

2023 年高考山东卷化学真题

一、单选题

1. 下列之物具有典型的齐鲁文化特色，据其主要化学成分不能与其他三种归为一类的是

- A. 泰山墨玉 B. 龙山黑陶 C. 齐国刀币 D. 淄博琉璃

【答案】C

【详解】墨玉、黑陶、琉璃均属于硅酸盐制品，主要成分均为硅酸盐材料，而刀币的主要成分为青铜，故答案为：C。

2. 实验室中使用盐酸、硫酸和硝酸时，对应关系错误的是

- A. 稀盐酸：配制 AlCl_3 溶液
B. 稀硫酸：蔗糖和淀粉的水解
C. 稀硝酸：清洗附有银镜的试管
D. 浓硫酸和浓硝酸的混合溶液：苯的磺化

【答案】D

【详解】A. 实验室配制 AlCl_3 溶液时向其中加入少量的稀盐酸以抑制 Al^{3+} 水解，A 不合题意；
B. 蔗糖和淀粉的水解时常采用稀硫酸作催化剂，B 不合题意；
C. 清洗附有银镜的试管用稀硝酸，反应原理为： $3\text{Ag}+4\text{HNO}_3(\text{稀})=3\text{AgNO}_3+\text{NO}\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ ，C 不合题意；
D. 苯的磺化是苯和浓硫酸共热，反应生成苯磺酸的反应，故不需要用到浓硫酸和浓硝酸的混合溶液，D 符合题意；
故答案为：D。

3. 下列分子属于极性分子的是

- A. CS_2 B. NF_3 C. SO_3 D. SiF_4

【答案】B

【详解】A. CS_2 中 C 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4-2 \times 2) = 0$ ， σ 键电子对数为 2，价层电子对数为 2， CS_2 的空间构型为直线形，分子中正负电中心重合， CS_2 属于非极性分子，A 项不符合题意；
B. NF_3 中 N 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5-3 \times 1) = 1$ ， σ 键电子对数为 3，价层电子对数为 4， NF_3 的空间构型为三角锥形，分子中正负电中心不重合， NF_3 属于极性分子，B 项符合题意；
C. SO_3 中 S 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6-3 \times 2) = 0$ ， σ 键电子对数为 3，价层电子对数为 3， SO_3 的空间构型为平面正三角形，分子中正负电中心重合， SO_3 属于非极性分子，C 项不符合题意；
D. SiF_4 中 Si 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4-4 \times 1) = 0$ ， σ 键电子对数为 4，价层电子对数为 4， SiF_4 的空间构型为正四面体形，分子中正负电中心重合， SiF_4 属于非极性分子，D 项不符合题意；

答案选 B。

4. 实验室安全至关重要，下列实验室事故处理方法错误的是

- A. 眼睛溅进酸液，先用大量水冲洗，再用饱和碳酸钠溶液冲洗
- B. 皮肤溅上碱液，先用大量水冲洗，再用 2% 的硼酸溶液冲洗
- C. 电器起火，先切断电源，再用二氧化碳灭火器灭火
- D. 活泼金属燃烧起火，用灭火毯(石棉布)灭火

【答案】A

【详解】A. 眼睛溅进酸液，先用大量水冲洗，再用 3%-5% 的碳酸氢钠溶液冲洗，故 A 错误；

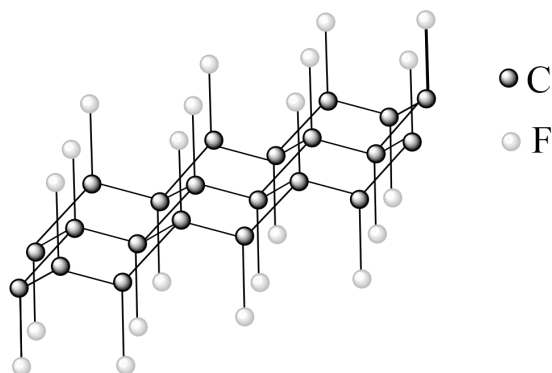
B. 立即用大量水冲洗，尽可能减少碱对皮肤的伤害，再用 2% 的硼酸中和残余的碱，故 B 正确；

C. 电器起火，先切断电源，再用二氧化碳灭火器灭火，故 C 正确；

D. 活泼金属会与水反应，所以燃烧起火，用灭火毯(石棉布)灭火，故 D 正确；

答案为 A。

5. 石墨与 F_2 在 $450^\circ C$ 反应，石墨层间插入 F 得到层状结构化合物 $(CF)_x$ ，该物质仍具润滑性，其单层局部结构如图所示。下列关于该化合物的说法正确的是



- A. 与石墨相比， $(CF)_x$ 导电性增强
- B. 与石墨相比， $(CF)_x$ 抗氧化性增强
- C. $(CF)_x$ 中 C—C 的键长比 C—F 短
- D. $1\text{mol}(CF)_x$ 中含有 $2x\text{mol}$ 共价单键

【答案】B

【详解】A. 石墨晶体中每个碳原子上未参与杂化的 1 个 2p 轨道上电子在层内离域运动，故石墨晶体能导电，而 $(CF)_x$ 中没有未参与杂化的 2p 轨道上的电子，故与石墨相比， $(CF)_x$ 导电性减弱，A 错误；

B. $(CF)_x$ 中 C 原子的所有价键均参与成键，未有未参与成键的孤电子或者不饱和键，故与石墨相比， $(CF)_x$ 抗氧化性增强，B 正确；

C. 已知 C 的原子半径比 F 的大，故可知 $(CF)_x$ 中 C—C 的键长比 C—F 长，C 错误；

故答案为：B。

A. 测定溶液 pH
B. 滴加酚酞试剂
C. 滴加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液
D. 滴加饱和 Na_2CO_3 溶液

答案 C。

克拉维酸

- 第 3 页 共 20 页

C. 由题干有机物结构简式可知, 该有机物中的羧基、羟基、酰胺基等官能团具有形成氢键的能力, 故其分子间可以形成氢键, 其中距离较近的某些官能团之间还可以形成分子内氢键, C 正确;

D. 由题干有机物结构简式可知, 1mol 该有机物含有羧基和酰胺基各 1mol, 这两种官能团都能与强碱反应, 故 1mol 该物质最多可与 2molNaOH 反应, D 错误;

故答案为: D。

8. 一定条件下, 乙酸酐 $[(CH_3CO)_2O]$ 醇解反应 $[(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH]$ 可进行完全, 利用此反应定量测定有机醇(ROH)中的羟基含量, 实验过程中酯的水解可忽略。实验步骤如下:

①配制一定浓度的乙酸酐-苯溶液。

②量取一定体积乙酸酐-苯溶液置于锥形瓶中, 加入 mgROH 样品, 充分反应后, 加适量水使剩余乙酸酐完全水解:
 $(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$ 。

③加指示剂并用 $cmol \cdot L^{-1}NaOH$ -甲醇标准溶液滴定至终点, 消耗标准溶液 V_1mL 。

④在相同条件下, 量取相同体积的乙酸酐-苯溶液, 只加适量水使乙酸酐完全水解; 加指示剂并用 $cmol \cdot L^{-1}NaOH$ -甲醇标准溶液滴定至终点, 消耗标准溶液 V_2mL 。对于上述实验, 下列做法正确的是

- A. 进行容量瓶检漏时, 倒置一次即可
- B. 滴入半滴标准溶液, 锥形瓶中溶液变色, 即可判定达滴定终点
- C. 滴定读数时, 应单手持滴定管上端并保持其自然垂直
- D. 滴定读数时, 应双手一上一下持滴定管

【答案】C

【详解】A. 进行容量瓶检漏时, 倒置一次, 然后玻璃塞旋转 180 度后再倒置一次, 故 A 错误;

B. 滴入半滴标准溶液, 锥形瓶中溶液变色, 且半分钟内不变回原色, 才是达到滴定终点, 故 B 错误;

C. 滴定读数时, 应单手持滴定管上端无刻度处, 并保持其自然垂直, 故 C 正确;

D. 滴定读数时, 应单手持滴定管上端无刻度处, 并保持其自然垂直, 故 D 错误;

答案为 C。

9. 一定条件下, 乙酸酐 $[(CH_3CO)_2O]$ 醇解反应 $[(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH]$ 可进行完全, 利用此反应定量测定有机醇(ROH)中的羟基含量, 实验过程中酯的水解可忽略。实验步骤如下:

①配制一定浓度的乙酸酐-苯溶液。

②量取一定体积乙酸酐-苯溶液置于锥形瓶中, 加入 mgROH 样品, 充分反应后, 加适量水使剩余乙酸酐完全水解:
 $(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$ 。

③加指示剂并用 $cmol \cdot L^{-1}NaOH$ -甲醇标准溶液滴定至终点, 消耗标准溶液 V_1mL 。

④在相同条件下，量取相同体积的乙酸酐-苯溶液，只加适量水使乙酸酐完全水解；加指示剂并用 $\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ -甲醇标准溶液滴定至终点，消耗标准溶液 $V_2\text{mL}$ 。ROH 样品中羟基含量(质量分数)计算正确的是

- A. $\frac{c(V_2-V_1) \times 17}{1000m} \times 100\%$ B. $\frac{c(V_1-V_2) \times 17}{1000m} \times 100\%$
 C. $\frac{0.5c(V_2-V_1) \times 17}{1000m} \times 100\%$ D. $\frac{c(0.5V_2-V_1) \times 17}{1000m} \times 100\%$

【答案】A

【详解】由题中信息可知，量取一定体积乙酸酐-苯溶液置于锥形瓶中，加入 mgROH 样品，发生醇解反应 $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOR} + \text{CH}_3\text{COOH}]$ ，充分反应后，加适量水使剩余乙酸酐完全水解 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$ ，加指示剂并用 $\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ -甲醇标准溶液滴定至终点，消耗标准溶液 $V_1\text{mL}$ ；在相同条件下，量取相同体积的乙酸酐-苯溶液，只加适量水使乙酸酐完全水解，用 $\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ -甲醇标准溶液滴定乙酸酐完全水解生成的乙酸，消耗标准溶液 $V_2\text{mL}$ ；两次实验消耗标准溶液的差值为 $(V_2-V_1)\text{mL}$ ，由反应原理可知，该差值产生的原因是因为醇解产物 CH_3COOR 不消耗 NaOH ，则 R 守恒可知， $n(\text{ROH})=n(\text{CH}_3\text{COOR})=(V_2-V_1) \times c \times 10^{-3}\text{mol}$ ，因此，ROH 样品中羟基质量分数 $=\frac{(V_2-V_1) \times c \times 10^{-3}\text{mol} \times 17\text{g/mol}}{\text{mg}} \times 100\% = \frac{(V_2-V_1) \times c \times 17}{10^3m} \times 100\%$ ，A 正确，故选 A。

10. 一定条件下，乙酸酐 $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ 醇解反应 $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOR} + \text{CH}_3\text{COOH}]$ 可进行完全，利用此反应定量测定有机醇(ROH)中的羟基含量，实验过程中酯的水解可忽略。实验步骤如下：

- ①配制一定浓度的乙酸酐-苯溶液。
- ②量取一定体积乙酸酐-苯溶液置于锥形瓶中，加入 mg ROH 样品，充分反应后，加适量水使剩余乙酸酐完全水解： $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$ 。
- ③加指示剂并用 $\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ -甲醇标准溶液滴定至终点，消耗标准溶液 $V_1\text{mL}$ 。
- ④在相同条件下，量取相同体积的乙酸酐-苯溶液，只加适量水使乙酸酐完全水解；加指示剂并用 $\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ -甲醇标准溶液滴定至终点，消耗标准溶液 $V_2\text{mL}$ 。根据上述实验原理，下列说法正确的是

- A. 可以用乙酸代替乙酸酐进行上述实验
 B. 若因甲醇挥发造成标准溶液浓度发生变化，将导致测定结果偏小
 C. 步骤③滴定时，不慎将锥形瓶内溶液溅出，将导致测定结果偏小
 D. 步骤④中，若加水量不足，将导致测定结果偏大

【答案】B

【分析】步骤④消耗 NaOH 的物质的量为 $(V_2 \times c \times 10^{-3})\text{mol}$ ，即乙酸酐的总物质的量为 $\frac{(V_2 \times c \times 10^{-3})}{2}\text{mol}$ ，步骤③消耗 NaOH 的物质的量为 $V_1 \times c \times 10^{-3}\text{mol}$ ，即醇解反应和水解反应生成的乙酸物质的量为 $V_1 \times c \times 10^{-3}\text{mol}$ ，由醇解反应和水解反应生成乙酸的比例关系可知， $n(\text{ROH}) + [\frac{(V_2 \times c \times 10^{-3}\text{mol})}{2} - n(\text{ROH})] \times 2 = V_1 \times c \times 10^{-3}\text{mol}$ ，解得 $n(\text{ROH}) = (V_2 \times c \times 10^{-3} - V_1 \times c \times 10^{-3})\text{mol} = (V_2 - V_1) \times c \times 10^{-3}\text{mol}$ ，因此 ROH 的物质的量为 $(V_2 - V_1) \times c \times$

10^{-3}mol 。

【详解】A. 乙酸与醇的酯化反应可逆，不能用乙酸代替乙酸酐进行上述实验，A 错误；

B. 若甲醇挥发，NaOH-甲醇溶液的浓度将偏大，滴定时消耗 NaOH-甲醇溶液的体积偏小，使 V_2-V_1 随 NaOH-甲醇溶液浓度增大而减小，ROH 的物质的量为 $(V_2-V_1) \times c \times 10^{-3}\text{mol}$ 也随之减小，故将导致测定结果偏小，B 正确；

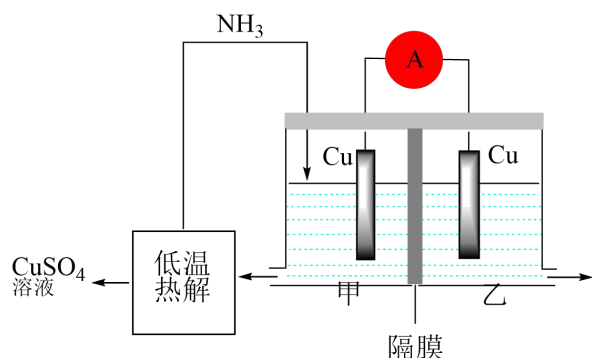
C. 步骤③滴定时，不慎将锥形瓶内溶液溅出，消耗 NaOH-甲醇溶液的体积偏小即 V_1 偏小，而 ROH 的物质的量为 $(V_2-V_1) \times c \times 10^{-3}\text{mol}$ ，故将导致测定结果偏大，C 错误；

D. 步骤④中，若加水量不足，乙酸酐未完全水解，生成乙酸的物质的量偏小，消耗 NaOH-甲醇溶液的体积偏小即 V_2 偏小，而 ROH 的物质的量为 $(V_2-V_1) \times c \times 10^{-3}\text{mol}$ ，故将导致测定结果偏小，D 错误；

故选 B。

二、多选题（新）

11. 利用热再生氨电池可实现 CuSO_4 电镀废液的浓缩再生。电池装置如图所示，甲、乙两室均预加相同的 CuSO_4 电镀废液，向甲室加入足量氨水后电池开始工作。下列说法正确的是



A. 甲室 Cu 电极为正极

B. 隔膜为阳离子膜

C. 电池总反应为： $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

D. NH_3 扩散到乙室将对电池电动势产生影响

【答案】CD

【详解】A. 向甲室加入足量氨水后电池开始工作，则甲室 Cu 电极溶解，变为铜离子与氨气形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，因此甲室 Cu 电极为负极，故 A 错误；

B. 在原电池内电路中阳离子向正极移动，若隔膜为阳离子膜，电极溶解生成的铜离子要向右侧移动，通入氨气要消耗铜离子，显然左侧阳离子不断减小，明显不利于电池反应正常进行，故 B 错误；

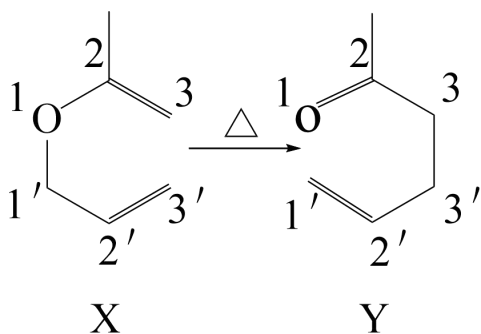
C. 左侧负极是 $\text{Cu} - 2\text{e}^- + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，正极是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ ，则电池总反应为： $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，故 C 正确；

