

### 1. D 【命题点】基本实验操作和常见物质的性质。

【解析】白磷着火点低,容易自燃,应保存在冷水中,A项正确;二氧化硫是酸性氧化物,浓硫酸属于酸性干燥剂,且浓硫酸不会氧化二氧化硫,故浓硫酸可以干燥二氧化硫,B项正确;蒸发皿加热时不必垫石棉网,可以直接加热,C项正确;钾燃烧产生过氧化钾和超氧化钾等物质,过氧化钾等遇到  $\text{CO}_2$  发生反应:  $2\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  等,产生氧气,促进燃烧,故不能用二氧化碳灭火器灭火,应该用沙子扑灭,D项错误。

▶ **易错警示** 虽然二氧化硫有还原性,浓硫酸具有强氧化性,但二者并不发生氧化还原反应。

▶ **刷有所得** 能直接加热的仪器有试管、蒸发皿和坩埚;不能直接加热的仪器有烧杯、烧瓶等。

### 2. B 【命题点】氧化还原反应的判断。

【解析】谷物中富含淀粉,淀粉经过水解得到葡萄糖,葡萄糖经过发酵得到乙醇,乙醇再经氧化得到乙酸,A项涉及氧化还原反应;小苏打作食品膨松剂,发生分解反应:  $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,B项不涉及氧化还原反应,符合题意;含氯消毒剂消毒,利用了其含氯成分的强氧化性,将病毒的蛋白质外壳氧化变性,使其失去生理活性,C项涉及氧化还原反应;大气中  $\text{NO}_2$  与水发生反应:  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ ,此反应有元素化合价的升降,D项涉及氧化还原反应。

▶ **快解** 根据小苏打分解的化学方程式快速选 B。

▶ **知识拓展** 病毒有蛋白质外壳,蛋白质在高温、紫外线、强酸、强碱、重金属(如铅、铜、汞等)盐、一些有机物(如甲醛、酒精等)和强氧化剂(如高锰酸钾、“84”消毒液等)的作用下会发生变性,变性是不可逆的化学变化,运用此性质可以进行消毒。

### 3. C 【命题点】物质结构与元素周期律的相关推断。

【解析】根据短周期主族元素 Z 与 X 形成淡黄色化合物  $\text{Z}_2\text{X}_2$ ,  
关键句 结合所学元素化合物知识推断  $\text{Z}_2\text{X}_2$  是  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,则 X 是 O 元素,Z 是 Na 元素。基态 O 原子的核外电子排布式是  $1s^2 2s^2 2p^4$ ,电子总数是 8,最高能级电子数是 4,符合题意。再根据 Y、W 最外层电子数相同,且主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大,可以判断 Y、W 分别是 F 元素、Cl 元素。同主族元素从上到下,第一电离能逐渐减小,同周期元素从左到右,第一电离能呈增大趋势,故第一电离能:  $\text{F} > \text{Cl}$ ,  $\text{F} > \text{O}$ ,A项错误;元素电负性由大到小的顺序是 F、O、Cl,则单质得电子能力由强到弱的顺序也是 F、O、Cl,因此简单离子的还原性由强到弱的顺序是  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ ,B项错误;O、F、Na、Cl 对应的简单离子中, $\text{Cl}^-$  电子层数最多,半径最大,O、F、Na 对应的简单离子电子层数相同,原子序数越大,半径越小,故简单离子

半径由大到小的顺序是 Cl、O、F、Na, **C 项正确**; F、Cl 对应的氢化物分别是 HF 和 HCl, HCl 是强酸, HF 是弱酸, **D 项错误**。

**▶ 关键点拨** 本题的题眼是 Z 可与 X 形成淡黄色化合物  $Z_2X_2$ , 根据  $Na_2O_2$  的性质, 快速进行推断。

#### 4. C 【命题点】碳、硅及其化合物的结构与性质。

**【解析】**碳、硅的氢化物都是共价化合物, 键能越大, 共价键越牢固, 对应的化合物越稳定, **A 项正确**; 立方型 SiC 与金刚石的成键方式、结构都相似, 是一种具有空间网状结构的共价晶体, 故具有很高的硬度和熔、沸点, **B 项正确**;  $SiH_4$  中 Si 的化合价为 +4 价, H 的化合价为 -1 价,  $CH_4$  中 C 的化合价为 -4 价, 电负性:  $C > H > Si$ , -1 价的氢比 -4 价碳的还原性强, 故  $SiH_4$  的还原性强于  $CH_4$ , **C 项错误**;  $\pi$  键是由两个原子的 p 轨道“肩并肩”重叠形成的, 由于 Si 的原子半径大于 C, 故硅原子间难以形成  $\pi$  键, **D 项正确**。

