成反应, Y 中含有苯环也可以发生加成反应, 故 B 正确;
- C. 由 Z 的结构可知, 其结构中含有 2 个氯原子、一个酚羟基, 一个肽键, 由于氯原子水解后又产生酚羟基, 则 1 mol Z 中最多可以消耗 6 mol NaOH, 故 C 正确;
- D. 由图可知,其分子式为: X的分子式为 $C_5H_4N_3O_2F$,故 D 错误; 故选 D。
- 6. 化学知识在新冠肺炎疫情防控中发挥着重要作用。新冠病毒直径为60~140nm, 下列说法正确的是
- A. 新冠病毒是一种胶体

- B. 医用酒精不可杀灭新型冠状病毒
- C. 可用 84 消毒液直接喷洗双手消毒
- D. 勤洗手、戴口罩是防止病毒入侵的有效方法

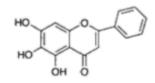
【答案】D

【解析】

【分析】

【详解】A. 分散质粒子直径介于 1-100nm 之间的分散系为胶体,但新冠病毒不是分散系,故不是胶体,故 A 错误;

- B. 医用酒精能杀菌消毒,因此可杀灭新型冠状病毒,故B错误:
- C. 84 消毒液有强氧化性,但不能直接喷洗双手消毒,否则容易腐蚀皮肤,故 C 错误:
- D. 勤洗手、戴口罩可以减少传播途径,是防止病毒入侵的有效方法,故 D 正确。 故选 D。
- 7. 我国科研人员发现中药成分黄芩素能明显抑制新冠病毒的活性。下列关于黄芩素的说法不正确的是



- A. 分子中有3种官能团
- C. 在空气中可发生氧化反应
- B. 能与 Na₂CO₃溶液反应
- D. 能和 Br₂ 发生取代反应和加成反应

【答案】A

【解析】

【分析】

【详解】A. 根据物质结构简式可知: 该物质分子中含有酚羟基、醚键、羰基、碳碳双键四种官能团, A 错误;

- B. 黄芩素分子中含有酚羟基,由于酚的酸性比 NaHCO₃强,所以黄芩素能与 Na₂CO₃溶液反应产生 NaHCO₃, B 正确;
- C. 酚羟基不稳定,容易被空气中的氧气氧化,C正确;
- D. 该物质分子中含有酚羟基,由于羟基所连的苯环的邻、对位有 H 原子,因此可以与浓溴水发生苯环上的取代反应;分子中含有不饱和的碳碳双键,可以与 Br₂等

发生加成反应, D 正确;

故合理选项是 A。

8. 临床证明磷酸氯喹对治疗"新冠肺炎"有良好的疗效。磷酸氯喹的结构如图所示。下列有关磷酸氯喹的说法错误的是()

- A. 分子式是 C₁₈H₃₂ClN₃O₈P₂
- B. 能发生取代、加成和消去反应
- C. 1mol磷酸氯喹最多能与 5molH₂发生加成反应
- D. 分子中的—C1被—OH取代后的产物能与溴水作用生成沉淀

【答案】B

【解析】

【详解】A. 根据该分子的结构简式可知分子式为 $C_{18}H_{32}CIN_3O_8P_2$, 故 A 正确;

- B. Cl 原子连接在苯环上,不能发生消去反应,故 B 错误;
- C. 苯环、碳碳双键、氮碳双键均可加成,所以 1mol 磷酸氯喹最多能与 5mol H_2 发生加成反应,故 C 正确;
- D. 分子中的—C1 被—OH 取代后变成酚羟基,且其邻位碳原子有空位,可以与溴水作用生成沉淀,故 D 正确;

故答案为 B。

9. 治疗新冠肺炎药物瑞德西韦的主要成分结构如图。下列说法错误的是

$$\begin{array}{c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ &$$

- A. 分子中存在 σ 键、 π 键
- B. 分子中的 N—H 键的键能小于 O—H 键的键能

- C. 分子中 P 原子的杂化方式为 sp^2
- D. 该分子能发生加成反应

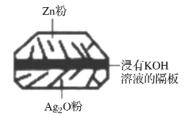
【答案】C

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 分子中所有单键都是 σ 键,碳氮三键、碳氧双键等含有 π 键,A正确;
- B. N原子半径大于 O, 所以分子中的 N-H 键的键能小于 O-H 键的键能, B 正确;
- C. 根据该物质的结构简式可知,该分子中 P 原子的成键方式与 PO_4^{3-} 类似,价层电子对数为 4,杂化方式为 sp^3 ,C 错误;
- D. 分子中含有苯环、碳氮三键等,能发生加成反应,D正确; 故选 C。
- 10. 新冠肺炎最明显的症状就是出现发热,体温枪能快速检测人体体温。该体温枪 所用的电池为一种银锌电池(如下图所示),该电池的总反应式为:

 $Zn + Ag_{\circ}O + H_{\circ}O = Zn(OH)_{\circ} + 2Ag_{\circ}$ 。下列关于该电池的说法正确的是



- A. Ag2O 电极作正极,发生氧化反应
- B. 该电池放电时溶液中的 K⁺向 Zn 电极移动
- C. 电池工作时, 电流从 Ag2O 电极经过隔板流向 Zn 电极
- D. 该电池的负极反应为: $Zn-2e^-+2OH^-=Zn(OH)$ 。

【答案】D

【解析】

【分析】

- 【详解】A. 根据总反应方程式分析 Ag₂O 化合价降低,得到电子,作原电池正极,发生还原反应,故 A错误:
- B. Zn 化合价升高,是原电池负极, Ag_2O 化合价降低,得到电子,作原电池正极,根据原电池"同性相吸",得到该电池放电时溶液中的 K^+ 向 Ag_2O 电极移动,故 B 错误:

- C. 电池工作时, 电流从 Ag_2O 电极经过外电路流向 Zn 电极, 故 C 错误;
- D. 根据 B 分析得到 Zn 为负极,根据总反应式得到该电池的负极反应为:

 $Zn-2e^-+2OH^-=Zn(OH)_2$,故D正确。

综上所述,答案为 D。

- 11. "我有熔喷布,谁有口罩机"是中国石化为紧急生产医用口罩,在网络上发布的英雄帖。熔喷布是医用口罩的核心材料,它是以聚丙烯为主要原料制成的。下列说法错误的是
- A. 丙烯能使酸性高锰酸钾溶液褪色
- B. 丙烯合成聚丙烯属于加聚反应
- C. 丙烯与溴发生加成反应生成 CH₂Br-CH-CH₂Br
- D. 聚丙烯属于难降解的物质, 随意丢弃会造成白色污染

【答案】C

【解析】

【分析】丙烯含有碳碳双键,可发生加成、加聚和氧化反应,具有甲基和碳碳双键的结构特点,以此解答该题。

【详解】A. 丙烯中含碳碳双键,能使酸性高锰酸钾溶液褪色,故A正确;