D. NH_3 扩散到乙室会与铜离子反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 铜离子浓度降低, 铜离子得电子能力减弱, 因此将对电池电动势产生影响, 故 D 正确。

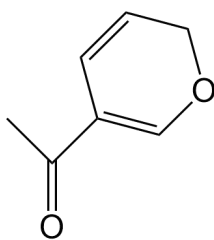
综上所述, 答案为 CD。

三、单选题

12. 有机物 $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 的异构化反应如图所示, 下列说法错误的是



- A. 依据红外光谱可确证 X、Y 存在不同的官能团
- B. 除氢原子外, X 中其他原子可能共平面
- C. 含醛基和碳碳双键且有手性碳原子的 Y 的同分异构体有 4 种(不考虑立体异构)



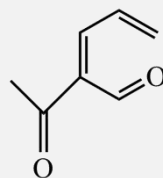
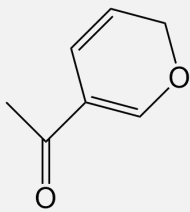
- D. 类比上述反应, 的异构化产物可发生银镜反应和加聚反应

【答案】C

【详解】A. 由题干图示有机物 X、Y 的结构简式可知, X 含有碳碳双键和醚键, Y 含有碳碳双键和酮羰基, 红外光谱图中可以反映不同官能团或化学键的吸收峰, 故依据红外光谱可确证 X、Y 存在不同的官能团, A 正确;

B. 由题干图示有机物 X 的结构简式可知, X 分子中存在两个碳碳双键所在的平面, 单键可以任意旋转, 故除氢原子外, X 中其他原子可能共平面, B 正确;

C. 由题干图示有机物 Y 的结构简式可知, Y 的分子式为: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, 则含醛基和碳碳双键且有手性碳原子(即同时连有四个互不相同的原子或原子团的碳原子)的 Y 的同分异构体有: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CHO}$ 共 5 种(不考虑立体异构), C 错误;

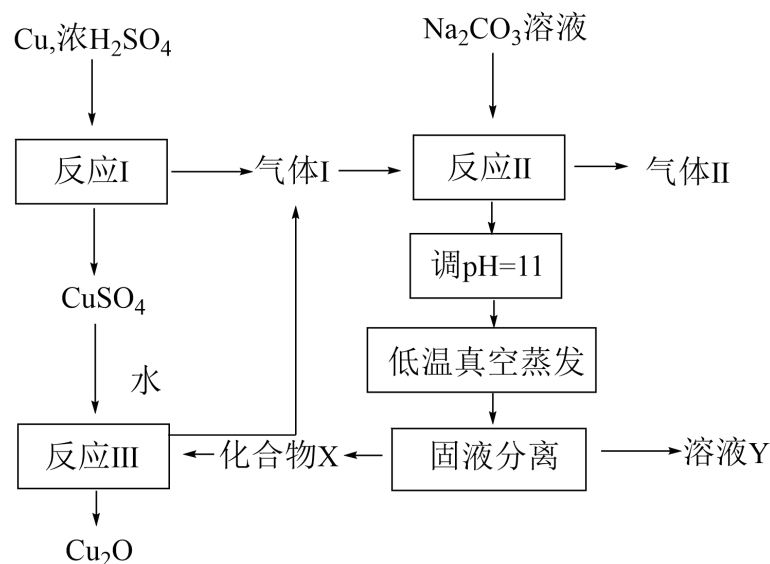


D. 由题干信息可知, 类比上述反应, 的异构化产物为: 含有碳碳双键和醛基, 故可发生银镜反应和加聚反应, D 正确;

故答案为: C。

四、多选题(新)

13. 一种制备 Cu_2O 的工艺路线如图所示, 反应 II 所得溶液 pH 在 3~4 之间, 反应 III 需及时补加 NaOH 以保持反应在 pH = 5 条件下进行。常温下, H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ 。下列说法正确的是



A. 反应 I、II、III 均为氧化还原反应

B. 低温真空蒸发主要目的是防止 NaHSO_3 被氧化

C. 溶液 Y 可循环用于反应 II 所在操作单元吸收气体 I

D. 若 Cu_2O 产量不变, 参与反应 III 的 X 与 CuSO_4 物质的量之比 $\frac{n(X)}{n(\text{CuSO}_4)}$ 增大时, 需补加 NaOH 的量减少

【答案】CD

【分析】铜和浓硫酸反应(反应 I)生成二氧化硫气体(气体 I)和硫酸铜, 生成的二氧化硫气体与碳酸钠反应(反应 II), 所得溶液 pH 在 3~4 之间, 溶液显酸性, 根据 H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$, 可知 NaHSO_3 溶液显酸性(电离大于水解), 则反应 II 所得溶液成分是 NaHSO_3 , 调节溶液 pH 值至 11, 使 NaHSO_3 转化为 Na_2SO_3 , 低温真空蒸发(防止 Na_2SO_3 被氧化), 故固液分离得到 Na_2SO_3 晶体和 Na_2SO_3 溶液, Na_2SO_3 和 CuSO_4 反应的离子方程式是 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{H}^+$, 反应过程中酸性越来越强, 使 Na_2SO_3 转化成 SO_2 气体, 总反应方程式是 $2\text{CuSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2\uparrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$, 需及时补加 NaOH 以保持反应在 pH = 5 条件下进行, 据此分析解答。

【详解】A. 反应 I 是铜和浓硫酸反应, 生成二氧化硫, 是氧化还原反应, 反应 II 是 SO_2 和碳酸钠溶液反应, 生成

NaHSO₃、水和二氧化碳，是非氧化还原反应，反应Ⅲ是 Na₂SO₃ 和 CuSO₄ 反应生成 Cu₂O，是氧化还原反应，故 A 错误；

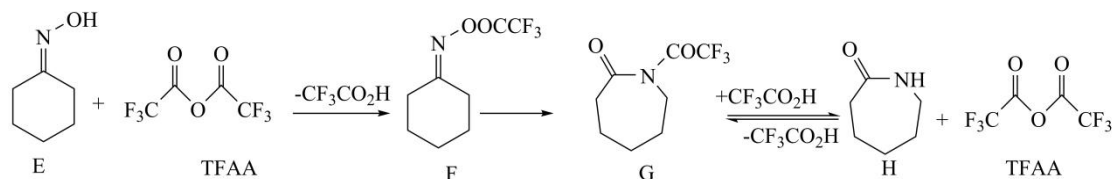
B. 低温真空蒸发主要目的是防止 Na₂SO₃ 被氧化，而不是 NaHSO₃，故 B 错误；

C. 经分析溶液 Y 的成分是 Na₂SO₃ 溶液，可循环用于反应Ⅱ的操作单元吸收 SO₂ 气体(气体 I)，故 C 正确；

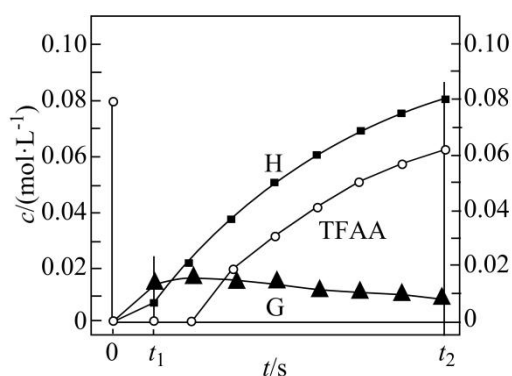
D. 制取 Cu₂O 总反应方程式是 $2\text{CuSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2\uparrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，化合物 X 是指 Na₂SO₃，若 Cu₂O 产量不变，增大 $\frac{n(\text{X})}{n(\text{CuSO}_4)}$ 比，多的 Na₂SO₃ 会消耗氢离子，用于控制 pH 值，可减少 NaOH 的量，故 D 正确；

答案 CD。

14. 一定条件下，化合物 E 和 TFAA 合成 H 的反应路径如下：



已知反应初始 E 的浓度为 0.10 mol·L⁻¹，TFAA 的浓度为 0.08 mol·L⁻¹，部分物种的浓度随时间的变化关系如图所示，忽略反应过程中的体积变化。下列说法正确的是



