

1. B 【命题点】物质的主要成分辨识。

【解析】兽骨的主要成分是钙盐, **A 错误**; 青铜是在纯铜中加入锡或铅制得的合金, **B 正确**; 纸张的主要成分是纤维素, **C 错误**; 液晶是介于液体与晶体之间的一种中间态物质, 不是合金材料, **D 错误**。

2. D 【命题点】化学基本概念。

【解析】氢气是还原性气体, **A 错误**; 玻璃纤维的主要成分为二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化硼、氧化镁和氧化钠等, 属于无机非金属材料, **B 错误**; 乙酸钠过饱和溶液析出晶体并放热的过程没有新物质生成, 主要涉及物理变化, **C 错误**; ${}^{235}_{92}\text{U}$ 与 ${}^{238}_{92}\text{U}$ 二者质子数相同, 中子数不同, 属于同种元素的不同核素, 互为同位素, **D 正确**。

3. C 【命题点】文物材质的判断与识别。

【解析】鎏金是指将金熔于水银之中, 形成金泥, 涂于金属器物表面, 加热使水银蒸发, 金就附着于器物表面, 鎏金饰品的主要成分是内部的金属材料和表面的金单质, **A 不符合题意**; 纹银通常是用 92.5% 的银加入 7.5% 的铜混合而成的合金, **B 不符合题意**; 彩瓷属于陶瓷, 主要成分是硅酸盐, **C 符合题意**; 铜镀金的主要成分是铜单质和金单质, **D 不符合题意**。

4. A 【命题点】粗盐提纯的试剂选择。

【解析】粗盐提纯中, SO_4^{2-} 可与 Ba^{2+} 反应生成 BaSO_4 沉淀, Ca^{2+} 以及过量的 Ba^{2+} 可与 CO_3^{2-} 反应生成 CaCO_3 、 BaCO_3 沉淀, Mg^{2+} 可与 OH^- 反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 滤去沉淀后, 过量的 CO_3^{2-} 和 OH^- 可用酸除去。为避免提纯过程中引入其他杂质, 所用碱和碳酸盐中阳离子应为 Na^+ , 酸中阴离子应为 Cl^- , 故所用试剂为 Na_2CO_3 、 NaOH 、 HCl , **A 项正确**。

知识拓展 粗盐提纯过程中, 为保证引入的其他离子完全除去, Na_2CO_3 必须在 BaCl_2 后加入, 盐酸用于除去过量的 CO_3^{2-} 和 OH^- , 必须最后加入, 所以加入试剂的顺序可以是 BaCl_2 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、盐酸或 NaOH 、 BaCl_2 、 Na_2CO_3 、盐酸或 BaCl_2 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、盐酸。

5. B 【命题点】铜与浓硫酸的反应及产物性质的实验探究。

【解析】在加热条件下铜与浓硫酸发生反应: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 反应中部分硫元素化合价降低, 部分不变, 体现浓硫酸的强氧化性和酸性, **A 错误**; 紫色石蕊试液变红, 说明二氧化硫能与水反应生成酸, 是酸性氧化物, **B 正确**; 品红溶液褪色是因为二氧化硫有漂白性, 而酸性高锰酸钾溶液褪色是因为二氧化硫有还原性, **C 错误**; 试管底部出现的白色固体是无水硫酸铜, 浓硫酸具有吸水性, 吸收了反应中生成的 H_2O , **D 错误**。

易错警示 二氧化硫的“三性”与溶液褪色的原因

- ①SO₂ 使品红溶液褪色,体现 SO₂ 的漂白性;
- ②SO₂ 使酸性高锰酸钾溶液、溴水等具有氧化性的物质褪色,体现 SO₂ 的还原性(不是漂白性);
- ③SO₂ 使滴入酚酞的 NaOH 溶液褪色,体现 SO₂ 是酸性氧化物的性质(不是漂白性,SO₂ 不能漂白酸碱指示剂)。

