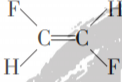
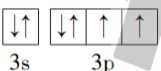


卷 4 2025 年普通高中学业水平选择性考试(河南卷)

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

1. A 【命题点】化学与传统文化、物质的分类  
【深度解析】泥坯的主要成分为黏土,属于硅酸盐,A 符合题意;木坯主要成分为纤维素,B 不符合题意;铜坯、铅坯均为金属材料,C、D 不符合题意。

2. B 【命题点】化学用语  
【深度解析】反式结构是指相同的原子或原子团位于双键的两侧,反-1,2-二氟乙烯的结构式为 , A 错误;  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中中心原子 C 原子价层电子对数为  $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 1 \times 2 - 1 \times 2) = 4$ ,无孤电子对,空间结构为四面体形,题给  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  球棍模型正确, B 正确;基态 S 原子的价电子轨道表示式为 ,题给轨道表示式违反了洪特规则, C 错误;  
 $\text{CsCl}$  为离子化合物,其电子式应为  $\text{Cs}^+[\text{Cl}]^-$ , D 错误。

3. B 【命题点】化学实验基础,涉及固体的溶解、溶液的量取、气体的收集等  
【深度解析】图示操作皮肤会接触到试剂,可能污染试剂或造成安全隐患, A 错误;滴定管可以精确到小数点后两位且草酸溶液呈酸性,故量取 20.00 mL 草酸溶液可选用酸式滴定管,图示操作正确, B 正确;二氧化碳的密度比空气大,应选用“长进短出”的向上排空气法,但图示装置为密封装置,会导致集气瓶内的压强增大,空气排不出去,可能导致瓶塞弹出,造成危险, C 错误;钠与水反应剧烈,且生成氢气和具有腐蚀性的氢氧化钠,故不可近距离俯视观察,且应戴护目镜, D 错误。

4. C 【命题点】物质的转化及推断  
【深度解析】由“X 和 Q 的组成元素相同”与转化流程中物质的状态、颜色可推断出: X 为  $\text{FeS}_2$ , Y 为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Z 为铁盐溶液, R 为亚铁盐溶液, Q 为  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Y) 是一种红棕色粉末,常用作油漆、涂料等的红色颜料, A 正确;铁盐溶液(Z)中存在水解平衡:  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ,温度升高平衡正向移动,液体颜色由棕黄色变为红褐色, B 正确;向可溶性亚铁盐溶液(R)中加入  $\text{H}_2\text{S}$  (弱酸)或可溶性硫化物,可溶性亚铁盐转化为难溶于水的  $\text{FeS}$  (Q),  $\text{FeS}$  能溶于强酸, C 错误;硫的氧化性较弱,与铁反应时,生成  $\text{FeS}$  (Q),故  $\text{FeS}$  可由单质 Fe 和 S 化合得到, D 正确。

5. A 【命题点】离子方程式的正误判断  
【深度解析】生成的  $\text{Ag}^+$  会继续与  $\text{Cl}^-$  反应生成  $\text{AgCl}$  沉淀,正确的离子方程式为  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$ , B 错误;在酸性条件下,  $\text{ClO}^-$  会与  $\text{I}^-$  发生氧化还原反应,生成  $\text{I}_2$  和  $\text{Cl}^-$ ,正确的离子方程式为  $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ , C 错误;  $\text{NaHSO}_4$  与少量  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  反应,应该按不足量物质的化学计量数为 1 进行配平,正确的离子方程式为  $\text{Ba}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ , D 错误。

6. D 【命题点】元素推断与元素周期律,涉及分子极性、晶体类型判断、原子半径比较、化学键类型等

元素梳理

Q、W、X、Y 和 Z 为原子序数依次增大的短周期元素。

信息	分析	结论
基态 X 原子的 s 轨道中电子总数比 p 轨道中电子数多 1	s 轨道电子总数 = p 轨道电子数 + 1, X 可能为 H 或 N, Q、W 原子序数均小于 X	$X \rightarrow \text{N}$
X 所在族的族序数等于 Q 的质子数	N 为第 V A 族元素,则 Q 的质子数为 5	$Q \rightarrow \text{B}$
原子序数: $\text{B} < \text{W} < \text{N}$	—	$\text{W} \rightarrow \text{C}$
基态 Y、Z 原子核外均只有 1 个未成对电子	Y、Z 可能为 F、Na、Al、Cl	$\text{Y} \rightarrow \text{F}$ $\text{Z} \rightarrow \text{Na}$
Y、Z 核电荷数之和为 Q 的 4 倍	Y、Z 核电荷数之和为 20	

