

**1. C** 【命题点】古医典中涉及的物质性质及变化。

【解析】金单质在空气中被火灼烧也不反应,说明金的化学性质很稳定,且金单质不具有氧化性,**A 错误**;题述过程涉及反应  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ,未体现  $\text{CaO}$  的氧化性,**B 错误**;题述语句涉及反应  $2\text{Ag} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Ag}_2\text{S}$ 、 $2\text{Cu} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{FeS}$ ,这些反应中  $\text{S}$  作氧化剂,体现氧化性,**C 正确**;题述过程涉及反应  $\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ,未发生氧化还原反应,与其氧化性无关,**D 错误**。

**2. C** 【命题点】实验室中试剂的保存。

【解析】浓硝酸见光易分解,故浓硝酸需在棕色细口瓶中保存,**A 正确**;氢氧化钠固体能与玻璃中的  $\text{SiO}_2$  反应,故氢氧化钠固体保存在广口塑料瓶中,**B 正确**;四氯化碳是一种有机溶剂,易挥发,能够溶解塑料,故其不能保存在广口塑料瓶中,应该保存在细口玻璃瓶中,**C 错误**;高锰酸钾固体受热易分解,故需在棕色广口瓶中、阴冷处密封保存,**D 正确**。

**方法拓展** 实验室中保存试剂的方法:(1)试剂瓶的使用:①广口瓶盛放固体,细口瓶盛放液体;②棕色瓶盛放见光或受热易分解的物质;③塑料瓶不能盛放有机溶剂。(2)瓶塞的选择:①碱性试剂不能用玻璃塞,应选橡胶塞;②强氧化性物质、有机溶剂不能选用橡胶塞,要选用玻璃塞。

**3. B** 【命题点】原子的构成及粒子间数量关系、同位素、物质的稳定性等。

【解析】根据质量守恒可知, ${}_b^a\text{X}$  为  ${}_2^6\text{He}$ , ${}_n^m\text{Y}$  为  ${}_2^4\text{He}$ ,根据质量数=质子数+中子数可知, $\text{X}$  的中子数为 4,**A 错误**; $\text{X}$  为  ${}_2^6\text{He}$ , $\text{Y}$  为  ${}_2^4\text{He}$ ,质子数相同而中子数不同的原子互为同位素,**B 正确**;  ${}_{8}^{13}\text{O}$  与  ${}_{8}^{15}\text{O}$  的半衰期很短,故不适宜用作示踪原子研究化学反应历程,**C 错误**;自然界中不存在  ${}_{8}^{13}\text{O}_2$  与  ${}_{8}^{15}\text{O}_2$  是因为  ${}_{8}^{13}\text{O}$  与  ${}_{8}^{15}\text{O}$  的半衰期很短,很容易发生核变化,转化为其他原子, $\text{O}=\text{O}$  键的键能与形成该键的核素无关,**D 错误**。

**4. B** 【命题点】合成高分子的基本方法,涉及加聚反应、缩聚反应。

【解析】聚乳酸是由乳酸  $[\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]$  发生缩聚反应生成的,**A 错误**;聚四氟乙烯  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$  由四氟乙烯  $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$  经加聚反应制备,**B 正确**;尼龙-66 是由己二胺和己二酸经过缩聚反应制得,**C 错误**;聚乙烯醇  $(-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-)_n$  由聚乙酸乙烯酯  $(-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-)_n$  发生水解反应制得,**D 错误**。

**5. A 【命题点】晶体中原子的配位数、杂化方式、化学键及晶体的熔点比较等。**

【解析】AlN、GaN 为结构相似的共价晶体,由于 Al 原子的半径小于 Ga, N—Al 键的键长小于 N—Ga 键,则 N—Al 键的键能较大,故 GaN 的熔点低于 AlN, **A 错误**;不同元素的原子之间形成的共价键为极性键,故两种晶体中所有化学键均为极性键, **B 正确**;金刚石中每个 C 原子的配位数是 4,且均采取  $sp^3$  杂化,由于 AlN、GaN 成键结构与金刚石相似,则其晶体中所有原子均采取  $sp^3$  杂化,所有原子的配位数也均为 4, **C、D 正确**。