6. A 【命题点】金属及其化合物的性质与用途。

【解析】小苏打的主要成分是 NaHCO₃, 受热发生反应 $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, 分解生成的二氧化碳可使面团疏松多孔, 故小苏打用作发泡剂, **A 错误**; 熟石灰具有碱性, 可用于中和酸性废水, **B 正确**; 高温下铁与 H₂O 能发生反应生成 Fe₃O₄ 和 H₂, 故钢铁生产中, 注入熔融钢水的模具必须干燥, **C 正确**; 铝的性质活泼, 在空气中能形成致密氧化膜, 阻止内部金属进一步被氧化, 故可镀在钢板表面, 增强其耐腐蚀性, **D 正确**。

7. C 【命题点】元素推断及元素“位、构、性”关系。

【解析】短周期元素甲~戊, 根据图示可知, 这些元素位于第二周期和第三周期。同周期主族元素从左到右原子半径逐渐减小, 同主族元素从上到下原子半径逐渐增大, 故原子半径: 丁>戊>乙, **A 正确**; 同周期主族元素从左到右非金属性逐渐增强, 故非金属性: 戊>丁>丙, **B 正确**; 戊的最高价氧化物对应的水化物是强酸, 则戊可能为 S 或 Cl, 若戊为 Cl, 结合位置关系可知, 甲为 N, NH₃ 遇 HCl 有白烟产生, 若戊为 S, 则甲为 C, 甲的氢化物与氯化氢反应不会产生白烟, **C 错误**; 戊可能为 S 或 Cl, 结合位置关系可知, 丙可能为 Si 或 P, 其最高价氧化物对应的水化物为 H₂SiO₃ 或 H₃PO₄, 二者都能与强碱反应, **D 正确**。

8. D 【命题点】氯气的净化、收集、性质检验及尾气处理操作。

【解析】实验室用浓盐酸和二氧化锰共热制取氯气, 生成的 Cl₂ 中一般混有 HCl 和水蒸气, Cl₂ 在饱和食盐水中溶解度较低, 而 HCl 易溶于饱和食盐水, 因此可用饱和食盐水除去 Cl₂ 中的 HCl, 再用浓硫酸干燥, 导气管使用规则为长管进气, 短管出气, **A 项正确**; Cl₂ 的密度比空气大, 且常温下不与空气中成分反应, 可以用向上排空气法收集, **B 项正确**; 氯气不具有漂白性, 不能使干燥的红布条褪色, Cl₂ 与 H₂O 反应生成具有漂白性的 HClO, HClO 能使湿润的红布条褪色, 加入无水 CaCl₂ 可以防止湿润的红布条对干燥的红布条造成干扰, 装置可用于检验氯气是否有漂白性, **C 项正确**; 由于氯气在水中的溶解度不大, 故不能用水进行尾气处理, 多余的氯气应用 NaOH 溶液吸收, 还要注意防止倒吸, **D 项错误**。

关键点拨 氯气和水发生反应: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, 该反应是可逆反应, HCl 可溶于饱和食盐水, 同时饱和食盐水中含有大量氯离子, 可使氯气与水反应的化学平衡向逆反应方向移动, 减少氯气溶解。

9. A 【命题点】糖类的性质与物质的量的相关计算。

【解析】淀粉是多糖,在一定条件下(如稀硫酸、淀粉酶等作用下)能水解生成葡萄糖,A项正确;葡萄糖和果糖的分子式均为 $C_6H_{12}O_6$,二者结构不同,互为同分异构体,二者均含有O元素,均不属于烃类,B项错误;1 mol CO 中含有 14 mol 电子,即 8.428×10^{24} 个电子,C项错误;未标注气体所处的温度与压强,无法根据气体摩尔体积计算其物质的量,D项错误。

10. C 【命题点】电解原理。

【解析】根据电解原理可知,阳极上 Mg、Al 失电子,被氧化,电极反应式分别为 $Mg - 2e^- = Mg^{2+}$ 、 $Al - 3e^- = Al^{3+}$,阴极上 Al^{3+} 得电子,被还原,电极反应式为 $Al^{3+} + 3e^- = Al$,A、B 错误;根据金属活泼性及电解规律可知,阳极上 Mg 和 Al 发生氧化反应,较不活泼的铜、硅在电解槽底部沉积,形成阳极泥,C 正确;根据电极反应式可知,转移 1 mol 电子时,若阳极上只有 Al 被氧化,则消耗 9 g Al,阴极上生成 9 g Al,但阳极上还有 Mg 被氧化,若只有 Mg 被氧化,转移 1 mol 电子时,消耗 12 g Mg,则阳极和阴极的质量变化不相等,D 错误。

