

1. C 【命题点】物质组成与分类。

【解析】墨玉、黑陶、琉璃的主要成分都是硅酸盐,而齐国刀币的主要成分是合金,故 C 符合题意。

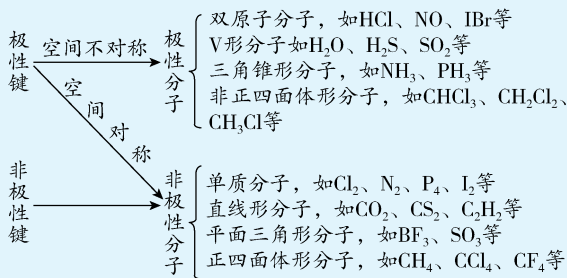
2. D 【命题点】实验试剂的选择。

【解析】 AlCl_3 属于强酸弱碱盐,水解生成氢氧化铝和盐酸,盐酸的存在可有效抑制 Al^{3+} 的水解,实验室中配制 AlCl_3 溶液时,通常先将 AlCl_3 固体溶于盐酸后加水稀释, A 正确;蔗糖在酸性条件下水解生成果糖和葡萄糖,淀粉在酸性条件下彻底水解生成葡萄糖,蔗糖和淀粉的水解可加入稀硫酸作催化剂, B 正确; Ag 能溶于稀硝酸生成可溶性 AgNO_3 , 故附有银镜的试管可以用稀硝酸清洗, C 正确;苯和浓硫酸在加热条件下可以发生磺化反应,不需要加入浓硝酸,且在浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中苯会发生硝化反应, D 错误。

3. B 【命题点】极性分子的判断。

【解析】 CS_2 分子的空间构型为直线形, SO_3 分子的空间构型为平面三角形, SiF_4 分子的空间构型为正四面体形, 三种分子的结构对称, 正、负电荷重心重合, 均为非极性分子, A、C、D 不符合题意; NF_3 分子的空间构型为三角锥形, 其正、负电荷重心不重合, 为极性分子, B 符合题意。

方法技巧 共价键的极性与分子极性的一般关系



特别注意: 臭氧是极性分子, 且臭氧分子中的共价键是极性键。

4. A 【命题点】实验安全常识。

【解析】眼睛溅进酸液, 应先用大量水冲洗降低其浓度, 边洗边眨眼睛, 再及时就医, 不能用饱和碳酸钠溶液冲洗(其碱性较强), A 错误; 碱液有腐蚀性, 溅到皮肤上后, 必须先用大量水冲洗, 后用 2% 的硼酸溶液冲洗中和残留的碱液, B 正确; 电器起火, 为了降低危害, 需要先切断电源再灭火, 可用二氧化碳灭火器灭火, C 正确; 活泼金属燃烧起火, 可立即用石棉布覆盖灭火, D 正确。

5. B 【命题点】石墨的结构与性质, 键参数和共价键数目计算。

【解析】石墨中 C 原子上未参与杂化的所有 p 轨道相互平行且重叠, 使未参与杂化的 2p 电子可在整个碳原子平面上运动, 因此, 石墨有类似金属晶体的导电性。石墨与 F_2 反应后, F 原子与碳原子形成共价键, 使石墨层内 p 轨道中电子的数目减少, 流动性降低, 导电性下降, A 错误; 与石墨相比, 氟

的电负性大, $(\text{CF})_x$ 不容易被氧化, 抗氧化性增强, **B 正确**; 碳的原子半径大于氟, 故 $(\text{CF})_x$ 中 $\text{C}-\text{C}$ 的键长比 $\text{C}-\text{F}$ 的键长长, **C 错误**; 根据 F 能形成一个共价键, 可知 $1 \text{ mol } (\text{CF})_x$ 中含有 $x \text{ mol } \text{C}-\text{F}$, 已知石墨中 1 个碳原子形成 $3 \times \frac{1}{2} = 1.5$ 个 $\text{C}-\text{C}$ 共价键, $1 \text{ mol } (\text{CF})_x$ 中含 $1.5x \text{ mol } \text{C}-\text{C}$, 故 $1 \text{ mol } (\text{CF})_x$ 中含有 $2.5x \text{ mol}$ 共价单键, **D 错误**。