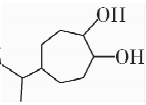
**6. A 【命题点】溶液的配制、滴定终点的判断等。**

【解析】量筒的精确度达不到 0.01 mL,应该用碱式滴定管量取 25.00 mL  $Na_2CO_3$  标准溶液置于锥形瓶中, **A 错误**;  $Na_2CO_3$  溶液显碱性,盛放  $Na_2CO_3$  溶液的容量瓶不能用玻璃塞,以防止碱性溶液腐蚀玻璃生成硅酸钠将瓶塞粘住,故应选用配带塑料塞的容量瓶配制  $Na_2CO_3$  标准溶液, **B 正确**;  $Na_2CO_3$  有吸水性且有一定的腐蚀性,故称量  $Na_2CO_3$  固体时应选用烧杯而非称量纸盛装, **C 正确**;  $Na_2CO_3$  溶液显碱性,甲基橙滴入  $Na_2CO_3$  溶液中显黄色,当滴入最后半滴盐酸时,溶液由黄色变为橙色且半分钟内不恢复原来颜色,即为滴定终点, **D 正确**。

**▶ 模型建构** 滴定终点的规范描述:当滴入最后半滴××溶液,溶液由××色变为××色,且半分钟内不恢复原来颜色。

**7. B 【命题点】有机物的结构与性质。**

【解析】 $\gamma$ -崖柏素有酚的通性,羟基的 1 个邻位 C 上有 H,能与溴水发生取代反应, **A 正确**;分子中不含能与  $NaHCO_3$  溶液反应的官能团,故  $\gamma$ -崖柏素不可与  $NaHCO_3$  溶液反应, **B 错误**;  $\gamma$ -崖柏素分子中有一个异丙基,异丙基中连有 2 个甲基的碳原子和与其相连的 3 个碳原子不共面,故其分子中的碳原子不可能全部共平面, **C 正确**;  $\gamma$ -崖柏素与足量  $H_2$  加成

后生成 ,产物分子中连有羟基的碳原子都是手性碳原子, **D 正确**。

**8. D 【命题点】仪器的选择、氧化还原反应等。**

【解析】高温下在熔融强碱性介质中用  $KClO_3$  氧化  $MnO_2$  制备  $K_2MnO_4$ ,由于瓷坩埚易被强碱腐蚀,故不能用瓷坩埚作反应器, **A 错误**;制备  $K_2MnO_4$  时,为防止引入杂质离子,①中用 KOH 作强碱性介质,不能用 NaOH, **B 错误**;②中  $K_2MnO_4$  发生 Mn 元素的“歧化反应”生成  $KMnO_4$  和  $MnO_2$ ,故其既体现还原性又体现氧化性, **C 错误**;根据化合价升降守恒知,  $K_2MnO_4$  歧化生成  $KMnO_4$  和  $MnO_2$  的物质的量之比为 2:1,根据 Mn 元素守恒可知,  $MnO_2$  只有  $\frac{2}{3}$  转化为  $KMnO_4$ ,故  $MnO_2$  转化

为  $\text{KMnO}_4$  的理论转化率约为 66.7%, **D 正确**。

**9. C 【命题点】实验室初步分离甲苯、苯胺、苯甲酸混合溶液。**

【解析】向甲苯、苯胺、苯甲酸的混合溶液中加入盐酸,盐酸将微溶于水的苯胺转化为易溶于水的苯胺盐酸盐,分液得到水相 I 和有机相 I;向水相 I 中加入  $\text{NaOH}$  溶液将苯胺盐酸盐转化为苯胺,分液得到苯胺粗品①;向有机相 I 中加水洗涤除去混有的盐酸,分液得到废液和有机相 II;向有机相 II 中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液将微溶于水的苯甲酸转化为易溶于水的苯甲酸钠,分液得到甲苯粗品②和水相 II;向水相 II 中加入盐酸,将苯甲酸钠转化为苯甲酸,经结晶或重结晶、过滤、洗涤、干燥得到苯甲酸粗品③。苯胺分子中含有氨基,能与盐酸反应,但不能与  $\text{NaOH}$  溶液反应, **A 错误**;得到苯胺粗品①的分离方法为分液,得到苯甲酸粗品③的分离方法为结晶或重结晶,获取两者的操作方法不同, **B 错误**;苯胺、甲苯、苯甲酸粗品依次由①、②、③获得, **C 正确**;①、②为液相,③为固相,都不是两相混合体系, **D 错误**。