11. D 【命题点】金属的电化学腐蚀与防护、离子检验。

思路分析 镀锌铁片的镀层破损时,将其放入酸化的 3%NaCl 溶液中,锌对铁仍能起到保护作用,为了证明防腐效果,可以检验溶液中是否含有 Fe^{2+} 。

【解析】无论铁片是否发生腐蚀,溶液中一定存在 Cl^- ,所以加入 $AgNO_3$ 溶液一定会生成 $AgCl$ 沉淀,A 错误;铁片发生腐蚀生成 Fe^{2+} 而非 Fe^{3+} ,KI 不与 Fe^{2+} 反应,故加入淀粉碘化钾溶液无蓝色出现,不能说明铁片没有被腐蚀,B 错误;KSCN 溶液用于检验 Fe^{3+} ,无法检验 Fe^{2+} 的存在,C 错误; $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液可与 Fe^{2+} 生成蓝色沉淀,若无蓝色沉淀生成,则证明铁片没有被腐蚀,D 正确。

12. A 【命题点】元素化合物的转化、性质及应用。

【解析】工业上用焦炭还原石英砂(主要成分为 SiO_2)可制取粗硅, SiO_2 可制光导纤维,陈述 I、II 均正确且不具有因果关系,A 项符合题意;海水含有 Br^- 、 Mg^{2+} , $Br^- \rightarrow Br_2$,化合价升高,被氧化, $Mg^{2+} \rightarrow Mg$,化合价降低,被还原,故可通过加入氧化剂将 Br^- 氧化为溴单质,通过加入石灰乳生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀,并经过一系列转化后用电解法制备镁单质,陈述 I、II 均正确,但具有因果关系,B 项不符合题意;石油裂解可以得到乙烯等不饱和烃,其中所含的碳碳双键等可以使溴的四氯化碳溶液褪色,陈述 I、II 均正确,但具有因果关系,C 项不符合题意; $FeCl_3$ 水解可以生成 $Fe(OH)_3$ 胶体, $Fe(OH)_3$ 胶体具有吸附性,可用作净水剂,陈述 I、II 均正确,但具有因果关系,D 项不符合题意。

13. C 【命题点】化学平衡及相关图像分析。

【解析】由图像可知,随温度升高,平衡时 H_2 的物质的量减小,说明温度升高,平衡正向移动,即反应正向吸热, $\Delta H > 0$, **A 错误**; 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, H_2 起始物质的量为 4 mol, 达到平衡时 H_2 的物质的量小于 1 mol, $\Delta n(\text{H}_2) > 3 \text{ mol}$, 根据化学方程式的化学计量数可知, 平衡时 H_2O 的物质的量大于 3 mol, 即 **最上方曲线表示 $n(\text{H}_2\text{O})$ 随温度的变化曲线, B 错误**; 恒容密闭容器中充入惰性气体, 参与反应的气体的浓度不发生变化, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 平衡不移动, **C 正确**; BaSO_4 为固体, 加入固体物质不影响平衡移动, H_2 的平衡转化率不变, **D 错误**。

学霸解题 华中科技大学 张雨濛

以温度为横坐标的图像分析, 可以根据曲线的走势来判断反应的热效应; 各物质对应曲线的判断需要结合纵坐标, 根据反应情况, 分析各物质物质的量的关系, 从而判断物质对应的曲线。

14. B 【命题点】Na 的化合物之间转化反应的离子方程式的书写。

【解析】 NaOH 和 H_2CO_3 或 NaOH 和 CO_2 反应可生成 NaHCO_3 , H_2CO_3 不可拆且题给离子方程式不满足原子守恒, **A 错误**; 碱 (NaOH) 转化为两种盐, 可通过 Cl_2 和 NaOH 溶液的反应实现, **B 正确**; 过氧化物 (Na_2O_2) 不能拆分成离子, **C 错误**; Na_2SiO_3 是可溶性强电解质, 在离子方程式中应写成离子形式, **D 错误**。

