

2025 年湖南省高考名校名师联席命制 化学押题卷(四)

参考答案及评分标准

一、选择题:共 14 小题,每小题 3 分,共 42 分。

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
答案	C	D	B	D	B	B	B	B	B	C	D	A	D	D

二、非选择题:共 4 小题,共 58 分。

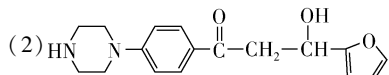
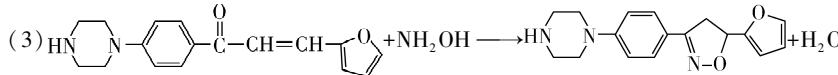
15. (13 分)

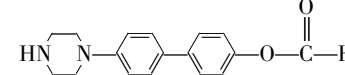
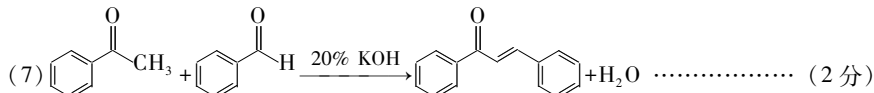
- (1) 恒压滴液漏斗 (1 分)
防止生成的 Fe^{2+} 被氧化 (2 分)
(2) 加热浓缩、冷却结晶 (2 分)
(3) 取最后一次洗涤液于试管中,加入氯化钡溶液,若无白色沉淀,则已洗净 (2 分)
(4) $6\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{40\text{ }^\circ\text{C}} 4\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ (2 分)
(5) 除去过量的 H_2O_2 (2 分)
打开活塞 K (2 分)

16. (15 分)

- (1) +4 (1 分)
10 (2 分)
(2) 铁坩埚 (1 分)
(3) $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{ZrO}(\text{OH})_2$ (2 分)
(4) $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{ZrO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 分)
 H_4SiO_4 (或 H_2SiO_3) (1 分)
 ZrOCl_2 微溶于盐酸,进入滤渣(合理即可) (2 分)
(5) 2 : 1 (2 分)
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - 12\text{e}^- + 6\text{O}^{2-} = 2\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

17. (16 分)

- (1) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ (2 分)
取代反应 (1 分)
(2)  (2 分)
(3)  (2 分)
(4) 酰胺基 (1 分)
(5) ④ (2 分)
(6) 19 (2 分)

-  (2 分)
(7)  (2 分)

18. (14 分)

- (1) < (1 分)
向左移动 (1 分)
(2) AC (2 分)

评分细则

15. (2) 每项 1 分,“蒸发浓缩”也给 1 分
(3) 说明操作给 1 分,说明现象给 1 分
(4) 写成离子方程式不扣分,未配平不给分

失分注意 16. (1) 未写“+”不给分

- (3) 写成离子方程式不扣分,未配平不给分
(4) 写成化学方程式不给分,未配平不给分

17. (4) 写成酰氨基不给分

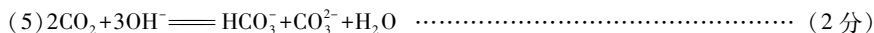
失分注意 (5) 写成 4、(4) 等不给分

失分注意 18. (2) 选不全给 1 分,多选、错选不给分

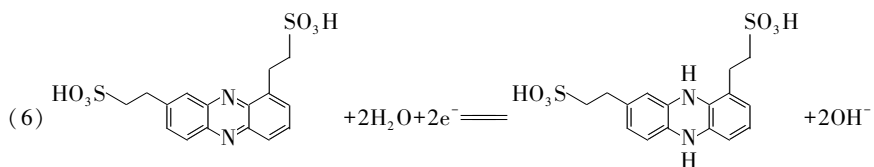
(3) $\frac{25}{2p^2}$ (2分)

(4) NaY (2分)

298 K (1分)



▶ (5) 离子方程式未配平扣1分



▶ (6) 结构式写错不给分

..... (3分)

拆招式超详解

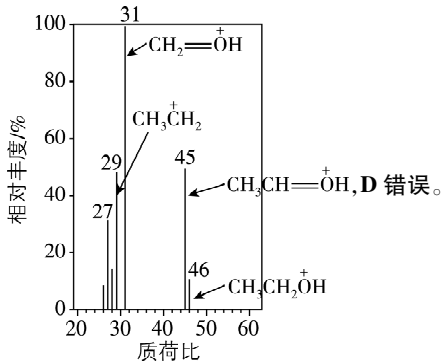
1. C 押考点▶高分子材料,涉及碳量子点、聚四氟乙烯、人造草坪、聚乙炔

【深度解析】荧光材料中的碳量子点是一类具有显著荧光性能的零维碳纳米材料,未分散到分散剂中,不属于胶体, **A 错误**;聚四氟乙烯为四氟乙烯发生加聚反应的产物,其结构中没有双键,不可使溴水褪色, **B 错误**;人造草坪的主要成分为聚乙烯、聚丙烯和尼龙66,尼龙66属于合成纤维, **C 正确**;聚乙炔的共轭大 π 键体系为电荷传递提供了通路,经过掺杂处理后具有一定的导电性能, **D 错误**。