6. C 【命题点】物质的性质与鉴别。

【解析】若用 pH 试纸测定溶液 pH: NaClO 溶液具有强氧化性, 可漂白 pH 试纸, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液显碱性, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液显酸性, pH 试纸测定两溶液 pH 时显示颜色不同, 可以鉴别; 若用 pH 计测溶液的 pH: NaClO 溶液、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 pH 均大于 7, 但同浓度时, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液碱性更强, pH 更大, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液显酸性, pH 小于 7, 可以鉴别, **A 不符合题意**。滴加酚酞试剂: NaClO 溶液具有漂白性, 加入酚酞试剂后溶液先变红后褪色, 氢氧化钡溶液显碱性, 加入酚酞试剂后溶液只变红不褪色, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液显酸性, 加入酚酞试剂后溶液不变色, 现象不同, 可以鉴别, **B 不符合题意**。滴加 KI 溶液: KI 具有还原性, NaClO 具有强氧化性, 两者反应生成 I_2 , 碘水呈黄色; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 KI 不反应, 没有明显现象; KI 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液不反应, 没有明显现象, 不能鉴别, **C 符合题意**。滴加 Na_2CO_3 溶液: NaClO 不与 Na_2CO_3 反应, 没有明显现象; 氢氧化钡与 Na_2CO_3 反应生成碳酸钡白色沉淀; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和饱和 Na_2CO_3 反应生成氢氧化铝白色沉淀和二氧化碳气体, 现象不同, 可以鉴别, **D 不符合题意**。

7. D 【命题点】有机物的结构与性质。

【解析】该物质中含有碳碳双键, 且形成碳碳双键的碳原子连的 2 个原子或原子团均不相同, 因此存在顺反异构, **A 正确**; 该有机物含有酰胺基、醚键、羧基、羟基和碳碳双键 5 种官能团, **B 正确**; 该有机物中存在羧基、羟基, 既可以形成分子内氢键, 也可以形成分子间氢键, **C 正确**; 该有机物的羧基可以和 NaOH 反应, 酰胺基发生水解也会产生羧基, 故 1 mol 该有机物最多可以和 $2 \text{ mol } \text{NaOH}$ 反应, **D 错误**。

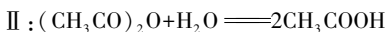
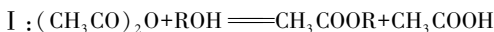
8. C 【命题点】中和滴定的基本操作。

【解析】检验容量瓶是否漏水, 应向容量瓶中注入适量水, 左手托住瓶底, 右手食指顶住瓶塞, 倒置看是否漏水, 将容量瓶正放后, 把瓶塞旋转 180° , 再倒置看是否漏水, 需倒置两次, **A 错误**; 滴入最后半滴标准溶液, 锥形瓶中溶液变色, 且半分钟内不恢复原色, 方可判定达滴定终点, **B 错误**; 滴定读数时, 应单手持滴定管上端并保持其自然垂直, 这样有利于液面水平, 可减小误差, **C 正确**、**D 错误**。

9. A 【命题点】有机醇中羟基含量测定。

【解析】根据材料信息, 实际滴定过程为 NaOH 滴定溶液中的 CH_3COOH , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 醇解与水解均会生成 CH_3COOH 。设 $m \text{ g}$ 样品中 ROH 的物质的量为 $a \text{ mol}$, 实验中加入 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

的物质的量为 $b \text{ mol}$, 第一次滴定前 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 反应过程如下:



第二次滴定前 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 水解生成的 CH_3COOH 的物质的量为 $2b \text{ mol}$; 根据关系式: $\text{NaOH} \sim \text{CH}_3\text{COOH}$, 针对两次滴定可列式如下:

$$\begin{cases} 2(b-a) \text{ mol} + a \text{ mol} = cV_1 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ 2b \text{ mol} = cV_2 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

解得 $a = c(V_2 - V_1) \times 10^{-3}$, 则 $m \text{ g}$ 样品中 $-\text{OH}$ 的质量为 $c(V_2 - V_1) \times 10^{-3} \text{ mol} \times 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 17c(V_2 - V_1) \times 10^{-3} \text{ g}$, $m \text{ g}$ 样品中羟

基含量(质量分数)为 $\frac{17c(V_2 - V_1) \times 10^{-3} \text{ g}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{17c(V_2 - V_1)}{1000m} \times$