易错警示 本题容易落入命题人的陷阱中, 忽略考查的重点是“离子方程式的正误判断”, 过度关注物质类别的判断, 导致事倍功半。

15. D 【命题点】催化剂、化学反应速率及浓度-时间图像分析。

【解析】分析图像可知, 三条呈上升趋势的曲线分别表示不同催化剂和无催化剂作用下 Y 的浓度随反应时间 t 的变化关系, a 曲线表示某种催化剂作用下 X 的浓度随反应时间 t 的变化关系。由图可知, 无催化剂时, 仍然有 Y 生成, **A 错误**; 由图像可知, 相同时间内, 在催化剂 I 的作用下, Y 的浓度升高更快, 则催化剂 I 的催化效果强于催化剂 II, 催化剂 I 使反应活化能更低, **B 错误**; 由图中 a 曲线可知, 0~2 min 内 $\Delta c(\text{X}) = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则由反应中 X、Y 两物质化学计量数之比可知, $\Delta c(\text{Y}) = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 据图可知 a 曲线表示使用催化剂 I 时 X 的浓度随 t 的变化关系, **C 错误**; 使用催化剂 I 时, 0~2 min 内, $v(\text{X}) = \frac{4.0 - 2.0}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, **D 正确**。

16. C 【命题点】新型氯流电池的工作原理, 涉及电极反应式的书写、计算等。

【解析】由题给充电时电极 a 的反应式可知, 充电时电极 a 发生得电子的还原反应, 作阴极, 则电极 b 作阳极, **A 错误**;

结合题给装置图可知,充电时,电极 b 上发生反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 放电时,电极 b 作正极,发生反应 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$, 电极 a 发生反应 $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 - 2\text{e}^- = \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{Na}^+$, OH^- 、 H^+ 均不参与反应,只是 NaCl 溶液浓度发生变化,NaCl 溶液呈中性,则 NaCl 溶液的 pH 不变, **B 错误**;结合 B 项分析可知,放电时,电极 a 放出 Na^+ ,电极 b 上 Cl_2 得电子转化成 Cl^- ,所以 NaCl 溶液的浓度会增大, **C 正确**;根据关系式: $\text{Cl}_2 \sim 2\text{e}^- \sim 2\text{Na}^+$ 可知,每生成 1 mol Cl_2 ,电极 a 有 2 mol Na^+ 嵌入,故理论上电极 a 增加的质量应为 $2 \text{ mol} \times 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 46 \text{ g}$, **D 错误**。

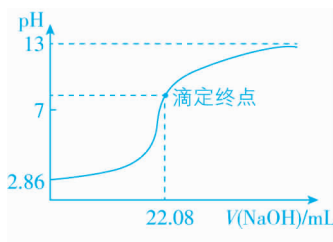
17. (14 分)

(1) 5.0

(2) C

(3) ① 3.00 33.00 ② 正 由实验 I 数据可知, $c(\text{HAc}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液 $\text{pH} = 2.86$,实验 II 相当于将实验 I 中溶液稀释 10 倍,如果电离平衡不移动,溶液的 pH 应为 3.86,但实验 II 中溶液实际 $\text{pH} = 3.36$,酸性增强,说明电离平衡正向移动

(4) 0.110 4



(5) 加入 20.00 mL 该浓度的 HAc 混合均匀

(6) 氢氟酸(HF)可用于雕刻玻璃(答案不唯一)

【命题点】影响弱酸的电离平衡因素,以及酸碱中和滴定的基础知识。

【解析】(1) 用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液配制 250 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液,需 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液的体积为 $\frac{250 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.005 \text{ L} = 5.0 \text{ mL}$ 。

(2) 不能用手指堵住容量瓶瓶口, **A 错误**;定容时,视线应与容量瓶瓶颈刻度线平齐,向容量瓶内滴加液体时,胶头滴管应该竖直悬空于瓶口上方,不能伸入瓶中, **B 错误**;向容量瓶内转移液体时,需用玻璃棒引流, **C 正确**;摇匀时,需用一只手指顶住瓶塞,另一只手指托住容量瓶的瓶底以防容量瓶滑落, **D 错误**。