**▶ 刷有所得** 形成共价键的原子之间核间距越小, 即键长越短, 键能越大, 共价键越牢固。

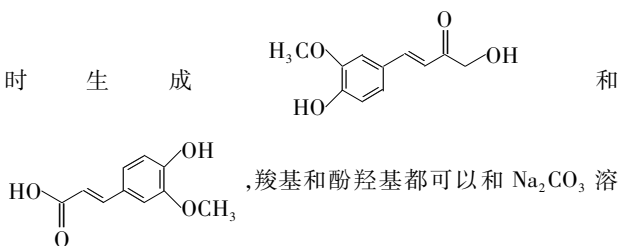
#### 5. C 【命题点】物质制备、产物检验等基础实验以及电化学装置的判断。

**【解析】** $NaHCO_3$  受热发生分解反应:  $2NaHCO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$ , 但  $CO_2$  的密度比空气大, 应采用向上排空气法收集, 收集气体的方式不对, **A 项错误**; 溴单质具有挥发性, 挥发出来的溴单质溶于  $AgNO_3$  溶液, 产生  $AgBr$  淡黄色沉淀, 无法验证苯和溴反应有  $HBr$  产生, **B 项错误**; 在干燥的 HCl 气流中加热, 可以抑制  $MgCl_2$  的水解, 得到无水  $MgCl_2$ , 且具有干燥装置和尾气处理装置, 因此可用该装置制备无水  $MgCl_2$ , **C 项正确**; 在铁上镀铜, 铜应该连接电源正极, 作阳极, 铁连接电源负极, 作阴极, **D 项错误**。

**▶ 刷有所得** 电镀时, 镀层金属作阳极, 镀件作阴极。

#### 6. D 【命题点】有机化合物的结构和性质。

**【解析】**该有机物分子中含有酚羟基, 故可以与  $FeCl_3$  溶液发生显色反应, **A 项正确**; 该有机物分子中含有酯基, 酸性水解



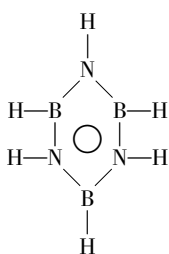
液发生反应, **B 项正确**; 该有机物不具有对称性, 两个苯环上的六个氢原子位置各不相同, 处于不同化学环境, 故苯环上氢原子发生氯代时, 一氯代物有 6 种, **C 项正确**; 1 mol 该有机物中含有 2 mol 苯环、2 mol 碳碳双键和 1 mol 羰基, 故 1 mol 该有机物最多能与 9 mol  $H_2$  发生加成反应, **D 项错误**。

**▶ 关键点拨** 酯基不能和  $H_2$  发生加成反应, 苯环、碳碳双键和羰基都可以和  $H_2$  发生加成反应。

#### 7. A 【命题点】分子结构和杂化方式等知识。

**【解析】**根据无机苯 ( $B_3N_3H_6$ ) 的结构与苯类似, 也有大  $\pi$

键,可知其与苯一样,具有平面结构, $B_3N_3H_6$  的结构为



,分子中所有原子共平面,**D 项正确**;根据

题意可知, $B_3N_3H_6$  属于分子晶体,化学键的键能大小决定物质的稳定性强弱,而分子晶体的熔点高低取决于分子间作用

**易错点**

力的大小,**A 项错误**;B—H 与 H—N 都是  $\sigma$  键,无机苯中存在一个 6 原子 6 电子的大  $\pi$  键,由于 B 最外层只有三个电

**关键点**

子,故形成大  $\pi$  键的电子全部由氮原子提供,**B 项正确**;无机苯与苯结构类似,分子中键角为  $120^\circ$ ,故 B 是  $sp^2$  杂化,N 也是  $sp^2$  杂化,**C 项正确**。

**快解** 根据无机苯是分子晶体,分子晶体的熔点高低取决于分子间作用力的大小,而不是键能,可以快速确定 A 项错误。

**刷有所得** 无机苯( $B_3N_3H_6$ )与苯互为等电子体,结构相似,化学性质相似。

## 8. A 【命题点】物质的分离操作。

**【解析】**萃取振荡时分液漏斗内气体压强增大,为避免气体压强过大,发生实验意外,需要对分液漏斗进行放气,分液漏斗下口应该倾斜向上,便于打开活塞放气,**A 项错误**;分液时,下层液体由分液漏斗下口放出,上层液体从上口倒出,**B 项正确**;分液后水相为无色,说明黄色配离子  $[FeCl_4]^-$  已经和萃取剂乙醚完全缔合,与  $Al^{3+}$  分离,**C 项正确**;直形冷凝管一般用于蒸馏,**D 项正确**。