100% , 故 **A** 正确。

10. B 【命题点】实验误差分析等。

【解析】乙酸与有机醇(ROH)的酯化反应是可逆反应, 不能进行到底, 不能定量消耗相应的乙酸, 所以不能用乙酸代替乙酸酐进行题述实验, **A** 错误; 甲醇挥发会使标准溶液浓度增大, 导致 V_1 、 V_2 减小, 且 V_1 、 V_2 等倍数减小, 则 $(V_2 - V_1)$ 减小, 结合 9 题 A 项表达式可知, 测定结果偏小, **B** 正确; 步骤③滴定时锥形瓶内溶液溅出会导致 V_1 减小, 使测定结果偏大, **C** 错误; 步骤④中加水量不足, 乙酸酐未完全水解, 导致 V_2 减小, 使测定结果偏小, **D** 错误。

11. CD 【命题点】原电池原理, 涉及电极判断、电池总反应书写、离子交换膜判断等。

信息梳理 甲室加入足量氨水后, 降低了溶液中 Cu^{2+} 浓度, 从而构成浓差电池, 甲室 Cu^{2+} 浓度低于乙室, 则甲室 Cu 电极电势低于乙室 Cu 电极电势, 甲室 Cu 电极为负极, 乙室 Cu 电极为正极。

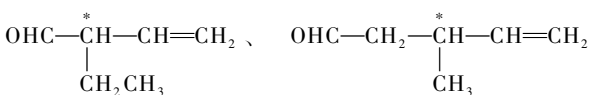
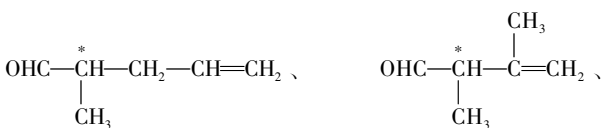
【解析】根据信息梳理可知, 甲室 Cu 电极为负极, **A** 错误; 甲室 Cu 电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 为防止 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 扩散至乙室, 应选用阴离子交换膜, **B** 错误; 乙室 Cu 电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, 则总反应为 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, **C** 正确; 若 NH_3 扩散到乙室, 将导致乙室 Cu^{2+} 浓度降低, 电池电动势降低, **D** 正确。

方法总结 浓差电池电极判断: 阳离子浓度大的为正极。

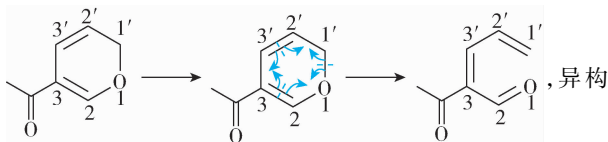
12. C 【命题点】陌生有机物的结构与性质分析, 涉及同分异构体、反应类型的判断等。

【解析】红外光谱可用于确定有机物中的官能团或化学键, X 中含醚键, Y 中含羰基, 依据红外光谱可确定 X、Y 存在不同的官能团, **A** 正确; 碳碳双键及与其直接相连的原子共面, 且单键可旋转, 则可通过旋转单键使 2 个碳碳双键所在平面重合, 故 X 中除氢原子外, 其他原子可能共面, **B** 正确; 含有醛基、碳碳双键且含有手性碳原子的 Y 的同分

异构体共 5 种, 结构如下: $\text{OHC}-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 、



(“*”标记的为手性碳原子), **C** 错误; 参考 $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 的异构化, 对原子进行编号可得



化产物含醛基和碳碳双键, 可发生银镜反应和加聚反应, **D** 正确。

13. CD 【命题点】制备 Cu_2O 的工艺路线分析。

【解析】反应 I 是 Cu 与浓 H_2SO_4 反应生成 SO_2 和 CuSO_4 , Cu 和 S 的化合价发生变化, 属于氧化还原反应, 反应 II 所得溶液 pH 在 3~4 之间, 则 $c(\text{H}^+)$ 在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 结合亚硫酸 $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ 可得, $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)}$, 在

$6.3 \times 10^{-5} \sim 6.3 \times 10^{-4}$ 之间, 故反应 II 所得溶液中溶质以 NaHSO_3 为主, 即反应 II 是 SO_2 与 Na_2CO_3 反应生成 CO_2 和 NaHSO_3 , 元素化合价没有发生变化, 属于非氧化还原反应, 反应 III 中 Cu^{2+} 转化为 Cu_2O (Cu 为 +1 价), 化合价发生变化, 属于氧化还原反应, **A** 错误; 由 H_2SO_3 的 $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ 可知, 当 $\text{pH} = 11$ 时, $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)} = \frac{6.3 \times 10^{-8}}{10^{-11}} =$