- B. 丙烯中含碳碳双键, 丙烯能发生加聚反应生成高分子化合物聚丙烯, 故 B 正确:
- C. 丙烯为 CH₂=CH CH₃, 与溴发生加成反应生成 CH₂Br CHBr CH₃, 故 C 错误:
- D. 聚丙烯性质稳定、难降解,大量使用随意丢弃会造成白色污染,故 D 正确;故选: C。
- 12. 活性碳纤维—纳米银抗菌材料可用于生产医用防护服和口罩。下列有关叙述错误的是
- A. 活性碳纤维具有吸附性,可作纳米银的载体
- B. 银离子能使蛋白质变性, 具有杀菌作用
- C. 纳米银与片状银化学活性相同
- D. 活性碳纤维-纳米银抗菌材料属于复合材料

【答案】C

【解析】

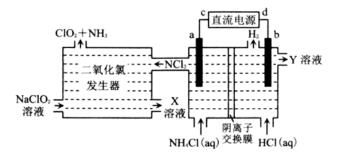
【分析】

- 【详解】A. 活性碳纤维具有吸附性,可作纳米银的载体,故A正确;
- B. 银离子是重金属,能使蛋白质变性,具有杀菌作用,故B正确;
- C. 二者颗粒大小不同,参与反应速率快慢不同,所以化学活性不同,故 C 错误;
- D. 复合材料是不同性质的材料经过高科技器材的组合和优化形成的一种全新材料, 所以活性碳纤维纳米银抗菌材料属于复合材料,故 D 正确;

故正确答案为: C。

二、多选题

13. 国际社会高度赞扬中国在应对新冠肺炎疫情时所采取的措施。疫情防控中要对环境进行彻底消毒,二氧化氯(ClO₂,黄绿色易溶于水的气体)是一种安全稳定、高效低毒的消毒剂。工业上通过惰性电极电解氯化铵和盐酸的方法制备 ClO₂的原理如图所示。下列说法正确的是



- A. c 为电源的负极, 在 b 极区流出的 Y 溶液是浓盐酸
- B. 电解池 a 极上发生的电极反应为 NH₄ -6e⁻+3Cl⁻=NCl₃+4H⁺
- C. 二氧化氯发生器内,发生的氧化还原反应中,氧化剂与还原剂的物质的量之比为 6: 1
- D. 当有 0.3mol 阴离子通过离子交换膜时,标况下二氧化氯发生器中产生 1.12LNH₃

【答案】BD

【解析】

- 【分析】根据图示装置分析可知,右侧为电解池,a 极 NH4Cl 中 NH $_4^+$ 失去电子生成 NCl $_3$,电极反应式为 NH $_4^+$ -6e $^-$ +3Cl $^-$ =NCl $_3$ +4H $^+$,则 a 为电解池阳极,b 为电解池阴极, 氢离子得到电子生成 H $_2$,电极反应式为 2H $^+$ +2e $^-$ =H $_2$ ↑,因此 c 为直流电源的正极,d 为直流电源的负极;a 极生成的 NCl $_3$ 进入左侧的二氧化氯发生器中与 NaClO $_2$ 发生氧化还原反应 3H $_2$ O+NCl $_3$ +6NaClO $_2$ =6ClO $_2$ ↑+NH $_3$ ↑+3NaCl+3NaOH。
- 【详解】A. 由上述分析可知, c 为直流电源的正极, b 为电解池阴极, 氢离子得到电子生成 H_2 , 电极反应式为 $2H^++2e^-=H_2\uparrow$, 在 b 极区流出的 Y 溶液是稀盐酸, A 项

错误:

B. a 极 NH₄Cl 中 NH₄ 失去电子生成 NCl₃,电极反应式为 NH₄ -6e +3Cl =NCl₃+4H⁺, B 项正确;

C. 二氧化氯发生器中,发生反应

3H₂O+NCl₃+6NaClO₂=6ClO₂↑+NH₃↑+3NaCl+3NaOH, 其中 NCl₃作氧化剂, NaClO₂ 作还原剂,氧化剂与还原剂之比为 1:6, C 项错误;

D. 当有 0.3mol 阴离子通过离子交换膜时,说明 b 电极消耗 0.3mol H⁺,根据
 2H⁺+2e⁻=H₂↑可知,转移 0.3mol 电子,由反应

3H₂O+NCl₃+6NaClO₂=6ClO₂↑+NH₃↑+3NaCl+3NaOH 可知,转移 0.3mol 电子,生成 0.05mol NH₃,标况下其体积为 1.12L,D 项正确;

答案选 BD。

14. 钟南山院士指出,实验证明中药连花清瘟胶囊对治疗新冠肺炎有明显疗效,G 是其有效药理成分之一,存在如图转化关系:

$$G \xrightarrow{H^+/H_2O}$$
 HO \xrightarrow{O} OH OH OH OH 化合物 I

下列有关说法正确的是

- A. 化合物 II 中所有碳原子可能都共面
- B. 化合物 I 分子中有 4 个手性碳原子
- C. 化合物 G、I、II均能发生氧化反应、取代反应、消去反应
- D. 若在反应中,G与水按 1:1 发生反应,则 G的分子式为 $C_{16}H_{20}O_{10}$

【答案】AB

【解析】

【分析】G酸性条件下反应生成化合物Ⅰ和Ⅱ,G可能是化合物Ⅰ和Ⅱ形成的酯类,据此分析解答。

【详解】A. 苯环上所有原子共平面、乙烯分子中所有原子共平面、羰基中原子共平面,单键可以旋转,所以化合物Ⅱ中所有碳原子可能共平面,故A正确;

B. I中连接 4 个羟基的碳原子都是手性碳原子,即含有 4 个手性碳原子,故 B 正确:

C. G中含有酯基和醇羟基、酚羟基、羧基、碳碳双键, I中含有羧基和醇羟基, Ⅱ中含有酚羟基、碳碳双键和羧基, Ⅱ不能发生消去反应,故C错误;

D. 若在反应中, G和水以1:1发生反应, 根据原子守恒, G分子式中含有18个 H原子, G的分子式为 C16H18O10, 故 D错误; 故选 AB。

三、填空题

15. 阅读下列科普短文,回答下列问题。

国家卫健委公布的《新型冠状病毒肺炎诊疗方案(试行)》中提到: 在相对封闭环境

中,长时间暴露于高浓度气溶胶情况下,新冠病毒存在经气溶胶传播的可能。穿医
用防护服、佩戴医用 N95 型外科口罩都可起到防护作用,含有病毒的飞沫会被口
罩中间层熔喷无纺布(主要材质是聚丙烯)吸附。消毒也是控制病毒传播的有效措
施,《新型冠状病毒肺炎流行期间预防性消毒指引》建议:表面消毒可选择含氯消
毒剂、75%酒精, 食饮具需要煮沸消毒 15 分钟以上。
(1)气溶胶中粒子的大小为。(填字母)
a.<1 nm b.> 100 nm c.1 nm \sim 100 nm
(2)医用防护服的核心材料是微孔聚四氟乙烯薄膜,其单体四氟乙烯
代烃。(填"属于"或"不属于")
(3)N95型口罩的核心材料是聚丙烯,写出其结构简式:。
(4)75%酒精的有效成分是乙醇,乙醇的一种同分异构体的结构简式为
°
(5)食饮具可通过煮沸消毒,病毒蛋白质在加热条件下发生了。
(6)环氧乙烷是一种低温灭菌剂,经典的生产方法是氯代乙醇法,包括两步反应:
$i.CH2=CH2+Cl2+H2O \rightarrow ClCH2CH2OH+HCl$
ii.ClCH ₂ CH ₂ OH+HCl+Ca(OH) ₂ $\rightarrow \bigwedge^{\circ}$ +CaCl ₂ +2H ₂ O
现代石油化工采用低温催化法: $2CH_2=CH_2+O_2 \xrightarrow{Ag}$ 与氯代乙醇法相比,
低温催化法的优点有、。
【答案】 ①. c ②. 属于 ③. [CH-CH ₂] ④. CH ₃ OCH ₃ ⑤. 变性
⑥. 原子利用率 100% (或原子经济性高),不产生 CaCl ₂ 等工业废渣 ⑦. 对设备
腐蚀性小、低温催化能耗低
【 解