【深度解析】 $\text{BF}_3$  分子中, B 原子价层电子对数  $= 3 + \frac{1}{2} \times (3 - 3) = 3$ ,  $\text{BF}_3$  结构为平面三角形,正、负电中心重合,故  $\text{BF}_3$  是非极性分子, A 错误;  $\text{NaF}$  是由  $\text{Na}^+$  和  $\text{F}^-$  构成的离子晶体, B 错误;同周期主族元素,从左到右原子半径减小,同主族元素,从上到下原子半径增大,原子半径:  $\text{Na} > \text{Li}$ ,  $\text{Li} > \text{C}$ ,故原子半径:  $\text{Na} > \text{C}$ , C 错误;  $\text{N}_2$  中,两个氮原子通过氮氮三键结合,其中包含 1 个  $\sigma$  键和 2 个  $\pi$  键, D 正确。

7. C 【命题点】有机物的结构与性质,涉及原子共面、官能团性质、氢键等

【深度解析】M 中含有甲基,甲基碳原子与其所连的四个原子呈四面体结构,则 M 中所有原子不可能共平面, A 错误; 1 mol M 中含有 2 mol 酚羟基(消耗 2 mol  $\text{NaOH}$ )、1 mol 羧基(消耗 1 mol  $\text{NaOH}$ )、1 mol 酚酯基(消耗 2 mol  $\text{NaOH}$ ),则 1 mol M 最多可消耗 5 mol  $\text{NaOH}$ , B 错误; M 中含有酚羟基和羧基,可以发生酯化反应,含有酯基可以发生水解反应,两种反应都属于取代反应, M 中含有苯环,可以与氢气发生加成反应, C 正确; M 中含有与氧原子形成共价键的氢原子,该氢原子可以与 N、O、F 形成氢键, M 中羧基邻位羟基氢原子可以与羧基氧原子形成分子内氢键, M 中酯基邻位羟基氢原子可以与酯基氧原子形成分子内氢键, D 错误。

8. D 【命题点】简单配合物的形成与转化

思路分析

①  $\rightarrow$  ②: 向  $\text{CuSO}_4$  溶液中加入氨水,发生反应  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,生成的蓝色沉淀为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;

②→③:继续滴加氨水至过量,发生反应  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , 生成含  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  的深蓝色溶液;  
 ③→④:由于乙醇的极性比水小,故向  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  溶液中加入乙醇后,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  的溶解度减小而结晶析出;  
 ⑤→⑥:最后向过滤、洗涤后的深蓝色固体  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中加入过量浓盐酸,发生反应  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4] + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , 生成含  $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$  的黄绿色溶液。

**【深度解析】**由分析可知,②中的蓝色沉淀为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,④中的深蓝色沉淀为  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,不是同一种物质,**A 正确**;在  $\text{CuSO}_4$  溶液中,  $\text{Cu}^{2+}$  多以  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  形式存在,由③中的现象可知,向  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  中加入过量氨水生成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  而不是  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,说明配体与  $\text{Cu}^{2+}$  的结合能力:  $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ ,**B 正确**;乙醇的极性比水小,向  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  溶液中加入乙醇后溶剂的极性减小,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  结晶析出,故  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  在乙醇中的溶解度比在水中小,**C 正确**;含  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  的溶液呈黄绿色,若向  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中加入稀硫酸,则不会生成  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ,不会得到黄绿色溶液,**D 错误**。

**9. A 【命题点】**热重曲线分析、第一电离能、化学键类型、配位数与配体数目

**【深度解析】**类比结晶水合物加热时分解情况及该自旋交叉化合物的组成知,该物质在加热时优先失去甲醇,由图乙知,失去甲醇后,质量保留百分数为 96.5%,则该化合物的相对分子质量  $M_r = \frac{870}{0.965} \approx 902$ ,  $x \approx \frac{902-870}{32} = 1$ ,**A 正确**;同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势,但第 V A 族元素 np 能级半充满,较稳定,第一电离能大于同周期第 VI A 族元素,则第一电离能:  $\text{C} < \text{O} < \text{N}$ ,**B 错误**;由题给配合物结构知,配离子与  $\text{NO}_3^-$  之间存在离子键,**C 错误**;Fe 配位数为 6,配离子中配体个数为 2,**D 错误**。

