

山东省 2022 年普通高中学业水平等级考试

化学

注意事项:

- 1.答卷前,考生务必将自己的姓名、考生号等填写在答题卡和试卷指定位置。
- 2.回答选择题时,选出每小题答案后,用铅笔把答题卡上对应题目的答案标号涂黑。如需改动,用橡皮擦干净后,再选涂其他答案标号。回答非选择题时,将答案写在答题卡上。写在本试卷上无效。
- 3.考试结束后,将本试卷和答题卡一并交回。

可能用到的相对原子质量: H 1 C 12 O 16 S 32 Cl 35.5 Ti 48 Co 59

一、选择题: 本题共 10 小题, 每小题 2 分, 共 20 分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1. 古医典富载化学知识, 下述之物见其氧化性者为

- A. 金(Au): “虽被火亦未熟”
- B. 石灰(CaO): “以水沃之, 即热蒸而解”
- C. 石硫黄(S): “能化……银、铜、铁, 奇物”
- D. 石钟乳(CaCO_3): “色黄, 以苦酒(醋)洗刷则白”

【答案】 C

【解析】

【详解】 A. 金“虽被火亦未熟”是指金单质在空气中被火灼烧也不反应, 反应金的化学性质很稳定, 与其氧化性无关, A 不合题意;

B. 石灰(CaO): “以水沃之, 即热蒸而解”是指 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, 反应放热, 产生大量的水汽, 而 CaO 由块状变为粉末状, 未发生氧化还原反应, 与其氧化性无关, B 不合题意;

C. 石硫黄即 S: “能化……银、铜、铁, 奇物”是指 $2\text{Ag} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{FeS}$ 、 $2\text{Cu} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}_2\text{S}$, 反应中 S 作氧化剂, 与其氧化性有关, C 符合题意;

D. 石钟乳(CaCO_3): “色黄, 以苦酒(醋)洗刷则白”是指

$\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$, 未发生氧化还原反应, 与其氧化性无关, D 不合题意;

故答案为: C。

2. 下列试剂实验室保存方法错误的是

- A. 浓硝酸保存在棕色细口瓶中
- B. 氢氧化钠固体保存在广口塑料瓶中
- C. 四氯化碳保存在广口塑料瓶中
- D. 高锰酸钾固体保存在棕色广口瓶中

【答案】 C

【解析】

- 【详解】A. 由于浓硝酸见光易分解，故浓硝酸需保存在棕色细口瓶中避光保存，A 正确；
 B. 氢氧化钠固体能与玻璃中的SiO₂反应，故氢氧化钠固体保存在广口塑料瓶中，B 正确；
 C. 四氯化碳是一种有机溶剂，易挥发，且能够溶解塑料，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；
 D. 高锰酸钾固体受热后易分解，故需在棕色广口瓶中、阴冷处密封保存，D 正确；

故答案为：C。

3. ¹³₈O、¹⁵₈O 的半衰期很短，自然界中不能稳定存在。人工合成反应如下：¹⁶₈O+³₂He →¹³₈O+^a_bX；

¹⁶₈O+³₂He →¹⁵₈O+^m_nY。下列说法正确的是

- A. X 的中子数为 2
 B. X、Y 互为同位素
 C. ¹³₈O、¹⁵₈O 可用作示踪原子研究化学反应历程
 D. 自然界不存在¹³₈O₂、¹⁵₈O₂ 分子是因其化学键不稳定

【答案】B

【解析】

【详解】根据质量守恒可知，X 微粒为⁶₂He，Y 微粒为⁴₂He，据此分析解题。

- A. 由分析可知，X 微粒为⁶₂He，根据质量数等于质子数加中子数可知，该微粒的中子数为 4，A 错误；
 B. 由分析可知，X 微粒为⁶₂He，Y 微粒为⁴₂He，二者具有相同的质子数而不同的中子数的原子，故互为同位素，B 正确；
 C. 由题干信息可知，¹³₈O 与¹⁵₈O 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；
 D. 自然界中不存在¹³₈O₂与¹⁵₈O₂并不是其化学键不稳定，而是由于¹³₈O与¹⁵₈O的半衰期很短，很容易发生核变化，转化为气体其他原子，O=O 的键能与形成该键的核素无关，D 错误；

故答案为：B。

4. 下列高分子材料制备方法正确的是

A. 聚乳酸($\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}} \right]_n$)由乳酸经加聚反应制备

B. 聚四氟乙烯($\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$)由四氟乙烯经加聚反应制备

C. 尼龙-66($\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$)由己胺和己酸经缩聚反应制备

D. 聚乙烯醇($\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$)由聚乙酸乙烯酯($\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OOCCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$)经消去反应制备

【答案】B

【解析】

【详解】A. 聚乳酸($\left[\text{OCH}(\text{CH}_3)\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$)是由乳酸[HOCH(CH₃)COOH]分子间脱水缩聚而得，即发生缩聚

反应，A 错误；

B. 聚四氟乙烯($\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$)是由四氟乙烯(CF₂=CF₂)经加聚反应制备，B 正确；

C. 尼龙-66($\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$)是由己二胺和己二酸经过缩聚反应制得，

C 错误；

D. 聚乙烯醇($\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$)由聚乙酸乙烯酯($\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OOCCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$)发生水解反应制得，D 错

误；

故答案为：B。

5. AlN、GaN 属于第三代半导体材料，二者成键结构与金刚石相似，晶体中只存在 N-Al 键、N-Ga 键。下列说法错误的是

A. GaN 的熔点高于 AlN

B. 晶体中所有化学键均为极性键

C. 晶体中所有原子均采取 sp³ 杂化

D. 晶体中所有原子的配位数均相同

【答案】A

【解析】

【分析】Al 和 Ga 均为第 IIIA 元素，N 属于第 VA 元素，AlN、GaN 的成键结构与金刚石相似，则其为共价晶体，且其与金刚石互为等电子体，等电子体之间的结构和性质相似。AlN、GaN 晶体中，N 原子与其相邻的原子形成 3 个普通共价键和 1 个配位键。

【详解】A. 因为 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 的键长小于

N—Ga 的，则 N—Al 的键能较大，键能越大则其对应的共价晶体的熔点越高，故 GaN 的熔点低于 AlN，A 说错误；

B. 不同种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 说法正确；

C. 金刚石中每个 C 原子形成 4 个共价键（即 C 原子的价层电子对数为 4），C 原子无孤电子对，故 C 原子均采取 sp^3 杂化；由于 AlN、GaN 与金刚石互为等电子体，则其晶体中所有原子均采取 sp^3 杂化，C 说法正确；

D. 金刚石中每个 C 原子与其周围 4 个 C 原子形成共价键，即 C 原子的配位数是 4，由于 AlN、GaN 与金刚石互为等电子体，则其晶体中所有原子的配位数也均为 4，D 说法正确。

综上所述，本题选 A。

6. 实验室用基准 Na_2CO_3 配制标准溶液并标定盐酸浓度，应选甲基橙为指示剂，并以盐酸滴定 Na_2CO_3 标准溶液。下列说法错误的是

A. 可用量筒量取 25.00mL Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中

B. 应选用配带塑料塞的容量瓶配制 Na_2CO_3 标准溶液

C. 应选用烧杯而非称量纸称量 Na_2CO_3 固体

D. 达到滴定终点时溶液显橙色

【答案】A

【解析】

【分析】选甲基橙为指示剂，并以盐酸滴定 Na_2CO_3 标准溶液，则应将 Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中，将待测盐酸置于酸式滴定管中，滴定终点时溶液由黄色变为橙色。

【详解】A. 量筒的精确度不高，不可用量筒量取 Na_2CO_3 标准溶液，应该用碱式滴定管或移液管量取 25.00 mL Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中，A 说法错误；

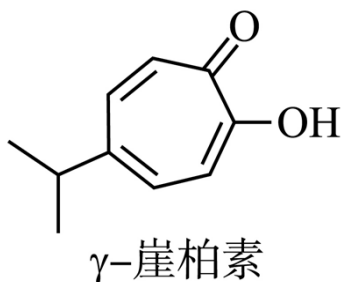
B. Na_2CO_3 溶液显碱性，盛放 Na_2CO_3 溶液的容器不能用玻璃塞，以防碱性溶液腐蚀玻璃产生有粘性的硅酸钠溶液而将瓶塞粘住，故应选用配带塑料塞的容量瓶配制 Na_2CO_3 标准溶液，B 说法正确；

C. Na_2CO_3 有吸水性且有一定的腐蚀性，故应选用烧杯而非称量纸称量 Na_2CO_3 固体，C 说法正确；

D. Na_2CO_3 溶液显碱性，甲基橙滴入 Na_2CO_3 溶液中显黄色，当滴入最后一滴盐酸时，溶液由黄色突变为橙色且半分钟之内不变色即为滴定终点，故达到滴定终点时溶液显橙色，D 说法正确；

综上所述，本题选 A。

7. γ -崖柏素具天然活性，有酚的通性，结构如图。关于 γ -崖柏素的说法错误的是



- A. 可与溴水发生取代反应
- B. 可与 NaHCO_3 溶液反应
- C. 分子中的碳原子不可能全部共平面
- D. 与足量 H_2 加成后，产物分子中含手性碳原子

【答案】B

【解析】

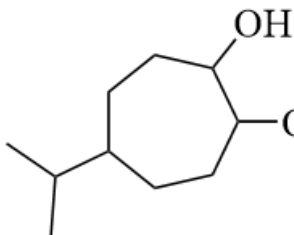
【分析】由题中信息可知， γ -崖柏素中碳环具有类苯环的共轭体系，其分子中羟基具有类似的酚羟基的性质。此外，该分子中还有羰基可与氢气发生加成反应转化为脂环醇。