【知识拓展】聚乙炔可以导电的主要原因在于其含有双键和单键交替的结构,形成了离域 π 键,这使得电子能够在整个区域内自由移动,从而实现导电。

2. D 押题型▶化学用语,涉及电子式、键角大小的判断、VSEPR 模型、质谱分析

【深度解析】 H_2O 中心原子采用 sp^3 杂化,键角为 105° , HCN 中心原子采用 sp 杂化,键角为 180° , **B 正确**;题图为乙醇的核磁共振氢谱图,乙醇的化学式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,相对分子质量为 46,质谱图为



3. B 押考点▶化学实验基础,涉及试剂的保存、乙酸乙酯的制备、中和反应反应热的测定、仪器的选择

【深度解析】浓硝酸具有强氧化性,会腐蚀橡胶,故浓硝酸应存放在带玻璃塞的棕色细口试剂瓶中, **A 错误**;乙酸乙酯的制备实验中,应用饱和 Na_2CO_3 溶液收集,且为防止倒吸,导管口不能伸入饱和 Na_2CO_3 溶液的液面下, **B 正确**;测定中和反应的反应热实验中,应用玻璃搅拌器上下快速搅拌以使溶液充分混合,增大反应速率,缩短反应时间,从而减少热量损失,使实验结果更准确, **C 错误**;灼烧海带应在坩埚中进行, **D 错误**。

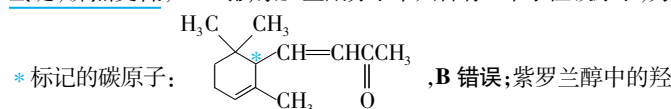
【知识归纳】乙酸乙酯的制备实验中,饱和 Na_2CO_3 溶液可除去乙酸,溶解乙醇,降低乙酸乙酯的溶解度,利于分层。

4. D 押考点▶有机高分子的结构和性质

【深度解析】甲壳质不溶于水 and 一般的有机溶剂, **A 错误**;由再生涤纶的结构可知,其为聚对苯二甲酸乙二醇酯,是由对苯二甲酸和乙二醇通过缩聚反应产生的聚合物, **B 错误**;蛋白质是由氨基酸组成的生物大分子,核酸是由许多核苷酸单体形成的聚合物,核苷酸进一步水解得到磷酸和核苷,核苷继续水解得到戊糖和碱基, **C 错误**;两个双键碳原子上均连有不同的原子或原子团,存在顺反异构, **D 正确**。

5. B 押考点▶有机反应类型、手性碳原子、官能团性质及氢键

【深度解析】异丙醇与丙酮的相对分子质量相近,二者均为分子晶体,异丙醇可以形成分子间氢键,沸点更高,丙酮不能形成分子间氢键,沸点更低, **A 正确**;紫罗兰酮分子中只含有 1 个手性碳原子,为



基可以与 Na 反应放出 H_2 ,紫罗兰酮中没有能与 Na 反应的基团,用 Na 可以鉴别紫罗兰醇和紫罗兰酮, **C 正确**;紫罗兰醇中含碳碳双键、羟基,羟基可以发生取代反应,羟基所连碳原子的邻位碳原子上有氢,可以发生消去反应,碳碳双键可以发生加成、加聚反应, **D 正确**。

6. B 押考点▶物质的结构与性质

【深度解析】 NH_3 分子中 N 有一个孤电子对, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 N 的孤电子对与 Cu^{2+} 形成配位键,由于孤电子对与成键电子对间的斥力大于成键电子对之间的斥力,所以 NH_3 中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角小于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角, **A 正确**;利用冠醚识别碱金属离子体现超分子的分子识别特征, **B 错误**;离子液体是由体积较大的阴、阳离子构成的,传统的有机溶剂是由分子构成的,离子间的作用力(离子键)强于分子间作用力,故离子液体沸点高,难挥发, **C 正确**;氟的电负性大于氯的电负性, CF_3- 的极性大于 CCl_3- ,导致三氟乙酸的羧基中羟基的极性更大,更易电离出氢离子, **D 正确**。