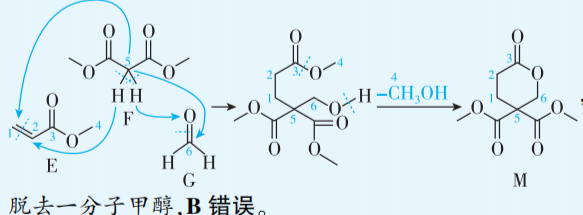
**10. C 【命题点】**反应机理分析,涉及催化剂作用、决速步骤等

**【深度解析】**由反应进程图可知,该反应生成物的总能量大于反应物,故该反应是吸热反应,**A 错误**;催化剂可以降低反应的活化能从而影响反应速率,但不影响平衡常数,通常情况下,平衡常数只受温度的影响,**B 错误**;能量越低越稳定,与催化剂 b 相比,丙烷被催化剂 a 吸附得到的吸附态能量更低,更稳定,**C 正确**;由反应进程图可知,①→②进程中,  $^*\text{CH}_3\text{CHCH}_3 + ^*\text{H} \rightarrow ^*\text{CH}_3\text{CHCH}_2 + 2^*\text{H}$  的活化能最高,反应速率最慢,是决速步骤,**D 错误**。

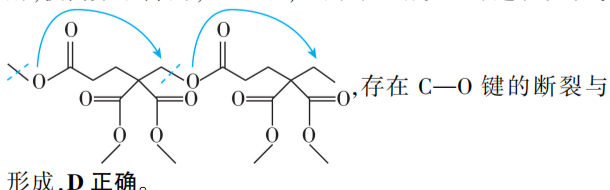
**11. B 【命题点】**制备高分子的合成路线分析,涉及产物分析、化学键断裂与形成判断等

#### 要点图解

$\text{E} + \text{F} + \text{G} \rightarrow \text{M}$  反应过程如下:



**【深度解析】**有机物 E 中含有碳碳双键,能使溴的四氯化碳溶液褪色,**A 正确**;P 中含有酯基,在碱性条件下酯基会水解,使高分子降解,**C 正确**;P 解聚生成 M 的过程如图:



**12. D 【命题点】**电解装置分析,涉及离子交换膜、溶液 pH 判断等

#### 模型解读

通过电极与电源的正、负极连接情况可知,电极 a 为阴极,反应物为  $\text{O}_2$ ,电极 b 为阳极。

定位	电极及反应类型	电极反应式
电解池	电极 a(阴极)	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
	电极 b(阳极)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ( <b>C 错误</b> )

**【深度解析】**在膜 I 和膜 II 间加入海水,  $\text{Na}^+$  透过膜 I 进入阴极区得到  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cl}^-$  透过膜 II 进入膜 II 与膜 III 之间,  $\text{Li}^+$  透过膜 III 进入膜 II 与膜 III 之间,在此处得到  $\text{LiCl}$ ,则膜 I、III 为阳膜,膜 II 为阴膜,**A 错误**;根据电极 a 的反应式,电解过程中消耗  $\text{H}_2\text{O}$ 、生成  $\text{OH}^-$ ,则该电极附近溶液的 pH 会增大,**B 错误**;每脱除 58.5 g 即 1 mol  $\text{NaCl}$ ,电路中转移 1 mol  $\text{e}^-$ ,有 1 mol  $\text{Li}^+$  和 1 mol  $\text{Cl}^-$  分别透过膜 III、膜 II,则理论上可回收 1 mol  $\text{LiCl}$ ,**D 正确**。

**13. B 【命题点】**反应机理分析

**【深度解析】**根据反应机理可知  $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$  为反应物,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  为生成物,反应物完全转化为生成物,没有副产物,原子利用率为 100%,**A 正确**;反应方程式为  $2\text{CO} + \text{O}_2 +$