【详解】A. 酚可与溴水发生取代反应， γ -崖柏素有酚的通性，且 γ -崖柏素的环上有可以被取代的 H，故 γ -崖柏素可与溴水发生取代反应，A 说法正确；

B. 酚类物质不与 NaHCO_3 溶液反应， γ -崖柏素分子中没有可与 NaHCO_3 溶液反应的官能团，故其不可与 NaHCO_3 溶液反应，B 说法错误；

C. γ -崖柏素分子中有一个异丙基，异丙基中间的碳原子与其相连的 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 说法正确；

D. γ -崖柏素与足量 H_2 加成后转化为



连的 C 原子是手性碳原子)，D 说法正确；

综上所述，本题选 B。

8. 实验室制备 KMnO_4 过程为：①高温下在熔融强碱性介质中用 KClO_3 氧化 MnO_2 制备 K_2MnO_4 ；②水溶后冷却，调溶液 pH 至弱碱性， K_2MnO_4 歧化生成 KMnO_4 和 MnO_2 ；③减压过滤，将滤液蒸发浓缩、冷却结晶，再减压过滤得 KMnO_4 。下列说法正确的是

- A. ①中用瓷坩埚作反应器

- B. ①中用 NaOH 作强碱性介质
- C. ②中 K_2MnO_4 只体现氧化性
- D. MnO_2 转化为 $KMnO_4$ 的理论转化率约为 66.7%

【答案】D

【解析】

【分析】由题中信息可知，高温下在熔融强碱性介质中用 $KClO_3$ 氧化 MnO_2 制备 K_2MnO_4 ，然后水溶后冷却调溶液 pH 至弱碱性使 K_2MnO_4 歧化生成 $KMnO_4$ 和 MnO_2 ，Mn 元素的化合价由+6 变为+7 和+4。

【详解】A. ①中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 说法不正确；

B. 制备 $KMnO_4$ 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 说法不正确；

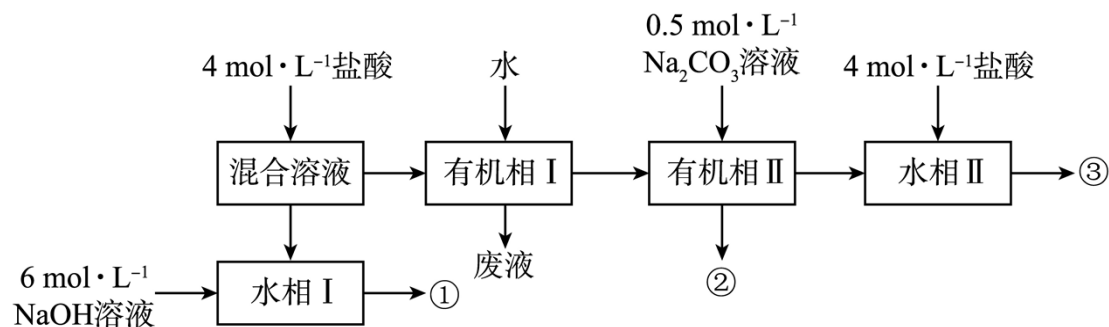
C. ②中 K_2MnO_4 歧化生成 $KMnO_4$ 和 MnO_2 ，故其既体现氧化性又体现还原性，C 说法不正确；

D. 根据化合价的变化分析， 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 中的 Mn 元素只有 $\frac{2}{3}$ 转化为 $KMnO_4$ ，因此， MnO_2 转化为 $KMnO_4$ 的理论转化率约为 66.7%，

D 说法正确；

综上所述，本题选 D。

9. 已知苯胺(液体)、苯甲酸(固体)微溶于水，苯胺盐酸盐易溶于水。实验室初步分离甲苯、苯胺、苯甲酸混合溶液的流程如下。下列说法正确的是



- A. 苯胺既可与盐酸也可与 NaOH 溶液反应
- B. 由①、③分别获取相应粗品时可采用相同的操作方法
- C. 苯胺、甲苯、苯甲酸粗品依次由①、②、③获得
- D. ①、②、③均为两相混合体系

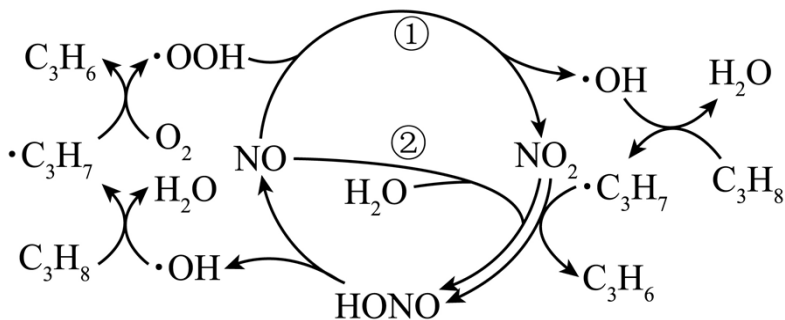
【答案】C

【解析】

【分析】由题给流程可知，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；向水相中加入氢氧化钠溶液将苯胺盐酸盐转化为苯胺，分液得到苯胺粗品①；向有机相中加入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 中加入碳酸钠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、洗涤得到苯甲酸粗品③。

- 【详解】A. 苯胺分子中含有的氨基能与盐酸反应，但不能与氢氧化钠溶液反应，故 A 错误；
 B. 由分析可知，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、过滤、洗涤，获取两者的操作方法不同，故 B 错误；
 C. 由分析可知，苯胺粗品、甲苯粗品、苯甲酸粗品依次由①、②、③获得，故 C 正确；
 D. 由分析可知，①、②为液相，③为固相，都不是两相混合体系，故 D 错误；
 故选 C。

10. 在 NO 催化下，丙烷与氧气反应制备丙烯的部分反应机理如图所示。下列说法错误的是



- A. 含 N 分子参与的反应一定有电子转移
 B. 由 NO 生成 HONO 的反应历程有 2 种
 C. 增大 NO 的量， C_3H_8 的平衡转化率不变
 D. 当主要发生包含②的历程时，最终生成的水减少

【答案】D

【解析】

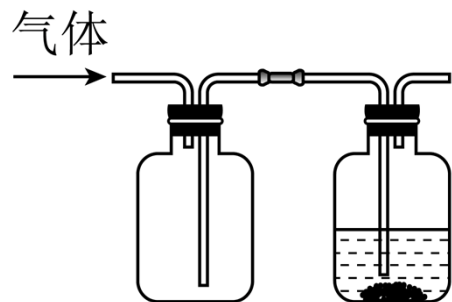
- 【详解】A. 根据反应机理的图示知，含 N 分子发生的反应有 $NO + \cdot OOH = NO_2 + \cdot OH$ 、 $NO + NO_2 + H_2O = 2HONO$ 、 $NO_2 + \cdot C_3H_7 = C_3H_6 + HONO$ 、 $HONO = NO + \cdot OH$ ，含 N 分子 NO、 NO_2 、HONO 中 N 元素的化合价依次为 +2 价、+4 价、+3 价，上述反应中均有元素化合价的升降，都为氧化还原反应，一定有电子转移，A 项正确；
 B. 根据图示，由 NO 生成 HONO 的反应历程有 2 种，B 项正确；
 C. NO 是催化剂，增大 NO 的量， C_3H_8 的平衡转化率不变，C 项正确；
 D. 无论反应历程如何，在 NO 催化下丙烷与 O_2 反应制备丙烯的总反应都为 $2C_3H_8 + O_2 \xrightleftharpoons{NO} 2C_3H_6 + 2H_2O$

$2C_3H_6+2H_2O$ ，当主要发生包含②的历程时，最终生成的水不变，D项错误；

答案选D。

二、选择题：本题共5小题，每小题4分，共20分。每小题有一个或两个选项符合题目要求，全部选对得4分，选对但不全的得2分，有选错的得0分。

11. 某同学按图示装置进行实验，欲使瓶中少量固体粉末最终消失并得到澄清溶液。下列物质组合不符合要求的是



	气体	液体	固体粉末
A	CO_2	饱和 Na_2CO_3 溶液	$CaCO_3$
B	Cl_2	$FeCl_2$ 溶液	Fe
C	HCl	$Cu(NO_3)_2$ 溶液	Cu
D	NH_3	H_2O	AgCl

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】A

【解析】

【详解】A. 通入 CO_2 气体依次发生反应 $CO_2+Na_2CO_3+H_2O=2NaHCO_3$ 、 $CaCO_3+H_2O+CO_2=Ca(HCO_3)_2$ ，由于在相同温度下 $NaHCO_3$ 的溶解度小于 Na_2CO_3 ，最终瓶中仍有白色晶体析出，不会得到澄清溶液，A项选；

B. 通入 Cl_2 ，发生反应 $Cl_2+2FeCl_2=2FeCl_3$ 、 $2FeCl_3+Fe=3FeCl_2$ ，最终 Fe 消失得到澄清溶液，B项不选；

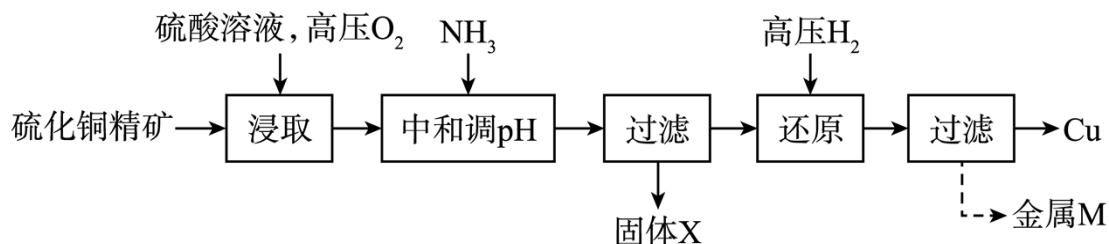
C. 通入 HCl， NO_3^- 在酸性条件下会表现强氧化性，发生离子反应： $3Cu+8H^++2NO_3^-$
 $=3Cu^{2+}+2NO\uparrow+4H_2O$ ，最终 Cu 消失得到澄清溶液，C项不选；