**刷有所得** 直形冷凝管一般用于蒸馏装置,即在用蒸馏法分离物质时使用;而球形冷凝管一般用于反应装置,即在反应时为了提高反应物的利用率而用球形冷凝管冷凝回流。

## 9. B 【命题点】物质的制备,考查考生对图示信息的理解与辨析转化能力。

**【解析】** $NH_4Cl$  是强酸弱碱盐, $NH_4Cl$  溶液中  $NH_4^+$  水解使溶液显酸性: $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$ ,浸出镁的过程中,氧化镁消耗  $H^+$ ,使水解平衡正向移动产生大量  $NH_3 \cdot H_2O$ , $NH_3 \cdot H_2O$  分解生成  $NH_3$  和  $H_2O$ ,**A 项正确**;氨水容易挥发,沉镁过程中不宜采用高温,**B 项错误**;浸出过程加入  $NH_4Cl$

**关键点**

溶液产生  $NH_3$ ,沉镁过程需要加入氨水,且产生氯化铵,故氨和氯化铵可以循环利用,**C 项正确**;常温下  $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$  的  $K_{sp}$  均远小于  $Mg(OH)_2$ ,则  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  沉淀完全时的 pH 小于  $Mg^{2+}$  开始沉淀时的 pH,则分离  $Mg^{2+}$  与  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  是利用了它们氢氧化物  $K_{sp}$  的大小差异,**D 项正确**。

**快解** 根据氨水易挥发,高温导致氨水大量挥发,沉镁效果不好,快速确定 B 项错误。

**关键点拨** 勒夏特列原理不但适用于普通的可逆反应,对于难溶电解质的溶解平衡、弱电解质的电离平衡、盐类的水解平衡一样适用。

**10. B 【命题点】**电化学知识,涉及电极反应式的书写、离子交换膜的判断以及有关得失电子守恒规律的计算问题。

**【解析】**图示装置为原电池,a极生物膜上 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 失电子转化为 $\text{CO}_2$ ,则a极作负极,1 mol  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 转化成 $\text{CO}_2$ 时,转移8 mol 电子,A项正确;该微生物脱盐电池可实现海水淡化,结合原电池中阴离子向负极移动,阳离子向正极移动,可知 $\text{Cl}^-$ 透过隔膜1向a极移动, $\text{Na}^+$ 透过隔膜2向b极移动,即隔膜1是阴离子交换膜,隔膜2是阳离子交换膜,B项错误;当电路中转移1 mol 电子时,根据电荷守恒可知,模拟海水中会有1 mol  $\text{Cl}^-$ 移向负极,同时有1 mol  $\text{Na}^+$ 移向正极,即除去1 mol  $\text{NaCl}$ ,质量为58.5 g,C项正确;正极的电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ ,负极的电极反应式为 $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = 2\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}^+$ ,当有8 mol 电子通过时,正极产生4 mol 气体,负极产生2 mol 气体,故正、负极产生气体的物质的量之比为2:1,D项正确。

**关键点拨** 乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )中碳元素的平均化合价为0价。电荷守恒和得失电子守恒是解答本题的重要依据。

**刷有所得** 离子交换膜一般分为阳离子交换膜、阴离子交换膜和质子交换膜三种。阳离子交换膜只允许阳离子通过,阴离子交换膜只允许阴离子通过,质子交换膜只允许质子( $\text{H}^+$ )通过。离子交换膜的功能在于选择性通过某些离子和阻止某些离子,用于物质的制备、分离、提纯等。

**11. BC 【命题点】**基本实验操作、物质的性质检验和简单实验方案的设计。

**【解析】**苯酚和氢氧化钠反应生成苯酚钠和水,苯酚钠溶于水而苯不溶于水,可以用分液的方法分离,A项正确;盐酸具有挥发性,盐酸和碳酸氢钠混合产生的气体中既有 $\text{CO}_2$ ,又有 $\text{HCl}$ ,二者均能使苯酚钠溶液变浑浊,无法证明碳酸的酸性强于苯酚,B项错误;除去碱式滴定管内气泡的方法是把橡胶管向上弯曲,出口上斜,挤捏玻璃球,使溶液从尖嘴快速喷出,气泡即可随之排出,C项错误;可以用新制的氢氧化铜悬浊液检验醛基,并且碱要过量,D项正确。

**关键点拨** 醛基一般用新制的氢氧化铜悬浊液或银氨溶液来检验,要保证碱性环境。

**12. C 【命题点】**有机物的结构与性质。

**【解析】**根据 $\alpha$ -氰基丙烯酸异丁酯的结构可得其分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ,A项正确; $\alpha$ -氰基丙烯酸异丁酯中含有直线形的

$-\text{C}\equiv\text{N}$ 、平面形的 $-\text{C}=\text{C}-$ ,还有烷基碳原子,直线形的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 中碳原子采取 $\text{sp}$ 杂化,平面形的 $-\text{C}=\text{C}-$ 中碳原子采取 $\text{sp}^2$ 杂化,烷基碳原子采取 $\text{sp}^3$ 杂化,B项正确;该

分子中共平面的 C 原子最多有 7 个,如图:

项错误;该分子的不饱和度为 4,苯环的不饱和度也为 4,含苯环的同分异构体中,等效氢原子种类最少的分子具有较

高对称性,如

效氢原子有 4 种,D 项正确。

**关键点拨**  $\alpha$ -氰基丙烯酸异丁酯的分子式是  $C_8H_{11}NO_2$ ,含有苯环的同分异构体,除了苯基( $C_6H_5-$ ),还剩余  $-C_2H_6NO_2$ 。 $\alpha$ -氰基丙烯酸异丁酯和苯乙酸铵( $C_6H_5-CH_2COONH_4$ )等物质互为同分异构体, $-CH_2COONH_4$ 还可以拆分成  $-CH_3$  和  $-COONH_4$ ,可处于苯环的邻、间、对位上,无论哪一种含苯环的同分异构体中,都至少含有 4 种不同化学环境的氢原子。

### 13. D 【命题点】电解原理,涉及电极反应式的书写、溶液 pH 的变化分析、离子的迁移方向分析等。

**【解析】**b 极  $O_2$  得电子生成  $H_2O_2$ ,作阴极,a 极生成  $O_2$ ,是阳极,发生氧化反应,电极反应式是  $2H_2O-4e^-=4H^++O_2\uparrow$ ,A 正确;b 极是阴极,发生反应  $2H^++O_2+2e^-=H_2O_2$ ,总反应为  $2H_2O+O_2\overset{\text{通电}}{=}2H_2O_2$ ,根据电解池中阳离子向阴极移动,阴离子向阳极移动知,电解过程中阳极产生的  $H^+$  由 a 极区通过质子交换膜向 b 极区迁移,则电解一段时间后,阳极室的 pH 不变,B、C 正确;电解时,总反应为  $O_2+2H_2O\overset{\text{通电}}{=}2H_2O_2$ ,消耗氧气,即 a 极生成的氧气的量小于 b 极消耗的氧气,D 错误。

**快解** a 极的氧气是由  $H_2O$  失电子得到的,每生成 1 mol 氧气转移 4 mol  $e^-$ ,b 极消耗氧气制备  $H_2O_2$ ,每消耗 1 mol 氧气转移 2 mol  $e^-$ ,根据得失电子守恒可知反应的  $O_2$  比生成的  $O_2$  多,快速选出 D 项。

### 14. AD 【命题点】物质的稳定性、转化率、反应速率等。

**【解析】**根据图示可知,1,4-加成产物的能量更低,物质能量越低越稳定,A 项正确;该加成反应不管生成 1,4-加成产物还是 1,2-加成产物,均为放热反应,则升高温度,不利于 1,3-丁二烯的转化,B 项错误;升高温度,两反应的正反应速率都增大,C 项错误;由题中信息可知,从  $0^\circ C$  升温到  $40^\circ C$ ,1,2-加成反应的平衡向逆反应方向移动,即逆反应速率的增大程度大于正反应速率的增大程度,D 项正确。

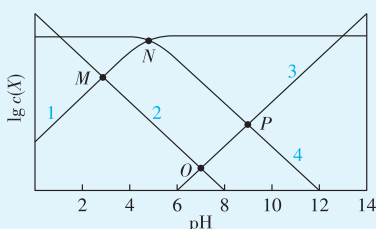
**关键点拨** 解答本题首先根据反应物和生成物的能量高低,快速确定该反应是放热反应,然后结合勒夏特列原理进行分析即可。

**易错警示** 无论是吸热反应还是放热反应,升温后正、逆反应速率都增大,只不过增大的程度不一致。不能把平衡移动和速率变化混为一谈。

## 15. BC

**【命题点】**水溶液中的离子平衡,涉及粒子浓度的比较、电离常数的计算和水解程度分析。

**思路分析** pH 增大,溶液中氢氧根离子浓度增大,CH<sub>3</sub>COOH 的电离平衡正向移动,醋酸根离子浓度增大,氢离子和醋酸分子浓度减小,25 ℃,溶液 pH=7 时,氢氧根离子浓度等于氢离子浓度,故可推知,图中曲线 1 为  $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  随 pH 的变化曲线,曲线 2 为  $\lg c(\text{H}^+)$  随 pH 的变化曲线,曲线 3 为  $\lg c(\text{OH}^-)$  随 pH 的变化曲线,曲线 4 为  $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$  随 pH 的变化曲线,据此结合水溶液中的离子平衡分析作答。