$2\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{COOH}$ ,故每消耗 1 mol  $\text{O}_2$  可生成 2 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,**B 错误**;由题图可知,反应过程中 Rh 和 Fe 上成键数目均发生变化,故 Rh 和 Fe 的化合价均发生变化,**C 正确**;若以  $\text{CD}_4$  为原料,产物为  $\text{CD}_3\text{COOD}$ ,用水吸收产物时,存在电离平衡  $\text{CD}_3\text{COOD} \rightleftharpoons \text{CD}_3\text{COO}^- + \text{D}^+$ ,  $\text{CD}_3\text{COO}^-$  与水电离出的  $\text{H}^+$  结合可得到  $\text{CD}_3\text{COOH}$ ,**D 正确**。

#### 关键点拨

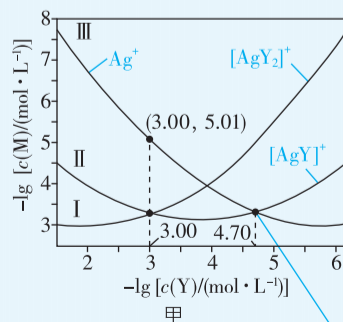
在循环图中只进不出为反应物,只出不进为生成物,先生成后消耗为中间产物,先消耗后生成为催化剂。

**14. D 【命题点】**水溶液中离子平衡图像,涉及粒子浓度大小比较、化学平衡常数计算与应用等

#### 要点图解

图甲:第一步,分析横、纵坐标的变化趋势,横坐标从右到左  $c(\text{Y})$  逐渐增大,纵坐标从上到下,  $c(\text{M})$  逐渐增大;

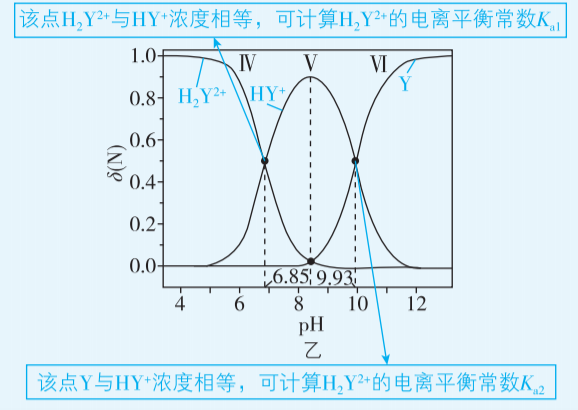
第二步,分析曲线归属,  $\text{Ag}^+$  与 Y 可形成  $[\text{AgY}]^+$  和  $[\text{AgY}_2]^+$  两种配离子, Y 浓度越大,越有利于形成配位数高的配离子,则随着  $c(\text{Y})$  增大,  $c(\text{Ag}^+)$  减小、  $c([\text{AgY}]^+)$  先增大后减小、  $c([\text{AgY}_2]^+)$  增大,故曲线 I、II、III 分别对应  $[\text{AgY}_2]^+$ 、 $[\text{AgY}]^+$ 、 $\text{Ag}^+$  (**A 正确**);第三步,根据特殊点计算反应的平衡常数。



该点  $\text{Ag}^+$  与  $[\text{AgY}]^+$  浓度相等,可计算反应  $\text{Ag}^+ + \text{Y} \rightleftharpoons [\text{AgY}]^+$  的平衡常数,  $K_1 = \frac{c([\text{AgY}]^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Y})} = \frac{1}{c(\text{Y})} = \frac{1}{10^{-4.70}} = 10^{4.70}$  (**C 正确**)



图乙:第一步,分析曲线归属,随着 pH 增大,  $H_2Y^{2+}$  逐渐减少,  $HY^+$  先增多后减少,  $Y$  逐渐增多,所以曲线 IV、V、VI 分别对应  $H_2Y^{2+}$ 、 $HY^+$ 、 $Y$ ;第二步,根据曲线 IV、V 交点可计算  $H_2Y^{2+}$  的  $K_{a1} = \frac{c(H^+) \cdot c(HY^+)}{c(H_2Y^{2+})} = 10^{-6.85}$ ,同理,根据曲线 V、VI 的交点可计算  $H_2Y^{2+}$  的  $K_{a2} = 10^{-9.93}$ 。