D. AgCl 在水中存在溶解平衡 $AgCl(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$ ，通入 NH_3 后， Ag^+ 与 NH_3 结合成 $[Ag(NH_3)_2]^+$ ，使

溶解平衡正向移动，最终 AgCl 消失得到澄清溶液，D 项不选；

答案选 A。

12. 高压氢还原法可直接从溶液中提取金属粉。以硫化铜精矿(含 Zn、Fe 元素的杂质)为主要原料制备 Cu 粉的工艺流程如下，可能用到的数据见下表。



	Fe(OH) ₃	Cu(OH) ₂	Zn(OH) ₂
开始沉淀 pH	1.9	4.2	6.2
沉淀完全 pH	3.2	6.7	8.2

下列说法错误的是

- A. 固体 X 主要成分是 Fe(OH)₃ 和 S；金属 M 为 Zn
- B. 浸取时，增大 O₂ 压强可促进金属离子浸出
- C. 中和调 pH 的范围为 3.2~4.2
- D. 还原时，增大溶液酸度有利于 Cu 的生成

【答案】D

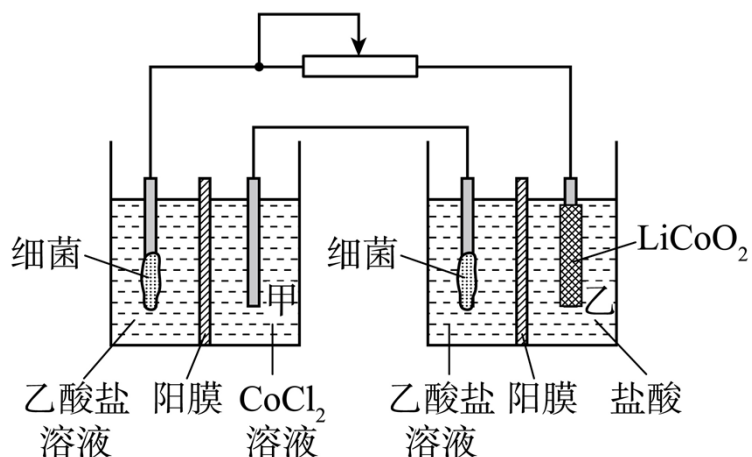
【解析】

【分析】CuS 精矿(含有杂质 Zn、Fe 元素)在高压 O₂ 作用下，用硫酸溶液浸取，CuS 反应产生为 CuSO₄、S、H₂O，Fe²⁺被氧化为 Fe³⁺，然后加入 NH₃ 调节溶液 pH，使 Fe³⁺形成 Fe(OH)₃ 沉淀，而 Cu²⁺、Zn²⁺仍以离子形式存在于溶液中，过滤得到的滤渣中含有 S、Fe(OH)₃；滤液中含有 Cu²⁺、Zn²⁺；然后向滤液中通入高压 H₂，根据元素活动性：Zn>H>Cu，Cu²⁺被还原为 Cu 单质，通过过滤分离出来；而 Zn²⁺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。

- 【详解】A. 经过上述分析可知固体 X 主要成分是 S、Fe(OH)₃，金属 M 为 Zn，A 正确；
- B. CuS 难溶于硫酸，在溶液中存在沉淀溶解平衡 $\text{CuS(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ ，增大 O₂ 的浓度，可以反应消耗 S²⁻，使之转化为 S，从而使沉淀溶解平衡正向移动，从而可促进金属离子的浸取，B 正确；
- C. 根据流程图可知：用 NH₃ 调节溶液 pH 时，要使 Fe³⁺转化为沉淀，而 Cu²⁺、Zn²⁺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；

D. 在用 H_2 还原 Cu^{2+} 变为 Cu 单质时, H_2 失去电子被氧化为 H^+ , 与溶液中 OH^- 结合形成 H_2O , 若还原时增大溶液的酸度, $c(H^+)$ 增大, 不利于 H_2 失去电子还原 Cu 单质, 因此不利于 Cu 的生成, D 错误; 故合理选项是 D。

13. 设计如图装置回收金属钴。保持细菌所在环境 pH 稳定, 借助其降解乙酸盐生成 CO_2 , 将废旧锂离子电池的正极材料 $LiCoO_2(s)$ 转化为 Co^{2+} , 工作时保持厌氧环境, 并定时将乙室溶液转移至甲室。已知电极材料均为石墨材质, 右侧装置为原电池。下列说法正确的是



- A. 装置工作时, 甲室溶液 pH 逐渐增大
- B. 装置工作一段时间后, 乙室应补充盐酸
- C. 乙室电极反应式为 $LiCoO_2 + 2H_2O + e^- = Li^+ + Co^{2+} + 4OH^-$
- D. 若甲室 Co^{2+} 减少 200mg, 乙室 Co^{2+} 增加 300mg, 则此时已进行过溶液转移

【答案】BD

【解析】

【分析】由于乙室中两个电极的电势差比甲室大, 所以乙室是原电池, 甲室是电解池, 然后根据原电池、电解池反应原理分析解答。

【详解】A. 电池工作时, 甲室中细菌上乙酸盐的阴离子失去电子被氧化为 CO_2 气体, 同时生成 H^+ , 电极反应式为 $CH_3COO^- - 8e^- + 2H_2O = 2CO_2\uparrow + 7H^+$, H^+ 通过阳膜进入阴极室, 甲室的电极反应式为 $Co^{2+} + 2e^- = Co$, 因此, 甲室溶液 pH 逐渐减小, A 错误;

B. 对于乙室, 正极上 $LiCoO_2$ 得到电子, 被还原为 Co^{2+} , 同时得到 Li^+ , 其中的 O^{2-} 与溶液中的 H^+ 结合 H_2O , 电极反应式为 $2LiCoO_2 + 2e^- + 8H^+ = 2Li^+ + 2Co^{2+} + 4H_2O$, 负极发生的反应为 $CH_3COO^- - 8e^- + 2H_2O = 2CO_2\uparrow + 7H^+$, 负极产生的 H^+ 通过阳膜进入正极室, 但是乙室的 H^+ 浓度仍然是减小的, 因此电池工作一段时间后应该补充盐酸, B 正确;

C. 电解质溶液为酸性, 不可能大量存在 OH^- , 乙室电极反应式为: $LiCoO_2 + 4H^+ = Li^+ + Co^{2+} + 2H_2O$, C 错

误；

D. 若甲室 Co^{2+} 减少 200 mg，则电子转移物质的量为 $n(e^-) = \frac{0.2\text{g}}{59\text{g/mol}} \times 2 = 0.0068\text{mol}$ ；若乙室 Co^{2+} 增加

300 mg，则转移电子的物质的量为 $n(e^-) = \frac{0.3\text{g}}{59\text{g/mol}} \times 1 = 0.0051\text{mol}$ ，由于电子转移的物质的量不等，说明

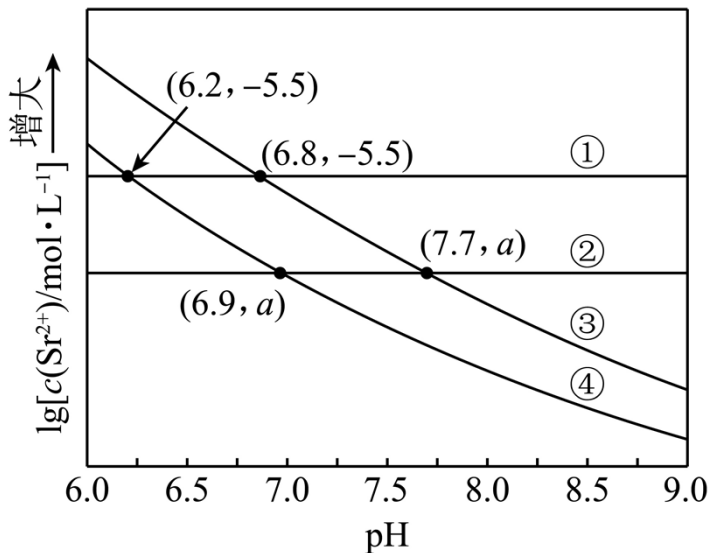
此时已进行过溶液转移，即将乙室部分溶液转移至甲室，D 正确；

故合理选项是 BD。

14. 工业上以 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 为原料生产 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ ，对其工艺条件进行研究。现有含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的

$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液，含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液。在一定

pH 范围内，四种溶液中 $\lg\left[\frac{c(\text{Sr}^{2+})}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}\right]$ 随 pH 的变化关系如图所示。下列说法错误的是



A. 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 $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}$

B. $a = -6.5$

C. 曲线④代表含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的变化曲线

D. 对含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 且 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 初始浓度均为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液， $\text{pH} \geq 7.7$ 时才发生沉淀转化

【答案】D

【解析】

【分析】硫酸是强酸，溶液 pH 变化，溶液中硫酸根离子浓度几乎不变，则含硫酸锶固体的硫酸钠溶液中锶离子的浓度几乎不变，pH 相同时，溶液中硫酸根离子越大，锶离子浓度越小，所以曲线①代表含硫酸