6.3×10^3 , 溶液中溶质主要为 Na_2SO_3 , Na_2SO_3 极易被空气中的氧气氧化, 低温真空蒸发可防止 Na_2SO_3 被氧化, 同时可降低蒸发温度, 减少能耗, **B** 错误; 溶液 Y 的溶质主要为 Na_2SO_3 , Na_2SO_3 可以吸收 SO_2 (气体 I), 故 Na_2SO_3 溶液可返回反应 II 所在操作单元循环利用, 降低生产成本, **C** 正确; 结合 C 项分析知, 化合物 X 为 Na_2SO_3 , Na_2SO_3 水解使溶液显碱性, 在 Cu_2O 产量不变时, $\frac{n(\text{X})}{n(\text{CuSO}_4)}$ 增大, 即 $n(\text{CuSO}_4)$

不变时, 参与反应 III 的 Na_2SO_3 增多, 可使溶液酸性减弱, pH 增大, 需补加 NaOH 的量减少, **D** 正确。

14. AC 【命题点】反应路径分析。

图像分析 在反应过程中, 由 N 原子守恒和总体积不变可得关系式: $c(\text{E}) + c(\text{F}) + c(\text{G}) + c(\text{H}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。初始时刻, TFAA 浓度由 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 瞬间降为 0, 表明 $\text{E} + \text{TFAA} \longrightarrow \text{F} + \text{CF}_3\text{COOH}$ 的反应几乎瞬间完成, 根据化学计量数的关系可知初始时刻 $c(\text{E})$ 由 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 瞬间降为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应开始阶段, $c(\text{G})$ 与 $c(\text{H})$ 均增加, 而 $c(\text{TFAA})$ 在反应一段时间后才开始增加, 这是因为反应 $\text{G} + \text{CF}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{TFAA}$ 生成了 TFAA , 而反应初期体系中仍有 E 剩余, 则这一时期内生成的 TFAA 会迅速与 E 反应, 直到反应初期浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 E 被消耗完全后, $c(\text{TFAA})$ 才会从 0 开始增加。

【解析】 t_1 时刻, $c(\text{H})$ 在增大, 但 $c(\text{TFAA})$ 为 0, 说明此时体系中有 E 剩余, 这部分 E 会立刻将反应生成的 TFAA 消耗掉, **A 正确**; 当 $c(\text{TFAA})$ 不为 0 时, 体系中无 E 存在, 此时有 $c(\text{F}) + c(\text{G}) + c(\text{H}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因为 t_2 时刻 $c(\text{H}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{G}) < 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以此时 $c(\text{F}) > 0$, 体系中有 F 存在, **B 错误**; 由图像分析可知 E 与 TFAA 的反应几乎瞬间完成, 说明该反应的活化能很小, **C 正确**; 在全部反应过程中, 只有 $\text{G} + \text{CF}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{TFAA}$ 为可逆反应, 因此达到平衡时体系中无 E、F, 反应初始时 $c(\text{TFAA}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而根据反应历程和 F 元素守恒可知, 平衡时 G 中也含有 F 元素, 且平衡时 $c(\text{G}) > 0$, 则 $c(\text{TFAA}) < 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **D 错误**。