【知识拓展】分子中孤电子对与孤电子对之间的斥力 > 孤电子对与成键电子对之间的斥力 > 成键电子对与成键电子对之间的斥力,孤电子对数目越多,斥力越大,键角越小。

【考点解读】物质结构与性质的考查在各地区高考化学试卷中陆续出现,特别是超分子相关的结构分析。本题中 B 项考查冠醚对碱金属离子的识别,巧妙地揭示了超分子的重要特征——分子识别,不仅能够让学生更加深入地理解超分子的基本概念,还能够激发他们对科学研究的兴趣。

7. B 押风向▶根据 CuI 在实验中的现象推测相关元素化合物之间的转化关系

【深度解析】向 CuSO_4 溶液中逐滴加入 KI 溶液,生成白色的 CuI 沉淀和棕色溶液,证明 Cu^{2+} 与 I^- 发生氧化还原反应: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$,溶液的棕色是 I_2 溶于水导致的, **A 正确**;向棕色溶液(碘水)中通入 SO_2 ,溶液棕色消失是因为 SO_2 还原了 I_2 , SO_2 表现的是还原性, **B 错误**;向 CuI 悬浊液中通入足量氨气,沉淀转化为可溶于水的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{I}$,证明在氨水中, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{I}$ 比 CuI 更稳定, **C 正确**;将涂有 CuI 的纸条悬挂在空气中含汞蒸气的室内生成红色的 Cu_2HgI_4 , Hg 元素被氧化,根据氧化还原反应原理判断,红色固体中含 Cu , **D 正确**。

【情境应用】本题围绕 CuI (碘化亚铜)的制备及其在不同条件下的反应展开,题目通过四个涉及 CuI 的实验操作和现象,考查了考生对题目信息的提取能力、对实验现象的分析能力和对化学反应的理解等。

8. B 押题型▶通过文字信息及转化关系进行元素推断,涉及第一电

离能、键角比较、杂化类型、化学键类型的判断

元素梳理

元素	信息分析	结论
Q	五种短周期元素分属于不同的三个周期,其中Q的原子半径最小	Q为H
X	基态X原子的最外层p轨道半充满,为第VA族元素	X为N, W为O, Z为S
W	W的电负性大于X,原子半径小于X,与X同属第二周期	
Z	基态Z原子的最外层有两个未成对电子,为第IVA族或第VIA族,与W相邻(同主族关系)	
Y	Y与Z相邻(同周期关系),且原子半径小于Z(即Y的原子序数大于Z)	Y为Cl

【深度解析】同周期从左到右,元素第一电离能呈增大趋势(第IIA、VA族元素比同周期相邻元素更大),同主族从上到下,第一电离能逐渐减小,则第一电离能: $N>O>S$,**A正确**; H_2S 、 H_2O 的中心原子价层均含2个孤电子对、2个成键电子对,但O的电负性更大,原子半径更小,成键电子对之间的排斥力更强,则键角: $H_2O>H_2S$,**B错误**;反应涉及的物质中,N原子价层电子数均为4,均为 sp^3 杂化,**C正确**; $SO_2(NH_2)_2$ 中,S、O之间为双键,其他原子之间均为单键,1个 $SO_2(NH_2)_2$ 分子中含8个 σ 键和2个 π 键,则 σ 键与 π 键数目之比为4:1,**D正确**。

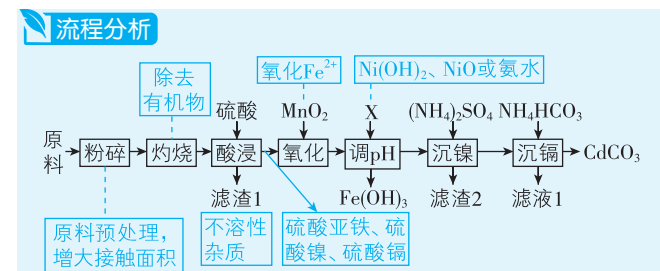
9.B 押考点▶平衡移动、平衡常数计算

【深度解析】由题图可知0~50 s, Cl_2 的浓度变化为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v(Cl_2) = \frac{\Delta c(Cl_2)}{\Delta t} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Cl_2 与 PCl_5 的化学计量数之比为1:1,则 $v(PCl_5) = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,**A正确**;达到平衡时 $c(PCl_5) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,升高温度后平衡时 $c(PCl_5) = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,说明平衡向正反应方向移动,正反应是吸热反应,**B错误**;达到平衡时, $c(Cl_2) = c(PCl_5) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(PCl_5) = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $K = \frac{(0.10)^2}{0.4} = 0.025$,**C正确**;反应达平衡后,再向容器中充入1 mol PCl_5 ,相当于把密闭容器中压强增大,平衡向逆反应方向移动,所得氯气的物质的量浓度应比 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 小,比原来的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 大,**D正确**。

