

1. A 【命题点】元素周期表、能量转化、饱和烃的概念等。

【解析】铷是碱金属元素,位于第 I A 族, **A 正确**;砷化镓太阳能电池可将太阳能转化为电能, **B 错误**;正十一烷属于烷烃,是饱和烃, **C 错误**;塑料属于人工合成的有机高分子材料, **D 错误**。

2. C 【命题点】化学用语。

【解析】Cl 原子的核电荷数为 17,其原子结构示意图与 A 选项示意图一致, **A 正确**;空间填充模型反映分子的空间结构及原子的相对大小, H_2O 分子为 V 形结构,且 O 原子的半径比 H 原子的半径大, **B 正确**;B 原子最外层电子数为 3, BCl_3 中 B 原子提供 3 个电子,与 3 个 Cl 原子分别形成 1 个共用电子对,电子式应为 $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{Cl}: \\ \cdot\cdot \end{array} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{Cl}: \\ \cdot\cdot \end{array} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{Cl}: \\ \cdot\cdot \end{array}$, **C 错误**; $\text{B}(\text{OH})_3$ 中 B 原子与

$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{Cl}: \\ \cdot\cdot \end{array} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{Cl}: \\ \cdot\cdot \end{array} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{Cl}: \\ \cdot\cdot \end{array}$

O 原子以共价键结合,结构简式为 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{B}-\text{OH} \end{array}$, **D 正确**。

3. A 【命题点】元素及其化合物的性质。

【解析】 Cl_2 和 Br_2 的氧化性均强于 Fe^{3+} ,都能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,而本身则被还原生成 Cl^- 和 Br^- , **A 正确**;钠在氧气中燃烧生成 Na_2O_2 ,不生成 Na_2O , **B 错误**;1 mol SO_3 与足量水反应可生成 1 mol H_2SO_4 ,1 mol NO_2 与足量水反应生成的 HNO_3 小于 1 mol,故所得 H_2SO_4 和 HNO_3 的浓度不可能相等, **C 错误**;硼酸的酸性比碳酸弱,不能与 Na_2CO_3 溶液反应生成 CO_2 气体, **D 错误**。

4. D 【命题点】离子共存、离子反应。

【解析】加入 ZnSO_4 , SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 结合生成 BaSO_4 沉淀, **A 错误**;加入 Fe 粉, Fe^{3+} 与 Fe 反应生成 Fe^{2+} , **B 错误**;通入 NH_3 , NH_3 与水反应生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 会与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, **C 错误**;通入 CO_2 ,溶液中离子不与 CO_2 发生反应,不会影响溶液中离子的大量共存, **D 正确**。

5. B 【命题点】阿伏加德罗常数的应用。

【解析】由化学方程式: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3$ 可知,消耗

14 g 氮气生成氨气的分子数为 $\frac{14 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 \times N_A \text{ mol}^{-1} =$

N_A , **A 错误**;消耗 1 mol 氢气生成 N—H 键数为 $1 \text{ mol} \times \frac{2}{3} \times 3 \times$

$N_A \text{ mol}^{-1} = 2N_A$, **B 正确**;生成标准状况下 22.4 L 氨气,转移电

子数为 $\frac{22.4 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 3 \times N_A \text{ mol}^{-1} = 3N_A$, **C 错误**; NH_3 与 O_2

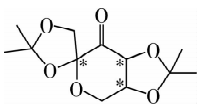
反应生成 NO 的化学方程式为 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} +$

$6\text{H}_2\text{O}$,则 1 mol NH_3 与 O_2 反应生成 NO,需氧气分子数为

$1 \text{ mol} \times \frac{5}{4} \times N_A \text{ mol}^{-1} = 1.25N_A$, **D 错误**。

6. B 【命题点】分子式、手性碳原子、原子共平面和同系物等。

【解析】由 M 的结构简式可知,其分子式为 $C_{12}H_{18}O_6$,**A 错误**;连有 4 个互不相同的原子或原子团的碳原子为手性碳原子,M 中含三个手性碳原子(标“*”),如图所示:



B 正确;由 M 的结构简式可知,形成羰基

的碳原子为 sp^2 杂化,故羰基碳与形成羰基的氧原子和羰基连接的两个碳原子均共平面,其中一个碳原子连接了两个氧原子并且为 sp^3 杂化,因此这两个氧原子与羰基氧不可能共平面,**C 错误**;同系物是指结构相似,分子组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团的化合物,故 M 与 $(CH_3)_2C=O$ 不互为同系物,**D 错误**。

方法拓展 (1)判断手性碳原子的方法:①碳原子形成 4 个共价单键;②碳原子连接 4 个不同的原子或原子团。
(2)判断同系物的方法:①属于同类有机物,含有官能团的种类和个数相同;②在分子组成上相差 1 个或若干个 CH_2 原子团。

7. A 【命题点】化学实验装置及操作的评价。

【解析】浓硫酸具有吸水性,且不与 H_2 反应,装置甲可用于干燥氢气,**A 正确**;装置乙中固液分离的操作是过滤,缺少滤纸分离和玻璃棒引流,且漏斗尖嘴应紧靠烧杯内壁,**B 错误**; MnO_2 与浓盐酸在加热条件下反应制备氯气,装置丙中缺少加热装置,**C 错误**;测定溶液 pH 时,应将溶液滴在 pH 试纸上,不能将 pH 试纸直接插入溶液中,**D 错误**。

易错点

8. C 【命题点】PEEK 高分子材料的合成、PEEK 及其单体的结构与性质。

【解析】由题干和 PEEK 的结构简式可知,PEEK 是高分子聚合物,属于混合物,**A 错误**;由 X、Y 和 PEEK 的结构简式可知,X 和 Y 发生连续的取代反应得到 PEEK,即 X 与 Y 经缩聚反应制得 PEEK,**B 错误**;X 分子是对称结构,苯环上的 H 原子所处化学环境相同,苯环上 H 被 Br 所取代,一溴代物只有一种,**C 正确**;Y 中苯环和羰基都可以和 H_2 发生加成反应,1 mol Y 与 H_2 发生加成反应,最多消耗 7 mol H_2 ,**D 错误**。

9. B 【命题点】化学实验操作、现象及结论的评价。

【解析】将 $Na_2S_2O_3$ 溶液和稀 H_2SO_4 溶液混合,发生反应 $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 \uparrow + S \downarrow + H_2O$, $Na_2S_2O_3$ 中部分 S 元素化合价升高,部分 S 元素化合价降低, $Na_2S_2O_3$ 既体现还原性又体现氧化性,**A 正确**;将 $Zn(OH)_2$ 固体粉末加入过量 NaOH 溶液中,发生反应 $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$, $Zn(OH)_2$ 能够和碱反应,体现酸性,不能得出 $Zn(OH)_2$ 体现碱性的结论,**B 错误**;将 $TiCl_4$ 液体和 $FeCl_3$ 固体分别暴露在潮湿空气中,只有前者会冒“白烟”,推测发生水解反应, $FeCl_3$ 固体未水解,故水解性: $TiCl_4 > FeCl_3$, **C 正确**;生成的气体可以使带火星的木条复燃,说明该过程中 CrO_3 分解产生了 Cr_2O_3 和氧气,则 CrO_3 热稳定性弱于 Cr_2O_3 ,**D 正确**。