**【解析】** O 点为曲线 2 和曲线 3 的交点,25 ℃ 时对应溶液的 pH=7,则  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ,由图像可知,此时曲线 1 和曲线 4 不相交,故  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  不等于  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ ,A 项错误; N 点时,  $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ ,则  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,CH<sub>3</sub>COOH 的电离常数  $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = c(\text{H}^+)$ ,即  $\text{pH} = -\lg K_a$ ,B 项正确;溶液中存在 CH<sub>3</sub>COOH 的电离平衡:  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ,设  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = a$ ,根据题意可知  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - a$ ,根据电离常数表达式可知  $K_a = \frac{(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - a) \cdot c(\text{H}^+)}{a}$ ,整理得  $a = \frac{0.1c(\text{H}^+)}{K_a + c(\text{H}^+)}$  mol · L<sup>-1</sup>,C 项正确;CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 在溶液中发生水解:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ ,pH 由 7 到 14 的过程中,溶液中  $c(\text{OH}^-)$  增大,CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 的水解受到抑制,D 项错误。

## 16. (12 分)

(1) 增大接触面积,充分反应,提高反应速率  $\text{MnO}_2 + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{MnO} + \text{S}$

(2) 过量的 MnO<sub>2</sub> 消耗了产生的 Ba(OH)<sub>2</sub>

(3) 蒸发 (4) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4.9

(5)  $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

**【命题点】**由软锰矿(主要成分为 MnO<sub>2</sub>,含少量 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和 BaS 制备高纯 MnCO<sub>3</sub>,同时获得 Ba(OH)<sub>2</sub> 的工艺流程,涉及原料的预处理、信息型氧化还原反应化学方程式和离子方程式的书写、元素化合物的性质、物质的循环利用和沉淀的溶解平衡及应用。

**思路分析** 整个工艺流程以高纯  $\text{MnCO}_3$  的制备为主线,分为原料预处理、核心化学反应与条件控制、产品分离提纯与物质循环利用三部分。软锰矿(主要成分为  $\text{MnO}_2$ ,含少量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )中加入  $\text{BaS}$  溶液反应,过滤得到含  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  的滤液和含  $\text{MnO}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的滤渣,加硫酸酸解, $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解,硫黄成为滤渣,含  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的滤液加试剂 X 使  $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,后加氨水使  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀, $\text{Mn}^{2+}$  不沉淀,从而分离,经碳化操作得到碳酸锰沉淀,经洗涤、干燥得到高纯碳酸锰。

**【解析】**(1) 预先粉碎软锰矿,可以增大反应物接触面积,充分反应,提高反应速率;根据流程图可知“反应”后生成物除了  $\text{MnO}$ ,还有  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  和  $\text{S}$ , $\text{Mn}$  元素化合价降低, $\text{S}$  元素化合价升高,根据得失电子守恒和原子守恒,可得  $\text{MnO}_2$  与  $\text{BaS}$  溶液反应转化为  $\text{MnO}$  的化学方程式为  $\text{MnO}_2 + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{MnO} + \text{S}$ 。

(2) 根据题干信息, $\text{MnO}_2$  是一种两性氧化物,能够与强碱反应,过量的  $\text{MnO}_2$  会消耗产生的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,故  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  的量达到最大值后会减小。

(3) 滤液 I 为  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  的饱和溶液,应当将其导入“蒸发”操作中循环使用,提高  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  产率。

(4) 根据表格中  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时相关物质的  $K_{\text{sp}}$  数据,可用调节 pH 法,将  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  转化为氢氧化物沉淀而除去,同时保证  $\text{Mn}^{2+}$  不被沉淀,而  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  的  $K_{\text{sp}}$  相近,当

$\text{Fe}^{2+}$  完全沉淀时会有部分  $\text{Mn}^{2+}$  沉淀,需先加入氧化剂将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,故选择绿色氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,再使用氨水调溶液的 pH;由于  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时  $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ,应根据  $\text{Al}^{3+}$  沉淀完全计算 pH 的理论最小值,  $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c(\text{Al}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-32.3}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-9.1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4.9$ 。

(5) 根据流程图,“碳化”操作反应物有  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MnSO}_4$ ,生成物有  $\text{MnCO}_3$ ,故碳化过程中发生反应的离子方程式为  $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。

**关键点拨** 根据“进是反应物,出是生成物,回头是循环”,锁定具体的操作,准确判断出反应物、生成物和循环利用物质,有利于方程式的书写。

**易错警示** 计算离子完全沉淀时 pH 的理论最小值,要依据相对较难沉淀的离子计算,不可以根据相对较易沉淀的离子计算。

## 17. (12 分)

(1) 正四面体形 分子晶体

(2)  $\text{NH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$   $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{NH}_3$   $\text{NH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$

(3) 6 1 (4) 4 (0.5, 0, 0.25)、(0.5, 0.5, 0) 4



**【命题点】**分子的空间构型和晶体类型的判断,同主族元素简单氢化物的沸点高低、还原性强弱、键角大小的比较,配位键数目、原子杂化方式的判断,晶胞中原子数、原子的分数坐标和配位数的判断。

**【解析】**(1) Sn 为第ⅣA 族元素,常温常压下  $\text{SnCl}_4$  为无色液体,熔点较低,其固体的晶体类型为分子晶体; $\text{SnCl}_4$  分子中 Sn 原子价层电子对数为  $4 + \frac{4-4}{2} = 4$ ,采取  $\text{sp}^3$  杂化,分子构型为正四面体形。