【解析】

【分析】

- 【详解】(1)分散质粒子直径在 1nm~100nm 之间的分散系为胶体,气溶胶中粒子的大小为 1nm~100nm, 故答案选 c;
- (2)医用防护服的核心材料是微孔聚四氟乙烯薄膜,其单体四氟乙烯的结构简式为 CF₂=CF₂,属于卤代烃,故答案为:属于;
- (4)乙醇的分子式是 C_2H_6O ,饱和一元醇和饱和一元醚属于类别异构,乙醇的同分异构体是乙醚,其结构简式是 CH_3OCH_3 ;
- (5)加热可以使蛋白质变性, 所以病毒蛋白质在加热条件下发生了变性;
- (6)氯代乙醇法生产环氧乙烷,原子利用率没有达到 100%,并且有 CaCl₂等工业废渣产生;现代石油化工采用低温催化法: 2CH₂=CH₂+O₂ → △ ,原子利用率 100% (或原子经济性高),没有副产物,与氯代乙醇法相比,低温催化法的优点有原子利用率 100% (或原子经济性高),不产生 CaCl₂等工业废渣、对设备腐蚀性小、低温催化能耗低等优点。

四、原理综合题

16. 环氧乙烷作为一种高效消毒剂,能与微生物的蛋白质、DNA、RNA发生非特异性烷基化作用,阻碍细菌蛋白质的新陈代谢,因此,常用于一次性口罩生产过程中灭菌和新冠病毒的消杀。工业上常用乙烯氧化法生产环氧乙烷,具体反应原理为:

副反应: $CH_2=CH_2(g)+3O_2(g)=2CO_2(g)+2H_2O(g)\Delta H_2=-1323.0kJ\cdot mol^{-1}$

- $(1)C_2H_4$ 的燃烧热 $\Delta H=-1411.0kJ\cdot mol^{-1}$,则环氧乙烷(g)的燃烧热 $\Delta H=-1411.0kJ\cdot mol^{-1}$,则环氧乙烷(g)的燃烧热 $\Delta H=-1411.0kJ\cdot mol^{-1}$
- (2)以下既能加快反应速率又能提高环氧乙烷产率的方法有 (填标号)。

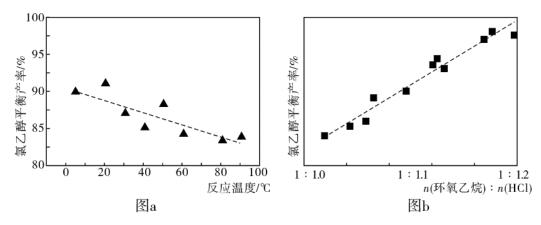
A.降低温度 B.向容器中充入 N₂ 使压强增大

- C.采用改性的催化剂 D.用空气替代氧气
- (3)若在 1L 的密闭容器中充 2 $molCH_2=CH_2(g)$ 和 1 $molO_2(g)$,在一定温度下只发生主反应,达到平衡时 $CH_2=CH_2$ 的转化率为 75%,则平衡时用各组分的物质的量分数表示的化学平衡常数 $K_x=$ __(保留 2 位有效数字)。

(4)已知: $H_2C \longrightarrow CH_2$ (g)+HCl(g) 日 $H_2C \longrightarrow CH_2$ (l),测得该反应过程中温度与氯乙醇 OH Cl

的平衡产率关系如图 a.30°C时,原料投料比 $\frac{n(环氧乙烷)}{n(HC1)}$ 与氯乙醇的平衡产率关

系如图 b。则随着反应温度的升高,氯乙醇平衡产率降低的可能原因是___; 其它条件不变时,降低原料投料比,环氧乙烷的平衡转化率将___(填"增大"、"减小"或"不变")。



(5)用电解法也能制备环氧乙烷,具体方法为:使用惰性电极电解 KCl 溶液,用 Cl 交换膜将电解液分为阴极区和阳极区,其中一区持续通入乙烯;电解结束,移出交换膜,两区混合反应即得环氧乙烷。若阳极区的生成物为 HOCH₂CH₂Cl,则乙烯应从___(填"阳极"或"阴极")通入,阴极的电极反应式为___。

【答案】 ①. -1306.1kJ•mol⁻¹ ②. C ③. 81 ④. 反应的△*H*<0, 升高温度, 平衡逆向移动,导致平衡产率降低 ⑤. 增大 ⑥. 阳极 ⑦. 2H₂O+2e⁻=2OH⁻+H₂↑

【解析】

【分析】

【 详解】 (1)C₂H₄ 的 燃烧 热 ΔH =-1411.0kJ·mol⁻¹ ,则有①CH₂=CH₂(g)+3O₂(g)=2CO₂(g)+2H₂O(l) ΔH =-1411.0kJ·mol⁻¹ ,主反应:②2CH₂=CH₂(g)+O₂(g)目前 2 H₂C CH₂ (g) ΔH ₁=-209.8kJ·mol⁻¹,根据盖斯定律①- $\frac{1}{2}$ ②得到环氧乙烷(g)的燃烧热的热化学方程式为: $\frac{1}{2}$ O²(g)+ $\frac{5}{2}$ O₂(g)==2CO₂(g)+2H₂O(l),故其燃烧热 ΔH = ΔH - $\frac{1}{2}$ ΔH ₁=-1411.0kJ·mol⁻¹- $\frac{1}{2}$ (-209.8kJ·mol⁻¹)=-1306.1kJ•mol⁻¹;

(2)分析环氧己烷合成的反应方程式可得其正向反应放热,气体分子数减小。

A.降低温度, 反应速率减慢, A 错误;

B.向容器中充入 N_2 使压强增大,但在反应容器容积不变的前提下加入与反应无关的惰性气体对反应速率没有影响,B 错误;

C.采用改性的催化剂可以加快反应速率,减少副反应,提高产率,C正确;

D.用空气替代氧气,空气的纯度比氧气要低,用空气替换氧气不利于反应进行,D 错误:

故选 C:

(3)在 1L 的密闭容器中充 2molCH₂=CH₂(g)和 1molO₂(g), 在一定温度下只发生主反应, 平衡时 CH₂=CH₂的转化率为 75%, 列出三段式:

总物质的量为 0.5mol+0.25mol+1.5mol=2.25mol, 故 x(CH₂=CH₂)=0.5mol/2.25mol=

$$\frac{2}{9}$$
, $x(O_2)=0.25$ mol/2.25mol= $\frac{1}{9}$, $x(\frac{H_2C_2}{O})=1.5$ mol/2.25mol= $\frac{2}{3}$, $K_{x=}$

$$\frac{\left[x(C_2H_4O)\right]^2}{\left[x(C_2H_4)\right]^2 \times x(O_2)} = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^2}{\left(\frac{2}{9}\right)^2 \times \frac{1}{9}} = 81;$$

(4)温度升高,氯乙醇的平衡产率降低,可能因为该反应 ΔH<0,升高温度,平衡逆向移动,导致平衡产率降低,若其他条件不变时,降低环氧乙烷与 HCl 的投料比,则 HCl 的投料更多,环氧乙烷的平衡转化率将增大。

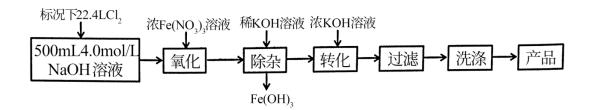
(5)环氧乙烷的制备原理: Cl-在阳极被氧化生成 Cl₂,Cl₂与水发生反应 Cl₂+H₂O□ HCl+HClO, HClO与乙烯发生加成反应生成 HOCH₂CH₂Cl; 阴极区水电离出的氢离子放电生成氢气,同时产生氢氧根,电解结束移出交换膜,两区混合发生反应:

HOCH₂CH₂Cl+OH⁻=Cl+H₂O+ $^{\text{H}_2}$ C— $^{\text{CH}_2}$,故乙烯从阳极通入;阴极发生的电极反应方程式为水放电生成氢气和氢氧根: $^{\text{2H}_2}$ O+ $^{\text{2e}}$ = $^{\text{2OH}}$ + $^{\text{H}_2}$ ↑。

五、工业流程题

17. 新冠肺炎期间,化学消毒剂大显身手。高铁酸钾 $(K_2FeO_4, M=198g/mol)$ 是一

种高效多功能的绿色消毒剂,广泛应用于生活用水和废水的杀菌、消毒。工业制备高铁酸钾的方法主要有湿法和干法两种。实验室模拟湿法制备高铁酸钾的流程如下:



已知:转化过程发生复分解反应。

回答下列问题:

- (1) 配制上述 NaOH 溶液,下列操作可能导致溶液浓度偏大的有_____(填序号)。
- A. 将 NaOH 放在滤纸上称量
- B. NaOH 在烧杯中溶解后, 未经冷却就立即转移
- C. 容量瓶洗净之后未干燥
- D. 定容时俯视刻度线
- E. 摇匀后发现液面低于刻度线, 再加水至刻度线
- (2) NaOH 溶液应置于冰水浴中, 否则温度升高将发生如下副反应:
- Cl₂+NaOH → NaCl+NaClO₃+H₂O(未配平)
- ①若有 0.3 mol Cl, 发生该副反应, 转移的电子的数目为;
- ②若反应后溶液中 NaCl 和 NaClO₃ 的物质的量之比为 6: 1,则生成 NaCl 和 NaClO 的物质的量之比为 。
- (3) 氧化过程中溶液保持碱性。写出反应的离子方程式:
- (4) 产品经干燥后得到纯品 99g,则 $K_{5}FeO_{4}$ 的产率为 (用百分数表示)。
- (5) 工业干法制备高铁酸钾的第一步反应为:

 $2\text{FeSO}_4+6\text{Na}_2\text{O}_2=2\text{Na}_2\text{FeO}_4+2\text{Na}_2\text{O}+2\text{NaSO}_4+\text{O}_2$ 个,该反应中氧化剂和还原剂的物质的量之比为____。第二步反应为: Na₂FeO₄+2KCl=K₂FeO₄+2NaCl,试解释该反应能发生的原因_____

- 【答案】(1) BD (2) ①. 0.5N_A ②. 6: 1
- (3) $3\text{ClO}^-+2\text{Fe}^{3+}+10\text{OH}^-=2\text{FeO}_4^{2-}+3\text{Cl}^-+5\text{H}_2\text{O}$
- (4) 75% (5) ①. 5: 3 ②. 相同温度下,反应体系中高铁酸钾溶解度

【解析】

【分析】根据流程图,结合题问可知,氯气与氢氧化钠反应,生成次氯酸钠,次氯酸钠具有强氧化性,会将硝酸铁氧化为高铁酸钠;在溶液中加入稀氢氧化钾,可以除去过量的铁离子;高铁酸钠与浓氢氧化钾发生复分解反应,生成高铁酸钾;再经过系列操作,可以得到产品。

【小问1详解】

- A. 将 NaOH 放在滤纸上称量, NaOH 吸收空气的水蒸气而导致称量的固体质量偏小, 配制浓度偏低, A 项不选;
- B. NaOH 在烧杯中溶解后,未经冷却就立即转移,导致容量瓶内液体温度较高,加入水量偏小,配制浓度偏高,B项选;
- C. 容量瓶洗净之后未干燥,对浓度无影响, C 项不选;
- D. 定容时俯视刻度线, 使溶液的体积偏低, 所配溶液浓度偏高, D 项选:
- E. 摇匀后发现液面低于刻度线,再加水至刻度线,使溶液的体积增大,所配溶液浓度偏低,E项不选;

综上,符合题意的为BD,故答案为:BD;

【小问2详解】

- Cl 元素发生歧化反应, 从 0 降为-1、从 0 升至+5, 则 NaCl 前配 5, NaClO3 前配
- 3, Cl₂前配 3, 结合原子守恒配平方程式: 3Cl₂+6NaOH=5NaCl+NaClO₃+3H₂O,
- ①3 $mol\ Cl_2\sim 5mole^-$,若有 $0.3\ mol\ Cl_2$ 发生该反应,则通过副反应转移的电子的数目为 $0.5N_A$,故答案为: $0.5N_A$:
- ②若反应后溶液中 NaCl 和 NaClO₃ 的物质的量之比为 6:1,则 1molNaCl 由主反应 生成,主反应的化学方程式为: Cl₂+2NaOH=NaCl+NaClO+H₂O,则生成 NaClO 是 1mol,则生成 NaCl 和 NaClO 的物质的量之比为 6:1,故答案为: 6:1;

【小问3详解】

 K_2 FeO₄ 中 Fe 元素为+6 价,氧化过程 Fe 元素化合价升高,由+3 价升高到+6 价,被氧化,Cl 元素化合价由+1 价降低到-1 价,被还原,反应的离子方程式为: 3ClO⁺+2Fe³⁺+10OH⁻=2 FeO₄²⁻+3Cl⁻+5H₂O,故答案为: 3ClO⁺+2Fe³⁺+10OH⁻=2 FeO₄²⁻+3Cl⁻+5H₂O;

【小问4详解】

标况下 22.4L Cl₂ 的物质的量为 1mol,NaOH 的物质的量为 n=cV=4×0.5mol=2mol,反应 Cl₂+2NaOH=NaCl+NaClO+H₂O,可知恰好反应生成 1mol NaClO,结合离子方程式为: 3ClO¯+2Fe³++10OH¯=2 FeO⁴2¯+3Cl¯+5H2O,可知生成 2/3mol K_2 FeO₄,理论上质量为 m=nM=2/3mol×198g/mol=132g,产率为 99g/132g×100%=75%,故答案为: 75%:

【小问5详解】

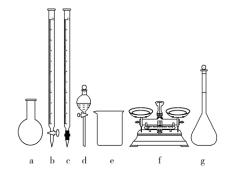
对于反应 $2\text{FeSO}_4+6\text{Na}_2\text{O}_2=2\text{Na}_2\text{FeO}_4+2\text{Na}_2\text{O}+2\text{NaSO}_4+\text{O}_2$ 个,该反应中 H_2O_2 的- 1 价 O 元素降至-2 价,也有升至 0 价,Fe 元素元素从+2 升至+6 价,该反应中的氧化剂是 Na_2O_2 ,还原剂是 Na_2O_2 和 FeSO_4 ,氧化剂是和还原剂的物质的量之比为5:3;第二步反应为: $\text{Na}_2\text{FeO}_4+2\text{KCl}=K_2\text{FeO}_4+2\text{NaCl}}$,是因为:相同温度下,反应体系中高铁酸钾溶解度较小,故答案为:5:3;相同温度下,反应体系中高铁酸钾溶解度较小。

【点睛】本题重点在于解析流程图的每个过程,解析时,要充分利用已知信息,当 图示推导模糊时,要充分结合题问,做到准确定位。

六、实验题

18. "84"消毒液能有效杀灭"新冠"等病毒,某同学查阅相关资料和消毒液包装说明得到如下信息: "84"消毒液: 含 25% NaClO, 1 000 mL, 密度 1.192 g·cm⁻³, 稀释 100 倍(体积比)后使用。请根据以上信息和相关知识回答下列问题:

- (1) 该品牌"84"消毒液的物质的量浓度为 mol·L-1。
- (2) 一瓶该品牌"84"消毒液最多能吸收空气中 CO₂ L(标准状况)而变质。
- (3)该同学参阅该品牌"84"消毒液的配方, 欲用 NaClO 固体配制 480 mL 含 25% NaClO 的消毒液。下列说法正确的是 (填字母)。



- A. 如图所示仪器有四种是不需要的,还需两种玻璃仪器
- B. 容量瓶用蒸馏水洗净后,应烘干才能用于溶液配制
- C. 利用购买的商品 NaClO 来配制可能导致结果偏低

D. 需要称量的 NaClO 固体质量为 143 g

【答案】(1) 4 (2) 89.6 (3) AC

【解析】

【分析】

【小问1详解】

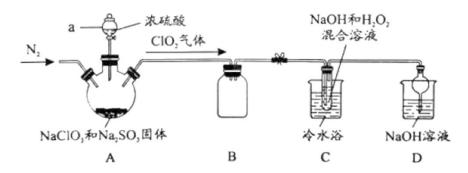
根据物质的量浓度与质量分数换算式可知该比消毒液的物质的量浓度 $c=\frac{1.192?1000?25\%}{74.5}$ mol/L=4mol/L。

【小问2详解】

由于酸性: $H_2CO_3 > HCIO$,所以 CO_2 与 NaClO 在溶液中会发生反应: $CO_2+H_2O+NaClO=NaHCO_3+HClO$,在 1 瓶该溶液中含有 NaClO 的物质的量为 n(NaClO)=4 $mol/L\times1$ L=4 mol,根据物质反应转化关系可知最多需 CO_2 的物质的量为 4 mol,其在标准状况下的体积 $V(CO_2)=4$ $mol\times22.4$ L/mol=89.6 L。

【小问3详解】

- A. 欲用固体 NaClO 配制 480 mL 含 25%NaClO 溶液,需在烧杯中使用托盘天平称量 NaClO 固体,并将其在烧杯中进行溶解,为促进物质溶解,需要使用玻璃棒进行搅拌,然后冷却。再转移至 500 mL 已经查漏的容量瓶中,然后洗涤烧杯、玻璃棒 2-3次,洗涤液也转移至容量瓶中,然后用胶头滴管加水定容之刻度线,最后摇匀,根据图示仪器可知:不需要使用的仪器有烧瓶、酸式滴定管、碱式滴定管、分液漏斗,还需要有玻璃棒、胶头滴管,A正确:
- B. 容量瓶是准确配制一定体积、一定物质的量浓度溶液的仪器,用蒸馏水洗净后,不需要烘干就能用于溶液配制,B错误;
- C. 由于 HClO 的酸性比碳酸弱,购买的商品 NaClO 在保持过程中可能会与空气中的 CO_2 及水发生反应而导致变质,所以利用购买的商品 NaClO 来配制可能导致结果偏低,C 正确;
- D. 配制 500 mL 该溶液需溶质的物质的量 n(NaClO)=4 mol/L×0.5 L=2 mol,则需称量的 NaClO 的质量 m(NaClO)=2 mol×74.5 g/mol=149 g,D 错误; 故合理选项是 AC。
- 19. 二氧化氯(ClO₂)与亚氯酸钠(NaClO₂)都具有强氧化性。两者作漂白剂时,不伤害织物;作饮用水消毒剂时,不残留异味。某研究性学习小组利用如图装置由二氧化氯制备 NaClO₂ 3H₂O,并探究其性质。



查阅资料:

(1)ClO ₂	易与碱质	え应生成ご	亚氯酸盐	和氯酸盐。

②NaClO ₂ 饱和溶液在温度低于 38°C时析出的晶体是 NaClO ₂ •3H ₂ O,	高十 38℃时
析出的晶体是 NaClO ₂ ,高于 60℃时 NaClO ₂ 分解成 NaClO ₃ 和 NaCl。	

// Шифин / / С 1 (m c 1 c 2 /) г ф ф	0,7,1,001	- 2 / 3 /	11/24 -		5 11. 1 100 010	
回答下列问题:						
(1)仪器 a 的名称		o				
(2)装置 A 中发生反应的化学方程	建式:				o	
(3)如果撤去 C 装置中的冷水浴,	导致产品	中可向	能混有	有的杂	质是	
(4)若要从装置 C 反应后的溶液勃	そ得无水 N	aClO	晶体	的操作	作步骤如下,	请完成下列
操作步骤③的内容。						
①减压,55℃蒸发结晶;②趁热	过滤;					
3;	④低于 60	°C干;	燥,徉	导到成	口 口口。	
(5)写出装置 C 反应的离子方程式	7 7				°	
(6)实验结束后,继续通入一段时	间 N ₂ 的目	的是				o
(7)利用题中原理制备出 NaClO ₂	• 3H ₂ O 晶	体的证	式样,	可以	用"间接碘	量法"测定试
样(杂质与 1 不发生反应)的纯度	,过程如一	۲: (Ē	三知:	I_2+2	$S_2O_3^{2-} = S_2C$	9 ²⁻ +2I ⁻)取样
品 0.6000g 于锥形瓶中,加入足量	量 KI 固体	和适量	量稀 I	H ₂ SO ₄	,再滴加几	滴淀粉溶液,
然后用 0.5000mol·L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₃ 标	准溶液滴氮	定,当	自出现	ļ		
(填实	宗验现象),	达到	滴定:	终点,	共消耗该标	示准溶液
25.00mL,经计算该试样中 NaCl	O ₂ • 3H ₂ O	的百	分含量	量为		
(结果	具保留3位	有效	数字)	0		
【答案】	1.	分	液	漏	斗	2.