**10. D 【命题点】物质之间的转化及反应机理。**

【解析】根据反应机理的图示知,含 N 分子发生的反应有  $\text{NO} + \cdot\text{OOH} \longrightarrow \text{NO}_2 + \cdot\text{OH}$ 、 $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HONO}$ 、 $\text{NO}_2 + \cdot\text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HONO}$ 、 $\text{HONO} \longrightarrow \text{NO} + \cdot\text{OH}$ ,含 N 分子  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{HONO}$  中 N 元素的化合价依次为+2 价、+4 价、+3 价,上述反应中均有元素化合价的变化,都为氧化还原反应,有电子转移, **A 正确**;先由  $\text{NO}$  经反应历程①转化为  $\text{NO}_2$ ,再发生  $\text{NO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{HONO}$  的反应,也可发生  $\text{NO}_2 + \cdot\text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{HONO}$  的反应,则反应历程有两种, **B 正确**;  $\text{NO}$  是催化剂,增大  $\text{NO}$  的量,  $\text{C}_3\text{H}_8$  的平衡转化率不变, **C 正确**;在  $\text{NO}$  催化下丙烷与  $\text{O}_2$  反应制备丙烯的总反应为  $2\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{NO}} 2\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,当主要发生包含②的历程时,最终生成的水不变, **D 错误**。

**11. A 【命题点】物质之间的转化及产生的现象。**

【解析】通入  $\text{CO}_2$  气体发生反应:  $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaHCO}_3 \downarrow$ 、 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,在相同温度下  $\text{NaHCO}_3$  的溶解度小于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,最终仍有白色晶体析出,不会得到澄清溶液, **A 错误**;通入  $\text{Cl}_2$ ,发生反应  $\text{Cl}_2 + 2\text{FeCl}_2 \longrightarrow 2\text{FeCl}_3$ 、 $2\text{FeCl}_3 + \text{Fe} \longrightarrow 3\text{FeCl}_2$ ,最终  $\text{Fe}$  消失,得到澄清溶液, **B 正确**;通入  $\text{HCl}$ , $\text{NO}_3^-$  在酸性条件下会表现强氧化性,发生离子反应:  $3\text{Cu} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \longrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,最终  $\text{Cu}$  消失,得到澄清溶液, **C 正确**;  $\text{AgCl}$  在水中存在沉淀溶解平衡:  $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ,通入  $\text{NH}_3$  后,  $\text{Ag}^+$  与  $\text{NH}_3$  结合成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,使沉淀溶解平衡正向移动,最终  $\text{AgCl}$  消失,得到澄清溶液, **D 正确**。

**12. D 【命题点】工艺流程分析。**

**思路分析** ①“浸取”: CuS 精矿(含有 Zn、Fe 元素的杂质)在高压  $O_2$  作用下,用硫酸溶液浸取, CuS 反应产生  $CuSO_4$ 、S 和  $H_2O$ ,  $Fe^{2+}$  被氧气氧化为  $Fe^{3+}$ , Zn 元素仅以  $Zn^{2+}$  形式进入溶液。

②“中和调 pH”: 通入  $NH_3$  调节溶液 pH, 使  $Fe^{3+}$  形成  $Fe(OH)_3$  沉淀, 而  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  仍以离子形式存在于溶液中。

③“过滤”: 过滤得到的固体 X 中含有 S、 $Fe(OH)_3$ ; 滤液中含有  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 。

④“还原”: 向滤液中通入高压  $H_2$ , 根据活动性:  $Zn > H > Cu$ ,  $Cu^{2+}$  被还原为 Cu 单质。

⑤“过滤”: 通过过滤分离出来 Cu; 而 Zn 元素仍然以离子形式存在于溶液中, 再经一系列处理可得到 Zn 单质。

**【解析】**由思路分析③⑤可知, **A 正确**; CuS 难溶于硫酸, 在溶液中存在沉淀溶解平衡  $CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$ , 增大  $O_2$  的压强即增大  $O_2$  的浓度, 可以消耗  $S^{2-}$ , 使之转化为 S, 使平衡正向移动, 促进金属离子的浸出, **B 正确**; 用  $NH_3$  调节溶液 pH 时, 要使  $Fe^{3+}$  完全转化为沉淀, 而 Cu、Zn 元素仍以离子形式存在于溶液中, 结合离子沉淀的 pH 范围, 可知中和时应该调节溶液 pH 范围为 3.2~4.2, **C 正确**; 用  $H_2$  还原  $Cu^{2+}$  变为 Cu 单质时,  $H_2$  失去电子被氧化为  $H^+$ , 若还原时增大溶液的酸度, 即  $c(H^+)$  增大, 不利于  $H_2$  失去电子, 故不利于 Cu 的生成, **D 错误**。

### 13. BD 【命题点】原电池和电解池的串联问题。

**思路分析**

左侧(电解池)		右侧(原电池)	
阳极	$CH_3COO^- - 8e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO_2 \uparrow + 7H^+$	正极	$LiCoO_2 + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Li^+ + Co^{2+} + 2H_2O$
阴极	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	负极	$CH_3COO^- - 8e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO_2 \uparrow + 7H^+$