- A. t₁时刻，体系中有 E 存在
- B. t₂时刻，体系中无 F 存在
- C. E 和 TFAA 反应生成 F 的活化能很小
- D. 反应达平衡后，TFAA 的浓度为 0.08 mol·L⁻¹

【答案】AC

【分析】一定条件下，化合物 E 和 TFAA 合成 H 的反应路径中，共发生三个反应：

① E + TFAA → F ② F → G ③ G ⇌ H + TFAA

t₁ 之后的某时刻，H 为 0.02 mol·L⁻¹，此时 TFAA 的浓度仍为 0，则表明 0.10 mol·L⁻¹ E、起始时的 0.08 mol·L⁻¹ TFAA、G 分解生成的 0.02 mol·L⁻¹ TFAA 全部参加反应，生成 0.10 mol·L⁻¹ F；在 t₂ 时刻，H 为 0.08 mol·L⁻¹，TFAA 为 0.06 mol·L⁻¹，G 为 0.01 mol·L⁻¹，则 F 为 0.01 mol·L⁻¹。

【详解】A. 由图可知，反应 0 时刻后，TFAA 的浓度由 0.08 mol/L 降为 0，说明 E 与 TFAA 反应极快，根据合成路

线可知，E 与 TF AA 以 1:1 进行反应，E 的起始浓度为 0.1 mol/L，则反应后 E 的浓度降为 0.02 mol/L，故 t_1 时刻体系中有 E 存在，A 正确；

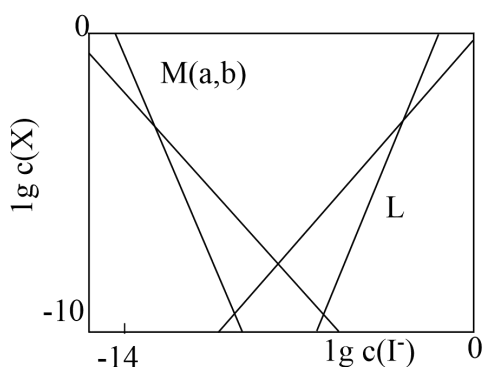
B. 由分析可知， t_2 时刻，H 为 $0.08\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TF AA 为 $0.06\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，G 为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则 F 为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，所以体系中有 F 存在，B 不正确；

C. t_1 之后的某时刻，H 为 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时 TF AA 的浓度仍为 0，表明此时 E 和 TF AA 完全反应生成 F，所以 E 和 TF AA 生成 F 的反应速率快，反应的活化能很小，C 正确；

D. 在 t_2 时刻，H 为 $0.08\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TF AA 为 $0.06\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，G 为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，F 为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，只有 F、G 全部转化为 H 和 TF AA 时，TF AA 的浓度才能为 $0.08\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而 $\text{G}\rightleftharpoons\text{H}+\text{TF AA}$ 为可逆反应，所以反应达平衡后，TF AA 的浓度一定小于 $0.08\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，D 不正确；

故选 AC。

15. 在含 $\text{HgI}_2(\text{s})$ 的溶液中，一定 $c(\text{I}^-)$ 范围内，存在平衡关系： $\text{HgI}_2(\text{s})\rightleftharpoons\text{HgI}_2(\text{aq})$ ； $\text{HgI}_2(\text{aq})\rightleftharpoons\text{Hg}^{2+}+2\text{I}^-$ ； $\text{HgI}_2(\text{aq})\rightleftharpoons\text{HgI}^++\text{I}^-$ ； $\text{HgI}_2(\text{aq})+\text{I}^-\rightleftharpoons\text{HgI}_3^-$ ； $\text{HgI}_2(\text{aq})+2\text{I}^-\rightleftharpoons\text{HgI}_4^{2-}$ ，平衡常数依次为 K_0 、 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 。已知 $\lg c(\text{Hg}^{2+})$ 、 $\lg c(\text{HgI}^+)$ 、 $\lg c(\text{HgI}_3^-)$ 、 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ 随 $\lg c(\text{I}^-)$ 的变化关系如图所示，下列说法错误的是



A. 线 L 表示 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ 的变化情况

B. 随 $c(\text{I}^-)$ 增大， $c[\text{HgI}_2(\text{aq})]$ 先增大后减小

C. $a = \lg \frac{K_1}{K_2}$

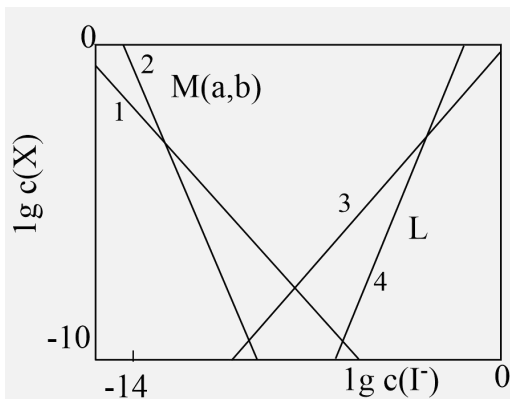
D. 溶液中 I 元素与 Hg 元素的物质的量之比始终为 2:1

【答案】BD

【分析】由题干反应方程式 $\text{HgI}_2(\text{aq})\rightleftharpoons\text{Hg}^{2+}+2\text{I}^-$ 可知， $K_1=\frac{c(\text{Hg}^{2+})c^2(\text{I}^-)}{c(\text{HgI}_2)}$ ，则有 $c(\text{Hg}^{2+})=\frac{K_1c(\text{HgI}_2)}{c^2(\text{I}^-)}$ ，则有

$\lg c(\text{Hg}^{2+})=\lg K_1+\lg c(\text{HgI}_2)-2\lg c(\text{I}^-)$ ，同理可得： $\lg c(\text{HgI}^+)=\lg K_2+\lg c(\text{HgI}_2)-\lg c(\text{I}^-)$ ， $\lg c(\text{HgI}_3^-)=\lg K_3+\lg c(\text{HgI}_2)+\lg c(\text{I}^-)$ ，

$\lg c(\text{HgI}_4^{2-})=\lg K_4+\lg c(\text{HgI}_2)+2\lg c(\text{I}^-)$ ，且由 $\text{HgI}_2(\text{s})\rightleftharpoons\text{HgI}_2(\text{aq})$ 可知 $K_0=c[\text{HgI}_2(\text{aq})]$ 为一定值，故可知图示中



曲线 1、2、3、4 即 L 分别代表 $\lg c(\text{HgI}^+)$ 、 $\lg c(\text{Hg}^{2+})$ 、 $\lg c(\text{HgI}_3^-)$ 、 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ ，

据此分析解题。

【详解】A. 由分析可知，线 L 表示 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ 的变化情况，A 正确；

B. 已知 $\text{HgI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{aq})$ 的化学平衡常数 $K_0 = c[\text{HgI}_2(\text{aq})]$ ，温度不变平衡常数不变，故随 $c(\text{I}^-)$ 增大， $c[\text{HgI}_2(\text{aq})]$ 始终保持不变，B 错误；

C. 由分析可知，曲线 1 方程为： $\lg c(\text{Hg}^{2+}) = \lg K_1 + \lg c(\text{HgI}_2) - 2\lg c(\text{I}^-)$ ，曲线 2 方程为： $\lg c(\text{HgI}^+) = \lg K_2 + \lg c(\text{HgI}_2) - \lg c(\text{I}^-)$ 即有① $b = \lg K_1 + \lg c(\text{HgI}_2) - 2a$ ，② $b = \lg K_2 + \lg c(\text{HgI}_2) - a$ ，联合①②可知得： $a = \lg K_1 - \lg K_2 = \lg \frac{K_1}{K_2}$ ，C 正确；

D. 若溶液中的溶质只有 HgI_2 ，则 I^- 离子浓度应该是一个定值，而不是横坐标这样可以变大的，题目是先 HgI_2 溶液中额外加入含 I^- 离子的溶液，比如 KI ，则 I 元素与 Hg 元素的物质的量之比大于 2:1，D 错误；

故答案为：BD。

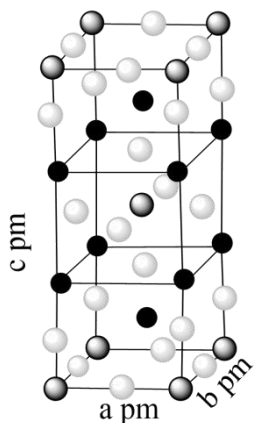
五、结构与性质

16. 卤素可形成许多结构和性质特殊的化合物。回答下列问题：

(1) -40°C 时， F_2 与冰反应生成 HOF 和 HF 。常温常压下， HOF 为无色气体，固态 HOF 的晶体类型为_____， HOF 水解反应的产物为_____ (填化学式)。