15. BD 【命题点】水溶液中的离子浓度平衡图像分析。

思路分析 由已知信息知, $K_0 = c(\text{HgI}_2)$, 温度一定时, K_0 为常数, 因此溶液中 $c(\text{HgI}_2)$ 始终不变。 $K_1 = \frac{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-)}{c(\text{HgI}_2)} = \frac{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-)}{K_0}$, 即 $c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-) = K_0 \cdot K_1$, $\lg c(\text{Hg}^{2+}) = \lg K_0 + \lg K_1 - 2\lg c(\text{I}^-)$; $K_2 = \frac{c(\text{HgI}^+) \cdot c(\text{I}^-)}{c(\text{HgI}_2)} = \frac{c(\text{HgI}^+) \cdot c(\text{I}^-)}{K_0}$, 即 $c(\text{HgI}^+) \cdot c(\text{I}^-) = K_0 \cdot K_2$, $\lg c(\text{HgI}^+) = \lg K_0 + \lg K_2 - \lg c(\text{I}^-)$; $K_3 = \frac{c(\text{HgI}_3^-)}{c(\text{HgI}_2) \cdot c(\text{I}^-)} = \frac{c(\text{HgI}_3^-)}{K_0 \cdot c(\text{I}^-)}$, 即 $\frac{c(\text{HgI}_3^-)}{c(\text{I}^-)} = K_0 \cdot K_3$, $\lg c(\text{HgI}_3^-) = \lg K_0 + \lg K_3 + \lg c(\text{I}^-)$; $K_4 = \frac{c(\text{HgI}_4^{2-})}{c(\text{HgI}_2) \cdot c^2(\text{I}^-)} = \frac{c(\text{HgI}_4^{2-})}{K_0 \cdot c^2(\text{I}^-)}$, 即 $\frac{c(\text{HgI}_4^{2-})}{c^2(\text{I}^-)} = K_0 \cdot K_4$, $\lg c(\text{HgI}_4^{2-}) = \lg K_0 + \lg K_4 + 2\lg c(\text{I}^-)$ 。因此, $\lg c(\text{Hg}^{2+})$ 、 $\lg c(\text{HgI}^+)$ 、 $\lg c(\text{HgI}_3^-)$ 、 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ 与 $\lg c(\text{I}^-)$ 的变化关系直线的斜率分别为 -2、-1、1、2。图像中 M 点表示当 $\lg c(\text{I}^-) = a$ 时, $\lg c(\text{Hg}^{2+}) = \lg c(\text{HgI}^+)$ 。

【解析】直线 L 的斜率为 2, 根据思路分析可知 L 表示 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ 的变化情况, **A 正确**; $c[\text{HgI}_2(\text{aq})] = K_0$, 在一定温度下是常数, 不随 $c(\text{I}^-)$ 的变化而变化, **B 错误**; 根据图像分析, M 点存在 $\lg c(\text{Hg}^{2+}) = \lg c(\text{HgI}^+)$, 即 $\lg K_0 + \lg K_1 - 2\lg c(\text{I}^-) = \lg K_0 + \lg K_2 - \lg c(\text{I}^-)$, 整理得 $\lg c(\text{I}^-) = \lg K_1 - \lg K_2 = \lg \frac{K_1}{K_2}$, 即 $a = \lg \frac{K_1}{K_2}$, **C 正确**; 若溶液中只含 HgI_2 , 则溶液中 I 元素与 Hg 元素的物质的量之比为 2 : 1, 由于溶液中 $c(\text{HgI}_2)$ 不变而 $c(\text{I}^-)$ 在变化, 可能是加入了其他物质, 影响溶液中 I 元素或 Hg 元素的含量, 则溶液中二者物质的量之比可能发生变化, **D 错误**。

关键点拨 对于双对数坐标类化学平衡图像, 应熟练掌握对数的运算规律, 找到各物质的浓度或平衡常数的积或商的关系进而破解图像。

16. (12 分)

(1) 分子晶体 HF 、 H_2O_2

(2) $\text{sp}^2 > \text{ClO}_2$ 分子中 $\text{Cl}-\text{O}$ 键键长较短, 原因是 ClO_2

分子中存在大 π 键 (Π_3^5), 导致 Cl—O 键键长介于单键和双键之间, 而 Cl_2O 分子中 Cl—O 键为单键, 键长较长



【命题点】物质结构与性质, 涉及晶体类型、轨道杂化方式、键角比较、晶体密度计算等。

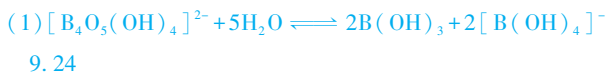
【解析】(1) 由题意, HOF 常温常压下为气体, 可知其熔、沸点较低, 所以晶体类型为分子晶体; HOF 分子结构式为 H—O—F , F 原子电负性大于 O, —F 显负电性, 水解时结合水分子中显正电性的 —H 生成 HF, HOF 分子中显正电性的 HO—与水中显负电性的 HO—结合生成 H_2O_2 。