10. D 【命题点】元素推断、元素周期律的应用。

思路分析

R、X、Y、Z 均为短周期主族元素, R 和 X 的

关键点

原子获得 1 个电子均可形成稀有气体原子的电子层结构, R 的最高化合价为 +1, 则 R 为 H, X 为 F 或 Cl, 1 mol 化合物 RZY_3X 含 58 mol 电子, 设 Y 的核电荷数为 a , Y 与 Z 同主族且 Z 的原子序数大于 Y, 则 Z 的核电荷数为 $(a+8)$, 若 X 为 F, 则有 $1+9+(a+8)+3a=58$, 解得 $a=10$, 则 Y 为 Ne, 不符合题意, X 应为 Cl, 则有 $1+17+(a+8)+3a=58$, 解得 $a=8$, 则 Y 为 O, Z 为 S, 符合题意。

【解析】由思路分析知, R 为 H, X 为 Cl, 二者形成的化合物为 HCl, 其水溶液呈酸性, A 错误; 一般原子的核外电子层数越多, 其原子半径越大, 核外电子层数相同的原子, 核电荷数越大, 其原子半径越小, 由此可知原子半径: $\text{S} > \text{Cl} > \text{O} > \text{H}$, B 错误; Y 为 O, Z 为 S, Y 和 Z 对应的单质分别为 O_2 或 O_3 和 S, O_2 或 O_3 可将 S 氧化, 该过程中 O_2 、 O_3 作氧化剂, S 作还原剂, 故 O_2 、 O_3 的氧化性比 S 强, C 错误; Z 为 S 元素, 原子

结构示意图为 $\text{(+16)} \begin{array}{c} \text{2} \\ \text{8} \\ \text{6} \end{array}$, D 正确。

11. D 【命题点】沉淀的生成及转化、溶液中粒子浓度的定量关系。

【解析】步骤①发生反应 $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaCl} + \text{CaSO}_4 \downarrow$, 生成 0.02 mol NaCl 和 0.01 mol CaSO_4 , CaSO_4 微溶于水, 则溶液中溶质为 NaCl 和 CaSO_4 , $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 故 $c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-)$, A 错误; 步骤②发生反应 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, 反应完全, 则反应后的溶质为 0.01 mol Na_2SO_4 、0.01 mol Na_2CO_3 和 0.02 mol NaCl, $n(\text{Na}^+) = 0.06 \text{ mol}$, $n(\text{SO}_4^{2-}) = 0.01 \text{ mol}$, 溶液体积相同, 所以 $c(\text{Na}^+) = 6c(\text{SO}_4^{2-})$, B 错误; 结合 B 项分析, 根据物料守恒可得 $c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, C 错误; 步骤③发生反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, 反应后的溶液中溶质为 0.02 mol NaCl、0.01 mol Na_2SO_4 和 0.02 mol CH_3COONa , 据物料守恒推知, 溶液中存在 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Cl}^-)$, D 正确。

方法总结

根据成垢-除垢过程图示, 确定步骤①、②、③发生的反应, 判断各步反应后溶液中的溶质种类, 结合物料守恒、电荷守恒列出相关粒子的定量关系, 并对各选项做出合理分析、判断。

12. C 【命题点】电解原理及其应用。

思路分析

定位: 电解池

惰性电极 1: $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, 发生还原反应, 作阴极;

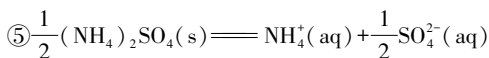
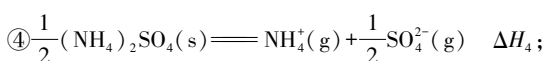
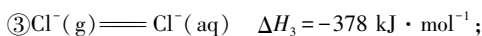
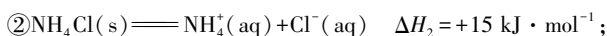
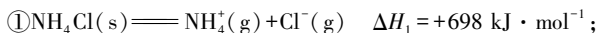
惰性电极 2: $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$, 发生氧化反应, 作阳极。(A 正确)

电极	电极反应式
阳极	$2\text{Br}^- - 2\text{e}^- = \text{Br}_2$
阴极	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$