**【解析】**装置工作时, 电解池中细菌上  $CH_3COO^-$  失去电子被氧化为  $CO_2$ ,  $Co^{2+}$  在另一个电极上得到电子, 被还原产生 Co 单质,  $CH_3COO^-$  失去电子后, 阳离子(包括  $H^+$ )通过阳膜进入甲室, 甲室溶液 pH 减小, **A 错误**; 结合原电池正、负极反应式可知, 转移等量电子时, 正极消耗的  $H^+$  的量大于负极生成的及通过阳膜转移的, 故电池工作一段时间后, 乙室应该补充盐酸, **B 正确**; 电解质溶液为酸性, 不可能大量存在  $OH^-$ , 乙室电极反应式为  $LiCoO_2 + e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Li^+ + Co^{2+} + 2H_2O$ , **C 错误**; 若未进行溶液转移, 甲室  $Co^{2+}$  减少 200 mg, 转移电子的物质的量为  $\frac{0.2 \text{ g}}{59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 \approx 0.0068 \text{ mol}$ , 乙室  $Co^{2+}$  增加 300 mg, 转移电子的物质的量为  $\frac{0.3 \text{ g}}{59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1 \approx$

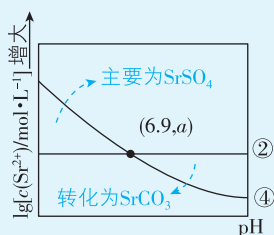
0.005 1 mol, 转移电子的物质的量不相等, 说明此时已进行过溶液转移, **D** 正确。

#### 14. D 【命题点】沉淀溶解平衡曲线及分析。

**思路分析** 随溶液 pH 变化, 曲线①②对应  $c(\text{Sr}^{2+})$  几乎不变, 则应是 pH 变化过程中含  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中  $c(\text{SO}_4^{2-})$  几乎不变。pH 相同时, 溶液中  $c(\text{SO}_4^{2-})$  越大,  $c(\text{Sr}^{2+})$  越小, 故曲线①代表含  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的变化曲线, 曲线②代表含  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的变化曲线; 同理, 曲线③表示含  $\text{SrCO}_3(\text{s})$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的变化曲线, 曲线④表示含  $\text{SrCO}_3(\text{s})$  的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的变化曲线。

**【解析】** 反应  $\text{SrSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$  的平衡常数  $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Sr}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Sr}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}$ , **A** 正确; 曲线①代表含  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的变化曲线, 则硫酸锶的溶度积  $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 10^{-5.5} \times 0.1 = 10^{-6.5}$ , 温度不变, 溶度积不变, 则溶液 pH 为 7.7 时, 含  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中  $c(\text{Sr}^{2+}) = \frac{10^{-6.5}}{1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $a = \lg [c(\text{Sr}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] = \lg 10^{-6.5} = -6.5$ , **B** 正确; 曲线④表示含  $\text{SrCO}_3(\text{s})$  的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  碳酸钠溶液的变化曲线, **C** 正确; 由题图可知, 浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合溶液中,  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  在  $\text{pH} \geq 6.9$  时转化为  $\text{SrCO}_3(\text{s})$ , **D** 错误。

**要点图解** 本题 D 项可参考如图理解:



#### 15. BD 【命题点】晶胞的结构及相关计算。

**【解析】** 由  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  晶胞结构可知, 位于顶点和面心的硒离子个数为  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ , 位于体内的铜离子和亚铜离子的个数之和为  $8 - 4x$ , 设  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  晶胞中的铜离子和亚铜离子的个数分别为  $a$  和  $b$ , 则  $a + b = 8 - 4x$ , 由化合物中各元素正负化合价代数和为 0 可得  $2a + b = 4 \times 2$ , 解得  $a = 4x$ , **A** 错误。  $\text{Na}_2\text{Se}$  转化为  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  的电极反应式为  $\text{Na}_2\text{Se} - 2\text{e}^- + (2-x)\text{Cu} = \text{Cu}_{2-x}\text{Se} + 2\text{Na}^+$ , 由  $\text{Na}_2\text{Se}$  晶胞结构可知, 位于顶点和面心的硒离子个数为  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ , 则每个晶胞中含有 4 个  $\text{Na}_2\text{Se}$ , 转移电子数为 8, **B** 正确。  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  转化为  $\text{NaCuSe}$  的电极反应式为  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} + \text{e}^- + \text{Na}^+ = \text{NaCuSe} + (1-x)\text{Cu}$ , 由