锶固体的 0.1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线，曲线②代表含硫酸锶固体的 1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线；碳酸是弱酸，溶液 pH 减小，溶液中碳酸根离子浓度越小，锶离子浓度越大，pH 相同时，1mol/L 碳酸钠溶液中碳酸根离子浓度大于 0.1mol/L 碳酸钠溶液，则曲线③表示含碳酸锶固体的 0.1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线，曲线④表示含碳酸锶固体的 1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线。

【详解】A. 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 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})c(\text{Sr}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{Sr}^{2+})} =$

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}, \text{ 故 A 正确;}$$

B. 由分析可知，曲线①代表含硫酸锶固体的 0.1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线，则硫酸锶的溶度积

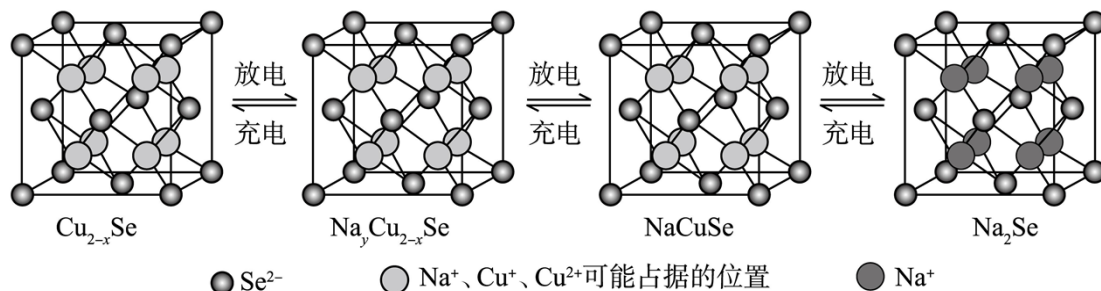
$$K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 10^{-5.5} \times 0.1 = 10^{-6.5}, \text{ 温度不变, 溶度积不变, 则溶液 pH 为 7.7 时, 锶离子的浓度为 } \frac{10^{-6.5}}{1 \text{ mol/L}} = 10^{-6.5}, \text{ 则 a 为 6.5;}$$

C. 由分析可知，曲线④表示含碳酸锶固体的 1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线，故 C 正确；

D. 由分析可知，硫酸是强酸，溶液 pH 变化，溶液中硫酸根离子浓度几乎不变，则含硫酸锶固体的硫酸钠溶液中锶离子的浓度几乎不变，所以硫酸锶的生成与溶液 pH 无关，故 D 错误；

故选 D。

15. Cu_{2-x}Se 是一种钠离子电池正极材料，充放电过程中正极材料立方晶胞(示意图)的组成变化如图所示，晶胞内未标出因放电产生的 0 价 Cu 原子。下列说法正确的是



- A. 每个 Cu_{2-x}Se 晶胞中 Cu^{2+} 个数为 x
- B. 每个 Na_2Se 晶胞完全转化为 Cu_{2-x}Se 晶胞，转移电子数为 8
- C. 每个 NaCuSe 晶胞中 0 价 Cu 原子个数为 $1-x$
- D. 当 $\text{Na}_y\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 转化为 NaCuSe 时，每转移 $(1-y)\text{mol}$ 电子，产生 $(1-x)\text{mol}$ Cu 原子

【答案】BD

【解析】

【详解】A. 由晶胞结构可知，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，设晶胞中的铜离子和亚铜离子的个数分别为 a 和 b，则 $a+b=8-4x$ ，由化合价代数和为 0 可得 $2a+b=4 \times 2$ ，解得 $a=4x$ ，故 A 错误；

B. 由题意可知， Na_2Se 转化为 Cu_{2-x}Se 的电极反应式为 $\text{Na}_2\text{Se} - 2e^- + (2-x)\text{Cu} = \text{Cu}_{2-x}\text{Se} + 2\text{Na}^+$ ，由晶胞结构可知，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 Na_2Se ，转移电子数为 8，故 B 正确；

C. 由题意可知， Cu_{2-x}Se 转化为 NaCuSe 的电极反应式为 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} + e^- + \text{Na}^+ = \text{NaCuSe} + (1-x)\text{Cu}$ ，由晶胞结构可知，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 价铜而个数为 $(4-4x)$ ，故 C 错误；

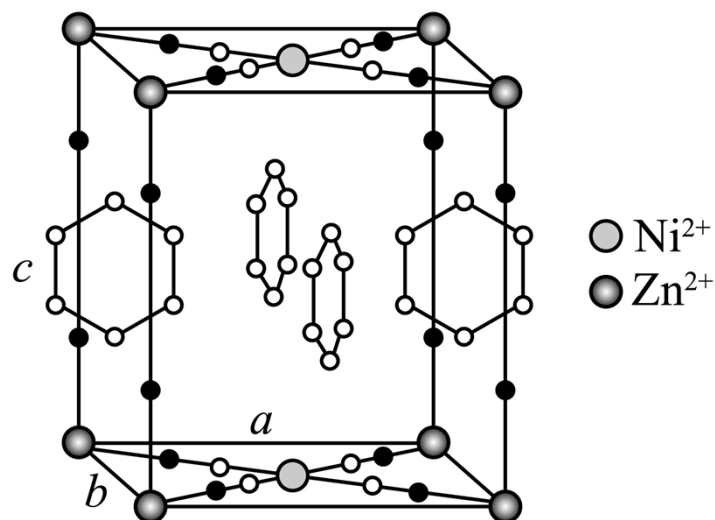
D. 由题意可知， $\text{Na}_y\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 转化为 NaCuSe 的电极反应式为 $\text{Na}_y\text{Cu}_{2-x}\text{Se} + (1-y)e^- + \text{Na}^+ = \text{NaCuSe} + (1-x)\text{Cu}$ ，所以每转移 $(1-y)$ 电子，产生 $(1-x)$ mol 铜，故 D 正确；

故选 BD。

三、非选择题：本题共 5 小题，共 60 分。

16. 研究笼形包合物结构和性质具有重要意义。化学式为 $\text{Ni}(\text{CN})_x \cdot \text{Zn}(\text{NH}_3)_y \cdot z\text{C}_6\text{H}_6$ 的笼形包合物四方晶胞结构如图所示(H 原子未画出)，每个苯环只有一半属于该晶胞。晶胞参数为 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

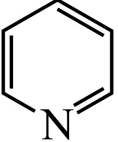
回答下列问题：



(1) 基态 Ni 原子的价电子排布式为 _____，在元素周期表中位置为 _____。

(2) 晶胞中 N 原子均参与形成配位键， Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的配位数之比为 _____； $x:y:z =$ _____；晶胞中有 d 轨道参与杂化的金属离子是 _____。

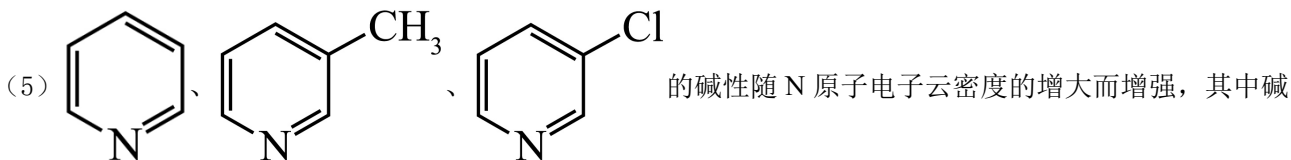


(3) 吡啶()替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类似的 π_6^6 大 π 键、则吡啶

中 N 原子的价层孤电子对占据_____ (填标号)。

- A. 2s 轨道 B. 2p 轨道 C. sp 杂化轨道 D. sp^2 杂化轨道

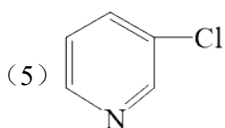
(4) 在水中的溶解度, 吡啶远大于苯, 主要原因是①_____, ②_____。



【答案】(1) ① $3d^84s^2$ ②. 第 4 周期第 VIII 族

(2) ①. 2:3 ②. 2:1:1 ③. Zn^{2+} 、 Ni^{2+} (3) D

(4) ①. 吡啶能与 H_2O 分子形成分子间氢键 ②. 吡啶和 H_2O 均为极性分子相似相溶, 而苯为非极性分子

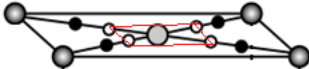


【解析】

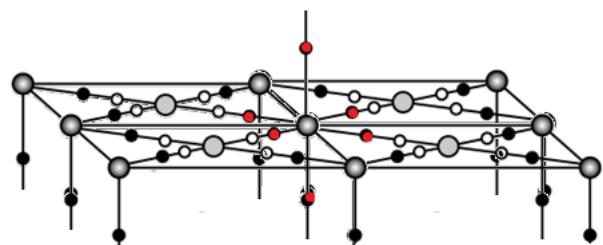
【小问 1 详解】

已知 Ni 是 28 号元素, 故基态 Ni 原子的价电子排布式为: $3d^84s^2$, 在周期表中第四横行第 10 纵列即位于第 4 周期第 VIII 族, 故答案为: $3d^84s^2$; 第 4 周期第 VIII 族;

【小问 2 详解】

由题干晶胞示意图可知, , Ni^{2+} 周围连接四个原子团, 形成的配位键数目为:

4, 空间结构为正方形, VESPR 模型为平面四边形, 采用 dsp^2 杂化;