 $2NaClO_3 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 = = 2Na_2SO_4 + 2ClO_2 \uparrow + H_2O \qquad \qquad \textcircled{3}. \ NaClO_3 \\ \\ \backslash NaClO_3 \\ \backslash$

④. 用

⑥. 将

38℃~60℃热水洗涤

⑤. $2ClO_2 + H_2O_2 + 2OH^- == 2ClO_2 + 2H_2O + O_2$

装置内残留的 ClO₂ 全部排出,提高产率 ⑦. 溶液由蓝色褪为无色,且 30 秒内不 复原 ⑧. 75.3%

【解析】

【分析】装置 A 中制备得到 ClO₂,所以 A 中反应为 NaClO₃和 Na₂SO₃在浓 H₂SO₄的作用生成 ClO₂和 Na₂SO₄,A 中还可能发生 Na₂SO₃+H₂SO₄(浓)=Na₂SO₄+SO₂↑+H₂O; 装置 C 中二氧化氯和氢氧化钠、H₂O₂的混合溶液反应生成 NaClO₂,另外 A 中产生的 SO₂被带入 C 中,SO₂与 NaOH 和 H₂O₂的混合溶液反应生成硫酸钠,由题目信息可知,应控制温度 $38 \, \mathbb{C} \sim 60 \, \mathbb{C}$,高于 $60 \, \mathbb{C}$ 时 NaClO₂分解成 NaClO₃和 NaCl;装置 B 的作用是安全瓶,有防倒吸作用,从装置 C 的溶液获得 NaClO₂晶体,需要蒸发结晶、趁热过滤、洗涤、干燥,装置 D 是吸收多余气体防止污染。

【详解】(1)仪器 a 的名称为分液漏斗;

- (2)装置 A 中反应为 NaClO₃和 Na₂SO₃在浓 H₂SO₄的作用生成 ClO₂和 Na₂SO₄,发生反应的化学方程式为 2NaClO₃+H₂SO₄+Na₂SO₃===2Na₂SO₄+2ClO₂↑+H₂O;
- (3)当高于 60℃时 NaClO₂分解成 NaClO₃和 NaCl, 若撤去 C 装置中的冷水浴,产品中可能混有的杂质是 NaClO₃、NaCl;
- (4)已知 NaClO₂饱和溶液在温度低于 38℃时析出的晶体是 NaClO₂·3H₂O,高于 38℃时析出的晶体是 NaClO₂,高于 60℃时 NaClO₂分解成 NaClO₃和 NaCl;则从装置 C 反应后的溶液获得无水 NaClO₂晶体的操作步骤包括:①减压,55℃蒸发结晶;②趁热过滤;③用 38℃~60℃热水洗涤;④低于 60℃干燥,得到成品; (5)装置 C 中二氧化氯和氢氧化钠、 H_2O_2 的混合溶液反应生成 NaClO₂,发生反应的离子方程式为 $2ClO_2+H_2O_2+2OH^-=2ClO_2^-+2H_2O+O_2$;
- (6)实验结束后,继续通入一段时间 N_2 ,达到将装置内残留的 ClO_2 全部排出,提高产率的目的;
- (7) ClO_2 -在酸性条件下氧化 I-生成 I_2 , ClO_2 -被还原为 Cl-,同时生成 H_2O ,反应离子方程式为: ClO_2 -+4I-+4H-= $2I_2$ +Cl-+ $2H_2O$; 利用碘遇淀粉变蓝色,选择淀粉作指示剂进行滴定,当溶液由蓝色变无色,且半分钟不变色现象时,达到滴定终点;滴定时共消耗 25.00mL0.5000mol·L-1Na $_2$ S $_2$ O $_3$ 标准溶液,则 Na $_2$ S $_2$ O $_3$ 的物质的量为0.025L×0.5000mol·L-1=0.0125mol,根据 Na ClO_2 • $3H_2O$ ~ $2I_2$ ~ $4S_2O_3$ 2-可知样品中Na ClO_2 • $3H_2O$ 的物质的量为 $\frac{0.0125}{4}$ mol,故试样中 Na ClO_2 · $3H_2O$ 的百分含量为

$$\frac{144.5g \, / \, mol \times \frac{0.0125}{4} \, mol}{0.6000 g} \times 100\%^{\approx 75.3\%_{\circ}}$$

【点睛】考查亚氯酸钠制备实验的基本操作、亚氯酸钠的性质及中和滴定等知识,明确反应原理和混合物分离操作是解题的关键,易错点是忽视 NaClO₂性质特征,特别是高于 60℃时 NaClO₂分解成 NaClO₃和 NaCl。

七、有机推断题

定的治疗效果药品)的重要中间体,其制备方法如下图所示。

$$A(C_6H_6O) \xrightarrow{CH_3COC1} B \xrightarrow{\text{浓硝酸/浓硫酸}} C(C_8H_7NO_4) \longrightarrow D \xrightarrow{SOC1_2} \xrightarrow{C} C_6H_4NPO_4Cl_2) \xrightarrow{A} \xrightarrow{F} (C_{12}H_9CINPO_5) \xrightarrow{K} G \xrightarrow{\text{HCN}} H \xrightarrow{(1) \text{ NH}_3} 1 \xrightarrow{\text{浓硫酸/}\triangle} J$$

$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{P}^+ \xrightarrow{\text{R}} \text{OH}$$

 $(2) R - OH \xrightarrow{SOCl_2} R - Cl$

请回答:

(1)下列说法正确的是 (填编号)。

A.化合物 D能发生加成、水解、氧化反应,不发生还原反应

B.化合物 A 中加入浓溴水可产生白色沉淀

C.化合物 I 中滴入几滴茚三酮溶液,加热后溶液出现蓝紫色

D.K 的分子式是C₂₀H₂N₂PO₇

- (2)化合物 C 的结构简式_____, 化合物 I 的结构简式_____。
- (3)E+A→F 的化学方程式。
- (4)X 是 C 的同分异构体,写出满足下列条件的 X 的结构简式____。
- ①核磁共振氢谱显示四种不同化学环境的氢, 其峰面积之比为 2:2:2:1, 且苯环上只有一种氢原子;
- ②遇 FeCl,溶液发生显色反应;
- ③ $-NH_2$ 与苯环直接相连。
- (5)请以苯甲醛为原料,设计下图所示化合物的合成路线_____(用流程图表示,无机试剂、有机溶剂任选)。

$$H_2N$$
 OH_O HO OH_O OH

HO CHO CHO
$$\frac{\text{CHO}}{\text{elch}}$$
 $\frac{\text{CHO}}{\text{elch}}$ $\frac{\text{NH}_3}{\text{elch}}$ $\frac{\text{NH}_3}{\text{elch}}$ $\frac{\text{NH}_3}{\text{elch}}$

$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{N}} \xrightarrow{\text{COOH}} \xrightarrow{-\frac{\mathbb{E}_{\mathbb{R}}^4}{\Gamma}} \xrightarrow{\text{NH}}$$