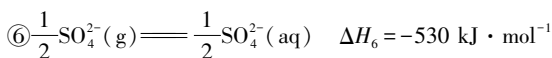
【解析】由图可知， $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_3^{2-}$ 循环反应，故反应前后 $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_3^{2-}$ 数量不变，**B 正确**；消耗 1 mol O_2 ，阴极上 O_2 得 2 mol e^- 生成 1 mol H_2O_2 ，阳极上 Br^- 失 2 mol e^- 生成 1 mol Br_2 ，1 mol H_2O_2 和 1 mol Br_2 继续反应生成 H_2O 和 Br^- ，均得电子，共转移 4 mol e^- ，1 mol 二丁基-N-羟基胺转化为硝酮失 2 mol e^- ，则共生成 2 mol 硝酮，**C 错误**；外电路通过 1 mol 电子，生成 0.5 mol H_2O_2 ，0.5 mol H_2O_2 继续与 WO_4^{2-} 反应生成 1 mol H_2O ，**D 正确**。

13. C 【命题点】反应热的计算、盖斯定律的应用。

【解析】根据图中物质的循环过程写出热化学方程式：



$$\Delta H_5 = +3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$



由⑤+①-⑥-②+③可得反应④，根据盖斯定律，则有 $\Delta H_4 = (+3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (+698 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-530 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (+15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +838 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以 **C 正确**。

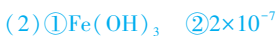
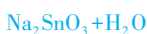
14. B 【命题点】化学平衡常数，平衡移动及分析。

【解析】反应 2 的平衡常数为 $K_{p_2} = p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) = \left(p_2 \times \frac{1}{2}\right) \times \left(p_2 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \times 10^6 \text{ Pa}^2$ ，**A 正确**；刚性密闭容器中，温度不变，则平衡常数不变， $K_{p_1} = p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2\text{O})$ ， $K_{p_2} = p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2\text{O})$ ，再次达到平衡后，容器内各气体分压不变，则总压强不变，**B 错误**； $K_{p_2} = p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) = 4 \times 10^6 \text{ Pa}^2$ ，根据反应 1 和反应 2 可知，体系中始终存在 $p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{CO}_2)$ ， $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 10^3 \text{ Pa}$ ， $K_{p_1} = p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) = (1.2 \times 10^4)^3 \text{ Pa}^3$ ， $p(\text{NH}_3) = \frac{(1.2 \times 10^4)^3}{4 \times 10^6} \text{ Pa} = 4.32 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，故总压强为 $p(\text{NH}_3) + p(\text{CO}_2) + p(\text{H}_2\text{O}) = 4.36 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，**C 正确**；达到平衡后，缩小体积，平衡逆向移动，温度不变，平衡常数不变，各组分分压不变，再次平衡后总压强不变，**D 正确**。

➤ **关键点拨** 解题的关键是明确反应 1 和反应 2 的特点，反应物是固体，温度一定时，平衡常数 K_p 不变，据此分析通入 NH_3 和缩小体积时气体总压强的变化。

15. (14 分)

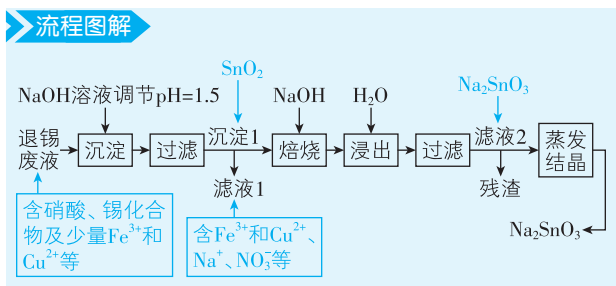
(1) ①+4 价 ② $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4NO_3 ③ $\text{SnO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{高温}}$



(3) ①滴入最后半滴 KIO_3 标准溶液, 溶液由无色变为蓝色, 且半分钟内不复原 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