(3) ① 由表格中实验 I、II、VIII 数据可知,溶液总体积为 40.00 mL。实验 VII 中, $n(\text{NaAc}) : n(\text{HAc}) = 3 : 4$,由于 HAc 和 NaAc 溶液的浓度相同,故 $V(\text{NaAc}) : V(\text{HAc}) = 3 : 4$,即 $V(\text{NaAc}) = 3.00 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = (40.00 - 4.00 - 3.00) \text{ mL} = 33.00 \text{ mL}$ 。

(4) 到达滴定终点时,消耗 NaOH 溶液体积为 22.08 mL,根据 $c(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$ 可知,

$$c(\text{HAc}) = \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.08 \times 10^{-3} \text{ L}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.1104 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

由实验 I 中数据可知,实验所用 HAc 溶液的 $\text{pH} = 2.86$,则未加入 NaOH 溶液时,溶液的 $\text{pH} = 2.86$;达到滴定终点时,溶液中溶质为 NaAc,溶液显碱性,滴定终点的 $\text{pH} > 7$; NaOH 溶液的浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,随着 NaOH 溶液的继续加入,溶液的 pH 将无限接近 13,综合以上信息可得滴定曲线。

(5) 根据(4)问信息可知,一定条件下,按 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})} = 1$ 配制的溶液中, $c(\text{H}^+)$ 的值等于 HAc 的 K_a 。题中所给 HAc 和 NaOH 溶液浓度均约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,不能直接配制,故先用 NaOH 溶液滴定 20.00 mL HAc 溶液至终点,此时溶液中 HAc 恰好完全转化为 NaAc,再向溶液中加入 20.00 mL 该浓度的 HAc 溶液,即可达到按 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})} = 1$ 配制溶液的目的,测得此时溶液的 pH 为 4.76 ,由此可得到准确的 K_a 。

(6) HF 为弱酸,其水溶液能雕刻玻璃; H_2CO_3 为弱酸,可以制作碳酸饮料等。

18. (14 分)

(1) Fe^{2+}

(2) $4.7 \leq \text{pH} < 6.2$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$

(3) 4.0×10^{-4}

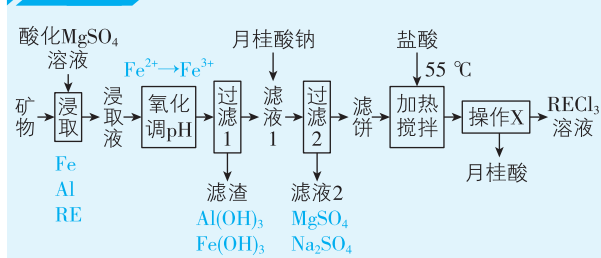
(4) ①加热搅拌,使滤饼和盐酸充分混合,增大接触面积,加快反应速率 ②冷却结晶

(5) MgSO_4

(6) ①15 ② $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

【命题点】提取稀土的工艺流程分析,涉及操作目的以及物质转化关系的分析等。

思路分析 工艺流程中物质的转化关系分析如下:



【解析】(1) 用酸化 MgSO_4 溶液浸取矿物后的浸取液中金属离子主要有 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} (可能有 Fe^{3+})、 Al^{3+} 和 RE^{3+} ,在氧化调 pH 操作中 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 。

(2) 调 pH 的目的是使 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉淀完全,而 RE^{3+} 不能沉淀,根据表中金属离子沉淀的相关 pH 可知,要把 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 尽可能除去,应使 $\text{pH} \geq 4.7$,同时需要保证 RE^{3+} 不被沉淀, pH 需要小于 6.2 ,且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 开始溶解时的 $\text{pH} = 8.8 > 6.2$,可以达到目的, Al^{3+} 最终转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

(3) 滤液 2 中 Mg^{2+} 的浓度为 $2.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,则 Mg^{2+} 的物质的量

