

2023 年福建省高考化学试卷

一、单选题

1. 唐代陆羽《茶经·三之造》中记载茶叶制作过程：“晴采之，蒸之，捣之，拍之，焙之，穿之，封之，茶之干矣”。以下操作中最不可能引起化学变化的是

- A. 蒸 B. 捣 C. 焙 D. 封

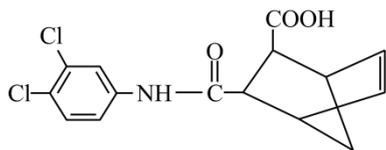
【答案】D

【分析】“晴采之，蒸之，捣之，拍之，焙之，穿之，封之，茶之干矣”的含义是晴好的天气时采摘茶叶，经过蒸青、捣泥、拍压、烘焙、穿孔、装袋等工序后，才能制造出优质的茶叶。

- 【详解】A. 蒸青，这样做出的茶去掉了生腥的草味，加热引起颜色的变化，有新物质产生，故 A 不符；
B. 捣泥压榨，去汁压饼，让茶叶的苦涩味大大降低，可能引起物质的变化，故 B 不符；
C. 烘焙加热可能引起物质分解、氧化等，故 C 不符；
D. 封装，保持干燥、防止氧化，最不可能引起化学变化，故 D 符合；

故选 D。

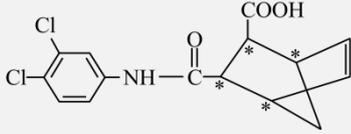
2. 抗癌药物 CADD522 的结构如图。关于该药物的说法错误的是



- A. 能发生水解反应 B. 含有 2 个手性碳原子
C. 能使 Br₂ 的 CCl₄ 溶液褪色 D. 碳原子杂化方式有 sp² 和 sp³

【答案】B

【详解】A. 分子中有肽键，因此在酸或碱存在并加热条件下可以水解，A 正确；

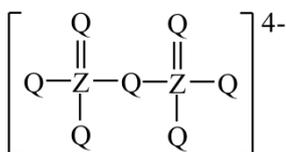
B.  标注*这 4 个碳原子各连有 4 个各不相同的原子或原子团，因此为手性碳原子，B 错误；

C. 分子中含有碳碳双键，因此能使 Br₂ 的 CCl₄ 溶液褪色，C 正确；

D. 分子中双键碳原子为 sp² 杂化，饱和碳原子为 sp³ 杂化，D 正确；

故选 B。

3. 某含锰着色剂的化学式为 XY₄MnZ₂Q₇，Y、X、Q、Z 为原子序数依次增大的短周期元素，其中 XY₄⁺ 具有正四面体空间结构，Z₂Q₄⁴⁻ 结构如图所示。下列说法正确的是



- A. 键角：XY₃ > XY₄⁺ B. 简单氢化物沸点：X > Q > Z

C. 第一电离能: $X > Q > Mn$

D. 最高价氧化物对应的水化物酸性: $Z > X$

【答案】C

【分析】由题意, Y、X、Q、Z 为原子序数依次增大的短周期元素, 其中 XY_4^+ 具有正四面体空间结构, 可知 XY_4^+ 为 NH_4^+ , 故 Y 为 H, X 为 N; 同时分析 $Z_2Q_7^{4-}$ 结构, 可知 Q 正常情况应该成两根键, Q 为 VIA 的元素, 同时 Z 也成 5 根键, Z 为 VA 的元素, 故 Q 为 O, Z 为 P。

【详解】A. NH_3 和 NH_4^+ 都是 sp^3 杂化, 但是 NH_3 中有一对孤电子对, 孤电子对对成键电子对的排斥作用更大, 在一个 NH_3 是三角锥形结构, 而 NH_4^+ 是正四面体结构, 故键角: $NH_3 < NH_4^+$, A 错误;

B. X、Q、Z 分别为 N、O、P, 沸点顺序为 $H_2O > NH_3 > PH_3$, 正确顺序为 $Q > X > Z$, B 错误;

C. 同主族元素从上到下第一电离能减小, 同周期从左到右第一电离能有增大的趋势, 故第一电离能: $N > O > Mn$, C 正确;

D. Z 的最高价氧化物对应的水化物为 H_3PO_4 , X 最高价氧化物对应的水化物为 HNO_3 , 前者为中强酸而后者为强酸, D 错误;

故选 C。

4. 我国新一代载人飞船使用的绿色推进剂硝酸羟胺 $[NH_3OH]^+[NO_3]^-$ 在催化剂作用下可完全分解为 N_2 、 H_2O 和 O_2 。

N_A 为阿伏加德罗常数的值, 下列说法正确的是

A. $0.1mol[NH_3OH]^+$ 含有的质子数为 $1.5N_A$

B. $48g$ 固态硝酸羟胺含有的离子数为 $0.5N_A$

C. $0.5mol$ 硝酸羟胺含有的 $N-O\sigma$ 键数为 $2N_A$

D. 硝酸羟胺分解产生 $11.2LN_2$ (已折算为标况)的同时, 生成 O_2 分子数为 N_A

【答案】C

【详解】A. $0.1mol[NH_3OH]^+$ 含有的质子数为 $0.1mol \times (7+8+1 \times 4)N_A \cdot mol^{-1} = 1.9N_A$, A 错误;