(2) 由题意 ClO_2 分子为 V 形结构, 且存在大 π 键 (Π_3^5), 所以 ClO_2 分子中 Cl 原子为 sp^2 杂化, O—Cl—O 键角接近 120° , Cl_2O 分子中中心原子 O 的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2}{2} = 4$, O 为 sp^3 杂化, Cl—O—Cl 键角接近 $109^\circ 28'$, 所以 O—Cl—O 键角 $>$ Cl—O—Cl 键角; ClO_2 分子中存在大 π 键 (Π_3^5), 电子云重叠程度大, Cl—O 键键长比正常 Cl—O 键短, Cl—O 键键长: $\text{Cl}_2\text{O} > \text{ClO}_2$ 。

(3) 由晶胞结构图可知, 灰球表示的原子位于顶点和体心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 黑球表示的原子位于侧棱和体内, 个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 白球表示的原子位于棱上、侧面和体内, 个数为 $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$ 。根据题意知, 生成 X 的反应为 $\text{CuCl}_2 + \text{K} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{KCl} + \text{X}$, 则 X 中一定含有 Cu、F 元素, 已知 Cu 化合价为 +2, 结合化合物中各元素正、负化合价代数和为 0 及 K、Cl 常见化合价可知, 灰球为 Cu, 黑球为 K, 白球为 F, 则化合物 X 为 K_2CuF_4 , 化学方程式为 $\text{CuCl}_2 + 4\text{K} + 2\text{F}_2 \xrightarrow{\text{一定条件}} 2\text{KCl} + \text{K}_2\text{CuF}_4$ 。根据晶胞中各原子个数知, 每个晶胞中含有 2 个 K_2CuF_4 结构单元, 密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{\frac{2 \times (39 \times 2 + 64 + 4 \times 19)}{N_A} \text{ g}}{(a \times 10^{-10} \text{ cm})^2 \times c \times 10^{-10} \text{ cm}} = \frac{436}{a^2 c N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

17. (12 分)



(3) 除去过量的 Ca^{2+} 稀盐酸 Li^+ 提前析出, 产物产率下降

【命题点】制备 Li_2CO_3 的工艺流程, 涉及离子方程式、滤渣成分分析、试剂选择等。

思路分析 高镁卤水中含 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、硼酸根, 加入盐酸脱硼后, 浓缩结晶、煅烧, 部分 MgCl_2 水解, 并受热转化为 MgO , 即水浸后所得固体为 MgO , 加入生石灰可除去 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} , 加入纯碱可除去过量的 Ca^{2+} , 即滤渣 I 为 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 滤渣 II 为 CaCO_3 , 加入稀盐酸除去 CO_3^{2-} 后, 浓缩可析出 NaCl 并富集 Li^+ , 加饱和 Na_2CO_3 溶液沉锂后可获得产物。

【解析】(1) $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 水解的离子方程式为 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{OH})_3 + 2[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, 水解产生的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 浓度相同, 则 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^{-}\}}{c[\text{B}(\text{OH})_3]} = c(\text{H}^+) = 10^{-9.24}$, 则 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 9.24$ 。

(2) 由思路分析可知, 滤渣 I 的主要成分为 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。 $c(\text{Li}^+) = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 2.2 \times 10^{-2}$, 为使 Li_2CO_3 沉淀, 则 $c(\text{CO}_3^{2-}) \leq \frac{K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{Li}^+)} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若脱硼后, 直接进行精制 I, 其中含有较多的 HCl 和 Mg^{2+} , 会大大增加生石灰的用量。

(3) 精制 II 中加入 Na_2CO_3 的目的是除去过量的 Ca^{2+} , 精制 II 中加入的 Na_2CO_3 过量, 操作 X 的目的应为酸化除 CO_3^{2-} , 防止 Li^+ 在浓缩步骤中提前析出, 产物产率下降。

18. (12 分)