(2) ClO_2 中心原子为 Cl ， Cl_2O 中心原子为 O ，二者均为 V 形结构，但 ClO_2 中存在大 π 键 (Π_3^5)。 ClO_2 中 Cl 原子的轨道杂化方式_____；为 $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ 键角_____ $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$ 键角 (填“>”“<”或“=”)。比较 ClO_2 与 Cl_2O 中 $\text{Cl}-\text{O}$ 键的键长并说明原因_____。

(3) 一定条件下， CuCl_2 、 K 和 F_2 反应生成 KCl 和化合物 X。已知 X 属于四方晶系，晶胞结构如图所示 (晶胞参数 $a = b \neq c$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)，其中 Cu 化合价为 +2。上述反应的化学方程式为_____。若阿伏伽德罗常数的值为 N_A ，化合物 X 的密度 $\rho =$ _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (用含 N_A 的代数式表示)。



【答案】(1) 分子晶体 HF、H₂O₂

(2) sp^2 > ClO₂分子中 Cl—O 键的键长小于 Cl₂O 中 Cl—O 键的键长，其原因是：ClO₂分子中既存在σ键，又存在大π键，原子轨道重叠的程度较大，因此其中 Cl—O 键的键长较小，而 Cl₂O 只存在普通的σ键。

(3) $CuCl_2 + 4K + 2F_2 = K_2CuF_4 + 2KCl$ $\frac{436 \times 10^{30}}{abcN_A}$

【详解】(1) 常温常压下，HOF 为无色气体，则 HOF 的沸点较低，因此，固态 HOF 的晶体类型为分子晶体。HOF 分子中 F 显-1 价，其水解时结合 H₂O 电离的 H⁺ 生成 HF，则 OH⁺ 结合 H₂O 电离的 OH⁻，两者反应生成 H₂O₂，因此，HOF 水解反应的产物为 HF、H₂O₂。

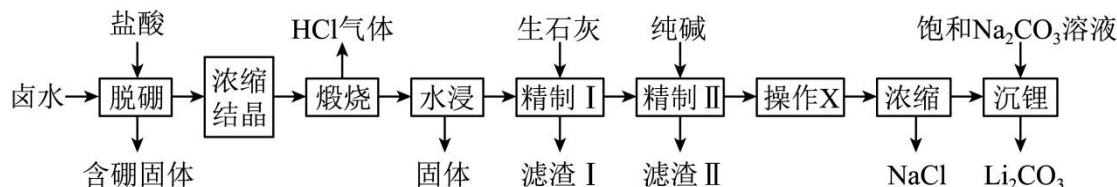
(2) ClO₂ 中心原子为 Cl，Cl₂O 中心原子为 O，二者均为 V 形结构，但 ClO₂ 中存在大π键(Π₃⁵)。由 ClO₂ 中存在 Π₃⁵ 可以推断，其中 Cl 原子只能提供 1 对电子，有一个 O 原子提供 1 个电子，另一个 O 原子提供 1 对电子，这 5 个电子处于互相平行的 p 轨道中形成大π键，Cl 提供孤电子对与其中一个 O 形成配位键，与另一个 O 形成的是普通的共价键(σ键，这个 O 只提供了一个电子参与形成大π键)，Cl 的价层电子对数为 3，则 Cl 原子的轨道杂化方式为 sp^2 ；Cl₂O 中心原子为 O，根据价层电子对的计算公式可知 $n = \frac{6+1 \times 2}{2} = 4$ ，因此，O 的杂化方式为 sp^3 ；根据价层电子对互斥理论可知，n = 4 时，价电子对的几何构型为正四面体，n = 3 时，价电子对的几何构型平面正三角形， sp^2 杂化的键角一定大于 sp^3 的，因此，虽然 ClO₂ 和 Cl₂O 均为 V 形结构，但 O—Cl—O 键角大于 Cl—O—Cl 键角，孤电子对对成键电子对的排斥作用也改变不了这个结论。ClO₂ 分子中 Cl—O 键的键长小于 Cl₂O 中 Cl—O 键的键长，其原因是：ClO₂ 分子中既存在σ键，又存在大π键，原子轨道重叠的程度较大，因此其中 Cl—O 键的键长较小，而 Cl₂O 只存在普通的σ键。

(3) 一定条件下，CuCl₂、K 和 F₂ 反应生成 KCl 和化合物 X。已知 X 属于四方晶系，其中 Cu 化合价为+2。由晶胞结构图可知，该晶胞中含有黑球的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$ 、白球的个数为 $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$ 、灰色球的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，则 X 中含有 3 种元素，其个数比为 1:2:4，由于其中 Cu 化合价为+2、F 的化合价为-1、K 的化合价为+1，根据化合价代数和为 0，可以推断 X 为 K₂CuF₄，上述反应的化学方程式为 $CuCl_2 + 4K + 2F_2 = K_2CuF_4 + 2KCl$ 。若阿伏加德罗常数的值为 N_A ，晶胞的质量为 $\frac{2 \times 218}{N_A} g$ ，晶胞的体积为 $abc pm^3 = abc \times 10^{-30} cm^3$ ，化合物 X 的密度 $\rho =$

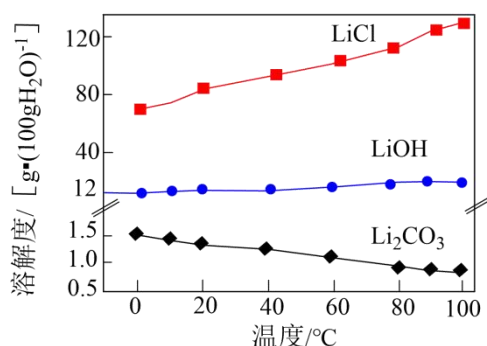
$$\frac{\frac{2 \times 218}{N_A} \text{g}}{abc \times 10^{-30} \text{cm}^3} = \frac{436 \times 10^{30}}{abc N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

六、工业流程题

17. 盐湖卤水(主要含 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和硼酸根等)是锂盐的重要来源。一种以高镁卤水为原料经两段除镁制备 Li_2CO_3 的工艺流程如下:



已知: 常温下, $K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 2.2 \times 10^{-2}$ 。相关化合物的溶解度与温度的关系如图所示。



回答下列问题:

- (1) 含硼固体中的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 在水中存在平衡: $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$ (常温下, $K_a = 10^{-9.24}$); $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 NaOH 溶液反应可制备硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。常温下, 在 $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂溶液中, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 水解生成等物质的量浓度的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, 该水解反应的离子方程式为____, 该溶液 $\text{pH} =$ ____。
- (2) 滤渣 I 的主要成分是____(填化学式); 精制 I 后溶液中 Li^+ 的浓度为 $2.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则常温下精制 II 过程中 CO_3^{2-} 浓度应控制在____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。若脱硼后直接进行精制 I, 除无法回收 HCl 外, 还将增加____的用量(填化学式)。
- (3) 精制 II 的目的是____; 进行操作 X 时应选择的试剂是____, 若不进行该操作而直接浓缩, 将导致____。

【答案】 (1) $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3 + 2[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 9.24
 (2) CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 5.5×10^{-3} CaO
 (3) 加入纯碱将精制 I 所得滤液中的 Ca^{2+} 转化为 CaCO_3 (或除去精制 I 所得滤液中的 Ca^{2+}), 提高 Li_2CO_3 纯度
 盐酸 浓缩液中因 CO_3^{2-} 浓度过大使得 Li^+ 过早沉淀, 即浓缩结晶得到的 NaCl 中会混有 Li_2CO_3 , 最终所得 Li_2CO_3 的产率减小

【分析】 由流程可知, 卤水中加入盐酸脱硼后过滤, 所得滤液经浓缩结晶后得到晶体, 该晶体中含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等, 焙烧后生成 HCl 气体; 烧渣水浸后过滤, 滤液中加生石灰后产生沉淀, 滤渣 I 的主要成分为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 ; 精制 I 所得滤液中再加纯碱又生成沉淀, 则滤渣 II 为 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 精制 II 所得滤液经操作 X 后, 所得溶液经