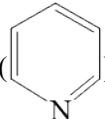
Zn^{2+} 周围形成的配位键数目为: 6, VESPR 模型为正八面

体, 采用 sp^3d^2 杂化, 所以 Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的配位数之比为 4:6=2:3;

含有 CN^- (小黑球 N+小白球 C) 为: $8 \times \frac{1}{2} = 4$, 含有 NH_3 (棱上小黑球) 个数为: $8 \times \frac{1}{4} = 2$, 晶胞中苯环在四个侧面且每个苯环只有一半属于该晶胞, 所以苯环个数为: $4 \times \frac{1}{2} = 2$, 则该晶胞的化学式为:

$\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Zn}(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, 即 $x:y:z = 4:2:2 = 2:1:1$; 故答案为: 2:3; 2:1:1; Zn^{2+} 、 Ni^{2+} ;

【小问 3 详解】

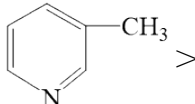
吡啶()替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类似的 π_6^6 大 π 键, 则说明吡啶中

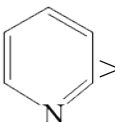
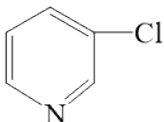
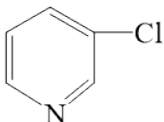
N 原子也是采用 sp^2 杂化, 杂化轨道只用于形成 σ 键和存在孤电子对, 则吡啶中 N 原子的价层孤电子对占据 sp^2 杂化轨道, 故答案为: D;

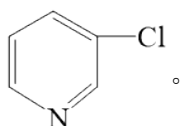
【小问 4 详解】

已知苯分子为非极性分子, H_2O 分子为极性分子, 且吡啶中 N 原子上含有孤电子对能与 H_2O 分子形成分子间氢键, 从而导致在水中的溶解度, 吡啶远大于苯, 故答案为: 吡啶能与 H_2O 分子形成分子间氢键; 吡啶和 H_2O 均为极性分子相似相溶, 而苯为非极性分子;

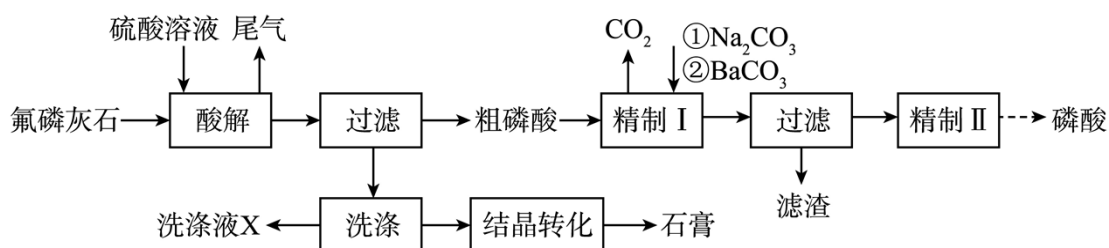
【小问 5 详解】

已知 $-\text{CH}_3$ 为推电子基团, $-\text{Cl}$ 是吸电子基团, 则导致 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: , 故答案为:



17. 工业上以氟磷灰石 [$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, 含 SiO_2 等杂质] 为原料生产磷酸和石膏, 工艺流程如下:



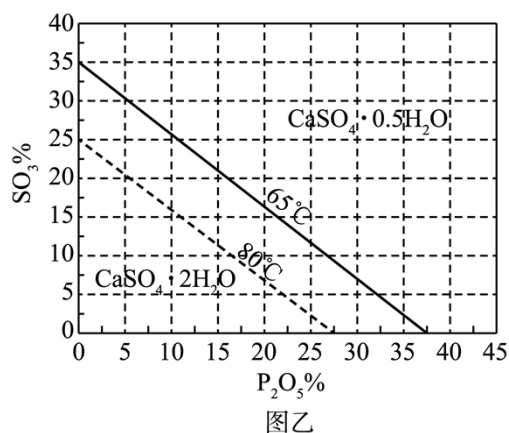
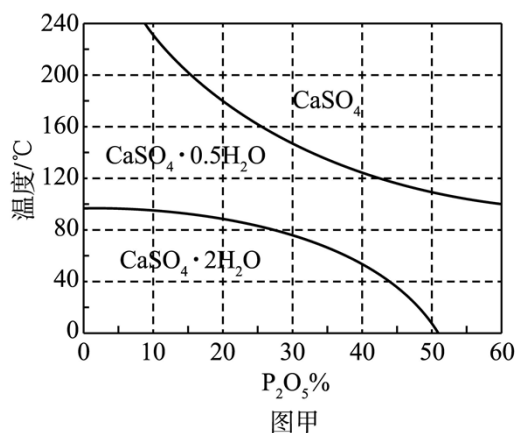
回答下列问题:

(1) 酸解时有 HF 产生。氢氟酸与 SiO_2 反应生成二元强酸 H_2SiF_6 , 离子方程式为_____。

(2) 部分盐的溶度积常数见下表。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 Na_2CO_3 脱氟，充分反应后， $c(\text{Na}^+)=$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；再分批加入一定量的 BaCO_3 ，首先转化为沉淀的离子是 _____。

	BaSiF_6	Na_2SiF_6	CaSO_4	BaSO_4
K_{sp}	1.0×10^{-6}	4.0×10^{-6}	9.0×10^{-4}	1.0×10^{-10}

(3) SO_4^{2-} 浓度(以 $\text{SO}_3\%$ 计)在一定范围时，石膏存在形式与温度、 H_3PO_4 浓度(以 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 计)的关系如图甲所示。酸解后，在所得 100°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 为 45 的混合体系中，石膏存在形式为 _____ (填化学式)；洗涤时使用一定浓度的硫酸溶液而不使用水，原因是 _____，回收利用洗涤液 X 的操作单元是 _____；一定温度下，石膏存在形式与溶液中 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 和 $\text{SO}_3\%$ 的关系如图乙所示，下列条件能实现酸解所得石膏结晶转化的是 _____ (填标号)。



- A. 65°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%=15$ 、 $\text{SO}_3\%=15$ B. 80°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%=10$ 、 $\text{SO}_3\%=20$
 C. 65°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%=10$ 、 $\text{SO}_3\%=30$ D. 80°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%=10$ 、 $\text{SO}_3\%=10$

【答案】(1) $6\text{HF}+\text{SiO}_2=2\text{H}^++\text{SiF}_6^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$

(2) ①. 2.0×10^{-2} ②. SO_4^{2-}

(3) ①. $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ②. 抑制 CaSO_4 的溶解，提高产品石膏的产率 ③. 酸解 ④. AD

【解析】

【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；粗磷酸以精制 I 脱氟、除硫酸根离子和 SiF_6^{2-} ，过滤，滤液经精制 II 等一系列操作得到磷酸。

【小问 1 详解】

氢氟酸与 SiO_2 反应生成二元强酸 H_2SiF_6 ，该反应的离子方程式为 $6\text{HF} + \text{SiO}_2 = 2\text{H}^+ + \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

【小问 2 详解】

精制 1 中，按物质的量之比 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{SiF}_6^{2-}) = 1:1$ 加入 Na_2CO_3 脱氟，该反应的化学方程式为 $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiF}_6\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，充分反应后得到沉淀 Na_2SiF_6 ，溶液中有饱和的 Na_2SiF_6 ，且

$c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SiF}_6^{2-})$ ，根据 Na_2SiF_6 的溶度积可知 $K_{\text{sp}} = c^2(\text{Na}^+) \cdot c(\text{SiF}_6^{2-}) = 4c^3(\text{SiF}_6^{2-})$ ， $c(\text{SiF}_6^{2-}) =$

$\sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-6}}{4}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，因此 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SiF}_6^{2-}) = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；同时，粗磷酸中还有硫酸钙

的饱和溶液， $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{9.0 \times 10^{-4}} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；分批加入一定量的 BaCO_3 ，当 BaSiF_6 沉

淀开始生成时， $c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，当 BaSO_4 沉淀开始生成时， $c(\text{Ba}^{2+}) =$

$\frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.0 \times 10^{-2}} \approx 3.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，因此，首先转化为沉淀的离子是 SO_4^{2-} ，然后才是 SiF_6^{2-} 。

【小问 3 详解】

根据图中的坐标信息，酸解后，在所得 100°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 为 45 的混合体系中，石膏存在形式为

$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ； CaSO_4 在硫酸中的溶解度小于在水中的，因此，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 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，其具有回收利用的价值，由于酸解时使用的也是硫酸，因此，回收利用洗涤液 X 的操作单元是：酸解。由图甲信息可知，温度越低，越有利于实现酸解所得石膏结晶的转化，由图乙信息可知，位于 65°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°C 线下方，晶体全部以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，在两线之间的以两种晶体的混合物形式存在：

A. $\text{P}_2\text{O}_5\% = 15$ 、 $\text{SO}_3\% = 15$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于两个温度线之间，故能实现晶体的部分转化，A 符合题意；

B. $\text{P}_2\text{O}_5\% = 10$ 、 $\text{SO}_3\% = 20$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于两个温度线（ 65°C 、 80°C ）之间，故不能实现晶体的完全转化，B 不符合题意；