B. $48g$ 固态硝酸羟胺含有的离子数为 $\frac{48g}{96g \cdot mol^{-1}} \times 2N_A \cdot mol^{-1} = 1N_A$, B 错误;

C. $0.5mol$ 硝酸羟胺含有的 $N-O\sigma$ 键数为 $0.5mol \times 4N_A \cdot mol^{-1} = 2N_A$, C 正确;

D. 根据题意硝酸羟胺分解的化学方程式为 $[NH_3OH]^+[NO_3]^- = N_2 \uparrow + 2H_2O + O_2 \uparrow$, 根据计量系数关系可知硝酸羟胺分解产生标况下 $11.2LN_2$, 同时生成 O_2 分子数为 $0.5N_A$, D 错误;

故选 C。

5. 稀有气体氙的氟化物(XeF_n)与 $NaOH$ 溶液反应剧烈, 与水反应则较为温和, 反应式如下:

与水反应	与 $NaOH$ 溶液反应
i. $2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe \uparrow + O_2 \uparrow + 4HF$	ii. $2XeF_2 + 4OH^- = 2Xe \uparrow + O_2 \uparrow + 4F^- + 2H_2O$

iii. $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$	iv. $2\text{XeF}_6 + 4\text{Na}^+ + 16\text{OH}^- = \text{Na}_4\text{XeO}_6 \downarrow + \text{Xe} \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 12\text{F}^- + 8\text{H}_2\text{O}$
---	---

下列说法错误的是

- A. XeO_3 具有平面三角形结构 B. OH^- 的还原性比 H_2O 强
C. 反应 i~iv 中有 3 个氧化还原反应 D. 反应 iv 每生成 1molO_2 ，转移 6mol 电子

【答案】A

【详解】A. Xe 原子以 sp^3 杂化轨道成键， XeO_3 分子为三角锥形分子，A 错误；

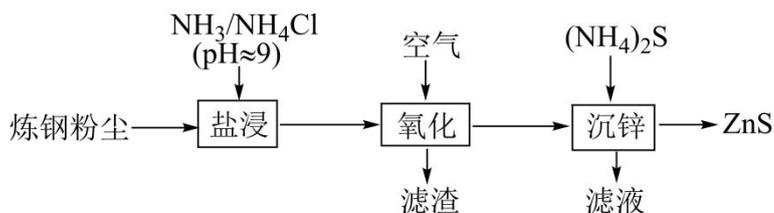
B. 由 iii、iv 两组实验对比可知，在氢氧化钠溶液中， XeF_6 可以发生还原反应，而在水中则发生非氧化还原反应，故可知： OH^- 的还原性比 H_2O 强，B 正确；

C. I、iii、iv 三组化学反应均为氧化还原反应，C 正确；

D. 分析 iv 可知，每生成一个 O_2 ，整个反应转移 6 个电子，故每生成 1molO_2 ，转移 6mol 电子，D 正确；

故选 A。

6. 从炼钢粉尘(主要含 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 ZnO)中提取锌的流程如下：



“盐浸”过程 ZnO 转化为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，并有少量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浸出。下列说法错误的是

- A. “盐浸”过程若浸液 pH 下降，需补充 NH_3
B. “滤渣”的主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
C. “沉锌”过程发生反应 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
D. 应合理控制 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 用量，以便滤液循环使用

【答案】B

【分析】“盐浸”过程 ZnO 转化为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，发生反应 $\text{ZnO} + 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4^+ = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ，根据题中信息可知， Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 只有少量溶解，通入空气氧化后 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ；“沉锌”过程发生反应为：

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，经洗涤干燥后得到产物 ZnS 及滤液 NH_4Cl 。

【详解】A. “盐浸”过程中消耗氨气，浸液 pH 下降，需补充 NH_3 ，A 正确；

B. 由分析可知，“滤渣”的主要成分为 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ，只含少量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，B 错误；

C. “沉锌”过程发生反应 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，C 正确；

D. 应合理控制 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 用量，以便滤液循环使用，D 正确；

故答案选 B。

7. 从苯甲醛和 KOH 溶液反应后的混合液中分离出苯甲醇和苯甲酸的过程如下：



已知甲基叔丁基醚的密度为 $0.74\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。下列说法错误的是

- A. “萃取”过程需振荡、放气、静置分层
- B. “有机层”从分液漏斗上口倒出
- C. “操作 X”为蒸馏，“试剂 Y”可选用盐酸
- D. “洗涤”苯甲酸，用乙醇的效果比用蒸馏水好

【答案】D

【分析】苯甲醛和 KOH 溶液反应后的混合液中主要是生成的苯甲醇和苯甲酸钾，加甲基叔丁基醚萃取、分液后，苯甲醇留在有机层中，加水洗涤、加硫酸镁干燥、过滤，再用蒸馏的方法将苯甲醇分离出来；而萃取、分液后所得水层主要是苯甲酸钾，要加酸将其转化为苯甲酸，然后经过结晶、过滤、洗涤、干燥得苯甲酸。

【详解】A. “萃取”过程需振荡、放气、静置分层，故 A 正确；

B. 甲基叔丁基醚的密度为 $0.74\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，密度比水小，所以要从分液漏斗上口倒出，故 B 正确；

C. “操作 X”是将苯甲醇从有机物中分离出来，可以利用沸点不同用蒸馏的方法将其分离出来；“试剂 Y”的作用是将苯甲酸钾转化为苯甲酸，所以可选用盐酸，故 C 正确；

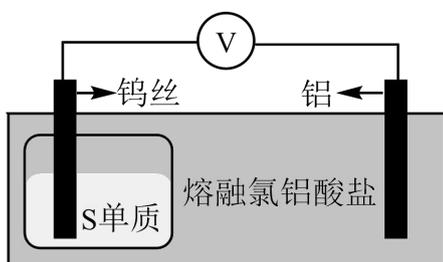
D. 苯甲酸在乙醇中溶解度大于其在水中溶解度，“洗涤”苯甲酸，用蒸馏水的效果比用乙醇好，故 D 错误；