NaCuSe 晶胞结构可知,位于顶点和面心的硒离子个数为  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ , 则每个晶胞中含有 4 个 NaCuSe, 晶胞中 0 价铜原子个数为  $4 - 4x$ , **C 错误**。Na<sub>y</sub>Cu<sub>2-x</sub>Se 转化为 NaCuSe 的电极反应式为  $\text{Na}_y\text{Cu}_{2-x}\text{Se} + (1-y)\text{e}^- + (1-y)\text{Na}^+ = \text{NaCuSe} + (1-x)\text{Cu}$ , 故每转移  $(1-y)\text{mol}$  电子, 产生  $(1-x)\text{mol}$  Cu, **D 正确**。

## 16. (12 分)

(1)  $3\text{d}^8 4\text{s}^2$  第四周期第Ⅷ族

(2) 2:3 2:1:1  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$

(3) **D** ①吡啶与水形成分子间氢键 ②吡啶和  $\text{H}_2\text{O}$  均为

极性分子, 而苯为非极性分子 

**【命题点】**物质结构与性质, 涉及核外电子排布、元素周期表、配位数、杂化轨道理论、溶解度、碱性比较等。

**【解析】**(1) 基态 Ni 原子核外有 28 个电子, 故基态 Ni 原子的价电子排布式为  $3\text{d}^8 4\text{s}^2$ 。Ni 在周期表中的位置为第四行第 10 列, 即位于第四周期第Ⅷ族。

(2) 由晶胞结构示意图可知, 一个晶胞中含有  $\text{Ni}^{2+}$  个数为  $2 \times \frac{1}{2} = 1$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  个数为  $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ,  $\text{CN}^-$  个数为  $8 \times \frac{1}{2} = 4$ ,  $\text{NH}_3$  个


数为  $8 \times \frac{1}{4} = 2$ , 苯环个数为  $4 \times \frac{1}{2} = 2$ , 则  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NH}_3$

和苯环的个数之比为  $1:1:4:2:2$ , 故该晶体的化学式为  $\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Zn}(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 。晶胞中每个 N 原子均参与

形成配位键,  $\text{Ni}^{2+}$  周围配位原子数目为 4,  $\text{Zn}^{2+}$  周围配位原子数目为 6, 则  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的配位数之比为  $4:6 = 2:3$ ;  $x:y:z =$

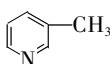

$4:2:2 = 2:1:1$ 。 $\text{Ni}^{2+}$  的配位数为 4, 所连 4 个原子形成平面四


边形结构, 则  $\text{Ni}^{2+}$  有 d 轨道参与杂化, 而  $\text{Zn}^{2+}$  的配位数为 6,  $\text{Zn}^{2+}$  采用  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化, 即晶胞中有 d 轨道参与杂化的金属离子是  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 。


(3) 吡啶() 中含有与苯类似的  $\pi_6^6$  大  $\pi$  键, 说明吡啶

中 N 原子采取  $\text{sp}^2$  杂化, 杂化轨道只用于形成  $\sigma$  键或容纳未参与成键的孤电子对, 则吡啶中 N 原子的价层孤电子对占据  $\text{sp}^2$  杂化轨道。

苯分子为非极性分子, 水和吡啶为极性分子, 且吡啶中 N 原子能与  $\text{H}_2\text{O}$  形成分子间氢键, 从而导致吡啶在水中的溶解度远大于苯。 $-\text{CH}_3$  为给电子基团,  $-\text{Cl}$  是吸电子基团, 则

N 原子电子云密度大小顺序为   $>$    $>$

, 结合题干信息可知, 其中碱性最弱的

为 。

## 17. (13 分)



(3)  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  减少  $\text{CaSO}_4$  的溶解损失, 提高产品石膏的产率 酸解 D

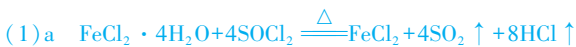
**【命题点】**化学工艺流程及分析, 涉及离子方程式书写、溶度积计算、操作及原因分析、转化条件的选择等。