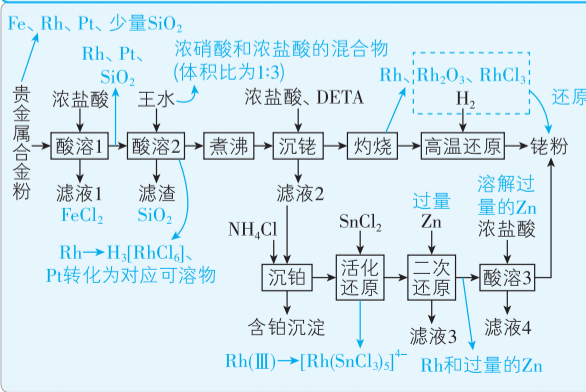
【深度解析】根据图乙可知,  $HY^+$  分布系数最大时,  $\delta(H_2Y^{2+}) = \delta(Y)$ , 则  $c(H_2Y^{2+}) = c(Y)$ ,  $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c(H^+) \cdot c(HY^+)}{c(H_2Y^{2+})} \times \frac{c(H^+) \cdot c(Y)}{c(HY^+)} = c^2(H^+)$ ,  $K_{a1} = 10^{-6.85}$ ,  $K_{a2} = 10^{-9.93}$ ,  $c(H^+) = \sqrt{10^{-(6.85+9.93)}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8.39} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = -\lg c(H^+) = 8.39$ , **B 正确**;当  $-\lg [c(Y)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = 3.00$  时,  $c(Y) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Ag}^+) = 10^{-5.01} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c([\text{AgY}_2]^{+}) = c([\text{AgY}]^{+})$ , 根据 Ag 元素守恒可得,  $c([\text{AgY}_2]^{+}) = c([\text{AgY}]^{+}) \approx 4.95 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $Y$  的初始浓度为  $1.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 根据物料守恒可得,  $c(Y) + c(HY^+) + c(H_2Y^{2+}) + c([\text{AgY}]^{+}) + 2c([\text{AgY}_2]^{+}) = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $c(Y) + c(HY^+) + c(H_2Y^{2+}) \approx 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时  $\delta(Y) \approx 0.1$ , 根据图乙可知, 此时  $c(HY^+) > c(Y) > c(H_2Y^{2+})$ , **D 错误**。

15. (14 分)

- (1) 溶解 Fe, 使其进入溶液, 从而通过过滤初步分离出 Fe 元素
- (2)  $\text{Rh} + 6\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}_3[\text{RhCl}_6] + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{SiO}_2$
- (3)  $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{RhCl}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Rh} + 6\text{HCl}$
- (4) A
- (5) +1 6:1
- (6) 将过量的 Zn 和生成的 Sn 除去

【命题点】回收贵金属合金粉中铑的工艺流程分析, 涉及工序目的、化学方程式书写、pH 相关计算、配合物等

流程分析



【深度解析】(1) 已知贵金属合金粉主要成分为 Fe、Rh、Pt 和少量  $\text{SiO}_2$ , Fe 易溶于酸,  $\text{SiO}_2$  不溶于酸, 根据后面的流程分析可知 Rh 和 Pt 在室温下不易被非氧化性酸溶解, 因此“酸溶 1”使用浓盐酸溶解 Fe 生成可溶性盐, 过滤后 Fe(II) 进入滤液 1, 剩余滤渣主要为 Rh、Pt、 $\text{SiO}_2$ , 实现初步分离。

(2) 王水是浓硝酸和浓盐酸的混合物(体积比为 1:3), “酸溶 2”中, 王水氧化溶解 Rh、Pt, 该过程中 Rh 转化为  $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ , Rh 元素化合价由 0 升高至 +3,  $\text{HNO}_3$  中 N 元素化合价由 +5 降低至 +2, 根据得失电子守恒以及原子守恒可得反应化学方程式:  $\text{Rh} + 6\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}_3[\text{RhCl}_6] + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2$  不溶于酸(除 HF), 因此“滤渣”的主要成分是  $\text{SiO}_2$ 。

(4)  $\text{SnCl}_2$  初始浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 当恰好生成

$\text{Sn}(\text{OH})_2$  沉淀时,  $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{sp}[\text{Sn}(\text{OH})_2]}{c(\text{Sn}^{2+})}} = \sqrt{\frac{5.5 \times 10^{-28}}{1.0 \times 10^{-4}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{5.5} \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{5.5} \times 10^{-12}} = \frac{1}{\sqrt{5.5}} \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(\frac{1}{\sqrt{5.5}} \times 10^{-2}) = 2 + \frac{1}{2} \lg 5.5$ , 因此为避免生