浓度 $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{2.7}{24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $K_{\text{sp}}[(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2\text{Mg}] = 1.8 \times 10^{-8}$ 可得, 镁离子开始沉淀时满足 $c^2(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-) \cdot c(\text{Mg}^{2+}) = 1.8 \times 10^{-8}$, 则 $c(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-) = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-8}}{0.1125}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以应确保“过滤 2”前溶液中 $c(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-)$ 小于此值。

(4) ①加热搅拌使滤饼和盐酸充分混合, 增大接触面积, 加快反应速率。②月桂酸的熔点为 44°C , 55°C 时其为液态, 固液分离前, 需要先冷却至月桂酸呈固态后再过滤。

(5) 滤液 2 是 Na_2SO_4 和 MgSO_4 的混合液, 将其酸化后可以在浸取环节中循环利用。

(6) ①合金 Pt_3Y 中 Pt、Y 元素化合价均为 0, PtCl_4 中 Pt 为 +4 价, YCl_3 中 Y 为 +3 价, 生成 1 mol Pt_3Y 需还原 3 mol PtCl_4 和 1 mol YCl_3 , 故共转移 15 mol 电子。②在碱性溶液中, O_2 得电子发生还原反应生成 OH^- 。

易错警示 Pt_3Y 为合金, 合金是由金属与金属(或非金属)熔合而成的混合物, 合金中各金属元素的化合价为 0, 若忽略这一点, (6) ①中转移电子的物质的量可能会判断失误。

19. (14 分)

(1) ① $\text{N}_2 \uparrow \quad 4\text{H}_2\text{O}$

② $E_1 - E_2 + \Delta H + E_3 - E_4$

③ $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (或 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$)

(2) ① BD ② $x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z$

由题图乙可知, 当溶液 $\text{pH} = 9.0$ 时, $\lg \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} > 4.0$, 则

$\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} > 10^4$, 因此溶液中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度可忽略不计, 即

$c(\text{HCrO}_4^-) + c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应(ii)的平衡常数

$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = \frac{10^{-9} \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = 3.3 \times 10^{-7}$, 联立上述

两个方程可得 $c(\text{HCrO}_4^-) \approx 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ③ λ_3 增大

【命题点】 化学方程式的书写与配平、含氮化合物的转化、焓变、化学平衡及平衡浓度的计算、溶液中的离子浓度分析等。

【解析】 (1) ①由题给信息“生成无污染气体”可推知 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加热分解除生成 Cr_2O_3 还生成 N_2 和 H_2O , 根据原子守恒配平得化学方程式 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\Delta} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

②分析题图甲, 注意 $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g})$ 的焓变为正值(吸热反

应),总反应的焓变为 $E_1-E_2+\Delta H+E_3-E_4$ 。

③由 NH_3 制备 HNO_3 的第 1 步反应为 NH_3 催化氧化生成 NO ,第 2 步为 NO 被氧化为 NO_2 ,第 3 步为 NO_2 与 H_2O 反应生成 HNO_3 。 NO_2 为红棕色气体, NO 为无色气体,其中有颜色变化的反应为 $2\text{NO}+\text{O}_2\rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 、 $3\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons 2\text{HNO}_3+\text{NO}$ 。

(2)①加入少量硫酸溶液 pH 变小,**A 错误**;加入少量水会促进平衡(i)正向移动,从而导致 HCrO_4^- 浓度增大,进而促进平衡(ii)正向移动,平衡(i)、(ii)均为离子数增大的反应,**B 正确**;加入少量 NaOH 溶液,平衡(ii)正向移动,使 HCrO_4^- 浓度变小,促使平衡(i)正向移动,**C 错误**;

$K_1=\frac{c^2(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$,平衡常数只与温度有关,加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

固体,平衡时 $c^2(\text{HCrO}_4^-)$ 与 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 的比值保持不变,**D 正确**。

②题述溶液中 $c(\text{Cr})=0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,根据 Cr 原子守恒可得 $2x+y+z=0.20$,故 $x+\frac{1}{2}y+\frac{1}{2}z=0.10$ 。