故答案为：D。

8. 一种可在较高温下安全快充的铝-硫电池的工作原理如图，电解质为熔融氯铝酸盐(由 NaCl、KCl 和 AlCl_3 形成熔点

为 93°C 的共熔物)，其中氯铝酸根 $[\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-]$ ($n \geq 1$) 起到结合或释放 Al^{3+} 的作用。电池总反应： $2\text{Al} + 3\text{S} \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{Al}_2(\text{S}_x)_3$ 。

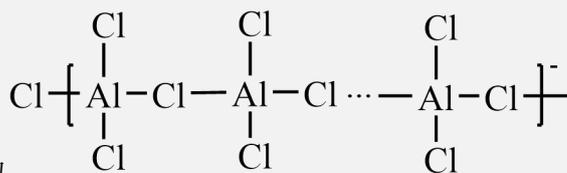
下列说法错误的是



- A. $\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$ 含 $4n$ 个 Al-Cl 键
- B. $\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$ 中同时连接 2 个 Al 原子的 Cl 原子有 $(n-1)$ 个
- C. 充电时，再生 1mol Al 单质至少转移 3mol 电子
- D. 放电时间越长，负极附近熔融盐中 n 值小的 $\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$ 浓度越高

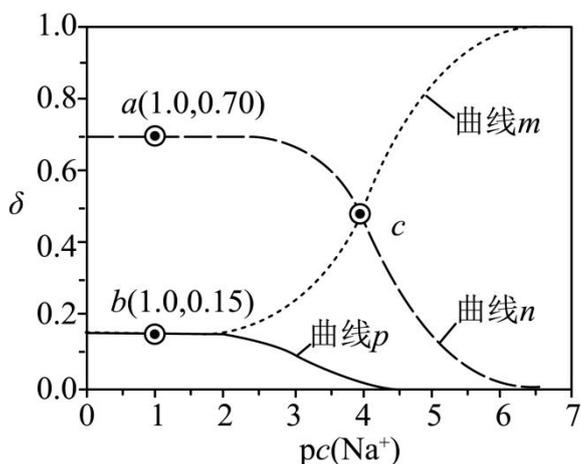
【答案】D

【分析】放电时铝失去电子生成铝离子做负极，硫单质得到电子做正极，充电时铝离子得到电子生成铝发生在阴极，硫离子失去电子生成硫单质发生在阳极，依此解题。



【详解】A. $\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$ 的结构为 $\text{Cl} \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Al} - \text{Cl} - \text{Al} - \text{Cl} \cdots - \text{Al} - \text{Cl} \\ | \quad | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$ ，所以含 $4n$ 个 $\text{Al}-\text{Cl}$ 键，A 正确；
 B. 由 $\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$ 的结构可知同时连接 2 个 Al 原子的 Cl 原子有 $(n-1)$ 个，B 正确；
 C. 由总反应可知充电时，再生 1mol Al 单质需由铝离子得到电子生成，所以至少转移 3mol 电子，C 正确；
 D. 由总反应可知放电时间越长，负极铝失去电子生成的铝离子越多所以 n 值大的 $\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$ 浓度越高，D 错误；
 故选 D。

9. 25°C 时，某二元酸 (H_2A) 的 $K_{a1} = 10^{-3.04}$ 、 $K_{a2} = 10^{-4.37}$ 。 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaHA}$ 溶液稀释过程中 $\delta(\text{H}_2\text{A})$ 、 $\delta(\text{HA}^-)$ 、 $\delta(\text{A}^{2-})$ 与 $\text{pc}(\text{Na}^+)$ 的关系如图所示。已知 $\text{pc}(\text{Na}^+) = -\lg c(\text{Na}^+)$ ， HA^- 的分布系数 $\delta(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})}$ 。下列说法错误的是



- A. 曲线 n 为 $\delta(\text{HA}^-)$ 的变化曲线 B. a 点: $\text{pH} = 4.37$
 C. b 点: $2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{Na}^+)$ D. c 点: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$

【答案】B

【分析】 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaHA}$ 溶液稀释过程中，随着水的加入，因存在电离平衡 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ 和水解平衡 $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{A}$ ， HA^- 的分布系数先保持不变后减小，曲线 n 为 $\delta(\text{HA}^-)$ 的变化曲线， $\text{pc}(\text{Na}^+)$ 的增大， $c(\text{Na}^+)$ 减小， $\delta(\text{A}^{2-})$ 增大明显，故曲线 m 为 $\delta(\text{A}^{2-})$ 的变化曲线，则曲线 p 为 $\delta(\text{H}_2\text{A})$ 的变化曲线；

【详解】A. $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaHA}$ 溶液稀释过程中，随着水的加入，因存在电离平衡 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ 和水解平衡 $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{A}$ ， HA^- 的分布系数开始时变化不大且保持较大，故曲线 n 为 $\delta(\text{HA}^-)$ 的变化曲线，选项 A 正确；