成  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  沉淀, 溶液的  $\text{pH} < 2 + \frac{1}{2} \lg 5.5$ , 其中  $\frac{1}{2} \lg 5.5 < 1$ , 故选 A。

(5) 配离子  $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$  中, 配体  $[\text{SnCl}_3]^-$  带 1 个单位负电荷, 配离子整体带 4 个单位负电荷, 则 Rh 的化合价为 +1; Rh(III) 以  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  计, 反应中 Rh(III) 被还原为 Rh(I), 每个 Rh 得到 2 个电子,  $\text{SnCl}_2$  为还原剂, 部分被氧化为  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ , 每个 Sn 失去 2 个电子, 氧化剂与还原剂的物质的量之比为 1:1, 同时反应过程中, 部分  $\text{SnCl}_2$  结合一个  $\text{Cl}^-$  形成  $[\text{SnCl}_3]^-$  作为新的配体, 每生成 1 个  $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$ , 需要 5 个  $\text{SnCl}_2$ , 因此理论上  $\text{SnCl}_2$  和 Rh(III) 反应的物质的量之比为 (1+5):1=6:1。

(6) “二次还原”过程中, 为确保  $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$  完全反应, 加入的 Zn 需过量, 过滤后剩余 Zn 和生成物 Sn、Rh 存在于滤渣中, 加入浓盐酸可溶解过量的 Zn 和生成的 Sn, 过滤获得铑粉。

16. (14 分)

- (1) 圆底烧瓶 球形冷凝管
- (2) 作溶剂, 溶解硫黄(或提高硫的溶解度, 增大硫黄与 KOH 溶液的接触面积, 加快反应速率, 合理即可)
- (3) 乙醇和  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合后加热会发生剧烈反应, 引发危险
- (4) 水的沸点为  $100^\circ\text{C}$ , 加热温度达到水的沸点, 水蒸发过快, 不易控温, 且加热至  $100^\circ\text{C}$ , 易产生高温水蒸气造成烫伤 取适量混合液于试管中, 加入氯化钡溶液, 若有白色沉淀生成, 证明溶液中含  $\text{SO}_4^{2-}$
- (5) 当滴入最后半滴 HCl 标准溶液时, 溶液由黄色变为橙色, 且半分钟不恢复原来的颜色

(6)  $\frac{1.6c(V_3 - V_2)}{m} \%$

【命题点】化学实验综合, 涉及仪器名称、实验操作原因分析、离子检验、滴定终点判定、质量分数计算等

【深度解析】(2) 硫黄难溶于水, 微溶于乙醇, 故乙醇的作用是作溶剂, 溶解硫黄, 使硫黄与 KOH 溶液充分接触并发生反应, 加快反应速率。

(3) 步骤 II 中要加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化性氧化 S, 而乙醇具有还原性, 加热时乙醇会与  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液剧烈反应, 引发危险。

(5) 甲基橙变色范围为 3.1~4.4, 滴定前溶液显碱性, 呈现黄色, 到达滴定终点时, 溶液呈中性, 加入最后半滴标准溶

液时, pH 发生突变, 溶液呈酸性, 变为橙色。

(6) 不加入硫黄, 消耗 HCl 标准溶液体积为  $V_3$  mL, 因此步骤 I 加入的 KOH 的物质的量是  $0.001cV_3$  mol, 反应后剩余 KOH 的物质的量是  $0.001cV_2$  mol, 因此与硫黄反应的 KOH 的物质的量是  $0.001c(V_3 - V_2)$  mol, 根据总反应可得关系式:  $S \sim 2OH^-$ , 则硫单质的物质的量为  $0.0005c(V_3 - V_2)$  mol, 所以单次样品测定中硫的质量分数可表示为  $\frac{0.0005c(V_3 - V_2) \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{1.6c(V_3 - V_2)}{m}\%$ 。

### 17. (15 分)

(1) s  $3d^8$

(2) O 原子有 2 个孤电子对

(3)  $Ni_2P$

(4) 反应 II 中  $CH_4$  重整反应消耗  $CO_2$ , 使  $CO_2$  浓度降低, 反应 I  $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$  的平衡正向移动