**思路分析** 氟磷灰石用硫酸溶解后过滤, 得到粗磷酸和滤渣, 滤渣经洗涤后结晶转化为石膏; 粗磷酸经精制 I 脱氟、除硫酸根离子, 过滤, 滤液经精制 II 等一系列操作得到磷酸。

**【解析】**(2) 精制 I 中, 按物质的量之比  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{SiF}_6^{2-}) = 1 : 1$  加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱氟, 该反应的化学方程式为  $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiF}_6 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ , 充分反应后得到沉淀  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , 上层清液为饱和  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  溶液, 有  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SiF}_6^{2-})$ , 根据  $K_{\text{sp}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c^2(\text{Na}^+) \cdot c(\text{SiF}_6^{2-}) = 4c^3(\text{SiF}_6^{2-})$ ,  $c(\text{SiF}_6^{2-}) = \sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-6}}{4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SiF}_6^{2-}) = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同时, 粗磷酸中还有饱和硫酸钙溶液,  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{9.0 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分批加入一定量的  $\text{BaCO}_3$ , 当  $\text{BaSiF}_6$  沉淀开始生成时,  $c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当  $\text{BaSO}_4$  沉淀开始生成时,  $c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.0 \times 10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 3.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故先转化为沉淀的离子是  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

(3) 根据图甲可知, 酸解后, 在所得  $100^\circ\text{C}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$  为 45 的混合体系中, 石膏存在形式为  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{CaSO}_4$  在硫酸中的溶解度小于在水中的溶解度, 洗涤时使用一定浓度的硫酸溶液而不使用水的原因是减少  $\text{CaSO}_4$  的溶解损失, 提高产品石膏的产率。洗涤液 X 中含有硫酸, 且酸解时使用的也是硫酸, 故回收利用洗涤液 X 的操作单元是酸解。由图乙可知, 位于  $65^\circ\text{C}$  线上方的晶体全部以  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  形式存在, 位于  $80^\circ\text{C}$  线下方的晶体全部以  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  形式存在, 在两条线之间的以两种晶体的混合物形式存在。酸解得到的石膏为  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 由图乙可知,  $\text{P}_2\text{O}_5\% = 15$ 、 $\text{SO}_3\% = 15$  的点,  $\text{P}_2\text{O}_5\% = 10$ 、 $\text{SO}_3\% = 20$  的点均位于两线之间, 故都不能实现晶体的完全转化, A、B 错误;  $\text{P}_2\text{O}_5\% = 10$ 、 $\text{SO}_3\% = 30$  的点位于  $65^\circ\text{C}$  线上方, 晶体全部以  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  形式存在, 故不能实现晶体转化, C 错误;  $\text{P}_2\text{O}_5\% = 10$ 、 $\text{SO}_3\% = 10$  的点位于  $80^\circ\text{C}$  线下方, 晶体全部以  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  形式存在, 故能实现晶体的完全转化, D 正确。

## 18. (12 分)





冷凝回流  $\text{SOCl}_2$

$$(2) \frac{1\,000(m_1 - m_2)}{108cV} \quad \text{AB}$$

(3) ⑥⑩③⑤  $\text{CCl}_4$

【命题点】化学实验基础知识和计算等。

**思路分析**  $\text{SOCl}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成两种酸性气体,即生成  $\text{SO}_2$  和  $\text{HCl}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SOCl}_2$  制备无水  $\text{FeCl}_2$  的反应原理为  $\text{SOCl}_2$  吸收  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  受热失去的结晶水生成  $\text{SO}_2$  和  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}$  可抑制  $\text{FeCl}_2$  的水解,从而制得无水  $\text{FeCl}_2$ 。

【解析】(1) 实验开始时先通  $\text{N}_2$ , 排尽装置中的空气, 一段时间后, 先加热装置 a, 使  $\text{SOCl}_2$  气体充满装置 b 后再加热装置 b, 装置 b 中  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SOCl}_2$  反应制备无水  $\text{FeCl}_2$ 。

(2) 滴定过程中  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 自身被还原成  $\text{Cr}^{3+}$ , 根据得失电子守恒列关系式:  $6\text{Fe}^{2+} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 则  $m_1$  g 样品中  $n(\text{FeCl}_2) = 6n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6cV \times 10^{-3} \text{ mol}$ ;  $m_1$  g 样品中结

晶水的质量为  $(m_1 - m_2)$  g, 结晶水物质的量为  $\frac{m_1 - m_2}{18} \text{ mol}$ , 则

有  $n(\text{FeCl}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : n = (6cV \times 10^{-3} \text{ mol}) : (\frac{m_1 - m_2}{18} \text{ mol})$ , 解

得  $n = \frac{1\,000(m_1 - m_2)}{108cV}$ 。样品中含少量  $\text{FeO}$  杂质, 溶于稀硫酸后生成  $\text{Fe}^{2+}$ , 单位质量对应物质的量:  $\text{FeO} > \text{FeCl}_2$ , 导致消耗