③由平衡(i)(ii)可知,pH 增大,两个平衡都会正向移动,则 CrO_4^{2-} 的物质的量分数增大,对比图丙中 $\text{pH}=7$ 和 $\text{pH}=9$ 的曲线可知,波长为 λ_3 时,对应 A 值接近最大值,且随 pH 增大,对应的 A 的最大值增大,说明与 CrO_4^{2-} 的 λ_{\max} 最接近的为 λ_3 ;由波长为 λ_3 时的各 pH 对应曲线上的吸收程度数值可知, pH 从 $9\rightarrow 7\rightarrow b\rightarrow a$, CrO_4^{2-} 的浓度逐渐减小,说明溶液的 pH

逐渐减小,则 $\text{pH}:a<b$,由平衡(i)+2(ii),得到 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})+\text{H}_2\text{O}(\text{l})\rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})+2\text{H}^+(\text{aq})$,则平衡常数 $K=\frac{c^2(\text{H}^+)\cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$,可得 $\frac{c(\text{H}^+)\cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}=\frac{K}{c(\text{H}^+)}$,温度不变,K 不变,pH 从 a 变到 b, $c(\text{H}^+)$ 减小,则对应的比值增大。

20. (14 分)

(1) $4s^24p^4$

(2)二者都是分子晶体,但 H_2O 形成分子间氢键, H_2Se 分子间只存在范德华力

(3)BDE

(4)O、Se

(5)> 正四面体形

(6)① K_2SeBr_6 ② $\frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{4M_r}{N_A\rho}}\times 10^7$

【命题点】物质结构与性质,涉及价电子排布式、电负性、杂化轨道类型、氢键、离子的立体构型、酸性比较、晶胞结构及有关计算等。

【解析】(1)Se 和 S 均位于第 VIA 族,Se 处于第四周期,则基态 Se 原子价电子排布式为 $4s^24p^4$ 。

(2)二者都是分子晶体,但 H_2O 分子间可形成氢键, H_2Se 分子间只存在范德华力,由于破坏氢键需要的能量高于破坏

范德华力需要的能量,故 H_2Se 的沸点低于 H_2O 。

(3) I 分子中含有苯环,苯环中存在大 π 键,**A 错误**; I 中 $\text{Se}-\text{Se}$ 键由同种原子形成,两个原子吸引电子的能力相同,共用电子对不偏向任何一个原子,故为非极性共价键,**B 正确**; II 中只含 C、H 元素,属于烃类,难溶于水,**C 错误**; II 中苯环上的碳原子和形成碳碳双键的碳原子采取 sp^2 杂化,形成碳碳三键的碳原子采取 sp 杂化,**D 正确**;根据同周期主族元素从左到右,元素的电负性逐渐增大,则电负性: $\text{O} > \text{N} > \text{C}$,由同主族元素从上到下,元素的电负性逐渐减小可知,电负性: $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$, H_2O 中 O 的化合价为 -2 价,电负性: $\text{O} > \text{H}$,故 O 的电负性最大,**E 正确**。

(4) 由 IV 中各原子成键情况可知, C、H、S 原子不含孤对电子。O、Se 原子的价电子数均为 6,在该分子中均形成 2 条共价键,故 O、Se 原子最外层均含有 2 个孤对电子。

(5) H_2SeO_4 、 H_2SeO_3 可分别表示为 $(\text{HO})_2\text{SeO}_2$ 、 $(\text{HO})_2\text{SeO}$,前者非羟基氧原子数多于后者, H_2SeO_4 的酸性更强。 SeO_4^{2-} 中心 Se 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2}(6 + 2 - 4 \times 2) = 4$,不含孤对电子,则 SeO_4^{2-} 的立体构型为正四面体形。

(6) ①由图甲可知,8 个 K 原子处于晶胞内部, SeBr_6 位于晶胞的 8 个顶点和 6 个面心,则每个晶胞中含有 8 个 K,含有 SeBr_6 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,K 与 SeBr_6 的个数之比为 $8:4 = 2:1$,故 X 的化学式为 K_2SeBr_6 。②由图乙可知,X 中相邻 K 之间的最短距离等于晶胞边长的 $\frac{1}{2}$ 。设晶胞边长为