② 47.60

【命题点】化学工艺流程, 涉及溶度积、沉淀先后顺序判断、氧化还原滴定等。



【解析】(1) ①由 Na_2SnO_3 中各元素正负化合价代数和为 0 可知, Na_2SnO_3 中锡元素的化合价为 +4 价。②退锡工艺中发生的反应为锡与稀硝酸发生氧化还原反应生成硝酸亚锡, HNO_3 中的 N 元素化合价降低, 又因为无气体生成, 可推断出 HNO_3 被还原为 NH_4NO_3 , 则生成的硝酸盐是硝酸亚锡和硝酸铵。③由沉淀 1 的主要成分是二氧化锡且 Sn 与 Si 同族可知, 焙烧时发生的反应为 SnO_2 和 NaOH 高温条件下反应生成 Na_2SnO_3 和水。

(2) ①设溶液中 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据题表中

$$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ 溶度积可知, } c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c(\text{Fe}^{3+})}} \approx$$

$$3.4 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时 } \text{Fe}^{3+} \text{ 开始沉淀, } c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c(\text{Cu}^{2+})}} \approx$$

$1.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 Cu^{2+} 开始沉淀, 则先得到的沉淀是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。②由溶度积可知, 25°C 时, 若 Cu^{2+} 沉淀完全, 则

$$\text{溶液中 } c(\text{OH}^-) \geq \sqrt{\frac{2.5 \times 10^{-20}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot$$

$$\text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)} \leq \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot$$

L^{-1} , 即溶液中的氢离子浓度不大于 $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) ①由题意可知, KIO_3 与 Sn^{2+} 反应生成 I^- , 当 Sn^{2+} 反应完全时, 生成的 I^- 与过量的 IO_3^- 反应生成 I_2 , 淀粉溶液遇 I_2 变为蓝色, 溶液由无色变为蓝色, 则终点时的现象为滴入最后半滴碘酸钾标准溶液, 溶液由无色变为蓝色, 且半分钟内不复原, 滴定过程发生的反应为 $\text{IO}_3^- + 3\text{Sn}^{2+} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{Sn}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。②根据①

中分析, 由题意知滴定消耗 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘酸钾溶液, 则 1.500 g 产品中锡元素的质量分数为

$$\frac{0.1000 \times 20.00 \times 10^{-3} \times 3 \times 119 \text{ g}}{1.500 \text{ g}} \times 100\% = 47.60\%。$$

(1)①煤油 ②b ③ $2\text{Na}+2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH}+\text{H}_2 \uparrow$

④ K_1 、 K_3

(2)① $2\text{PCl}_5+10\text{NaN}_3 \xrightarrow{280\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{P}+15\text{N}_2 \uparrow +10\text{NaCl}$ 防止 PCl_5 遇空气中的水蒸气而发生水解,防止生成的红磷被氧化 ②甲苯 NaCl ③ 10^4 0.027

【命题点】化学实验,涉及 Na 的保存、冷凝管的使用、化学方程式、化学计算等。

【解析】(1)①钠在空气中易与 O_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应,故应保存在煤油或石蜡油中。②为了充分冷凝,冷凝水应从下口进上口出,故冷凝水的进口是 b。③ Na 与水反应可除去水,故用钠干燥甲苯的原理是 $2\text{Na}+2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH}+\text{H}_2 \uparrow$ 。④回流过程中,打开活塞 K_1 、 K_3 ,使甲苯回流。