浓缩结晶、过滤得到氯化钠，浓缩后的滤液中加入饱和碳酸钠溶液沉锂，得到 Li_2CO_3 。

【详解】(1) 含硼固体中的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 在水中存在平衡： $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$ (常温下， $K = 10^{-9.24}$)； $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 NaOH 溶液反应可制备硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。常温下，在 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂溶液中， $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 水解生成等物质的量浓度的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ，该水解反应的离子方程式为 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3 + 2[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ，由 B 元素守恒可知， $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的浓度均为 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $K = \frac{c_{[\text{B}(\text{OH})_4]^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{B}(\text{OH})_3}} = c_{\text{H}^+} = 10^{-9.24}$ ，则该溶液 $\text{pH} = 9.24$ 。

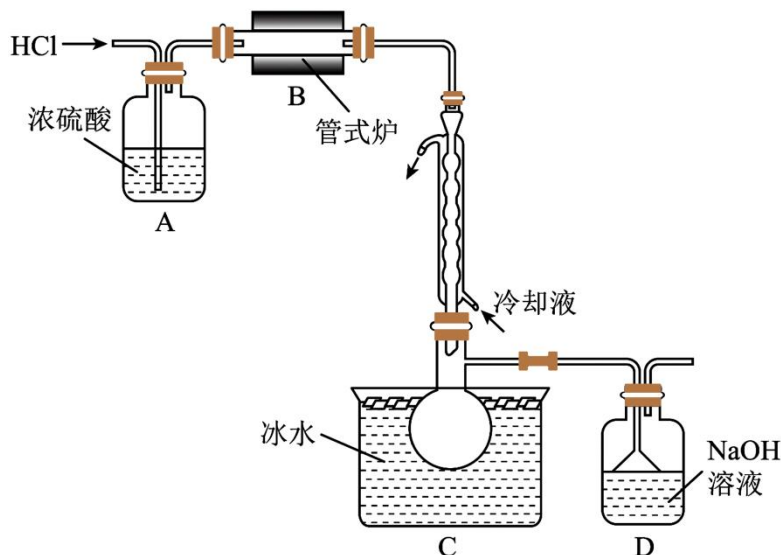
(2) 由分析可知，滤渣 I 的主要成分是 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ；精制 I 后溶液中 Li^+ 的浓度为 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，由 $K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 2.2 \times 10^{-2}$ 可知，则常温下精制 II 过程中 CO_3^{2-} 浓度应控制在 $\frac{2.2 \times 10^{-2}}{2.0^2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。若脱硼后直接进行精制 I，若不回收 HCl ，整个溶液将呈强酸性，因此为达到除 Mg^{2+} 离子所需的碱性 pH 首先需要额外多消耗 CaO ，同时多引入的 Ca^{2+} 离子需要更多的纯碱除去，因此，还将增加生石灰 (CaO) 和纯碱 (Na_2CO_3) 的用量。

(3) 精制 I 中，烧渣水浸后的滤液中加入生石灰后产生的滤渣 I 的主要成分为 CaSO_4 ；由于 CaSO_4 微溶于水，精制 I 所得滤液中还含有一定浓度的 Ca^{2+} ，还需要除去 Ca^{2+} ，因此，精制 II 的目的是：加入纯碱将精制 I 所得滤液中的 Ca^{2+} 转化为 CaCO_3 (或除去精制 I 所得滤液中的 Ca^{2+})，提高 Li_2CO_3 纯度。操作 X 是为了除去剩余的碳酸根离子，为了防止引入杂质离子，应选择的试剂是盐酸；加入盐酸的目的是除去剩余的碳酸根离子，若不进行该操作而直接浓缩，将导致浓缩液中因 CO_3^{2-} 浓度过大使得 Li^+ 过早沉淀，即浓缩结晶得到的 NaCl 中会混有 Li_2CO_3 ，最终所得 Li_2CO_3 的产率减小。

七、实验探究题

18. 三氯甲硅烷(SiHCl_3)是制取高纯硅的重要原料，常温下为无色液体，沸点为 31.8°C ，熔点为 -126.5°C ，易水解。

实验室根据反应 $\text{Si} + 3\text{HCl} \xrightarrow{\Delta} \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ ，利用如下装置制备 SiHCl_3 粗品(加热及夹持装置略)。回答下列问题：



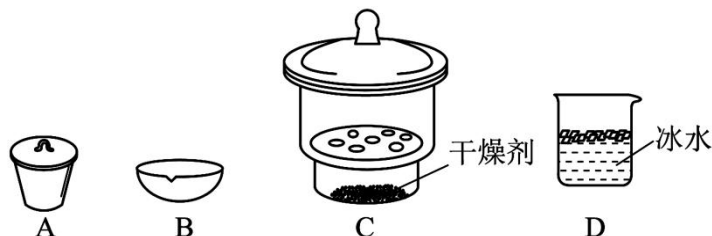
(1) 制备 SiHCl_3 时进行操作：(i).....；(ii) 将盛有硅粉的瓷舟置于管式炉中；(iii) 通入 HCl ，一段时间后接通冷凝装

置，加热开始反应。操作(i)为_____；判断制备反应结束的实验现象是_____。图示装置存在的两处缺陷是_____。

(2)已知电负性 $\text{Cl} > \text{H} > \text{Si}$, SiHCl_3 在浓 NaOH 溶液中发生反应的化学方程式为_____。

(3)采用如下方法测定溶有少量 HCl 的 SiHCl_3 纯度。

$m_1\text{g}$ 样品经水解、干燥等预处理过程得硅酸水合物后，进行如下实验操作：①_____，②_____ (填操作名称)，③称量等操作，测得所得固体氧化物质量为 $m_2\text{g}$ ，从下列仪器中选出①、②中需使用的仪器，依次为_____ (填标号)。测得样品纯度为_____ (用含 m_1 、 m_2 的代数式表示)。



【答案】(1) 检查装置气密性 当管式炉中没有固体剩余时 C、D 之间没有干燥装置，没有处理氢气的装置

(2) $\text{SiHCl}_3 + 5\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

(3) 高温灼烧 冷却 AC $\frac{135.5m_2}{60m_1} \times 100\%$

【分析】氯化氢气体通入浓硫酸干燥后，在管式炉中和硅在高温下反应，生成三氯甲硅烷和氢气，由于三氯甲硅烷沸点为 31.8°C ，熔点为 -126.5°C ，在球形冷凝管中可冷却成液态，在装置 C 中收集起来，氢气则通过 D 装置排出同时 D 可处理多余吸收的氯化氢气体，据此解答。

【详解】(1) 制备 SiHCl_3 时，由于氯化氢、 SiHCl_3 和氢气都是气体，所以组装好装置后，要先检查装置气密性，然后将盛有硅粉的瓷舟置于管式炉中，通入氯化氢气体，排出装置中的空气，一段时间后，接通冷凝装置，加热开始反应，当管式炉中没有固体剩余时，即硅粉完全反应， SiHCl_3 易水解，所以需要在 C、D 之间加一个干燥装置，防止 D 中的水蒸气进入装置 C 中，另外氢氧化钠溶液不能吸收氢气，需要在 D 后面加处理氢气的装置，故答案为：检查装置气密性；当管式炉中没有固体剩余时；C、D 之间没有干燥装置，没有处理氢气的装置；