B. a 点， $\text{pc}(\text{Na}^+) = 1.0$ ，则 $c(\text{Na}^+) = 0.1\text{mol/L}$ ， $\delta(\text{HA}^-) = 0.70$ ， $\delta(\text{H}_2\text{A}) = \delta(\text{A}^{2-}) = 0.15$ ， $K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-4.37}$ ， $c(\text{H}^+) = \frac{0.15}{0.70} \times 10^{-4.37}$ ， $\text{pH} \neq 4.37$ ，选项 B 错误；

C. b 点， $\delta(\text{HA}^-) = 0.70$ ， $\delta(\text{H}_2\text{A}) = \delta(\text{A}^{2-}) = 0.15$ ，即 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-})$ ，根据物料守恒有， $c(\text{A}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) =$

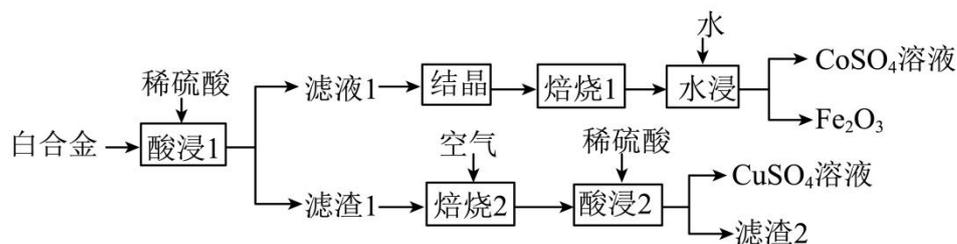
$c(\text{Na}^+)$ ，故 $2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{Na}^+)$ ，选项 C 正确；

D. c 点： $\delta(\text{HA}^-) = \delta(\text{A}^{2-})$ ，故 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$ 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，故 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，选项 D 正确；

答案选 B。

二、工业流程题

10. 白合金是铜钴矿冶炼过程的中间产物，一种从白合金(主要含 Fe_3O_4 、 CoO 、 CuS 、 Cu_2S 及少量 SiO_2) 中分离回收金属的流程如下：



(1)“酸浸 1”中，可以加快化学反应速率的措施有_____（任写其中一种）， CoO 发生反应的离子方程式_____。

(2)“焙烧 1”中，晶体 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{CoSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ 总质量随温度升高的变化情况如下：

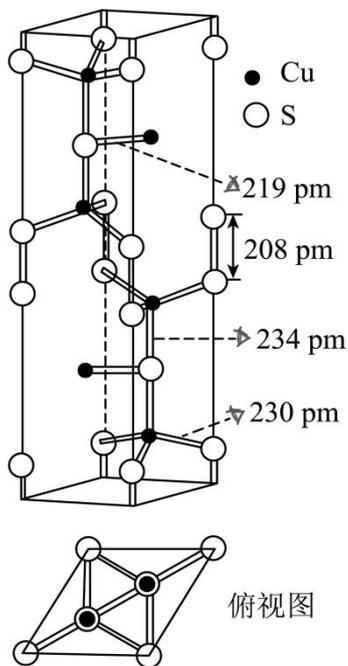
温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	< 227	227~566	566~600	600~630
晶体总质量	变小	不变	变小	不变

①升温至 227°C 过程中，晶体总质量变小的原因是_____； $566\sim 600^{\circ}\text{C}$ 发生分解的物质是_____ (填化学式)。

②为有效分离铁、钴元素，“焙烧 1”的温度应控制为_____ $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 25°C 时， $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$ ， H_2S 的 $K_{\text{a}1} = 1.1 \times 10^{-7}$ ， $K_{\text{a}2} = 1.3 \times 10^{-13}$ 。反应 $\text{CuS}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K =$ _____ (列出计算式即可)。经计算可判断 CuS 难溶于稀硫酸。

II. 铜的硫化物结构多样。天然硫化铜俗称铜蓝，其晶胞结构如图。



(4)基态 Cu^{2+} 的价电子排布式为_____。

(5)晶胞中含有_____个 S_2^{2-} , $\text{N}(\text{Cu}^+):\text{N}(\text{Cu}^{2+}) =$ _____。晶体中微粒间作用力有_____ (填标号)。

a. 氢键 b. 离子键 c. 共价键 d. 金属键

(6)“焙烧 2”中 Cu_2S 发生反应的化学方程式为_____；“滤渣 2”是_____ (填化学式)。

【答案】(1) 粉碎白合金、搅拌、适当升温、适当增大稀 H_2SO_4 浓度等 $\text{CoO} + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

(2) 失去结晶水 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $600^\circ\text{C}\sim 630^\circ\text{C}$

(3) $\frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{K_{\text{a1}}\times K_{\text{a2}}}$ 或 $\frac{6.3\times 10^{-36}}{1.1\times 10^{-7}\times 1.3\times 10^{-13}}$ 或 $(4.4\sim 4.5)\times 10^{-16}$ 之间任一数字

(4) 3d^9

(5) 2 2:1 bc

(6) $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \triangleq 2\text{CuO} + \text{SO}_2$ SiO_2

【分析】白合金经过稀硫酸酸浸 1 后得到滤液 1 (其中含有 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+}) 以及滤渣 1 (SiO_2 、 Cu_2S 、 CuS)，滤液 1 经结晶后得到硫酸铁以及硫酸钴的晶体，焙烧 1 和水浸后得到硫酸钴溶液以及三氧化二铁；滤渣 1 经空气焙烧 2 后得到氧化铜，加入稀硫酸后得到 CuSO_4 溶液以及滤渣 2 SiO_2 。