(2)①根据题意可知,反应物为 PCl_5 和 NaN_3 ,产物为 P ,根据化合价的变化规律可知化学方程式为 $2\text{PCl}_5+10\text{NaN}_3 \xrightarrow{280\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{P}+15\text{N}_2 \uparrow +10\text{NaCl}$;由于 PCl_5 易水解,故用 Ar 气赶走空气的目的是防止 PCl_5 遇空气中的水蒸气而发生水解,同时防止生成的红磷被氧化。②根据反应可知,得到的产物上沾有甲苯和 NaCl ,可用乙醇洗去甲苯,用水洗去 NaCl 。③ $R=125\text{ nm}$ 时, $\frac{1}{R}=8\times 10^{-3}\text{ nm}^{-1}$,此时 $p=10\times 10^3\text{ kPa}$,故气体产物的压强为 10^4 kPa ;已知 $p=a\cdot n$,其中 $a=2.5\times 10^5\text{ kPa}\cdot\text{mol}^{-1}$,则 $n=\frac{10^4\text{ kPa}}{2.5\times 10^5\text{ kPa}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.04\text{ mol}$,根据反应 $2\text{PCl}_5+10\text{NaN}_3 \xrightarrow{280\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{P}+15\text{N}_2 \uparrow +10\text{NaCl}$ 可知, $n(\text{NaN}_3)=\frac{10}{15}n=\frac{10}{15}\times 0.04\text{ mol}\approx 0.027\text{ mol}$ 。

17. (14 分)

(1)①< ②优点是升高温度,反应速率较快;缺点是正反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,反应物的平衡转化率较低

(2)① H_2 在 Pd 膜上解离为 H 原子并穿过 Pd 膜在另一侧重新结合为 H_2 ,被 N_2 吹扫分离出体系,产物减少,平衡正向移动,转化率升高 ②BD ③1:8

(3)①质子导体 ② $2\text{H}^++2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$ ③ $\frac{(1-\gamma)(a+b)}{a}\times 100\%$

【命题点】化学反应原理,涉及化学平衡常数、平衡转化率、化学平衡移动及分析、电化学合成等。

【解析】(1)①根据表中的数据,温度越高,平衡常数越小,则正反应为放热反应, $\Delta H<0$ 。

(2)② Pd 膜只允许 H_2 通过,不允许 CO_2 通过,对气体分子的透过具有选择性, **A 正确**;过程 2 正反应的活化能远小于逆反应的活化能, $\Delta H<0$, **B 错误**;加快 Pd 膜内 H 原子迁移,平衡 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ 正向移动,有利于 H_2 的解离, **C 正确**; $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ 为放热过程, H 原子在 Pd 膜表面上结合为 H_2

的过程为吸热反应, **D** 错误。③设起始时 CO 、 H_2O 的物质的量均为 $d \text{ mol}$, 无 Pd 膜反应器中 CO 的平衡转化率为 75%, 列出三段式:

$$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{一定条件}} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$

起始量/mol	d	d	0	0
转化量/mol	$0.75d$	$0.75d$	$0.75d$	$0.75d$
平衡量/mol	$0.25d$	$0.25d$	$0.75d$	$0.75d$

反应前后气体分子数不变, 用物质的量代替物质的量浓度

计算平衡常数 $K = \frac{0.75d \times 0.75d}{0.25d \times 0.25d} = 9$, Pd 膜反应器中 CO 的平

衡转化率为 90%, 设达到平衡时出口 a 中 H_2 为 $n \text{ mol}$, 可列三段式:

$$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{一定条件}} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$

起始量/mol	d	d	0	0
转化量/mol	$0.9d$	$0.9d$	$0.9d$	$0.9d$
平衡量/mol	$0.1d$	$0.1d$	$0.9d$	n

温度不变, 平衡常数不变, 故 $K = \frac{0.9d \times n}{0.1d \times 0.1d} = 9$, 解得 $n =$

$0.1d$, 则相同时间内出口 a 和出口 b 中 H_2 的质量比即物质的量之比为 $0.1d : (0.9d - 0.1d) = 1 : 8$ 。

(3)①电解时, 一氧化碳和水蒸气均从阳极口进入, 阳极上一氧化碳转化为二氧化碳, 则氢气要在阴极产生, 故阳极产生二氧化碳的同时产生氢离子, 氢离子通过固体电解质进入阴极附近得电子产生氢气, 故固体电解质应采用质子导体。