(1) 检查装置的气密性 球形冷凝管下端无液体滴下 缺少 H_2 的尾气处理装置; C、D 之间缺少干燥装置

(2) $\text{SiHCl}_3 + 5\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$

(3) 灼烧 冷却 AC $\frac{135.5m_2}{60m_1} \times 100\%$

【命题点】无机物制备实验, 涉及实验操作、尾气处理、实验条件控制、化学方程式书写、产品纯度测定等。

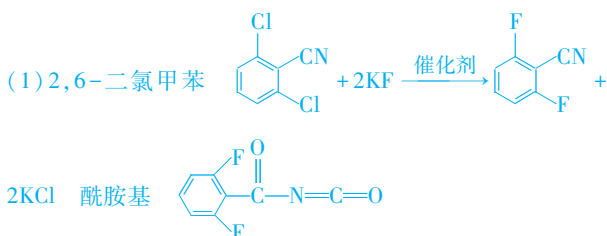
【解析】(1) 本实验中产品易水解, 实验时需隔绝空气, 故连接实验装置后, 先检查装置的气密性, 然后添加药品, 再通入一段时间的 HCl 排尽装置中的空气后开始实验; 管式炉内反应生成的气态 SiHCl_3 会在球形冷凝管中冷凝成液体滴入蒸馏烧瓶中, 当球形冷凝管下端没有液体滴下时, 表示反应结束。本实验需保证收集装置处于无水条件下, 则需要在 C、D 之间加一个干燥装置, 同时 H_2 属于易燃易爆气体, 需要进行尾气处理。

(2) 根据电负性顺序可知, SiHCl_3 中 Si 显 +4 价, H 显 -1 价, 该反应可看作 SiHCl_3 先与水反应生成 H_2SiO_3 、 HCl 、 H_2 后, H_2SiO_3 、 HCl 再与 NaOH 反应, 则化学方程式为 $\text{SiHCl}_3 + 5\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$ 。

(3) 样品纯度测定的原理为样品经水解、干燥等预处理过程得硅酸水合物, 在坩埚 (A) 中灼烧后生成 SiO_2 , 为防止灼烧后的 SiO_2 吸水影响纯度计算, 故需要在干燥器 (C) 中冷却, 再称量。根据关系式: $\text{SiHCl}_3 \sim \text{SiO}_2$, 可计算样品纯度为

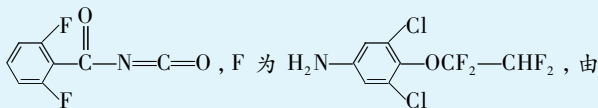
$$\frac{\frac{m_2}{60} \times 135.5 \text{ g}}{m_1 \text{ g}} \times 100\% = \frac{135.5m_2}{60m_1} \times 100\%。$$

19. (12 分)

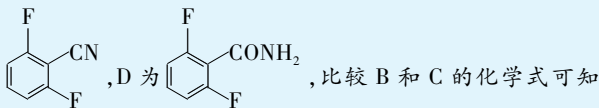


【命题点】有机合成与推断,涉及有机物的命名、化学方程式的书写、官能团名称、结构简式、反应类型等。

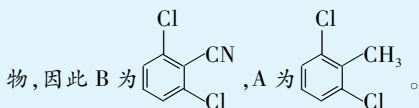
思路分析 路线一:从产物倒推,根据 G 的结构简式和 E、F 的化学式,结合已知信息 I,可推知 E 为



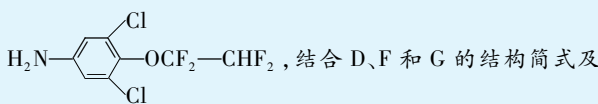
反应条件知, $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 发生了已知信息 II 的反应,可推知 C 为



$\text{B} \rightarrow \text{C}$ 发生 $-\text{Cl}$ 被 $-\text{F}$ 取代的反应,则 A 应为甲苯的二氯代



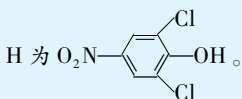
路线二:已知 D 为 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2-\text{CONH}_2$, F 为



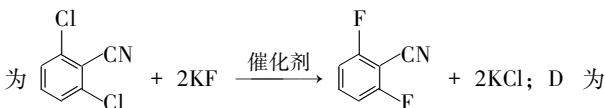
$\text{F} \rightarrow \text{J}$ 的反应条件可知 J 应为 $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{OCF}_2-\text{CHF}_2$, I

与 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ 反应生成 F,该过程是碳碳双键的加成反应,I

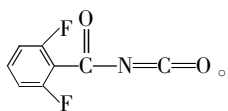
为 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{OH}$, H 被还原生成 I,结合 H 的分子式知



【解析】(1) A 为 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{CH}_3$, 用系统命名法命名为 2,6-二氯甲苯; $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 为苯环上 $-\text{Cl}$ 被 $-\text{F}$ 取代的反应,化学方程式

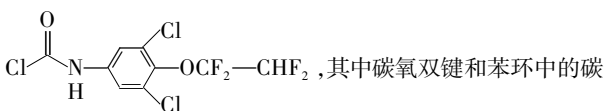


$\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2-\text{CONH}_2$, 其含氧官能团为酰胺基;由思路分析知 E 为