(2)  $\text{NH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$  的组成和结构相似,均为分子晶体,相对分子质量越大,分子间作用力越大,沸点越高,但由于  $\text{NH}_3$  分子间存在氢键,分子间作用力最大,沸点最高,故沸点由高到低的顺序为  $\text{NH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ ;同主族元素非金属性越强,简单氢化物的还原性越弱,因非金属性:  $\text{N} > \text{P} > \text{As}$ ,故还原性由强到弱的顺序为  $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{NH}_3$ ;同主族元素的简单氢化物,中心原子的电负性越大,键角越大,故键角由大到小的顺序为  $\text{NH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 。

(3) 根据题目信息,结合题图甲中的结构,含多个配位原子的配体与  $\text{Cd}^{2+}$  通过螯合作用配位成环,其形成的配位键均是通过螯合作用形成的配位键,可得 1 mol 该配合物中通过螯合作用形成的配位键有 6 mol;配合物中含有 2 个 N 原子的配体中, N 的杂化方式为  $\text{sp}^2$ ,再结合其余 N 原子的价层电子对数,可知该螯合物中 N 原子的杂化方式都是  $\text{sp}^2$  杂化,故该螯合物中 N 的杂化方式有 1 种。

(4) 根据原子的分数坐标可以判断出晶胞中的黑球为 Cd,白球为 Sn,灰球为 As。晶胞中棱上有 4 个 Sn,面上有 6 个 Sn,故晶胞中 Sn 的个数为  $\frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ ;距离  $\text{Cd}(0,0,0)$  最近的 Sn 位于  $\text{Cd}(0,0,0)$  相邻侧面和底面面心上,分别为  $\text{Sn}(0.5,0,0.25)$ 、 $\text{Sn}(0.5,0.5,0)$ ;晶胞侧面上的 Sn 被 2 个晶胞共用,每个晶胞中与其键合的 As 有 2 个,故  $\text{CdSnAs}_2$  晶体中与单个 Sn 键合的 As 有 4 个。

**▶ 关键点拨** 第(2)题比较同主族元素简单氢化物沸点高低,要注意氢键的影响;第(3)题判断螯合作用形成的配位键,要充分理解题目信息。

**▶ 易错警示** 计算晶体中原子配位数,不可局限在晶胞中判断,要把晶胞拓展为晶体进行判断。

## 18. (12 分)

$$(1) +40.9 \quad (2) \frac{a+b}{V} \quad \frac{b(a+b)}{(1-a-b)(3-3a-b)}$$

(3) 乙  $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$   $T_1$  时以反应Ⅲ为主,反应Ⅲ前后气体分子数相等,压强改变对平衡没有影响 (4) A

**【命题点】**化学反应原理,涉及反应热的计算、化学平衡、平衡常数和平衡转化率等。

**【解析】**(1) 根据盖斯定律,反应(I-Ⅱ)可得反应Ⅲ:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-49.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-90.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +40.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据题意知,起始通入  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  的物质的量分别为



1 mol、3 mol, 达到平衡时  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$  的物质的量分别为  $a \text{ mol}$ 、 $b \text{ mol}$ , 容器容积为  $V \text{ L}$ , 发生题给三个反应, 根据碳元素守恒可知, 剩余  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $[(1-a-b)] \text{ mol}$ , 则反应消耗的  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $1-(1-a-b)=(a+b) \text{ mol}$ , 根据反应 I 和 III 中物质对应关系可知, 反应 I 中  $\text{CO}_2(\text{g}) \sim$

关键⑤

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 反应 III 中也有  $\text{CO}_2(\text{g}) \sim \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 故生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的物质的量与反应消耗的  $\text{CO}_2$  的物质的量相等, 即为  $(a +$

$b) \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的浓度为  $\frac{(a+b) \text{ mol}}{V \text{ L}} = \frac{a+b}{V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。达到

化学平衡状态时, 反应 III  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  中各物质的物质的量分别是  $n(\text{CO}_2) = (1-a-b) \text{ mol}$ 、 $n(\text{CO}) =$

$b \text{ mol}$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}) = (a+b) \text{ mol}$ ; 达到平衡时  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的物质的

量为  $a \text{ mol}$ , 根据氢元素守恒, 起始时通入 3 mol  $\text{H}_2$ , 平衡时

$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  中所含 H 原子的物质的量为  $4a \text{ mol} +$

$2(a+b) \text{ mol} = (6a+2b) \text{ mol}$ , 平衡时  $\text{H}_2$  中所含 H 原子的物

质的量为  $2 \times 3 \text{ mol} - (6a+2b) \text{ mol} = (6-6a-2b) \text{ mol}$ , 则平衡