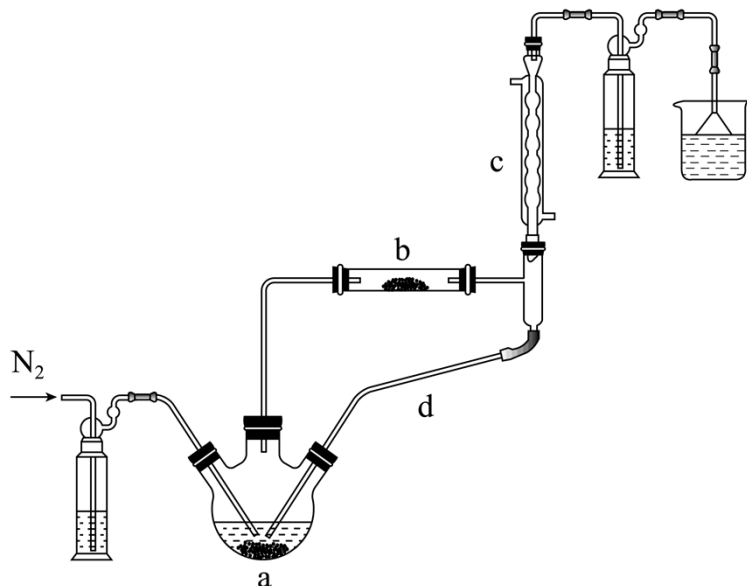
C. $\text{P}_2\text{O}_5\% = 10$ 、 $\text{SO}_3\% = 30$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于 65°C 线上方，晶体全部以 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，故不能实现晶体转化，C 不符合题意；

D. $P_2O_5\%=10$ 、 $SO_3\%=10$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于 80°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 符合题意；

综上所述，能实现酸解所得石膏结晶转化的是 AD。

18. 实验室利用 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和亚硫酰氯(SOCl_2)制备无水 FeCl_2 的装置如图所示(加热及夹持装置略)。

已知 SOCl_2 沸点为 76°C ，遇水极易反应生成两种酸性气体。回答下列问题：



(1) 实验开始先通 N_2 。一段时间后，先加热装置_____ (填“a”或“b”)。装置 b 内发生反应的化学方程式为_____。装置 c、d 共同起到的作用是_____。

(2) 现有含少量杂质的 $\text{FeCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，为测定 n 值进行如下实验：

实验I：称取 $m_1\text{g}$ 样品，用足量稀硫酸溶解后，用 $c\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 达终点时消耗 $V\text{mL}$ (滴定过程中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 转化为 Cr^{3+} ， Cl^- 不反应)。

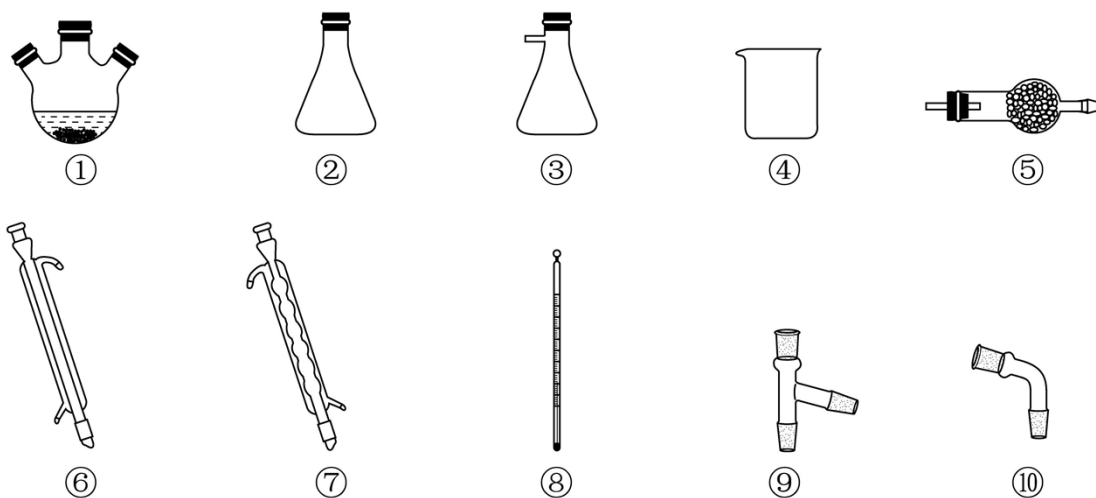
实验II：另取 $m_1\text{g}$ 样品，利用上述装置与足量 SOCl_2 反应后，固体质量为 $m_2\text{g}$ 。

则 $n=$ _____；下列情况会导致 n 测量值偏小的是_____ (填标号)。

- A. 样品中含少量 FeO 杂质
- B. 样品与 SOCl_2 反应时失水不充分
- C. 实验I中，称重后样品发生了潮解
- D. 滴定达终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成

(3) 用上述装置、根据反应 $\text{TiO}_2 + \text{CCl}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$ 制备 TiCl_4 。已知 TiCl_4 与 CCl_4 分子结构相似，

与 CCl_4 互溶，但极易水解。选择合适仪器并组装蒸馏装置对 TiCl_4 、 CCl_4 混合物进行蒸馏提纯(加热及夹持装置略)，安装顺序为①⑨⑧_____ (填序号)，先馏出的物质为_____。



【答案】(1) ①. a ②. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SOCl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2 + 4\text{SO}_2 + 8\text{HCl}$ ③. 冷凝回流 SOCl_2

(2) ①. $\frac{1000(m_1 - m_2)}{108cV}$ ②. AB

(3) ①. ⑥⑩③⑤ ②. CCl_4

【解析】

【分析】 SOCl_2 与 H_2O 反应生成两种酸性气体， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 SOCl_2 制备无水 FeCl_2 的反应原理为： SOCl_2 吸收 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 受热失去的结晶水生成 SO_2 和 HCl ， HCl 可抑制 FeCl_2 的水解，从而制得无水 FeCl_2 。

【小问 1 详解】

实验开始时先通 N_2 ，排尽装置中的空气，一段时间后，先加热装置 a，产生 SOCl_2 气体充满 b 装置后再加

热 b 装置，装置 b 中发生反应的化学方程式为 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SOCl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2 + 4\text{SO}_2 + 8\text{HCl}$ ；装置 c、d 的共

同作用是冷凝回流 SOCl_2 ；答案为：a； $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SOCl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2 + 4\text{SO}_2 + 8\text{HCl}$ ；冷凝回流 SOCl_2 。

【小问 2 详解】

滴定过程中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，自身被还原成 Cr^{3+} ，反应的离子方程式为 $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$+ 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ，则 $m_1\text{g}$ 样品中 $n(\text{FeCl}_2) = 6n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6cV \times 10^{-3}\text{mol}$ ； $m_1\text{g}$ 样品中结晶水的质量为

$(m_1 - m_2)\text{g}$ ，结晶水物质的量为 $\frac{m_1 - m_2}{18}\text{mol}$ ， $n(\text{FeCl}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : n = (6cV \times 10^{-3}\text{mol}) : \frac{m_1 - m_2}{18}\text{mol}$ ，解得

$$n = \frac{1000(m_1 - m_2)}{108cV};$$

A. 样品中含少量 FeO 杂质，溶于稀硫酸后生成 Fe²⁺，导致消耗的 K₂Cr₂O₇ 溶液的体积 V 偏大，使 n 的测量值偏小，A 项选；

B. 样品与 SOCl₂ 反应时失水不充分，则 m₂ 偏大，使 n 的测量值偏小，B 项选；

C. 实验 I 称重后，样品发生了潮解，样品的质量不变，消耗的 K₂Cr₂O₇ 溶液的体积 V 不变，使 n 的测量值不变，C 项不选；

D. 滴定达到终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成，导致消耗的 K₂Cr₂O₇ 溶液的体积 V 偏小，使 n 的测量值偏大，D 项不选；

答案选 AB。

【小问 3 详解】

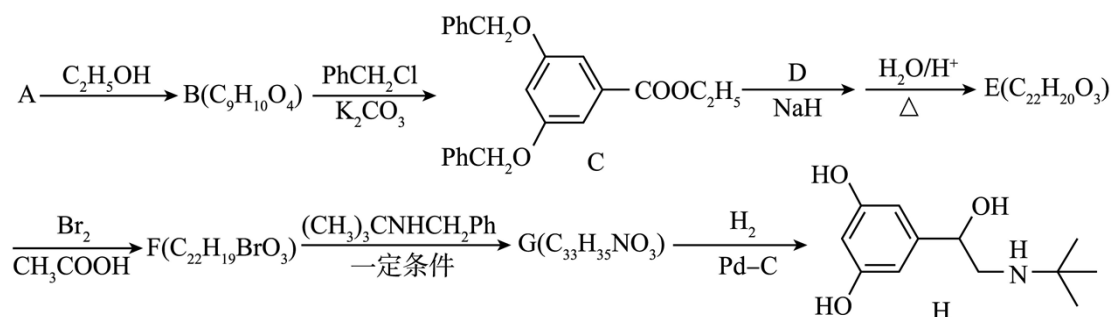
组装蒸馏装置对 TiCl₄、CCl₄ 混合物进行蒸馏提纯，按由下而上、从左到右的顺序组装，安装顺序为