②电解时, 阴极发生还原反应, 电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 。③设进口 I 处 CO 、 H_2O 的物质的量分别为 $a \text{ mol}$ 、 $b \text{ mol}$, CO 的转化率为 x , 可列三段式:

$$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{一定条件}} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$

起始量/mol	a	b	0	0
转化量/mol	ax	ax	ax	ax
平衡量/mol	$a - ax$	$b - ax$	ax	ax

出口 I 处气体为 CO_2 、 CO 、 H_2O , 物质的量分别为 $ax \text{ mol}$ 、 $(a - ax) \text{ mol}$ 、 $(b - ax) \text{ mol}$, 出口 I 处气体总物质的量为 $(a + b - ax) \text{ mol}$, 进口 I 处气体总物质的量为 $(a + b) \text{ mol}$, 同温同

压下, 气体体积比等于物质的量之比, 则 $\frac{a + b - ax}{a + b} = y$, 解得

CO 的转化率 $x = \frac{(1 - y)(a + b)}{a} \times 100\%$ 。

18. (15 分)

(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10}$

(2) 哑铃 8 8

(3) BC

(4) ①排列方向不同(或取向不同) ②4 ③ $\sqrt{3}a - 2d$

④ $\frac{3M_1 + M_2}{N_A a^3} \times 10^{21}$

【命题点】物质结构与性质,涉及电子排布式、电子云轮廓图、杂化方式、 σ 键、晶胞结构分析及计算等。

【解析】(1) 基态锌原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^2$, 失去 4s 能级的 2 个电子得到 Zn^{2+} , 故基态锌离子的电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}$ 。

(2) 配体 L^{2-} 所含元素中氧元素的电负性最大, 氧原子处于基态时, 2p 能级的电子占据最高能级, 电子云轮廓图为哑铃形; 由结构简式可知, 配体中苯环碳原子和双键碳原子杂化方式均为 sp^2 , 共 8 个; 配体中碳原子与氧原子之间的单键为 σ 键、双键中含有 1 个 σ 键, 共有 8 个 σ 键。

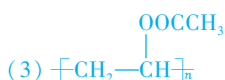
(3) 若在 L^{2-} 上引入能与水分子形成氢键的羟基和氨基, 有利于增强 X 与水分子的吸附作用, 所以选 BC。

(4) ①由 X 晶胞的组成单元的对角面示意图可知, 晶胞中与同一配体相连的两个 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 的不同之处在于排列方向不同或取向不同。②1 个 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 上、下、左、右、前、后共有 6 个 L^{2-} , 1 个 L^{2-} 与 1 个 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 形成 2 个 $\text{Zn} \leftarrow \text{O}$ 配位键, 1 个 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 内部含有 4 个 $\text{Zn} \leftarrow \text{O}$ 配位键, 1 个 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 中 Zn^{2+} 形成的配位键数目为 $6 \times 2 + 4 = 16$, 1 个 Zn^{2+} 的配位数为 4。③由 X 晶胞的组成单元结构可知, 含 A、B 的 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 中两个氧离子距离为单元结构的体对角线长, 设 A、B 两个锌离子之间的最短距离为 $x \text{ nm}$, 由体对角线的长度可得 $x + 2d = \sqrt{3}a$, 解得 $x = \sqrt{3}a - 2d$ 。④由 X 晶胞的组成单元结构可知, 单元结构中位于顶点的 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 位于棱上的 L^{2-} 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 由 X 晶体具有面心立方结构, 其晶胞由 8 个结构相似的组成单元构成, 可得晶体的密度为 $\frac{8 \times (3M_1 + M_2)}{N_A (2a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{3M_1 + M_2}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

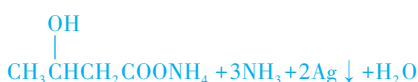
19. (15 分)