10.C 押考点▶糖类的性质、溶度积及其应用、二氧化硫的化学性质

【深度解析】麦芽糖能与新制 $Cu(OH)_2$ 反应,若实验中麦芽糖水解不完全,则不能证明麦芽糖水水解产物具有还原性,**A错误**;硝酸银溶液过量,再加入碘化钾溶液时,不存在沉淀的转化,无法比较氯化银和碘化银的溶度积大小,**B错误**;滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水至沉淀溶解,生成 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$,再加乙醇溶液降低 $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 晶体的溶解度,用玻璃棒摩擦试管壁可析出晶体,**C正确**;向滴有酚酞的 $NaOH$ 溶液中通入 SO_2 ,溶液的颜色逐渐褪去,是因为 SO_2 为酸性氧化物,与 $NaOH$ 反应,**D错误**。

11.D 押考点▶氧化剂与还原剂之比、试剂选择、pH计算及离子方程式的正误判断



【深度解析】“氧化”工序,在酸性条件下二氧化锰将亚铁离子氧化为铁离子,发生反应 $MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ = Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$,则氧化剂为 MnO_2 、还原剂为 Fe^{2+} ,二者的物质的量之比为

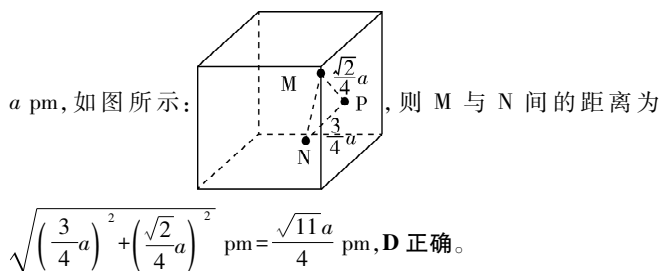
1:2,**A正确**;“调pH”时消耗 H^+ ,促进 Fe^{3+} 水解完全且不引入杂质,可选择 $Ni(OH)_2$ 、 NiO 或氨水,**B正确**;“调pH”时溶液中 $c(Ni^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,为避免生成 $Ni(OH)_2$ 沉淀,则根据已知 $Ni(OH)_2$ 的溶度积 $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-15} = c(Ni^{2+}) \cdot c^2(OH^-)$,代入 $c(Ni^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,得 $c(OH^-) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(H^+) = \frac{K_w}{c(OH^-)} = 10^{-7.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,应控制 $pH = -\lg c(H^+) < 7.5$,**C正确**;沉

镉时不是碱性环境,碳酸氢根离子与镉离子发生反应生成碳酸镉,离子方程式为 $Cd^{2+} + 2HCO_3^- = CdCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$,**D错误**。

12.A 押考点▶晶胞分析及计算

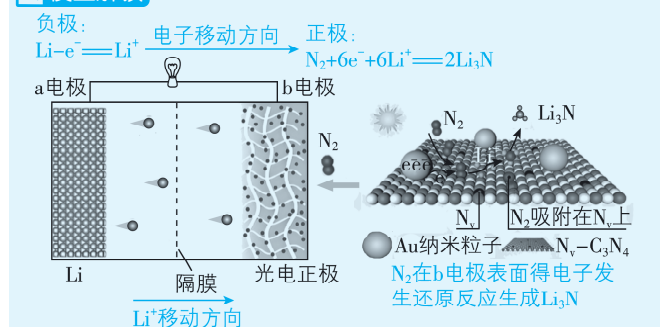
【深度解析】根据题图可知,8个 X^- 位于晶胞的顶角,4个 X^- 位于晶胞的棱上,10个 X^- 位于晶胞的面上,1个 X^- 位于晶胞的体心,则1个晶胞中含 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{2} \times 10 + 1 = 8$ 个 X^- , A^{n+} 、 B^{m+} 位于晶胞内,1个晶胞中含4个 A^{n+} 、2个 B^{m+} ,根据化合物中元素化合价代数和为0,可得 $(-1) \times 8 + 4n + 2m = 0$, m 、 n 均为正整数,则 $n=1$, $m=2$,当 $n=2$ 时, $m=0$,不符合题意,**A错误**; X^- 的堆积方式在晶胞上下两部分是一样的,晶胞的一半是立方体, X^- 在其中占据顶点和面心,与氯化钠中 Cl^- 的堆积方式相同,**B正确**;可将晶胞分成16个小正方体,每个小正方体包含1个阴离子构成的正四面体空隙,1个晶胞中有16个这样的空隙,阳离子占了6个,填充率为 $\frac{3}{8}$,**C正确**;由N向M所在平面做投影,记为P点,则

$\triangle NPM$ 为直角三角形, N 、 P 间距离为 $\frac{3}{4}a \text{ pm}$, M 、 P 间距离为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a \text{ pm}$,如图所示:



13.D 押题型▶利用等离子体 Au 纳米粒子修饰的缺陷氮化碳 (Au-N_x-C₃N₄) 光电正极,建立新型双功能辅助 Li-N₂ 电池系统

模型解读



由题中b极为光电正极可知,a电极为原电池的负极,锂失去电子发生氧化反应生成锂离子,b电极为正极,氮气在光电正极得到电子发生还原反应与锂离子生成氮化锂。

【深度解析】由分析可知,a电极为原电池的负极,放电时,电势: a电极<b电极,**A错误**;由电池分析可知,b电极为正极,电极反应式为 $N_2 + 6e^- + 6Li^+ = 2Li_3N$, N_2 被还原,**B错误**;由b电极反应式可知,电路中转移1 mol e^- 时,消耗氮气的质量与生成氮化锂的质量之比为 $\frac{28}{6} : \frac{35 \times 2}{6} = 2:5$,**C错误**;铅酸蓄电池充电时的总反

应: $2PbSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{通电}} Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$,反应消耗1 mol水时,转移1 mol电子,则由得失电子守恒可知,充电消耗0.7 g锂时,铅酸蓄

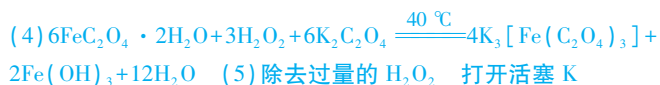
电池消耗水的质量为 $\frac{0.7 \text{ g}}{7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1 \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.8 \text{ g}$, **D 正确**。

14. D 押题型 结合物质的量-pH 图像对甘氨酸与盐酸混合溶液中的离子变化进行分析

【深度解析】 b 点溶液中甘氨酸以 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 的形式存在, 说明加入 NaOH 溶液时, $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 中 $-\text{COOH}$ 优先解离出 H^+ , 则解离出 H^+ 的能力: $-\text{COOH} > -\text{NH}_3^+$, **A 正确**; b 点溶液 $\text{pH} < 7$, 显酸性, 则 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 中 H_3N^+ 解离出 H^+ 的程度大于一 COO^- 水解的程度, **B 正确**; 根据电荷守恒, $c(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, c 点溶液 $\text{pH} = 7$, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, $c(\text{Cl}^-) + c(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-) = c(\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}) + c(\text{Na}^+)$, 由题干信息知, 原溶液中含 0.04 mol Cl^- , c 点 $n(\text{NaOH}) > 0.04 \text{ mol}$, $c(\text{Cl}^-) < c(\text{Na}^+)$, 则 $c(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-) > c(\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH})$, **C 正确**; d 点溶液中, 加入 NaOH 0.06 mol , 溶液中 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 和 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 各 0.02 mol , $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-)}$, $c(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-) \approx c(\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-)$, $K \approx c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-9.6}$, **D 错误**。

15. (除标注外, 每空 2 分, 共 13 分)

- (1) 恒压滴液漏斗(1 分) 防止生成的 Fe^{2+} 被氧化
(2) 加热浓缩、冷却结晶
(3) 取最后一次洗涤液于试管中, 加入氯化钡溶液, 若无白色沉淀, 则已洗净



押题型 三草酸合铁(III)酸钾的制备及其含量的测定, 涉及仪器名称、实验操作、沉淀的洗涤、化学方程式的书写等

【深度解析】 (1) 由构造可知仪器 A 为恒压滴液漏斗; 由于制备的硫酸亚铁铵晶体中的二价铁易被氧化, 所以要保持铁屑过量, 防止二价铁被氧化。

(2) 硫酸亚铁铵晶体 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 中含有结晶水, 应采用加热浓缩、冷却结晶的方法从溶液中得到晶体。

(3) 黄色 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体表面若未洗净会附着易检测的 SO_4^{2-} , 应用 BaCl_2 溶液检验最后一次洗涤液, 若无白色沉淀生成, 则已洗净。

(4) 由于上层清液为浅翠绿色, 根据题干信息可知为三草酸合铁酸钾溶液, 红褐色沉淀为氢氧化铁, 根据得失电子守恒和原子守恒, 操作②中发生反应的化学方程式为 $6\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{40^\circ\text{C}} 4\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ 。

(5) 加热煮沸的目的是为了除去过量的 H_2O_2 , 以防止与后面所加的草酸溶液反应; 抽滤时加洗涤剂前要打开活塞 K, 让抽滤速度变慢, 使杂质充分溶解。

16. (除标注外, 每空 2 分, 共 15 分)

- (1) +4(1 分) 10 (2) 铁坩埚(1 分)
(3) $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{ZrO}(\text{OH})_2$
(4) $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{ZrO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ H_4SiO_4 (或 H_2SiO_3) (1 分) ZrOCl_2 微溶于盐酸, 进入滤渣(合理即可)
(5) 2 : 1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - 12\text{e}^- + 6\text{O}^{2-} = 2\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