时  $\text{H}_2$  的物质的量为  $\frac{6-6a-2b}{2} \text{ mol} = (3-3a-b) \text{ mol}$ , 可知反应 III 的平衡常数  $K = \frac{\frac{b}{V} \times \frac{a+b}{V}}{\frac{1-a-b}{V} \times \frac{3-3a-b}{V}} = \frac{b(a+b)}{(1-a-b)(3-3a-b)}$ 。

(3) 反应 I 和 II 为放热反应, 其他条件相同时, 升高温度, 平衡逆向移动,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的平衡产率减少, 所以图甲中纵坐标表示  $\text{CH}_3\text{OH}$  的平衡产率; 反应 I 为放热反应, 升高温度, 平衡逆向

移动,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率降低, 反应 III 为吸热反应, 升高温度, 反应 III 平衡向正反应方向移动,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率升

高, 图乙中纵坐标表示  $\text{CO}_2$  的平衡转化率; 反应 I 和 II 是气体分子数减小的反应, 压强增大, 反应 I 和 II 平衡正向移动, 反应

III 气体分子数不变, 压强增大, 平衡不移动, 故相同温度下, 压强增大时  $\text{CH}_3\text{OH}$  的平衡产率增大, 所以压强关系为  $p_1 > p_2 >$

$p_3$ ; 温度升高, 反应 I 和 II 平衡逆向移动, 反应 III 平衡正向移动, 所以  $T_1$  温度时以反应 III 为主, 反应 III 前后气体分子数相

等, 压强改变对平衡没有影响, 三条曲线几乎交于一点。

(4) 根据图示可知, 温度越低,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的平衡产率越大; 压强越大,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率越大,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的平衡产率越大, 所以选择低温和高压, 答案选 A。

**刷有所得** 提高可逆反应中反应物平衡转化率的方法:

- ① 为了提高一种反应物的转化率, 可以增加另一种反应物的用量(一般增加廉价、容易得到的反应物用量)。
- ② 如果是气体分子数减小的反应, 可以用增大压强的方法。
- ③ 如果是放热反应, 可以采取降温的方法。
- ④ 可以不断移走气体生成物, 使平衡向正反应方向移动。

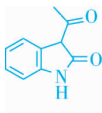
## 19. (12 分)



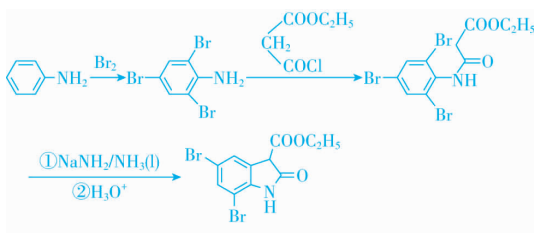
及时蒸出产物(或增大乙酸或乙醇的用量) 

(2)取代反应 羰基、酰胺基

(3) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$



(4)



**【命题点】**有机合成与推断,涉及有机反应类型、官能团的性质与识别、同分异构体书写和有机合成路线的设计。

**思路分析** A 发生信息 I 中的反应生成 B,由 B 的结构简式可推出 A 是  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  (乙酸乙酯),B 在碱性条件下水解后,再酸化生成 C( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ )。C $\rightarrow$ D $\rightarrow$ E 发生信息 II 中的反应,C 与  $\text{SOCl}_2$  在加热条件下发生取代反应,生成 D( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCl}$ ),D 与邻氯苯胺( $\text{2-chloroaniline}$ )反应生成 E ( $\text{N-(2-chlorophenyl)-2-oxo-3-phenylpropanamide}$ )。再结合题给信息 III 和 F 的分子式,可知 E 最后发生取代反应生成 F( $\text{2-acetylindole-3-carboxamide}$ )。

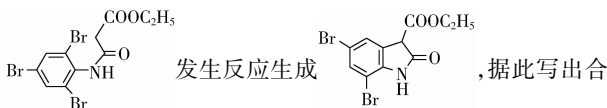
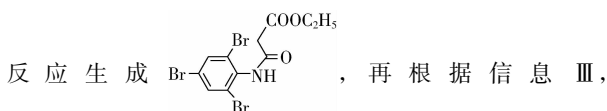
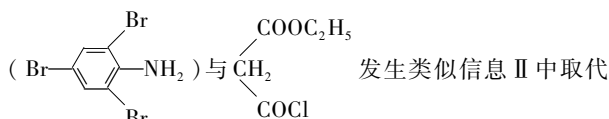
**【解析】**(1)结合题给信息 I 可知,A 是  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,实验室采用乙醇和乙酸在浓硫酸催化作用下制备乙酸乙酯,反应的化学方程式为  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 。为了提高乙酸乙酯的产率,应使平衡正向移动,可采取的措施有增大其中一种反应物的浓度或者减小生成物乙酸乙酯的浓度。A 的分子式是  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,它的同分异构体中仅有一种化学环境的碳原子,说明该结构高度对称,其结构简式可能为  $\text{C}_2\text{O}_2\text{C}_2$ 。