【解析】

【分析】根据 A 的化学式及 D 的结构简式可知, A 为 OH, A 发生取代

反应生成 B 为
$$OOCCH_3$$
 , C 发生取代 $OOCCH_3$, C 发生取代 $OOCCH_3$

$$O_2N$$
— O — P — CI , 根据 F 和 K 的结构简式可知 J 为

为 HCHO, H 为 HOCH₂CN, I 为 NH₂CH₂COOH, G 发生加成得 H, H 取代后再水解得 I,

【详解】(1)A. 根据 D 的结构简式, 化合物 D 中有硝基, 能发生还原反应, 故 A 错误:

A.化合物 D 能发生加成、水解、氧化反应,不发生还原反应

B.化合物 A 为
$$\bigcirc$$
OH ,加入浓溴水可产生三溴苯酚白色沉淀,故 B 正

确;

C.化合物 I 为 NH₂CH₂COOH, 具有两性, 滴入几滴茚三酮溶液, 加热后溶液出现

蓝紫色, 故 C 正确;

D. K的分子式是 C₂₀H₂₅N₂PO₇, 故 D错误,

故答案为: BC;

OOCCH $_3$ (2)根据上面的分析可知,化合物 C 的结构简式为 , 化合物 I 的结构简 NO $_2$

式为H2NCH2COOH;

H断裂,和E的P-Cl键断裂,发生取代反应,E+A→F的化学方程式为 ++

$$O_{2}N \longrightarrow O \longrightarrow P \longrightarrow Cl \longrightarrow O_{2}N \longrightarrow O \longrightarrow P \longrightarrow Cl$$
+HCl;

- (4)①核磁共振氢谱显示四种不同化学环境的氢,其峰面积之比为 2:2:2:1, 且 苯环上只有一种氢原子,说明苯环上有 5 个取代基;
- ②遇 FeCl₃溶液发生显色反应,说明含有酚羟基;
- ③-NH₂与苯环直接相连;满足条件的 X 的结构简式为

HO CHO
$$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \text{NH}_2 \end{array};$$

性的氨基发生自身取代反应,

$$J:$$
 HO CN H_2N CN H_2O H^* H_2O H^*

由信息(1)

经酸化中得

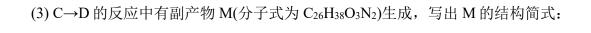
H₂N COOH
$$\xrightarrow{-\hat{\mathbb{Z}} \hat{\mathbb{A}} + \Gamma} \stackrel{\text{HN}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{NH}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{COOH}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{COOH}}{$$

21. 医治"新冠肺炎"患者,使用试验药物"达芦那韦"(Darunavir);有机物 G(为人)为合成"达芦那韦"药品的一种中间体,其合成路线如下:

已知: R_1 CHO $\xrightarrow{R_2NH_2}$ R_1

请回答下列问题:

- (1) E→F 的反应类型为。
- (2) G 分子中含有手性碳原子的数目为____。



- (4) Z 的一种同分异构体同时满足下列条件,写出该同分异构体的结构简式:
- ① 该分子属于芳香族化合物;
- ② 遇 FeCl3 溶液不发生显色反应;
- ③ 能发生银镜反应;

例见本题题干)

- ④ 分子中只有一个环状结构,有"—NH2"直接连环上,且分子中有 4 种不同化学环 境的氡原子。
- 和 HOCH2CH2OH 为原料制备 的合成路线流程图(无机试剂和有机溶剂任用,合成路线流程图示

- 【答案】 ①. 取代反应
- (4).

$$\begin{array}{c} CH_2OH & O_2/Cu \\ CH_2OH & \triangle \end{array}$$
 CHO
$$CH_2OH & \triangle \end{array}$$
 NO2 Fe/HCl
$$NH_2$$
 NABH4
$$NH_2$$

【解析】

【分析】结合流程中各物质的结构简式以及反应条件进行分析,判断反应类型,物 质的结构变化等。

【详解】(1)对比 E、F 的结构简式可知, E 中—NH2上的一个氢原子被"——"基 团取代, 故 $E \rightarrow F$ 的反应为取代反应;

(2) 根据 G 的结构简式可确定其手性碳原子为

个;

(3) 由 D 的结构简式和副产物 M 的分子式可知, M 与 D 互为同分异构体的关系, 由 Y 的结构简式可知, Y 分子中的三元环在发生开环反应时有两种开环方式

(4) 根据 Z 的结构简式可确定其分子式为 C₁₁H₁₃O₇N,再结合其限定条件"该分子属于芳香族化合物,遇 FeCl₃溶液不发生显色反应,能发生银镜反应,分子中只有一个环状结构,有'—NH₂'直接连环上",说明其同分异构体中含有"—NH₂和—CHO"等结构单元,不含有(酚)—OH,又根据"分子中有 4 种不同化学环境的氢原子",另外分子中含有 7 个氧原子,而 C 只有 11 个,H 只有 13 个,说明分子中除了有较强的对称性外,还应该有 2 个"—O—CHO"、3 个"—O—CH₃"等基团才能满足以上要

$$\begin{array}{c} O \\ HC-O \\ H_3C-O \\ \end{array} \begin{array}{c} OCH_3 \\ O-CH \\ O-CH_3 \end{array};$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ CH_2OH \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} O_2/Cu \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} CHO \\ \hline \end{array} \\ CHO \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} NABH_4 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} NABH$$

22. 有研究人员在体外实验中发现药物瑞德西韦对新冠病毒有明显抑制作用。E 是 合成瑞德西韦的中间体,其合成路线如图:

回答下列问题:

(1)A的习惯命名为___;反应④的反应类型为___。

(2)W 中官能团的名称为。

(3)写出反应①的化学方程式。

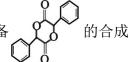
(4)写出 R 的结构简式。

(5)满足下列条件的 B 的同分异构体有 种(不包括立体异构)。

①苯的二取代物且苯环上含有硝基;②可以发生水解反应。

上述同分异构体中核磁共振氢谱为3:2:2的结构简式为。

(6)结合题中合成路线信息和已学知识,设计由苯甲醛为原料制备



路线 (无机试剂任选)。

【答案】

①. 对硝基苯酚

②. 加成反应 ③. 氨基和羧基

$$O_2N$$
— O_1 — O_2N — O_2N — O_2N — O_3N — O_4 — O_4N — O

COOCH₂CH(C₂H₅)₂) 6. 8 7. O_2N —cooch₃ 8. CH_1OH

$$Cu, 0_2$$
, 催化剂 CHO ChO $CU, 0_2$, 催化剂 CHO CHO

【解析】

X与 HCN 发生加成反应生成 Y, Y 和氨气在一定条件下发生取代反应生成 Z, Z 在酸性条件下水解得到 W, D 和 R 在一定条件下反应生成 E,根据 E 和 D 的结构简

式,可推出 R 的结构简式为 , 由此可知 W 和 , 在浓硫酸 NH2

【详解】(1) A 是 ON () OH, 化学名称为对硝基苯酚; 反应④为 HCHO 中碳氧双键与 HCN 发生加成反应生成 HO-CH₂-CN;

(2) W为_{нм} (2), 官能团的名称为氨基和羧基;