①⑨⑧，然后连接冷凝管，蒸馏装置中应选择直形冷凝管⑥、不选用球形冷凝管⑦，接着连接尾接管⑩，

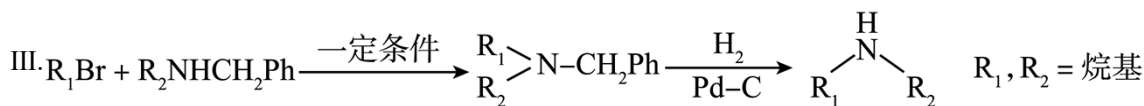
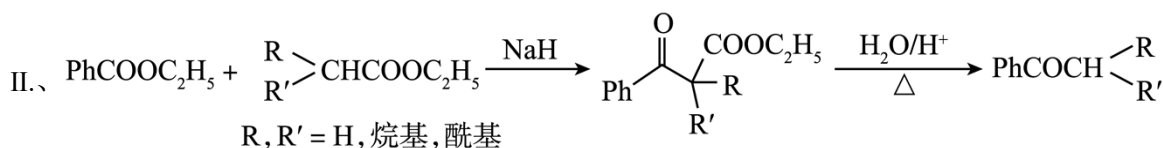
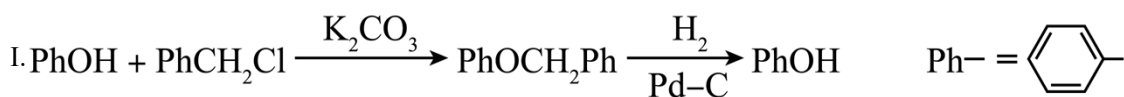
TiCl₄ 极易水解，为防止外界水蒸气进入，最后连接③⑤，安装顺序为①⑨⑧⑥⑩③⑤；由于 TiCl₄、CCl₄

分子结构相似，TiCl₄ 的相对分子质量大于 CCl₄，TiCl₄ 分子间的范德华力较大，TiCl₄ 的沸点高于 CCl₄，故先蒸出的物质为 CCl₄；答案为：⑥⑩③⑤；CCl₄。

19. 支气管扩张药物特布他林(H)的一种合成路线如下：

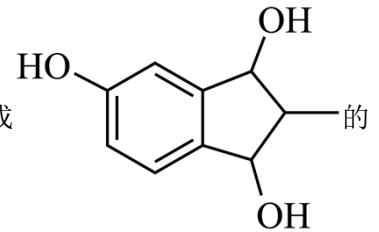


已知：



回答下列问题：

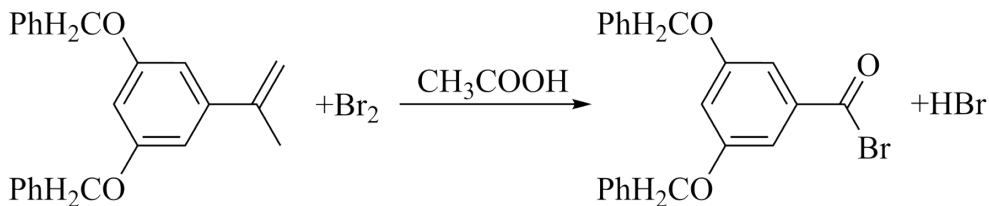
- (1) A→B 反应条件为_____；B 中含氧官能团有_____种。
- (2) B→C 反应类型为_____，该反应的目的是_____。
- (3) D 结构简式为_____；E→F 的化学方程式为_____。
- (4) H 的同分异构体中，仅含有 -OCH₂CH₃、-NH₂ 和苯环结构的有_____种。



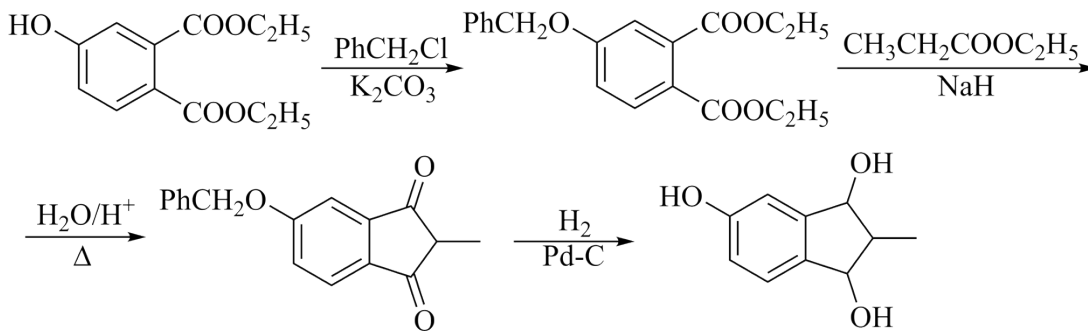
- (5) 根据上述信息，写出以 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯为主要原料制备合成

路线_____。

- 【答案】** (1) ①. 浓硫酸，加热 ②. 2
 (2) ①. 取代反应 ②. 保护酚羟基
 (3) ①. CH₃COOC₂H₅ ②.

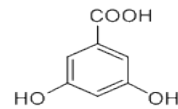


(4) 6 (5)



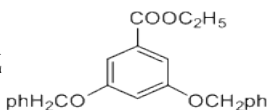
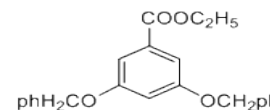
【解析】

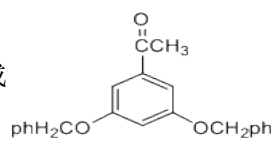
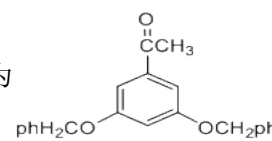
【分析】由 C 的结构简式和有机物的转化关系可知，在浓硫酸作用下，

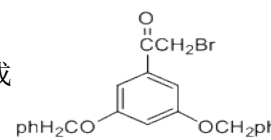
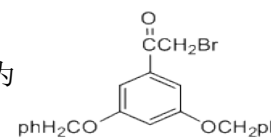


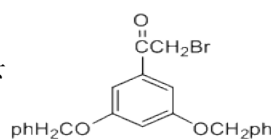
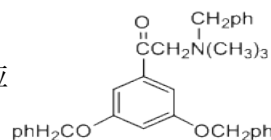
与乙醇共热发生酯化

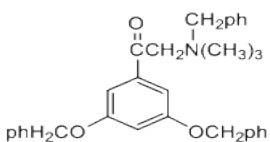
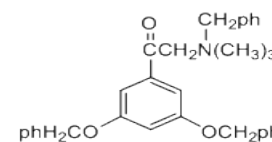
反应生成 ，则 A 为 、B 为 ；在碳酸钾作用下 与

phCH_2Cl 发生取代反应生成  ,  与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 发生信息 II 反



应生成  , 则 D 为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、E 为  ; 在乙酸作用下

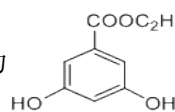
与溴发生取代反应生成  , 则 F 为  ; 一定

条件下  与 $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{ph}$ 发生取代反应  , 则 G 为

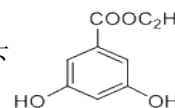
 ;  在 Pd—C 做催化剂作用下与氢气反应生成 H。

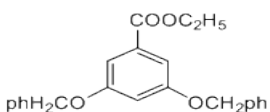
【小问 1 详解】

由分析可知, A→B 的反应为在浓硫酸作用下,  与乙醇共热发生酯化反应生成  和水; B

的结构简式为  , 含氧官能团为羟基、酯基, 共有 2 种, 故答案为: 浓硫酸, 加热; 2;

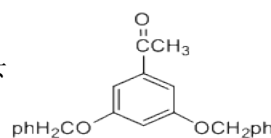
【小问 2 详解】

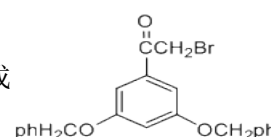
由分析可知, B→C 的反应为在碳酸钾作用下  与 phCH_2Cl 发生取代反应生成

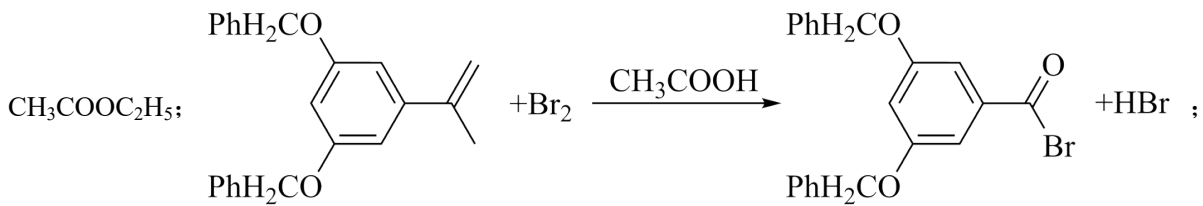
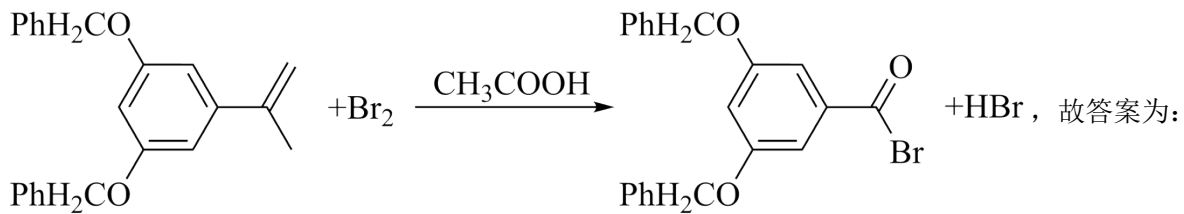
 和氯化氢, 由 B 和 H 都含有酚羟基可知, B→C 的目的是保护酚羟基, 故答案为:

取代反应; 保护酚羟基;

【小问 3 详解】

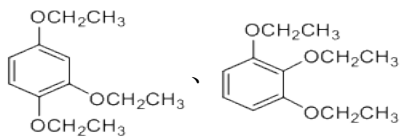
由分析可知, D 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; E→F 的反应为在乙酸作用下  与溴发生

取代反应生成  和溴化氢, 反应的化学方程式为



【小问 4 详解】

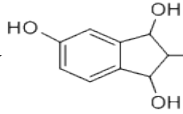
H 的同分异构体仅含有 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 可知, 同分异构体的结构可以视为