(5)  $T_1$  反应 I、II 为吸热反应, 温度升高, 平衡正向移动, 甲烷平衡转化率升高, 故相同压强下平衡转化率最大的温度最高

(6) 1.2 70%

**【命题点】** 化学反应原理综合, 涉及元素周期表的分区、价电子排布、空间构型、晶胞分析及计算、化学平衡相关计算等

**【深度解析】** (1) Ca 的原子序数为 20, 位于第 II A 族, 则 Ca 位于元素周期表 s 区。Ni 的原子序数为 28, 基态 Ni 原子的价电子排布式为  $3d^8 4s^2$ , 则基态  $Ni^{2+}$  的价电子排布式为  $3d^8$ 。

(2)  $H_2O$  中 O 原子的价电子对数  $= 2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$ , VSEPR 模型为四面体形, 但 O 原子有 2 个孤电子对, 使得  $H_2O$  的空间构型为 V 形。

(3) 该晶胞中, Ni 原子位于 6 个面的面上和上下两个面的棱上, 还有 1 个 Ni 位于晶胞内, 则 1 个晶胞中 Ni 原子个数为  $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{4} + 1 = 6$ , 8 个 P 原子位于顶角, 2 个 P 原子位于晶胞内, 则 1 个晶胞中 P 原子的个数为  $4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} + 2 = 3$ , 则 Ni 原子和 P 原子的个数比为 2 : 1, 化学式为  $Ni_2P$ 。

(6)  $CaCO_3$  投料 1.0 mol, 平衡转化率为 80%, 则反应 I 生成  $CO_2$  的物质的量为  $1.0 \text{ mol} \times 80\% = 0.8 \text{ mol}$ ,  $CH_4$  投料 1.0 mol, 平衡转化率为 60%, 则反应 II 中消耗  $n(CH_4) = 1.0 \text{ mol} \times 60\% = 0.6 \text{ mol}$ , 生成 1.2 mol CO, 已知平衡时 CO 总物质的量为 1.3 mol, 则反应 III 中生成 0.1 mol CO, 消耗 0.1 mol  $CO_2$ , 即平衡时,  $n(CO_2) = (0.8 - 0.6 - 0.1) \text{ mol} = 0.1 \text{ mol}$ ,  $n(H_2) = (1.2 - 0.1) \text{ mol} = 1.1 \text{ mol}$ ,  $n(H_2O) = 0.1 \text{ mol}$ ,  $n(CH_4) = (1.0 - 0.6) \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$ , 气体总物质的量  $n = (0.1 + 1.1 + 0.1 + 1.3 + 0.4) \text{ mol} = 3.0 \text{ mol}$ , 则反应 III  $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$  的压强平衡常数  $K_p =$

$$\frac{p(H_2O) \cdot p(CO)}{p(H_2) \cdot p(CO_2)} = \frac{\frac{0.1}{3.0} \times 100 \text{ kPa} \times \frac{1.3}{3.0} \times 100 \text{ kPa}}{\frac{1.1}{3.0} \times 100 \text{ kPa} \times \frac{0.1}{3.0} \times 100 \text{ kPa}} = \frac{0.1 \times 1.3}{1.1 \times 0.1} \approx 1.2$$

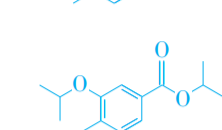
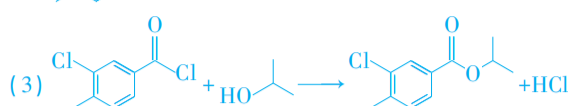
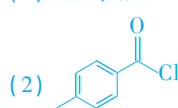
$$1.2; n_{CaCO_3}(\text{平衡}) = (1.0 - 0.8) \text{ mol} = 0.2 \text{ mol}, \text{原位 } CO_2 \text{ 利用率} = \frac{[n_{CaCO_3}(\text{初始}) - n_{CaCO_3}(\text{平衡})] - n_{CO_2}(\text{平衡})}{n_{CaCO_3}(\text{初始})} \times 100\% = \frac{(1.0 - 0.2) - 0.1}{1.0} \times 100\% = 70\%。$$