【详解】(1) “酸浸 1”中，可以加快化学反应速率的措施有：粉碎白合金、搅拌、适当升温、适当增大稀 H_2SO_4 浓度等 (任写一条即可)， CoO 发生反应的离子方程式为： $\text{CoO} + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ；

(2) ①由图可知，升温至 227°C 过程中，晶体总质量变小的原因是二者失去结晶水； $227\sim 566^\circ\text{C}$ 质量不变，而后 $566\sim 600^\circ\text{C}$ 质量再次减小，说明此时硫酸铁分解；

②为有效分离铁、钴元素，“焙烧 1”的温度应控制为 $600\sim 630^\circ\text{C}$ ，此时硫酸铁已全部分解；

(3) $\text{CuS}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Cu}^{2+})\cdot c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{K_{\text{a1}}\times K_{\text{a2}}} = \frac{6.3\times 10^{-36}}{1.1\times 10^{-7}\times 1.3\times 10^{-13}}$ ；

(4) 基态 Cu^{2+} 的价电子排布式为 3d^9 ；

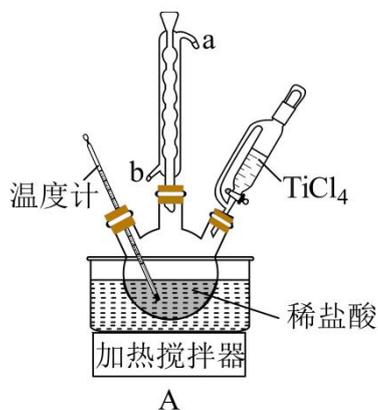
(5) 由俯视图可知, 俯视图处于顶点位置的 S 可能处于晶胞顶点或者棱上, 结合晶胞图形可知该 S 处于棱上, 且该 S 实际存在形式为 S_2^{2-} , 个数为 $\frac{16 \times \frac{1}{4}}{2} = 4$; 俯视图处于面点位置的 S 可能处于晶胞体内或者面心上, 结合晶胞图形可知该 S 处于体内, 且该 S 实际存在形式为 S^{2-} , 个数为 2 个, 因此晶胞中 S 的总价态为 $2 \times (-2) + 2 \times (-2) = -8$, 由晶胞可知 Cu 位于晶胞内部, 则晶胞中 Cu 的总个数为 6 个, 设 Cu^+ 的个数为 x, Cu^{2+} 的个数为 y, 则 $x + y = 6$, $x + 2y = +8$, 联立二式子解得 $x = 2$, $y = 1$, 故 $N(Cu^+) : N(Cu^{2+}) = 2 : 1$; 晶体中微粒间作用力有离子键及共价键;

(6) “焙烧 2”中 Cu_2S 发生反应的化学方程式为: $Cu_2S + 2O_2 \triangleq 2CuO + SO_2$, 由分析可知, 滤渣 2 为 SiO_2 。

三、实验探究题

11. 某研究小组以 $TiCl_4$ 为原料制备新型耐热材料 TiN。

步骤一: $TiCl_4$ 水解制备 TiO_2 (实验装置如图 A, 夹持装置省略): 滴入 $TiCl_4$, 边搅拌边加热, 使混合液升温至 $80^\circ C$, 保温 3 小时。离心分离白色沉淀 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 并洗涤, 煅烧制得 TiO_2 。

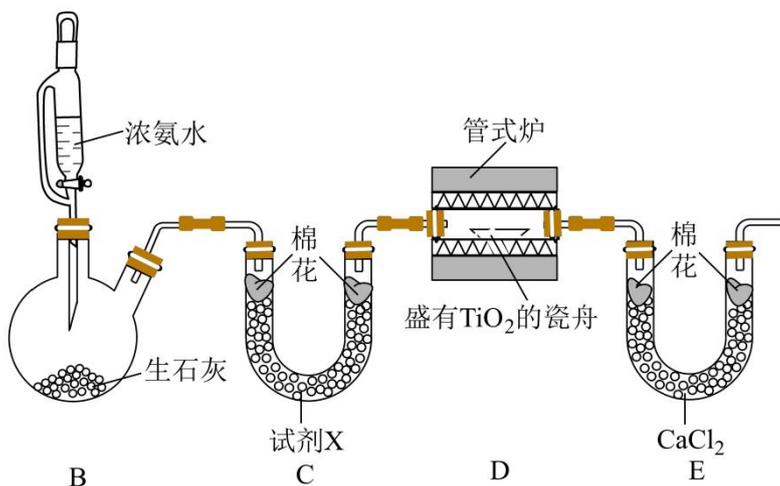


(1) 装置 A 中冷凝水的入口为_____ (填“a”或“b”)

(2) 三颈烧瓶中预置的稀盐酸可抑制胶体形成、促进白色沉淀生成。 $TiCl_4$ 水解生成的胶体主要成分为_____ (填化学式)。

(3) 判断 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 沉淀是否洗涤干净, 可使用的检验试剂有_____。