(2)对比结构简式可知,C 与  $\text{SOCl}_2$  在加热条件下发生取代反应生成 D,E 为  $\text{N-(2-chlorophenyl)-2-oxo-3-phenylpropanamide}$ ,所含含氧官能团的名称为羰基和酰胺基。

(3)由上述分析可知,C 的结构简式为  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ ,F 的结构简式为  $\text{2-acetylindole-3-carboxamide}$ 。

(4)根据溴和苯胺的反应类似溴和苯酚的反应,可知苯胺和

溴的反应产物为 2,4,6-三溴苯胺,2,4,6-三溴苯胺



成路线。

## 20. (12 分)

(1) 平衡气压,使浓盐酸顺利滴下 NaOH 溶液



(2) 在装置 A、B 之间加装盛有饱和食盐水的洗气瓶

(3) 酸式 C (4)  $\frac{0.315c(V_1-3V_2)}{m} \times 100\%$  BD

**【命题点】** $\text{KMnO}_4$  的制备实验以及利用  $\text{KMnO}_4$  滴定法测定含有杂质的  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  样品的组成。

**思路分析** 漂白粉的有效成分  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  具有强氧化性,和浓盐酸在 A 中发生归中反应产生  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  和  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  在 B 中反应产生  $\text{KMnO}_4$ , 反应剩余的  $\text{Cl}_2$  用含有氢氧化钠溶液的洗气瓶吸收,据此解答。

**【解析】**(1) a 为恒压滴液漏斗,在装置 A 中起到平衡气压,使浓盐酸顺利滴下的作用。漂白粉和浓盐酸反应制得氯气,氯气是一种有毒气体,直接排放会污染环境,故需要在装置 C 中加入氢氧化钠溶液,目的是用来吸收多余的氯气。漂白粉的主要成分为  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,装置 A 中制备氯气的化学方程式为  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 由于制得的氯气中混有 HCl,结合已知信息,溶液碱性减弱时,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  发生副反应生成  $\text{MnO}_2$ ,导致  $\text{KMnO}_4$  产率降低,故需要在装置 A、B 之间加装盛有饱和食盐水的洗气瓶,来吸收挥发出来的氯化氢。

(3) 高锰酸钾具有强氧化性,能够腐蚀碱式滴定管的橡皮管,故需要将其装入酸式滴定管中。由于滴定管的特殊构造,其尖嘴部分没有刻度,且其“0”刻度在最上,故滴定管中实际盛有  $\text{KMnO}_4$  溶液的体积大于  $(50.00 - 15.00) \text{ mL} = 35.00 \text{ mL}$ 。

(4) 设  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的物质的量为  $x \text{ mol}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  的物质的量为  $y \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的物质的量为  $z \text{ mol}$ ,步骤 I 中  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  均被氧化,结合得失电子守恒有:  $2\text{KMnO}_4 \sim 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{KMnO}_4 \sim 5\text{Fe}^{2+}$ , 所以  $\frac{1}{5}x + \frac{2}{5}(x+3y+z) = cV_1 \times 10^{-3}$ , 步骤 II 中加入还原剂后 Fe 元素全部以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在,由  $\text{KMnO}_4 \sim 5\text{Fe}^{2+}$  可知,  $\frac{1}{5}(x+2y) = cV_2 \times 10^{-3}$ , 联立两个方程解

得  $z = 2.5c(V_1 - 3V_2) \times 10^{-3}$ , 所以  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的质量分

数为  $\frac{2.5c(V_1 - 3V_2) \times 10^{-3} \times 126}{m} \times 100\% = \frac{0.315c(V_1 - 3V_2)}{m} \times 100\%$ 。

$\frac{V_1}{V_2} = 3$  时,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的质量分数为  $\frac{0.315c(V_1 - 3V_2)}{m} \times$

$100\% = 0$ , 样品中不含  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 但样品中可能含

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  杂质, **A 错误**;  $\frac{V_1}{V_2}$  越大, 由  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的质量

分数表达式可知, 其含量一定越高, **B 正确**; Fe 元素的质量为

$5cV_2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.28cV_2 \text{ g}$ , 若步骤 I 中  $\text{KMnO}_4$

易错

溶液不足, 则步骤 I 中可能有一部分  $\text{Fe}^{2+}$  没有被氧化, 但不

影响  $V_2$  的大小, 则对于测得 Fe 元素的含量无影响, **C 错**

**误**; 结合 C 项可知, 若  $\text{KMnO}_4$  溶液浓度偏低, 则消耗  $\text{KMnO}_4$

溶液的体积偏大,  $V_2$  偏大, Fe 元素的质量偏大, 则测得样品

中 Fe 元素含量偏高, **D 正确**。