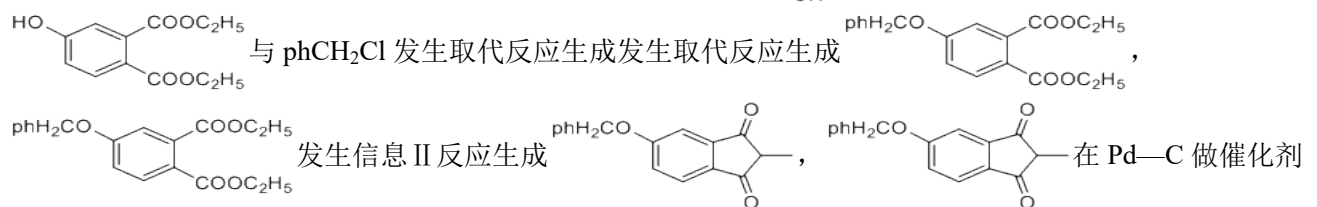


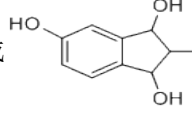
分子中苯环上的氢原子被 $-\text{NH}_2$ 取代所得结构, 所得结构分别有 1、3、

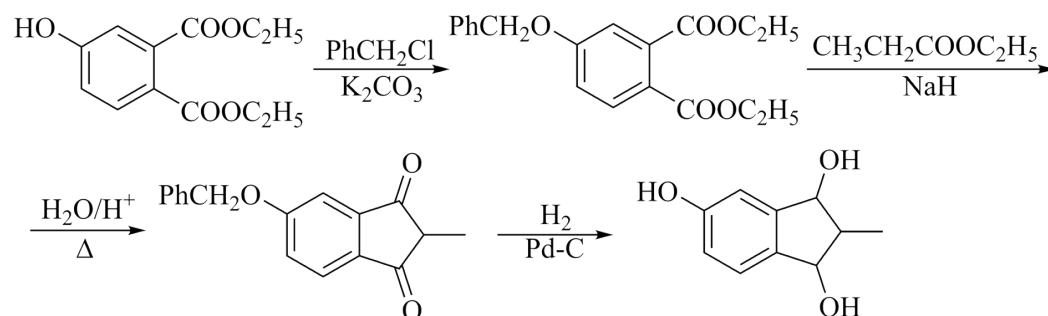
2, 共有 6 种, 故答案为: 6;

【小问 5 详解】

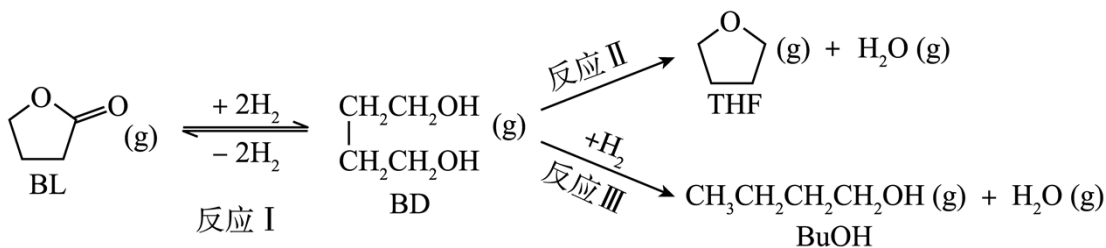
由题给信息可知, 以 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯制备  的合成步骤为在碳酸钾作用下



作用下与氢气反应生成  , 合成路线为



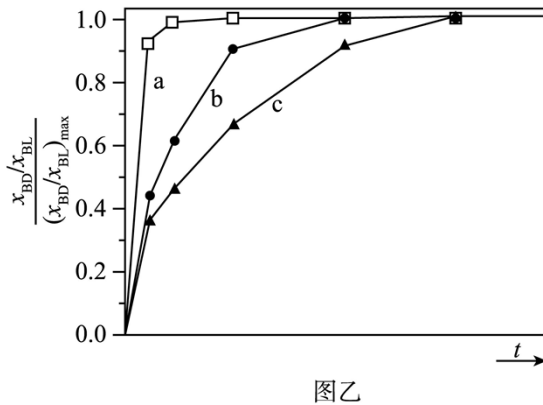
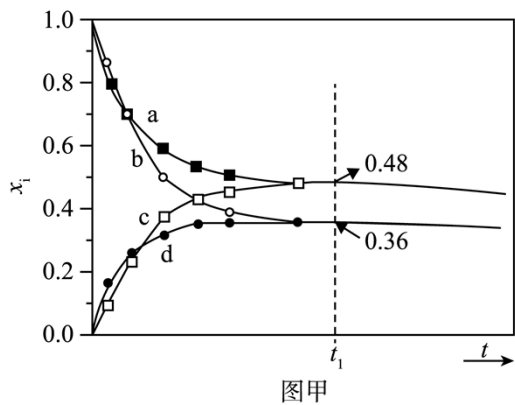
20. 利用 γ -丁内酯(BL)制备 1, 4-丁二醇(BD), 反应过程中伴有生成四氢呋喃(THF)和 1-丁醇(BuOH)的副反应, 涉及反应如下:



已知：①反应I为快速平衡，可认为不受慢反应II、III的影响；②因反应I在高压 H_2 氛围下进行，故 H_2 压强近似等于总压。回答下列问题：

(1) 以 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol BL}$ 或 BD 为初始原料，在 493K 、 $3.0 \times 10^3 \text{ kPa}$ 的高压 H_2 氛围下，分别在恒压容器中进行反应。达平衡时，以 BL 为原料，体系向环境放热 $X \text{ kJ}$ ；以 BD 为原料，体系从环境吸热 $Y \text{ kJ}$ 。忽略副反应热效应，反应I焓变 $\Delta H(493\text{K}, 3.0 \times 10^3 \text{ kPa}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 初始条件同上。 x_i 表示某物种 i 的物质的量与除 H_2 外其它各物种总物质的量之比， x_{BL} 和 x_{BD} 随时间 t 变化关系如图甲所示。实验测得 $X < Y$ ，则表示 x_{BL} 变化的曲线是 $\underline{\hspace{2cm}}$ ；反应I平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa}^{-2}$ (保留两位有效数字)。以 BL 为原料时， t_1 时刻 $x_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{\hspace{2cm}}$ ， BD 产率 = $\underline{\hspace{2cm}}$ (保留两位有效数字)。



(3) $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$ 为达平衡时 x_{BD} 与 x_{BL} 的比值。 $(493\text{K}, 2.5 \times 10^3 \text{ kPa})$ 、 $(493\text{K}, 3.5 \times 10^3 \text{ kPa})$ 、 $(513\text{K}, 2.5 \times 10^3 \text{ kPa})$ 三种条件下，以 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol BL}$ 为初始原料，在相同体积的刚性容器中进行反应， $\frac{x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}}}{(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}}$ 随时间 t 变化关系如图乙所示。因反应在高压 H_2 氛围下进行，可忽略压强对反应速率的影响。曲线 a、b、c 中， $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$ 最大的是 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填代号)；与曲线 b 相比，曲线 c 达到

$\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}}=1.0$ 所需时间更长, 原因是_____。

【答案】(1) $-200(X+Y)$

(2) ①. a 或 c ②. 8.3×10^{-8} ③. 0.08 ④. 39%

(3) ①. c ②. 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, $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 增大, 故 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}}=1.0$ 所需时间更长

【解析】

【小问 1 详解】

依题意, 结合已知信息, 可推定在同温同压下, 以同物质的量的 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。则以 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的 BL 为原料, 达到平衡时放出 $X \text{kJ}$ 热量与同物质的量的 BD 为原料达到平衡时吸收 $Y \text{kJ}$ 热量的能量二者能量差值为 $(X+Y) \text{kJ}$, 则 1mol 时二者能量差值为 $200(X+Y) \text{kJ}$, 反应 I 为放热反应, 因此焓变 $\Delta H = -200(X+Y) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【小问 2 详解】

实验测定 $X < Y$, 则达到平衡时 BD 物质转化量大于 BL 物质转化量, 平衡状态 BD 物质的量较小, 根据图示可知, 表示 x_{BL} 变化的曲线是 a 或 c; 该平衡状态下 BL 的分压是 $0.48 \times 3.0 \times 10^3 \text{kPa}$, BD 的分压是

$0.36 \times 3.0 \times 10^3 \text{kPa}$, H_2 的压强近似等于总压, 故反应 I 平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{BD})}{p(\text{BL}) \cdot p^2(\text{H}_2)} =$

$\frac{0.36 \times 3 \times 10^3}{0.48 \times 3 \times 10^3 \times (3 \times 10^3)^2} \text{KPa}^{-2} = 8.3 \times 10^{-8} \text{KPa}^{-2}$; 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 $(5.0 \times 10^{-3} + b) \text{mol}$, 得到 $\frac{5.0 \times 10^{-3} - a}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.48$ 、

$\frac{a-b}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.36$, 求得 $a = \frac{55}{23} \times 10^{-3}$ 、 $b = \frac{1}{2.3} \times 10^{-3}$, 则 t_1 时刻 $x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{b}{5 \times 10^{-3} + b} = 0.08$; 此时 BD

的产率为 $\frac{a-b}{5 \times 10^{-3}} \times 100\% \approx 39\%$ 。

【小问 3 详解】

依题意, 反应 I 是正向放热过程, 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, $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 越小, $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}}$ 的值越大; 相同温度时, 压强增大, BD

的比重增大, $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 增大, 又可忽略压强对反应速率的影响, 则 $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 最大即 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}}$

最小, 对应曲线 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, $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 增大, 故 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}}=1.0$ 所需时间更长。