#### 快解

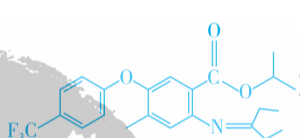
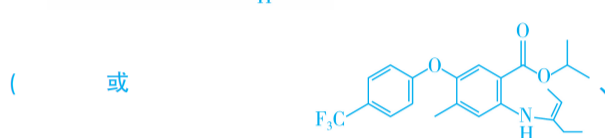
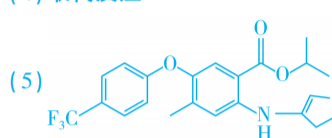
当反应为气体分子总数不变的反应时, 用  $n, c, x, p$  计算的平衡常数在数值上相等, 故反应 III  $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$  的压强平衡常数  $K_p = \frac{0.1 \times 1.3}{1.1 \times 0.1} = 1.2$ 。

### 18. (15 分)

(1) 醚键、酯基



(4) 取代反应



(6) 6

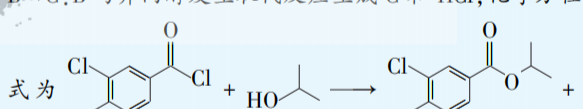
**【命题点】** 有机合成与推断, 涉及官能团名称、化学方程式书写、反应类型、副产物分析、同分异构体书写等

#### 有机速破

$A \rightarrow B$ : 结合 B 的结构简式及  $A \rightarrow B$  的反应条件可知,  $A \rightarrow B$  的反应为苯环上氢原子的取代反应, 则 A 的结构简式

为 第(2)问

$B \rightarrow C$ : B 与异丙醇发生取代反应生成 C 和 HCl, 化学方程



HCl; 第(3)问

$C \rightarrow D$ : 对比 C、D 的分子式, 结合反应条件可知,  $C \rightarrow D$  为硝化反应, 根据 F 的结构简式可以判断, 硝基连接在—Cl

的对位上, D 为

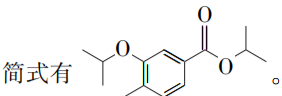
$D \rightarrow E$ : 由 F 的结构简式可以判断, D 与  $F_3C-C_6H_4-OH$

发生取代反应生成

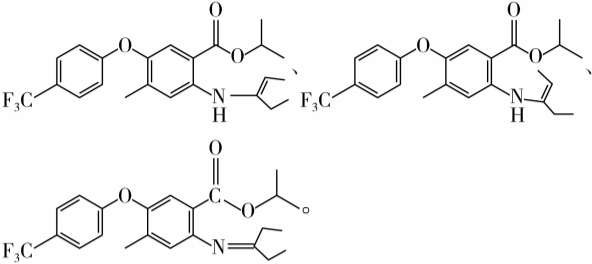
第(4)问


$E \rightarrow F$ : 还原反应, E 中硝基被还原为氨基。

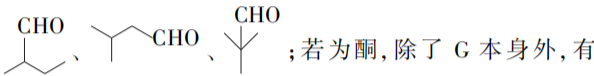
**【深度解析】** (3) 反应时, 在加热搅拌下向液体 B 中滴加异丙醇, 异丙醇较少,  $-O-$  优先取代活泼的酰基氯原子, 若改为向异丙醇中滴加 B, 则异丙醇足量, 可能会与苯环上的氯原子发生取代反应, 导致生成更多副产物, 副产物的结构


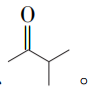


(5) 已知 J 的分子式为  $C_{23}H_{26}F_3NO_3$ , 结合已知信息与 F、H 的结构可知,  $F+G \rightarrow H$  发生了已知反应, 则 J 的结构简式可能为



(6) G 为 3-戊酮, 分子式为  $C_5H_{10}O$ , 不饱和度为 1, 其含有碳氧双键的同分异构体为醛或酮: 若为醛, 可以看成将醛基连在  $-C_4H_9$  上, 共有 4 种同分异构体, 分别为 、





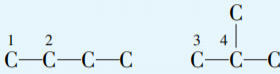
2 种同分异构体, 分别为 、。综上, 符合要求

的同分异构体共有 6 种。能发生银镜反应, 说明含有醛基, 且核磁共振氢谱显示为两组峰的同分异构体的结构简式为



关键点拨  $C_5H_{10}O$  的醛、酮异构体的书写

- ① 写出含 4 个 C 的碳骨架, 有两种: 、;
- ② 利用等效氢法判断醛的种类(醛基为取代基), 如图:



- ③ 利用插入法判断酮的种类, 如图(2 位置为 G):