加热条件下发生酯化反应生成 R, 据此分析解答。

- (4) B是 , 含氧官能团的名称为硝基、酯基; 根据分析,反应⑦为 W和 , 在浓硫酸加热条件下发生酯化反应生成 R, R 的结构简式为

(5) B的结构简式为 , 根据①苯的二取代物且苯环上含有硝基; ②可以发生水解反应,说明另一个取代基为酯基,该酯基的结构可为-OOCCH3或-COOCH3或-CH2OOCH,在苯环上与硝基分别有邻间对三种位置,分别为:

$$O_2N$$
—COOCH₃ O_2N —COOCH₃ O_2N —COOCH₃ O_2N —COOCCH₃

$$O_2N$$
— O_2N —

异构体中核磁共振氢谱为3:2:2,说明分子中含有三种不同环境的氢原子且个数比

- 【点睛】有机合成推断题, 先分析题中给出的转化, 确定各种物质和它们的转化关系, 结合有机所学知识进行解题, 合成路线的选择由题目所给条件, 采用逆推法, 得出正确的合成路线。
- 23. 法匹拉韦^F NH₂是我国最早批准的可用于抗新冠肺炎临床试验的药物之OH
- 一,而最新文献研究也证实了其对新型冠状病毒(2019nCoV)表现出良好的体外抑制作用。F是合成法匹拉韦过程中的重要中间体,其合成路线如下:

$$\begin{array}{c} A \\ (C_2H_4O_2) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ (C_2H_3O_2CI) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ (C_2H_2O_3) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ \text{※ H}_2SO_4 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_2H_5O \\ OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{$$

- (1)法匹拉韦包含的含氧官能团名称 ,
- (2)A 可以与 Na_2CO_3 溶液反应产生 CO_2 ,则 B 与足量 NaOH 溶液完全反应的化学方程式是_____。
- (3)依据整个反应流程判断反应②的目的是
- C_2H_5O OH 的同分异构体 G 的结构简式: OC_2H_5

①lmolG 和足量钠反应生成 2molH₂;

- ③核磁共振氢谱图有两组峰且峰面积之比为1:2。
- (5)补充下列合成路线:合成 E 分三步进行,其中③为取代反应,中间产物 2 和 E 互为同分异构体,请写出中间产物 1 的结构简式_____。(提示:中间产物 2

【答案】

- ①. 羟基
- ②. 肽键(或酰胺基)
- ③. ClCH₂COOH+2NaOH $\xrightarrow{\Delta}$

(6).

HOCH₂COONa+NaCl+H₂O

④. 保护醛基

【解析】

【分析】采用逆推法,根据 $HOCH_2COOH$ 并结合物质 B 分子式可知 B 为 $CICH_2COOH$,则 A 结构简式是 CH_3COOH ,为乙酸,乙酸与 Cl_2 在一定条件下发生取代反应生成 B 为 $CICH_2COOH$, $HOCH_2COOH$ 与 O_2 在 Cu 或 Ag 催化氧化反应生成物质 C 为 OHC-

COOH, C 与乙醇、浓硫酸共热,发生已知信息中的反应生成 CHO COOH, C

性条件下反应生成中间产物 1:

中间产物 1 的醛基与氨基再发生

消去反应产生中间产物 2 为 , 中间产物 2 变形可产生 E 为 cooch,

肽键(或酰胺基);

(2)B 含有羧基和氯原子,都可以和 NaOH 溶液发生反应,反应方程式为:

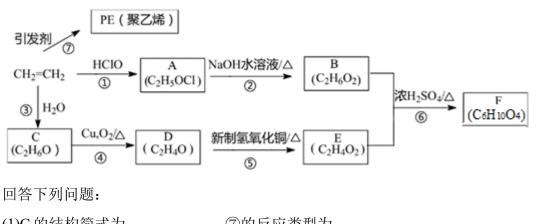
$$ClCH_2COOH + 2NaOH \xrightarrow{\Delta}_{H,O} HOCH_2COONa + NaCl + H_2O$$
,故答案为:

$$ClCH_2COOH + 2NaOH \xrightarrow{\Delta}_{H_2O} HOCH_2COONa + NaCl + H_2O$$
;

- (3) 依据中间产物 1 的生成,判断反应②的目的是保护醛基,故答案为:保护醛基;
- (4)根据条件,①lmolG 和足量钠反应生成 $2molH_2$ 说明 G 中含有 4mol 羟基,②不考 oh 虑 c oh ,核磁共振氢谱图有两组峰且峰面积之比为 1:2,即有两种环境的 H

原子,即结构对称,故符合下列条件的 C.H.O OH的同分异构体 G 的结构简式

24. 新冠疫情下,西方各国防护服原材料价格飞涨,以 PE 复合膜透气材料为代表的中国制造因物美价廉、供应充足赢得了世界赞誉。PE 是由乙烯为原料合成的高分子材料的简称,乙烯的相关反应关系如下图所示:



- (1)C 的结构简式为 , ⑦的反应类型为
- (2)④的反应条件和试剂为
- (3)写出能发生水解反应的 E 的同分异构体结构简式
- (4)写出下列反应的化学方程式:
- $(1)CH_2=CH_2\rightarrow A$
- ②A→B
- (5)F 的结构简式为

①. CH₃CH₂OH ②. 加聚反应 ③. O₂、Cu, △ ④. HCOOCH₃ 【答案】 (5). $CH_2=CH_2+HO-C1 \xrightarrow{-\epsilon + m} HOCH_2CH_2C1$ (6). $HOCH_2CH_2C1+NaOH$ CH₃COOCH₂ $\xrightarrow{\Delta}$ HOCH₂CH₂OH+NaCl CH₃COOCH₂

【解析】

【分析】乙烯发生加聚反应得到高聚物 $\left\{\begin{array}{c} CH, CH_{2} \end{array}\right\}$, 乙烯与水发生加成反应生 成C为CH₃CH₂OH, 乙醇在催化剂条件下发生氧化反应生成D为CH₃CHO, CH₃CHO 可进一步氧化得到 E 为 CH₃COOH, 反应①为乙烯与次氯酸发生加成反应生成 A 为 HOCH₂CH₂Cl, A 发生水解反应生成 B 为 HOCH₂CH₂OH, 由 F 的分子式可知 F 为 CH₃COOCH₂CH₂OOCCH₃,以此解答该题。

- 【详解】(1)根据上述分析,C为乙醇,结构简式为CH₃CH₂OH,⑦的反应类型为加 聚反应,故答案为: CH₃CH₂OH;加聚反应;
- (2)反应④为乙醇的催化氧化,反应条件为以铜作催化剂,加热与氧气反应,故答 案为: O_2 、Cu, Δ ;
- (3)能发生水解反应的 E 的同分异构体属于酯类,应为甲酸甲酯,结构简式为 HCOOCH₃, 故答案为: HCOOCH₃;
- (4)①乙烯与次氯酸发生加成反应生成 HOCH₂CH₂Cl, 方程式为 CH₂=CH₂+HO-Cl

-- $\xrightarrow{-c_{\$}^{\#}}$ HOCH₂CH₂Cl;

- ②HOCH₂CH₂Cl 水解可生成乙二醇,方程式为 HOCH₂CH₂Cl+NaOH _____→ HOCH₂CH₂OH+NaCl;
- (5)根据上述分析,F 为丙二醇与乙酸反应生成的酯,则结构简式为 CH_3COOCH_2 CH_3COOCH_2 $^{\circ}$