步骤二: 由 TiO_2 制备 TiN 并测定产率 (实验装置如下图所示, 夹持装置省略)。



(4) 装置 C 中试剂 X 为_____。

(5)装置 D 中反应生成 TiN、N₂和H₂O，该反应的化学方程式为_____。

(6)装置 E 的作用是_____。

(7)实验中部分操作如下：

- a. 反应前，称取 0.800gTiO₂样品；
- b. 打开装置 B 中恒压滴液漏斗旋塞；
- c. 关闭装置 B 中恒压滴液漏斗旋塞；
- d. 打开管式炉加热开关，加热至 800℃左右；
- e. 关闭管式炉加热开关，待装置冷却；
- f. 反应后，称得瓷舟中固体质量为 0.496g。

①正确的操作顺序为：a→_____→f(填标号)。

②TiN 的产率为_____。

【答案】(1)b

(2)Ti(OH)₄

(3)AgNO₃(或AgNO₃ + HNO₃、硝酸银、酸化的硝酸银)

(4)碱石灰(或生石灰(CaO)、NaOH、KOH 以及这些物质的组合均可)

(5) $6\text{TiO}_2 + 8\text{NH}_3 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 6\text{TiN} + 12\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

(6)吸收氨气与水

(7) bdec 80.0%或 80%、0.8

【分析】稀盐酸可抑制胶体形成、促进白色沉淀生成，向盐酸中滴入TiCl₄，搅拌并加热，TiCl₄在盐酸中水解生成白色沉淀TiO₂·xH₂O，将TiO₂·xH₂O 洗涤，煅烧制得TiO₂，装置 B 中利用浓氨水和生石灰反应制备 NH₃，利用装置 C 除去 NH₃中的水蒸气，则试剂 X 可以是碱石灰，装置 D 中，NH₃和TiO₂在 800℃下反应生成 TiN、N₂和H₂O，化学方程式为 $6\text{TiO}_2 + 8\text{NH}_3 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 6\text{TiN} + 12\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ ，装置 E 中装有 CaCl₂，可以吸收生成的水蒸气及过量的 NH₃。

【详解】(1) 装置 A 中冷凝水应从下口进上口出，则冷凝水的入口为 b；

(2) TiCl₄水解生成 Ti(OH)₄，TiCl₄水解生成的胶体主要成分为 Ti(OH)₄；

(3) TiO₂·xH₂O 沉淀中含有少量的 Cl⁻杂质，判断TiO₂·xH₂O 沉淀是否洗涤干净，只需检验洗涤液中是否含有 Cl⁻，若最后一次洗涤液中不含 Cl⁻，则证明TiO₂·xH₂O 沉淀清洗干净，检验 Cl⁻，应选用的试剂是硝酸酸化的 AgNO₃；

(4) 由分析可知，装置 C 中试剂 X 为碱石灰；

(5) 由分析可知，该反应的化学方程式为 $6\text{TiO}_2 + 8\text{NH}_3 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 6\text{TiN} + 12\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ ；

(6) 由分析可知，装置 E 的作用是吸收氨气与水；

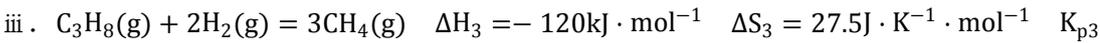
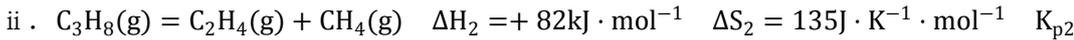
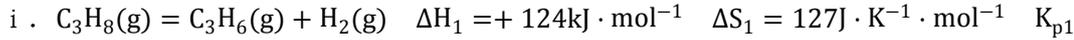
(7) ①该实验应先称取一定量的TiO₂固体，将TiO₂放入管式炉中，提前通入 NH₃排出管式炉中空气后再进行加热，

当反应结束后，应先停止加热，待冷却至室温后再停止通入 NH_3 ，则正确的实验操作步骤为 abdefc；

② 0.800gTiO_2 的物质的量为 $\frac{0.800\text{g}}{80\text{g/mol}} = 0.01\text{mol}$ ，则 TiN 的理论产量为 $0.01\text{mol} \times 62\text{g/mol} = 0.62\text{g}$ ，则 TiN 产率为 $\frac{0.496\text{g}}{0.62\text{g}} \times 100\% = 80\%$ 。

四、原理综合题

12. 探究甲醇对丙烷制丙烯的影响。丙烷制烯烃过程主要发生的反应有



已知： K_p 为用气体分压表示的平衡常数，分压 = 物质的量分数 \times 总压。在 0.1MPa 、 $t^\circ\text{C}$ 下，丙烷单独进料时，平衡体系中各组分的体积分数 φ 见下表。

物质	丙烯	乙烯	甲烷	丙烷	氢气
体积分数(%)	21	23.7	55.2	0.1	0

(1) 比较反应自发进行 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$) 的最低温度，反应 i _____ 反应 ii (填“>”或“<”)。

(2) ① 在该温度下， K_{p2} 远大于 K_{p1} ，但 $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)$ 和 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4)$ 相差不大，说明反应 iii 的正向进行有利于反应 i 的反应和反应 ii 的 _____ 反应 (填“正向”或“逆向”)。