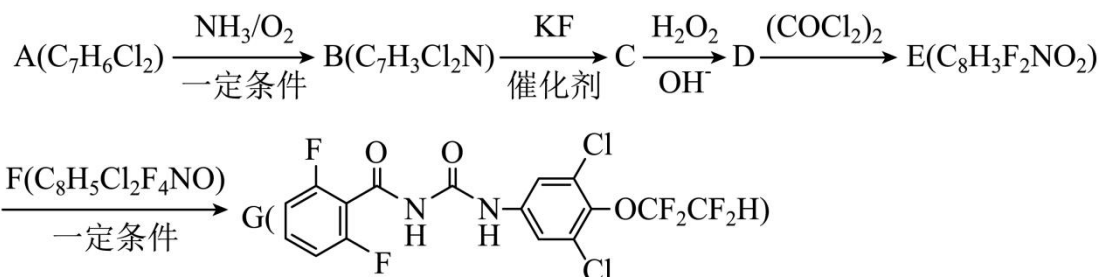
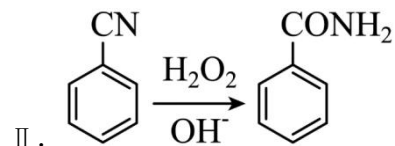
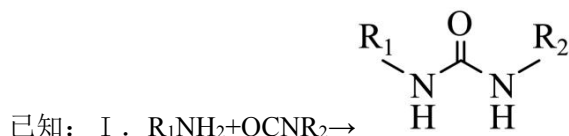
(2) 已知电负性 $\text{Cl} > \text{H} > \text{Si}$ ，则 SiHCl_3 中氯元素的化合价为 -1，H 元素的化合价为 -1，硅元素化合价为 +4，所以氢氧化钠溶液和 SiHCl_3 反应时，要发生氧化还原反应，得到氯化钠、硅酸钠和氢气，化学方程式为： $\text{SiHCl}_3 + 5\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故答案为： $\text{SiHCl}_3 + 5\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

(3) $m_1\text{g}$ 样品经水解，干燥等预处理过程得到硅酸水合物后，高温灼烧，在干燥器中冷却后，称量，所用仪器包括坩埚和干燥器，所得固体氧化物为二氧化硅，质量为 $m_2\text{g}$ ，则二氧化硅的物质的量为 $n(\text{SiO}_2) = \frac{m_2}{60}\text{mol}$ ，样品纯度

为 $\frac{\frac{m_2}{60} \times (28 + 1 + 35.5 \times 3)}{m_1} \times 100\% = \frac{135.5m_2}{60m_1} \times 100\%$ ，故答案为：高温灼烧；冷却；AC； $\frac{135.5m_2}{60m_1} \times 100\%$ 。

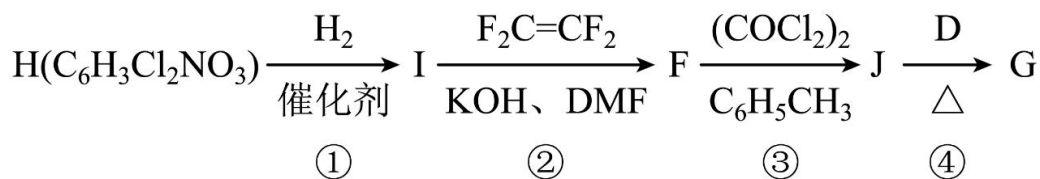
八、有机推断题（新）

19. 根据杀虫剂氟铃脲(G)的两条合成路线, 回答下列问题。



路线一:

(1) A 的化学名称为____(用系统命名法命名); $B \rightarrow C$ 的化学方程式为____; D 中含氧官能团的名称为____; E 的结构简式为____。

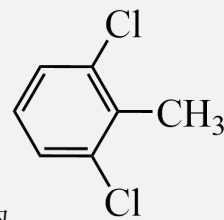


路线二:

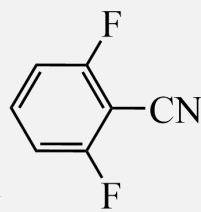
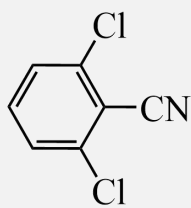
(2) H 中有____种化学环境的氢, ①~④属于加成反应的是____(填序号); J 中原子的轨道杂化方式有____种。

【答案】(1) 2,6-二氯甲苯

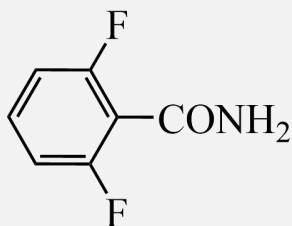
(2) 2 ②④ 3



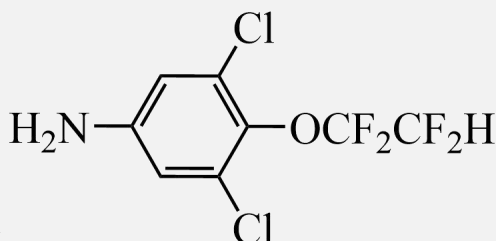
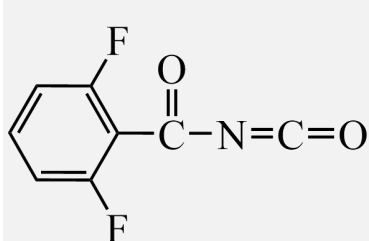
【分析】路线：根据流程及 A 的分子式为 $C_7H_6Cl_2$ ，可推出 A 的结构式为



用下，生成了 B ()，B 与 KF 反应，生成 C ()，根据题给信息，C 与过氧化氢反

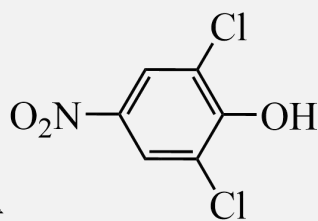


应，生成 D ()，D 和 $(COCl_2)_2$ 反应生成 E，E 的分子式为 $C_8H_3F_2NO_2$ ，推出 E 的结构式为



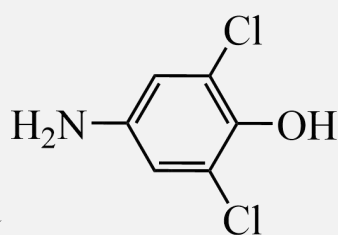
，E 与 F () 反应生成了氟铃脲 (G)。

路线二：

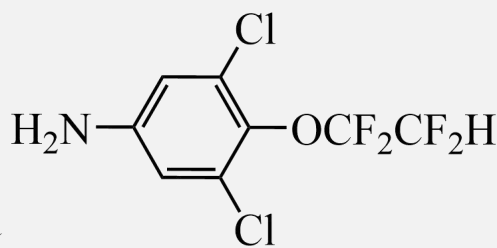


根据流程及 F 的分子式可推出 H 的结构式

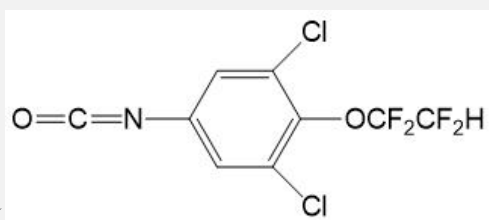
，H 与氢气反应生成 I



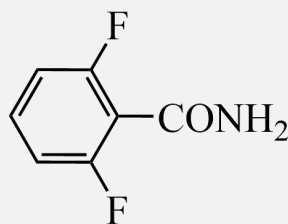
()，I 与 $CF_2=CF_2$ 反应生成 F (

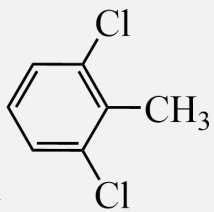


), F 与 $(COCl_2)_2$

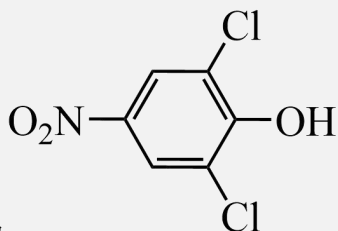
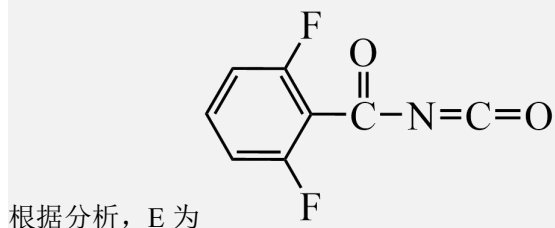
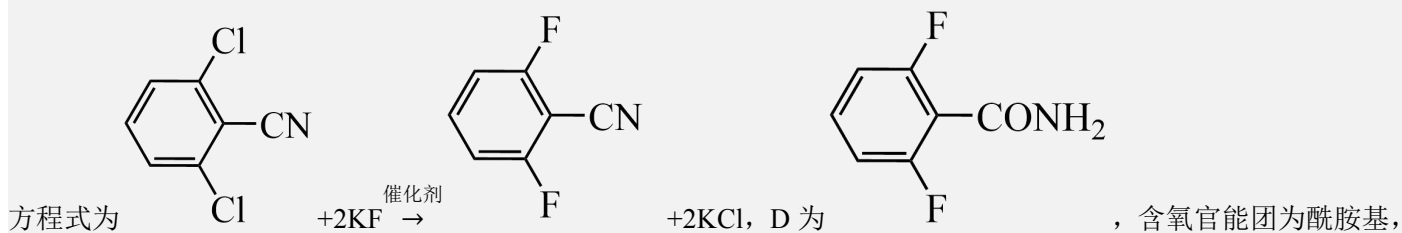