押题型 制备 ZrOCl_2 的工艺流程, 涉及元素化合价、能量不同的电子、化学方程式及离子方程式书写、电极反应式等

流程分析

原料: 锆英砂(ZrSiO_4)

目标产物: ZrOCl_2

除杂元素: Si

高温碱熔: 向锆英砂中加入氢氧化钠高温熔化生成 2 种钠盐 Na_2ZrO_3 和 Na_4SiO_4 , 反应的化学方程式为 $\text{ZrSiO}_4 + 6\text{NaOH} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

水洗: 向高温碱熔后的混合物中加水, 由已知①可知, Na_2ZrO_3 不溶于水, 而 Na_4SiO_4 可溶于水, 过滤后 Na_4SiO_4 进入滤液 1, 由已知②可知, 此过程可以将 50% 左右的硅元素除去;

酸化分解: 向 Na_2ZrO_3 固体中加入盐酸, 由流程图可知 Na_2ZrO_3 转化为 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, 化学方程式为 $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{ZrO}(\text{OH})_2$, 同时剩余的 Na_4SiO_4 转化为 H_4SiO_4 沉淀; 第(3)问

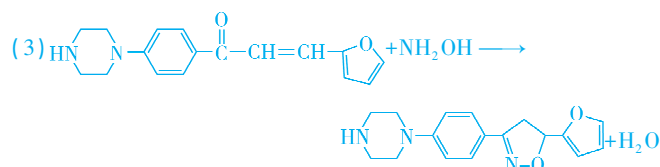
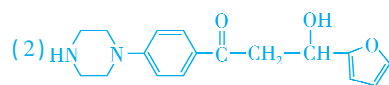
冷却结晶: 使酸化后的混合物冷却结晶, 过滤可得 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 、 H_4SiO_4 固体, 滤液 2 为 NaCl 溶液;

溶解过滤: 向 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 、 H_4SiO_4 固体中加盐酸溶解, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 溶于盐酸生成 ZrOCl_2 , 反应的离子方程式为 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{ZrO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 过滤, 滤渣为 H_4SiO_4 , 由已知③可知 ZrOCl_2 微溶于盐酸, 因此若加入的盐酸过多, 会使 ZrOCl_2 进入滤渣, 造成损失; 第(4)问
结晶过滤: 母液经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤得到 ZrOCl_2 。

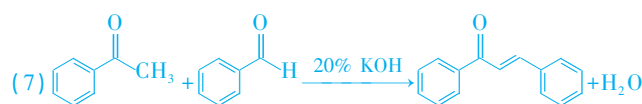
【深度解析】 (1) 根据 ZrSiO_4 中各元素的化合价代数和为 0 可以得出 Zr 的化合价为 +4; 根据 Zr 在元素周期表中的位置可以得出其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, 所以有 10 种能量不同的电子。
(2) “高温碱熔”时需要用到强碱, 瓷坩埚会被碱腐蚀, 所以应该选用铁坩埚。

(5) 当 2 个 Y^{3+} 替代 2 个 Zr^{4+} 时, 为了维持电荷守恒, 会产生一个氧离子空位, 所以掺入的 Y^{3+} 与氧离子空位的数目之比理论上为 2 : 1, 该燃料电池中传导 O^{2-} , 反应物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中 C 的平均化合价为 -2 价, 生成物 CO_2 中 C 的化合价为 +4 价, 由化合价变化判断失电子数, 负极反应式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - 12\text{e}^- + 6\text{O}^{2-} = 2\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

17. (除标注外, 每空 2 分, 共 16 分)



(4) 酰胺基(1 分) (5) ④



押题型 有机合成与推断, 涉及有机物的结构简式、反应类型、化学方程式的书写、官能团名称、同分异构体的判断与书写等

有机速破 $A+B \rightarrow C$: 结合 A、C 的分子式和 E 的结构简式可知①是 A 中碳氧键与 B 中亚氨基之间的取代反应, 即 $A(F-\text{C}_6\text{H}_4)$ 与 B 在 K_2CO_3 存在条件下发生取代反应生成 C ($HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2$);

$C+D \rightarrow E$: 对比 C、E 的结构知, 反应过程中在 C 的苯环上引入了乙酰基, D 的化学式为 C_2H_3OCl , 则 D 为乙酰氯即

$H_3C-COCl$, 步骤②反应类型为取代反应; 第(1)问 $E+F \rightarrow G$: 观察 E、F 的结构简式, 结合 I 的结构可知, E 与 F

先发生加成反应生成 $HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2-CO-CH_2-CH(OH)-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$,

$HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2-CO-CH_2-CH(OH)-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ 再发生消去反应生成