② 从初始投料到达到平衡，反应 i、ii、iii 的丙烷消耗的平均速率从大到小的顺序为：_____。

③ 平衡体系中检测不到 H_2 ，可认为存在反应： $3\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = 2\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{CH}_4(\text{g}) \quad K_p$ ，下列相关说法正确的是 _____ (填标号)。

a. $K_p = K_{p1}^2 \cdot K_{p3}$

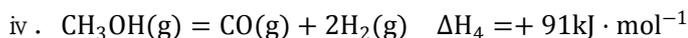
b. $K_p = \frac{0.210^2 \times 0.552^3 \times 0.1^2}{0.001^3} (\text{MPa})^2$

c. 使用催化剂，可提高丙烯的平衡产率

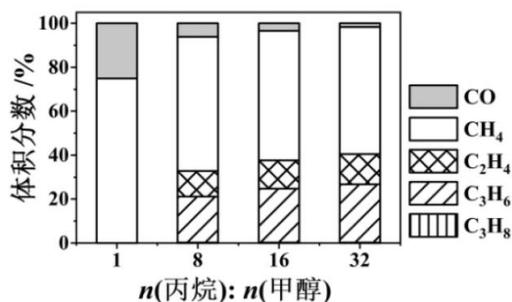
d. 平衡后再通入少量丙烷，可提高丙烯的体积分数

④ 由表中数据推算：丙烯选择性 = $\frac{n_{\text{生成}}(\text{丙烯})}{n_{\text{转化}}(\text{丙烷})} \times 100\% = \underline{\hspace{2cm}}$ (列出计算式)。

(3) 丙烷甲醇共进料时，还发生反应：



在 0.1MPa 、 $t^\circ\text{C}$ 下，平衡体系中各组分体积分数与进料比的关系如图所示。



①进料比 $n(\text{丙烷}): n(\text{甲醇}) = 1$ 时, 体系总反应: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{CH}_4(\text{g})$ $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

②随着甲醇投料增加, 平衡体系中丙烯的体积分数降低的原因是_____。

【答案】(1)>

(2) 正向 逆向 ii > i > iii ab $\frac{21}{21+23.7+\frac{55.2-23.7}{3}} \times 100\% = 38.04\%$

(3) -29 甲醇的投料增加, 反应 iv 正向移动, 氢气增加, 反应 i 逆向移动; 反应 iii 正向移动, 造成丙烯体积分数下降

【分析】 K_p 为用气体分压表示的平衡常数, 分压=物质的量分数×总压, 巧用盖斯定律解决问题。结合阿伏加德罗定律将物质的量和体积进行转化。

【详解】(1) 反应 i 的 $\Delta G = 124 - 127T$ (未带单位) < 0, $T > \frac{124}{127}$, 同理反应 ii: $T > \frac{82}{135}$, 故反应 i 的最低温度比反应 ii 的最低温度大, 故答案为: >;

(2) iii 的正向进行氢气浓度减小, 有利于 i 正向; iii 的正向进行甲烷浓度增大, 有利于 ii 逆向, 根据平衡体积分数 $\varphi(\text{甲烷}) > \varphi(\text{乙烯}) > \varphi(\text{丙烯})$, 消耗 1mol 丙烷生成 1mol 丙烯或 1mol 乙烯或 3mol 甲烷, 可知反应速率 ii > i > iii, 根据盖斯定律: 目标反应=2 i + iii, 故 $K_p = K_{p1}^2 \cdot K_{p3}$; 分压=物质的量分数×总压=体积分数×总压, 故

$$K_p = \frac{P^3(\text{CH}_4)P^2(\text{C}_2\text{H}_6)}{P^3(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{(0.552 \times 0.1)^2 (0.21 \times 1)^3}{(0.001 \times 0.1)^2} = \frac{0.552^3 \times 0.21^2}{0.001^3};$$

催化剂不能影响平衡; 通入丙烷平衡正向移动, 根据勒夏特列原理并不能够将丙烷增加的影响消除, 因此丙烯的体积分数会降低; 在相同条件下, 物质的量之比等于体积之比;

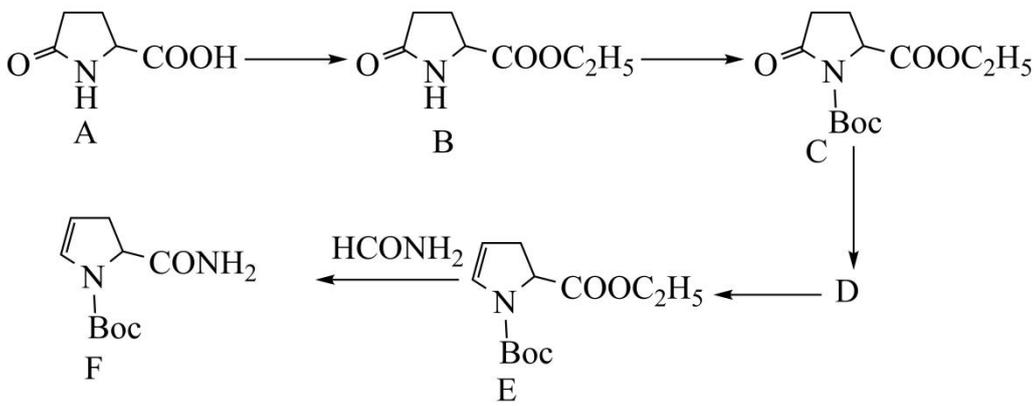
$$= \frac{n_{\text{生成}}(\text{丙烯})}{n_{\text{转化}}(\text{丙烷})} \times 100\% = \frac{21}{21+23.7+\frac{55.2-23.7}{3}} \times 100\% = 38.04\%;$$

(3) iii. $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = 3\text{CH}_4(\text{g})$ $\Delta H_3 = -120 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ iv. $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H_4 = +91 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