反应生成 J ()，J 与 D () 反应生成了氟铃脲 (G)。

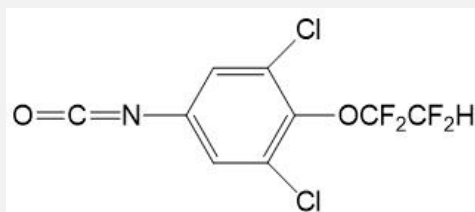




【详解】(1) 由分析可知, A 为 CC1=CC=C(Cl)C(Cl)=C1, 系统命名为 2,6-二氯甲苯, B 与 KF 发生取代反应生成 C, 化学



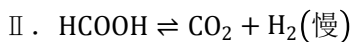
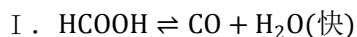
(2) 根据分析, H 为 Oc1cc(Cl)cc([N+](=O)[O-])c1Cl, 由结构特征可知, 含有 2 种化学环境的氢, 根据分析流程可知



H→I 为还原反应, I→F 为加成反应, F→J 为取代反应, J→G 为加成反应, J 为 Clc1cc(OC(=O)N)cc(Cl)c1, 苯环上的 C 原子采用 sp^2 杂化, $O=C=N$ 中的 C 采用 sp 杂化, 饱和碳采用 sp^3 杂化, 共 3 种, N 原子的杂化方式为 sp^2 、O 原子杂化方式为 sp^2 和 sp^3 , 所以 J 中原子的杂化方式有 3 种。

九、原理综合题

20. 一定条件下, 水气变换反应 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ 的中间产物是 HCOOH。为探究该反应过程, 研究 HCOOH 水溶液在密封石英管中的分解反应:

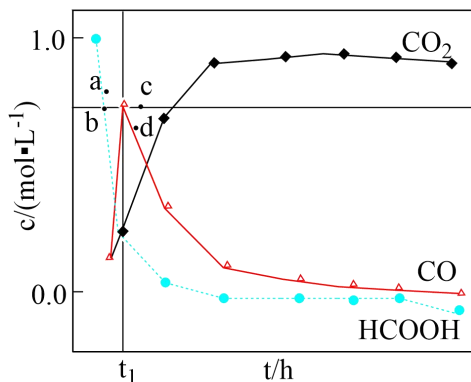


研究发现, 在反应 I、II 中, H^+ 仅对反应 I 有催加速作用; 反应 I 速率远大于反应 II, 近似认为反应 I 建立平衡后始终处于平衡状态。忽略水电离, 其浓度视为常数。回答下列问题:

(1) 一定条件下, 反应 I、II 的焓变分别为 ΔH_1 、 ΔH_2 , 则该条件下水气变换反应的焓变 $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$ (用含 ΔH_1 、 ΔH_2 的代数式表示)。

(2)反应 I 正反应速率方程为: $v = kc(H^+) \cdot c(HCOOH)$, k 为反应速率常数。 T_1 温度下, $HCOOH$ 电离平衡常数为 K_a , 当 $HCOOH$ 平衡浓度为 $xmol \cdot L^{-1}$ 时, H^+ 浓度为 $\underline{\hspace{2cm}}mol \cdot L^{-1}$, 此时反应 I 的反应速率 $v = \underline{\hspace{2cm}}mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (用含 K_a 、 x 和 k 的代数式表示)。

(3) T_3 温度下, 在密封石英管内完全充满 $1.0mol \cdot L^{-1}HCOOH$ 水溶液, 使 $HCOOH$ 分解, 分解产物均完全溶于水。含碳物种浓度与反应时间的变化关系如图所示(忽略碳元素的其他存在形式)。 t_1 时刻测得 CO 、 CO_2 的浓度分别为 $0.70mol \cdot L^{-1}$ 、 $0.16mol \cdot L^{-1}$, 反应 II 达平衡时, 测得 H_2 的浓度为 $ymol \cdot L^{-1}$ 。体系达平衡后 $\frac{c(CO)}{c(CO_2)} = \underline{\hspace{2cm}}$ (用含 y 的代数式表示, 下同), 反应 II 的平衡常数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。



相同条件下, 若反应起始时溶液中同时还含有 $0.10mol \cdot L^{-1}$ 盐酸, 则图示点 a、b、c、d 中, CO 的浓度峰值点可能是 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填标号)。与不含盐酸相比, CO 达浓度峰值时, CO_2 浓度 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填“增大”“减小”或“不变”), $\frac{c(CO)}{c(HCOOH)}$ 的值 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填“增大”“减小”或“不变”)。

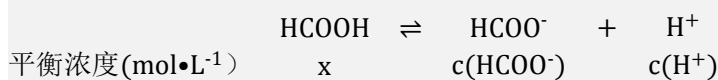
【答案】(1) $\Delta H_2 - \Delta H_1$

(2) $\sqrt{K_a x}$ $kx\sqrt{K_a x}$

(3) $\frac{5-5y}{6y}$ $\frac{6y^2}{1-y}$ a 减小 不变

【详解】(1) 根据盖斯定律, 反应 II - 反应 I = 水气变换反应, 故水气变换反应的焓变 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$;

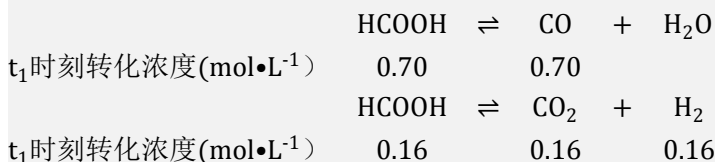
(2) T_1 温度时, $HCOOH$ 建立电离平衡:



$$K_a = \frac{c(HCOO^-)c(H^+)}{c(HCOOH)}, \quad c(HCOO^-) = c(H^+), \quad \text{故 } c(H^+) = \sqrt{K_a x}.$$

$$v = kc(H^+) \cdot c(HCOOH) = kx\sqrt{K_a x}.$$

(3) t_1 时刻时, $c(CO)$ 达到最大值, 说明此时反应 I 达平衡状态。此时



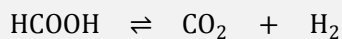
故 t_1 时刻 $c(HCOOH) = 1.0 - 0.70 - 0.16 = 0.14 mol \cdot L^{-1}$, $K(I) = \frac{c(CO)}{c(HCOOH)} = \frac{0.70}{0.14} = 5$ 。 t_1 时刻 \rightarrow 反应 II 达平衡过程,



t_1 时刻到反应Ⅱ平衡

$$a \quad a$$

转化浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)



t_1 时刻到反应Ⅱ平衡

$$b \quad b \quad b$$

转化浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

则 $c(\text{H}_2)=b+0.16=y$, $b=(y-0.16)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{HCOOH})=0.14-a-b=0.3-a-y$, $c(\text{CO})=a+0.7$, $K(\text{I})=\frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})}=$

$$\frac{0.3-a-y}{a+0.7}=5, \quad a=\frac{0.8-5y}{6}。 \text{故} \frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)}=\frac{\frac{0.8-5y}{6}+0.7}{y}=\frac{5-5y}{6y}, \quad K(\text{II})=\frac{c(\text{CO}_2)c(\text{H}_2)}{c(\text{HCOOH})}=\frac{y\cdot y}{\frac{0.8-5y}{6}+0.7}=\frac{6y^2}{1-y}。$$

加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸后, H^+ 对反应Ⅰ起催化作用, 加快反应Ⅰ的反应速率, 缩短到达平衡所需时间, 故 CO 浓度峰

值提前, 由于时间缩短, 反应Ⅱ消耗的 HCOOH 减小, 体系中 HCOOH 浓度增大, 导致 CO 浓度大于 t_1 时刻的峰值,

故 $c(\text{CO})$ 最有可能在 a 处达到峰值。此时 $c(\text{CO}_2)$ 会小于不含盐酸的浓度, $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})}=K(\text{I})$, 温度不变, 平衡常数不

变, 则 $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})}$ 的值不变。