$a \text{ nm}$,X 的最简式的式量为 M_r ,则每个晶胞的质量为 $\frac{M_r \times 4}{N_A} \text{ g}$,每个晶胞的体积为 $(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3$,晶体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,则

有 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{\frac{M_r \times 4}{N_A} \text{ g}}{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3}$,解得 $a = \sqrt[3]{\frac{4M_r}{N_A \rho}} \times 10^7$,故 X 中相邻 K 之间的最短距离为 $\frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{4M_r}{N_A \rho}} \times 10^7 \text{ nm}$ 。

关键点拨 本题的难点在第 (6) ②,由晶胞沿 x 、 y 、 z 轴方向的投影均相同,结合投影上 K 的位置关系可判断,8 个 K 形成一个小立方体,结合投影上的 K 与 SeBr_6 的位置关系可知,K 形成的立方体的边长为外围 SeBr_6 形成的大立方体边长的一半。

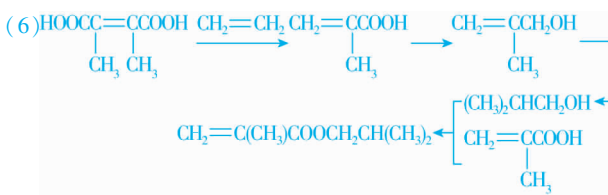
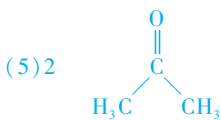
21. (14 分)

(1) $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ 醛基


(2) ②—CHO O_2 [或新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液、银氨溶液等] —COOH (与反应试剂对应) ③—COOH CH_3OH (或 NaOH 等) —COOCH₃ (或—COONa 等) 取代反应 (或中和反应等)

(3) IV 中含有羧基,能与水形成氢键

(4) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (乙烯)



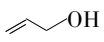
【命题点】有机合成与推断,涉及分子式、官能团名称及性质、水溶性、同分异构体的书写、合成路线设计等。

【解析】(1) 化合物 I 为  CHO, 不饱和度为 4, 其分子式为 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, 环上的取代基是醛基。

(2) 化合物 II' 中含有一 CHO, 能被 O_2 、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液、银氨溶液等氧化。化合物 II' 中含有一 COOH, 能与 CH_3OH 等醇类发生取代(酯化)反应, 也可与 NaOH 等发生酸碱中和反应。

(3) 化合物 IV 分子中含 2 个 $-\text{COOH}$, 易与水形成分子间氢键, 故能溶于水。

(4) 化合物 IV 到化合物 V 的反应是原子利用率 100% 的反应, 1 mol IV (分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) 与 1 mol a 反应得到 2 mol V (分子式为 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), 根据 IV、V 的分子式及原子守恒可知, a 的分子式为 C_2H_4 , 则 a 为乙烯。

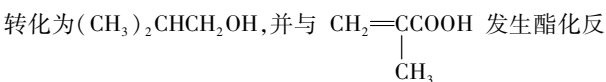
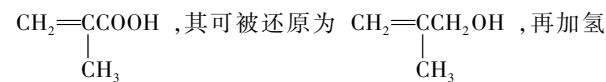
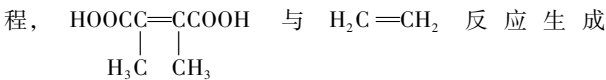
(5) 化合物 VI 为 , 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 其不饱和度

为 1, 其同分异构体中含 $\text{C}=\text{O}$ 结构, 分子可能为醛或

酮, 其结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (丙醛) 或 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (丙酮), 共两种, 核磁共振氢谱图上只有一组峰的

是 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 。

(6) 化合物 VIII 是加聚产物, 其单体为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。选用含二个羧基的化合物作为唯一的含氧有机原料, 则可类比 IV \rightarrow VII 的反应过程,



应生成 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。

▶ **关键点拨** 第(6)问解题的关键是题干中“含二个羧基的化合物”, 暗示要结合合成路线中 IV \rightarrow VII 的过程, 再研究 VIII 的结构, 酯基左右两边碳原子数相同, 可推知该“含二个羧基的化合物”为 $\text{HOOC}-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ 。

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HOOC}-\text{C}=\text{C}-\text{COOH} \end{array}$$