目标反应=iii + iv, 故 $\Delta H = -29 \text{kJ/mol}$; 甲醇的投料增加, 反应 iv 正向移动, 氢气增加, 反应 i 生成物增多, 平衡逆向移动; 反应 iii 反应物增多, 正向移动, 造成丙烯体积分数下降。故答案为: -29 kJ/mol; 甲醇的投料增加, 反应 iv 正向移动, 氢气增加, 反应 i 逆向移动; 反应 iii 正向移动, 造成丙烯体积分数下降。

五、有机推断题 (新)

13. 沙格列汀是治疗糖尿病的常用药物, 以下是制备该药物重要中间产物 F 的合成路线。



已知：Boc 表示叔丁氧羰基。

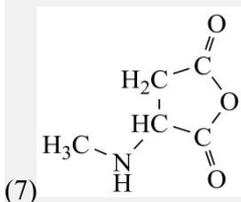
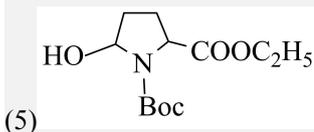
- (1) A 中所含官能团名称_____。
- (2) 判断物质在水中的溶解度：A _____ B (填“>”或“<”)
- (3) 请从物质结构角度分析 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 能与 HCl 反应的原因_____。
- (4) A \rightarrow B 的反应类型_____。
- (5) 写出 D 的结构简式_____。
- (6) 写出 E \rightarrow F 的化学反应方程式_____。
- (7) A 的其中一种同分异构体是丁二酸分子内脱水后的分子上一个 H 被取代后的烃的衍生物，核磁共振氢谱图的比例为 3:2:1:1，写出该同分异构体的结构简式_____。(只写一种)

【答案】 (1) 羧基、酰胺基

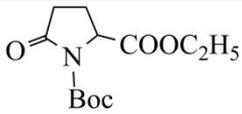
(2) >

(3) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 结构中的 N 原子有孤对电子，分子偏碱性，能和酸性的 HCl 发生反应

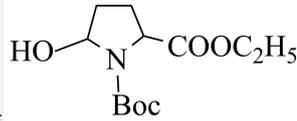
(4) 酯化反应



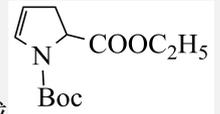
【分析】 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 发生酯化反应生成 ，加 Boc-OH 发生取代反应生成



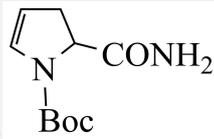
，加入氢气发生加成反应生成



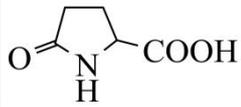
，发生消去反应生成

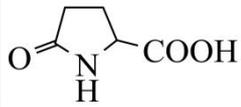


，



加入 HCONH_2 发生取代反应生成



【详解】(1) A 为 ，官能团为羧基、酰胺基；

故答案为：羧基、酰胺基。

(2) A 中含有羧基，属于亲水基，B 中含有酯基，属于疏水基，故 A 的溶解度大于 B 的溶解度；

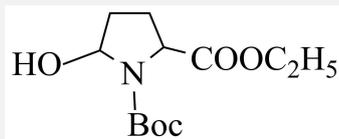
故答案为：>。

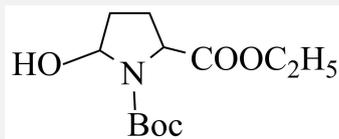
(3) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 结构中的 N 原子有孤对电子，分子偏碱性，能和酸性的 HCl 发生反应；

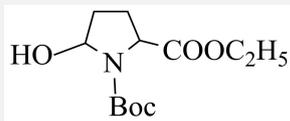
故答案为： $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 结构中的 N 原子有孤对电子，分子偏碱性，能和酸性的 HCl 发生反应。

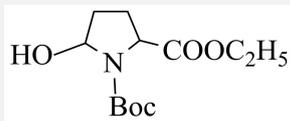
(4) 根据分析可知，A→B 的反应类型为酯化反应；

故答案为：酯化反应。

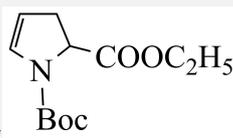


(5) 根据分析可知 D 结构简式为 ；

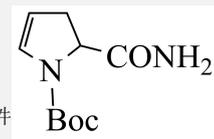


故答案为：。

(6) 根据分析可知 E→F 的化学反应方程式为

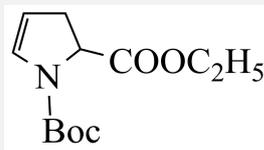


+ $\text{HCONH}_2 \xrightarrow{\text{一定条件}}$

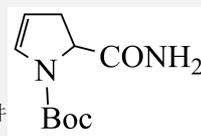


+ HCOOC_2H_5 ；

故答案为：

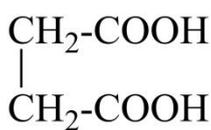


+ $\text{HCONH}_2 \xrightarrow{\text{一定条件}}$



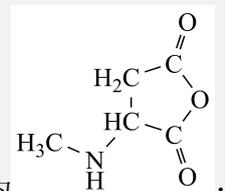
+ HCOOC_2H_5 。

(7) 丁二酸为



，分子内脱水时，两个羧基间脱水，脱水产物分子上一个 H 被取代后的烃的衍生

物是 A 的同分异构体，核磁共振氢谱图的比例为 3:2:1:1，则该同分异构体的结构简式为



；

故答案为：