$G(HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2-CO-CH=CH-\text{C}_5\text{H}_4\text{O})$; 第(2)问

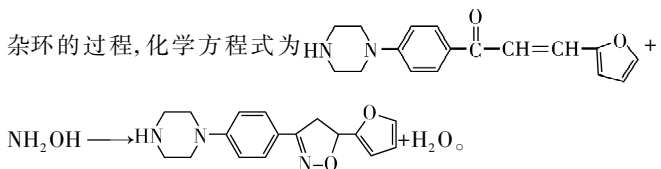
$G \rightarrow H$: 对比 G 和 H 的分子式, 结合 I 的结构简式可知, ④过程中引入含 N、O 五元杂环, 即 H 为 $HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2-CO-CH=CH-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$;

..... 第(3)问

$H+D \rightarrow I$: $H(HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2-CO-CH=CH-\text{C}_5\text{H}_4\text{O})$ 与 $D(H_3C-COCl)$

发生取代反应生成 I。 第(4)问

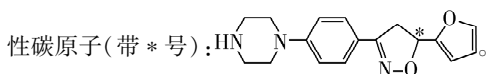
【深度解析】(3) 步骤④为 NH_2OH 与不饱和酮反应引入含 N、O 五元杂环的过程, 化学方程式为



(4) 观察 H ($HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2-CO-CH=CH-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$) 和 I

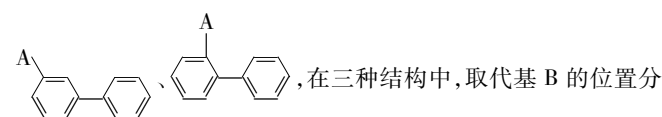
($H_3C-CO-N(\text{C}_6\text{H}_4)_2-CO-CH=CH-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$) 的结构可知, 步骤⑤中引入的新官能团为酰胺基。

(5) 5 个步骤中, 只有步骤④在生成五元杂环的过程中产生了手性碳原子(带 * 号):



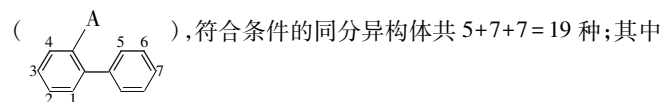
(6) G 的同分异构体中, 除 $HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 外还含有 13 个 C、2 个 O 和 9 个不饱和度, 因仅有 2 个 O 原子, 则能发生水解反应和银镜反应的同分异构体中含 $-OOCCH_3$ 结构, 分子中有 3 个六元环, 除 $HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 外还有 2 个六元碳环且不共用原子, 结合不饱和度信息知是两个相对独立的苯环, 即分子中含 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ 结构, 该结构上含有两个取代基: $HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 、 $-OOCCH_3$ (分别记为 A、B),

若只放一个取代基时有三种结构: $A-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$



在三种结构中, 取代基 B 的位置分

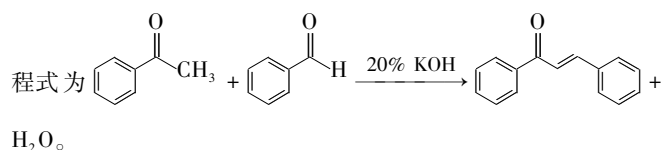
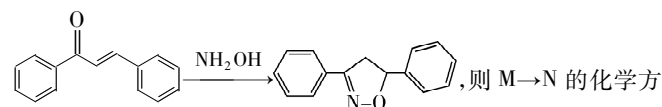
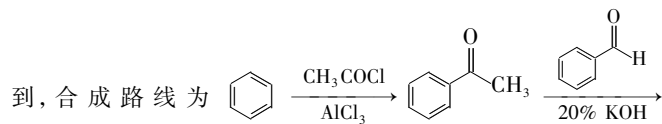
别有 5 种 ($A-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7 种 ($A-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7 种



一种分子核磁共振氢谱有 8 组吸收峰, 说明分子结构高度对称,

只有 $HN(\text{C}_6\text{H}_4)_2-CO-CH=CH-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ 符合要求。

(7) 用逆推法分析, 目标产物中含有与 H、I 相同的含 N、O 五元杂环, 可利用题目合成路线中的步骤④来引入, 而不饱和酮结构则可通过苯甲醛与苯乙酮的羟醛缩合来引入, 根据步骤②, 苯乙酮可以用苯和乙酰氯在无水氯化铝作用下反应得