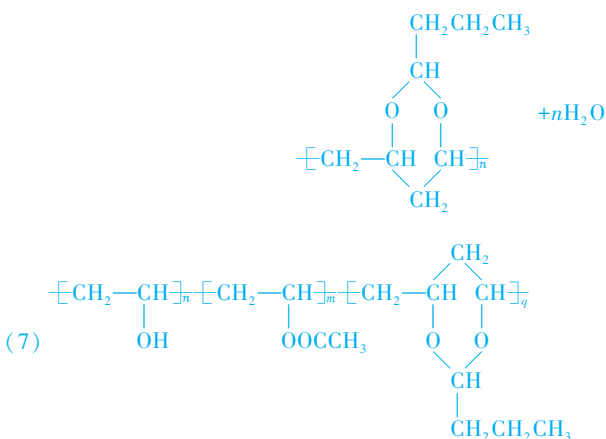
(1) 加成反应

(2) 酯基



(4) 乙炔



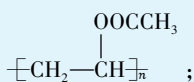


【命题点】有机合成与推断,涉及官能团、反应类型、结构简式、化学方程式、同分异构体等。

思路分析 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$: 由 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{A}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2(\text{E})$ 推知, A 为 $\text{HC} \equiv \text{CH}$, A 与 B ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 反应生成 D ($\text{CH}_3\text{COOCH} = \text{CH}_2$), 推知 B 为 CH_3COOH , $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ 发生加成反应; 第(1)问

$\text{D} \rightarrow \text{F} \xrightarrow[\text{水解}]{\text{H}^+} \text{G}$: D 是 $\text{CH}_3\text{COOCH} = \text{CH}_2$, G 是

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{OH})$, 则 D \rightarrow F 发生加聚反应, F 的结构简式为



..... 第(3)问

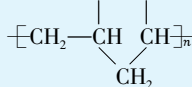
$\text{H} \rightarrow \text{I} \xrightleftharpoons{\text{互变异构}} \text{J}$: 由反应路线 I 中物质可知, H 与水发生加成反应, 根据题给信息反应, I 与 J 发生互变异构, 则 I 为 $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$, H 为 $\text{HC} \equiv \text{CH}$, $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$ 发生互变异构生成 CH_3CHO , 则 J 为 CH_3CHO ; 第(4)问

$\text{J} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{L}$, $\text{G} + \text{L} \rightarrow \text{Q}$: CH_3CHO 在碱性条件下反应生成 K

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ 发生消去反应、加成反应

得到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 与 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{OH})$ 发生

已知信息反应生成非体型结构的 Q:

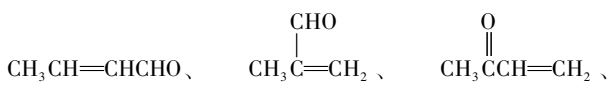


..... 第(6)问

【解析】(5) K 为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$, K 与银氨溶液在水浴加热

条件下反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COONH}_4$ 、氨气、银和水; 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ 的 R 及 R 的同分异构体同时满足含有碳碳双键

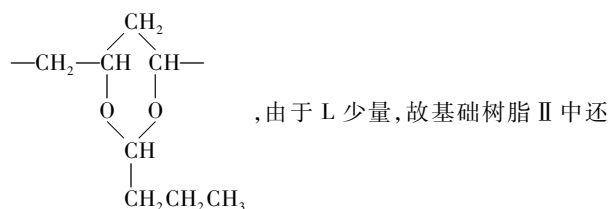
和碳氧双键的结构简式可能为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHO}$ 、



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, 共有 6 种, 其中核磁共振氢谱只有一组峰的结构简式为 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 。

(7) F 的支链不完全水解, 生成的产物为 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ \text{OOCCH}_3 \end{array}$, 其与少量 L 发生反应, 可

类比题中 $\text{G} + \text{L} \rightarrow \text{Q}$, 则可知反应生成的链节为



存在链节 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 与 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ \text{OOCCH}_3 \end{array}$, 结构简式见

答案。