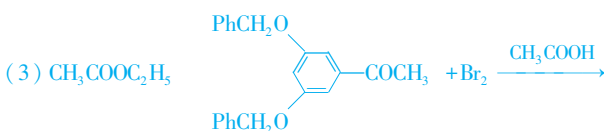
的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液的体积偏大, 使  $n$  的测量值偏小, **A 正确**; 样品与  $\text{SOCl}_2$  反应时失水不充分, 则  $m_2$  偏大, 使  $n$  的测量值偏小, **B 正确**; 实验 I 称重后, 样品发生了潮解, 消耗的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液的体积不变,  $n$  的测量值不变, **C 错误**; 滴定达到终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成, 导致测得的消耗  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液的体积偏小,  $V$  偏小, 使  $n$  的测量值偏大, **D 错误**。

(3) 组装蒸馏装置对  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{CCl}_4$  混合物进行蒸馏提纯, 按由下而上、从左到右的顺序组装, 安装顺序为①⑨⑧, 然后连接冷凝管, 应选择直形冷凝管⑥, 接着连接尾接管⑩,  $\text{TiCl}_4$  极易水解, 为防止外界水蒸气进入, 最后连接③⑤, 故安装顺序为①⑨⑧⑥⑩③⑤。由于  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{CCl}_4$  均为分子晶体, 分子结构相似,  $\text{TiCl}_4$  的相对分子质量大于  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  分子间的范德华力较大,  $\text{TiCl}_4$  的沸点高于  $\text{CCl}_4$ , 故先蒸出的物质为  $\text{CCl}_4$ 。

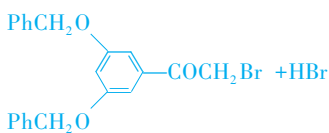
## 19. (12 分)

(1) 浓硫酸, 加热 2

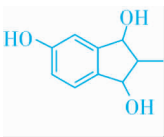
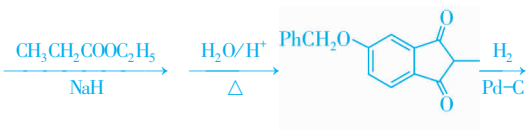
(2) 取代反应 保护酚羟基







(4) 6



**【命题点】**有机合成与推断,涉及官能团、反应类型、反应条件、结构简式、化学方程式、限制条件下的同分异构体数目判断、有机合成路线的设计等。

**思路分析** 由 C 的结构简式和已知信息 I 可知,在浓硫

酸作用下, A ( ) 与乙醇共热发生酯化反应

生成 B ( ), 在碳酸钾作用下 B 与

PhCH<sub>2</sub>Cl 发生取代反应生成 C。结合已知信息 II 及 C 的结

构简式、E 的分子式,可知 C 与 D(CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 在 NaH 作

用下反应生成 , 其在

酸性条件下受热生成 E ( )。结合

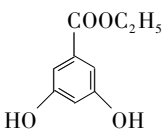
E、F 的分子式,可知在乙酸作用下 E 与溴发生取代反应生

成 F ( )。一定条件下 F 与

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNHCH<sub>2</sub>Ph 发生已知信息 III 中的取代反应,生成 G

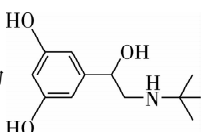
成 H。

**【解析】**(1) A→B 发生酯化反应,酯化反应的条件是浓硫

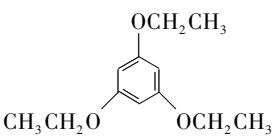
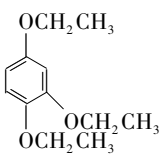
酸、加热。B 的结构简式为 , 含氧官能团为羟基、酯基, 共有 2 种。

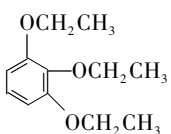
(2) B→C 的反应为在碳酸钾作用下, B 与  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$  发生取代反应生成 C 和氯化氢, 由 G→H 时  $\text{PhCH}_2\text{O}$ — 又恢复为酚羟基可知, B→C 的目的是保护酚羟基。

(3) D 的结构简式为  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , E→F 的反应为在乙酸作用下 E 与溴发生取代反应生成 F 和溴化氢, 据此写出反应的化学方程式。

(4) H 的结构简式为 , 由其同分异构体

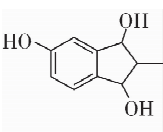
仅含有一  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{—NH}_2$  和苯环可知, 其同分异构体的结

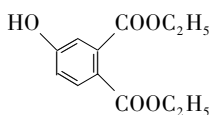
构为 , ,

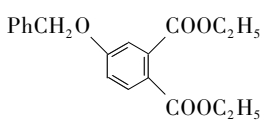
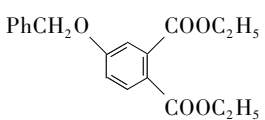
 分子中苯环上一个氢原子被  $\text{—NH}_2$  取代