(2) H 为 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{OH}$, 结构对称,则苯环上两个氢原子

等效, H 分子中有 2 种化学环境的氢; 根据思路分析可知①为还原反应, ②为加成反应, ③和④为取代反应; J 为



原子为 sp^2 杂化, 其余碳原子为 sp^3 杂化, 共 2 种杂化方式。

20. (12 分)

$$(1) \Delta H_2 - \Delta H_1 \quad (2) \sqrt{xK_a} \quad k \sqrt{x^3 K_a}$$

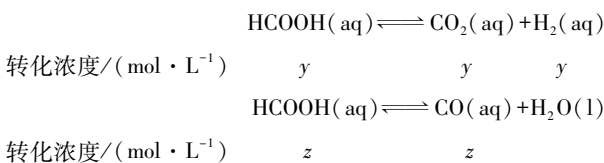
$$(3) \frac{5-5y}{6y} \quad \frac{6y^2}{1-y} \quad a \quad \text{减小} \quad \text{不变}$$

【命题点】 化学反应原理综合, 涉及盖斯定律、化学平衡常数的相关计算、化学平衡移动等。

【解析】 (1) 目标反应 = 反应 II - 反应 I, 根据盖斯定律可知, 水气变换反应的 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$ 。

(2) HCOOH 的电离平衡常数表达式为 $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(HCOO^-)}{c(HCOOH)}$, 忽略水的电离, 则 $c(HCOO^-) = c(H^+)$, $c^2(H^+) = c(HCOOH) \cdot K_a$, 平衡时, $c(HCOOH) = x \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(H^+) = \sqrt{xK_a} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。根据速率方程可得 $v = kc(H^+) \cdot c(HCOOH) = k \sqrt{x^3 K_a} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ 。

(3) t_1 时刻 CO 的浓度达到峰值, 说明 t_1 时刻反应 I 已达到平衡(t_1 时刻后, 反应 II 继续向右进行, 导致 CO 的浓度降低), 此时反应 I、II 消耗的 HCOOH 浓度分别为 $0.70 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 和 $0.16 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则此时 $c(HCOOH) = 0.14 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 因为水的浓度视为常数, 所以反应 I 的平衡常数 $K_1 = \frac{c(CO)}{c(HCOOH)} = \frac{0.70 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{0.14 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 5$ 。由题给信息知, 可近似认为反应 I 建立平衡后始终处于平衡状态, 则 t_1 时刻后始终有 $\frac{c(CO)}{c(HCOOH)} = 5$ 。设体系达到平衡后 $c(CO) = z \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 列出两个反应的转化浓度如下:



则平衡时 $c(HCOOH) = (1.0 - y - z) \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 由 $\frac{c(CO)}{c(HCOOH)} = \frac{z}{1.0 - y - z} = 5$, 整理得 $z = \frac{5-5y}{6}$, 则体系达到平衡时 $\frac{c(CO)}{c(CO_2)} = \frac{5-5y}{6y}$ 。反应 II 的平衡常数 $K_2 = \frac{c(CO_2) \cdot c(H_2)}{c(HCOOH)} = \frac{y^2}{1-y-\frac{5-5y}{6}} = \frac{6y^2}{1-y}$ 。

若起始时溶液中含有盐酸, 由题给信息知, H^+ 只对反应 I 有催化加速作用, 所以 $c(CO)$ 的峰值在 t_1 时刻前到来, 而反应 II 的速率则不受影响, 当 $c(CO)$ 达峰值时, 反应 II 进行的程度小于未加盐酸的情况, 即 $c(CO)$ 达峰值时, 反应 II 消耗的 $c(HCOOH)$ 小于未加盐酸的情况, 即溶液中剩余的 $c(HCOOH)$ 增大。温度不变平衡常数不变, 加入盐酸

后,反应 I 达平衡时仍存在 $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = 5$, 所以此情况下对应的 $c(\text{CO})$ 峰值应大于原峰值, 即峰值点应为 a 。

快解 本题属于多反应(竞争反应)体系中物质的量转化关系的推算, 其中利用碳元素守恒可以得出 $c(\text{HCOOH}) + c(\text{CO}_2) + c(\text{CO}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再结合 t_1 时刻得出的 $K_1 = \frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = 5$, 即可快速分析计算出三种含碳物质的浓度。