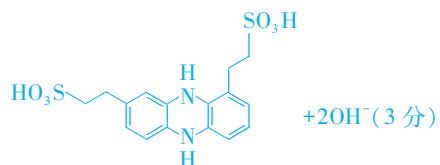
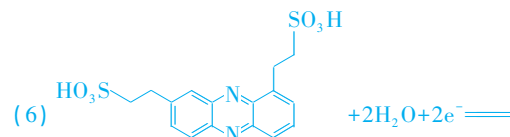
命题创新 本题以异噁唑啉类药物的合成路线为背景, 综合考查对有机化学基础知识的掌握程度和应用能力, 包括结构简式的推断、反应类型的识别、化学方程式的书写、合成路线的分析、同分异构体的推断、官能团的识别以及手性碳原子的识别等。

18. (除标注外, 每空 2 分, 共 14 分)

(1) < (1 分) 向左移动 (1 分)

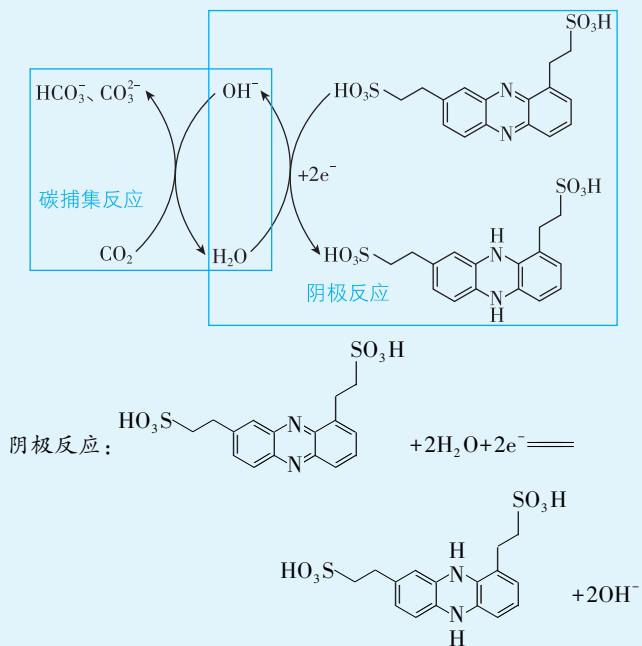
(2) AC (3) $\frac{25}{2p^2}$ (4) NaY 298 K (1 分)

(5) $2\text{CO}_2 + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



押题型 化学反应原理, 涉及化学平衡移动、复合判据、压强平衡常数的计算、电极反应式的书写

要点图解 观察图中箭头方向可知各反应的反应物与生成物,如图所示:



【深度解析】(1) 反应(ii)在较低温度下能自发进行, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时反应自发, 反应(ii) $\Delta S < 0$, 则 $\Delta H < 0$; N_2 是与反应体系无关的气体, 当反应达到平衡时, 恒温恒压条件下通入 N_2 , 会使体系的体积扩大, 相当于减小反应物浓度, 化学平衡向逆方向移动, 即平衡向左移动。

(2) 反应(iii)有气体生成, 由于是恒容的容器, 体系的压强不再改变, 反应达到平衡, **A 正确**。“有 1 mol 液态水反应”和“形成 3 mol

N—H 键”, 反应均正向进行, 无法通过此方法判断反应是否达到平衡, **B 错误**; 反应进行过程中气体质量增加, 根据 $\rho = \frac{m}{V}$, 恒容条件下, m, ρ 不变, 即反应达到平衡, **C 正确**; 气体的平均相对分子质量, 等于气体的平均摩尔质量的数值, 反应中只涉及一种气体, 所以气体的平均相对分子质量始终不变, 无法通过此方法判断, **D 错误**。

(3) 设反应达到平衡时, 消耗 CO_2 x mol, 列三段式:

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
初始量/mol	1	2	0	0
变化量/mol	x	$2x$		x
平衡量/mol	$1-x$	$2-2x$		x

达到平衡时, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的体积分数为 40%, 即 $\frac{x}{(1-x) + (2-2x) + x} = 40\%$, $x = \frac{2}{3}$, 故可知平衡时 CO_2 的平衡分压为 $\frac{1}{5}p$, NH_3 的平衡分压为 $\frac{2}{5}p$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡分压为 $\frac{2}{5}p$, $K_p = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p^2(\text{NH}_3)} = \frac{\frac{2}{5}p}{(\frac{1}{5}p) \cdot (\frac{2}{5}p)^2} = \frac{25}{2p^2}$ 。

(4) 由图甲可知, 同温同压情况下, NaY 吸附剂吸附能力最强, 故选择最佳吸附剂为 NaY , 且同压情况下, 298 K 时吸附能力最强, 故最佳温度为 298 K。

(5) 阴极区碳捕集消耗 CO_2 与 OH^- 生成 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 与 H_2O , $n(\text{CO}_3^{2-}) : n(\text{HCO}_3^-) = 1 : 1$, 离子方程式为 $2\text{CO}_2 + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。