所得结构, 所得结构数目分别为 1、3、2, 共有 6 种。

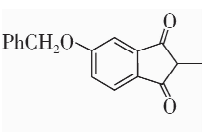
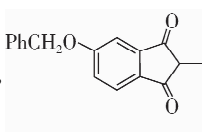
(5) 由题给信息可知, 以 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯制备

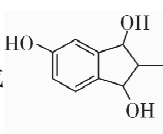
 的合成步骤为在碳酸钾作用下

 与  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$  发生取代反应生成

,  与

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  发生已知信息 II 的反应生成

,  在 Pd-C 催化剂作

用下与氢气反应生成 。

## 20. (11 分)

(1)  $-200(X+Y)$

(2) a 或 c  $8.3 \times 10^{-8}$  0.08 39%

(3) c 由于 b 和 c 代表的温度相同, 而压强对反应速率的影响可忽略, 压强增大反应 II、III 均是逆向移动, ( $x_{\text{BD}}/$

$x_{\text{BL}})_{\text{max}}$  增大,故  $\frac{x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}}}{(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}} = 1.0$  所需时间更长

【命题点】化学反应原理,涉及反应热的计算、平衡常数  $K_p$  的计算、产率的计算、化学平衡图像及分析等。

【解析】(1)结合已知信息,在同温同压下,以等物质的量的 BL 或 BD 为初始原料,达到平衡时的状态相同,两个平衡完全等效,物质的量均为  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  时两过程能量变化的差值为  $(X+Y) \text{ kJ}$ ,则物质的量为  $1 \text{ mol}$  时二者能量差值为  $200(X+Y) \text{ kJ}$ ,反应 I 为放热反应,故焓变  $\Delta H = -200(X+Y) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)实验测得  $X < Y$ ,则两种情况下,达到平衡时 BD 转化量

关键

大于 BL 转化量,平衡状态 BD 物质的量较小,根据图示可知,表示  $x_{\text{BL}}$  变化的曲线是 a 或 c;该平衡状态下 BL 的压强是  $0.48 \times 3.0 \times 10^3 \text{ kPa}$ ,BD 的压强是  $0.36 \times 3.0 \times 10^3 \text{ kPa}$ , $\text{H}_2$  的压强近似等于总压,故反应 I 平衡常数  $K_p =$

$$\frac{p(\text{BD})}{p(\text{BL}) \cdot p^2(\text{H}_2)} \approx \frac{0.36 \times 3.0 \times 10^3}{0.48 \times 3.0 \times 10^3 \times (3.0 \times 10^3)^2} \text{ kPa}^{-2} \approx 8.3 \times$$

$10^{-8} \text{ kPa}^{-2}$ ;以 BL 为原料时,根据题给反应 I、II、III 可知,体系总物质的量的增加量正好是 BD 参与反应 II、III 的物质的量,也正好是  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的物质的量,设  $t_1$  时 BL 转化了  $a \text{ mol}$ ,BD 转化了  $b \text{ mol}$ ,则体系总物质的量为  $(5.0 \times 10^{-3} + b) \text{ mol}$ ,可得

$$\frac{5.0 \times 10^{-3} - a}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.48, \frac{a - b}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.36, \text{联立解得}$$

$$a = \frac{55}{23} \times 10^{-3}, b = \frac{1}{2.3} \times 10^{-3}, \text{则 } t_1 \text{ 时刻 } x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{b}{5 \times 10^{-3} + b} =$$

$$0.08, \text{此时 BD 的产率为 } \frac{a - b}{5.0 \times 10^{-3}} \times 100\% \approx 39\%。$$

(3)反应 I 正反应放热,以 BL 为初始原料,温度升高则平衡逆向移动,温度越高,反应速率越快,达到平衡时的时间越短,  $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$  越小,曲线 a 表示  $(513 \text{ K}, 2.5 \times 10^3 \text{ kPa})$  条件下的变化关系;相同温度时,压强增大,反应 I 平衡正向移动,反应 II、III 平衡逆向移动,  $x_{\text{BD}}$  增大,  $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$  增大。由于曲线 b 和 c 代表的温度相同,而压强对反应速率的影响可忽略,压强增大,反应 II、III 平衡均逆向移动,

$$(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}} \text{ 增大, } \frac{x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}}}{(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}} = 1.0 \text{ 所需时间更长,故曲线}$$

c 中  $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$  最大。