

# 2024 年高三年级第一次适应性检测

## 化学试题

2024.03

1.答题前,考生先将自己的姓名、考生号、座号填写在相应位置,认真核对条形码上的姓名、考生号和座号,并将条形码粘贴在指定位置上。

2.选择题答案必须使用 2B 铅笔(按填涂样例)正确填涂;非选择题答案必须使用 0.5 毫米黑色签字笔书写,字体工整、笔迹清楚。

3.请按照题号在各题目的答题区域内作答,超出答题区域书写的答案无效;在草稿纸、试题卷上答题无效。保持卡面清洁,不折叠、不破损。

可能用到的相对原子质量: H1 B11 C12 N14 O16 Mg24 Cl35.5

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. 实验室安全至关重要。下列做法错误的是

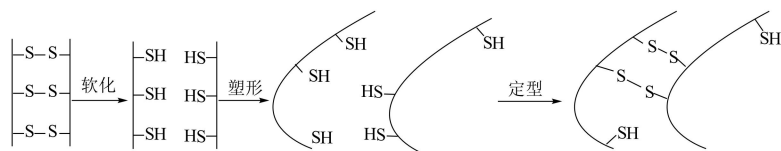
- A. 取用液溴时, 需带手套和护目镜, 在通风橱中进行
- B. 误食钡盐, 可通过服用纯碱溶液解毒
- C. 电器、有机物等起火, 用二氧化碳灭火器灭火
- D. 皮肤被钠灼烧, 用乙醇洗、水洗, 最后涂上烫伤膏

【答案】B

【解析】

【详解】A. 液溴有毒、易挥发, 因此取用液溴时, 需带手套和护目镜, 在通风橱中进行, 故 A 正确;  
B. 碳酸钡可溶于胃酸(盐酸), 误食钡盐不能用纯碱溶液解毒, 故 B 错误;  
C. 二氧化碳灭火时不会产生水, 不会造成电器损坏, 因此电器、有机物等起火, 用二氧化碳灭火器灭火, 故 C 正确;  
D. 乙醇和钠反应比水更加温和, 因此皮肤被钠灼烧, 用乙醇洗、水洗, 最后涂上烫伤膏, 故 D 正确;  
故选 B。

2. 化学助力人们对美好生活的追求。烫发原理如图。下列说法错误的是



- A. 头发的主要成分蛋白质属于高分子化合物
- B. “软化”时应加入氧化剂, “定型”时应加入还原剂
- C. 应避免频繁地烫、染发, 以减少对头发和头皮的伤害
- D. 烫发过程中既有极性键、非极性键的断裂又有极性键、非极性键的形成

【答案】B

【解析】

【详解】A. 头发属于蛋白质，蛋白质是由氨基酸脱水缩合形成的高分子化合物，故 A 正确；

B. “软化”时“S-S”断裂形成“S-H”应加入还原剂，“定型”时断裂“S-H”同时“S-S”形成应加入氧化剂，故 B 错误；

C. 频繁的烫发、染发会破坏头发中的蛋白质，造成头发干枯、分叉，头皮受损，故 C 正确；

D. “软化”时“S-S”断裂形成“S-H”，“定型”时断裂“S-H”同时“S-S”形成，因此烫发过程中既有极性键、非极性键的断裂又有极性键、非极性键的形成，故 D 正确；

故答案为：B。

3. 下列物质一定属于极性分子的是

A.  $\text{BF}_3$

B.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$

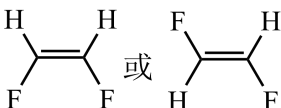
C.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

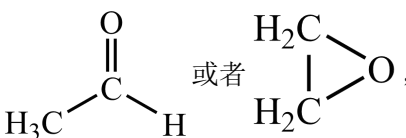
D. 二氯苯

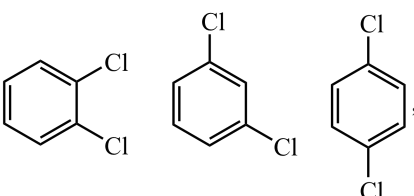
【答案】C

【解析】

【详解】A.  $\text{BF}_3$  为平面三角形结构，且 3 个 B-F 一样长、一样强为非极性分子，故 A 错误；

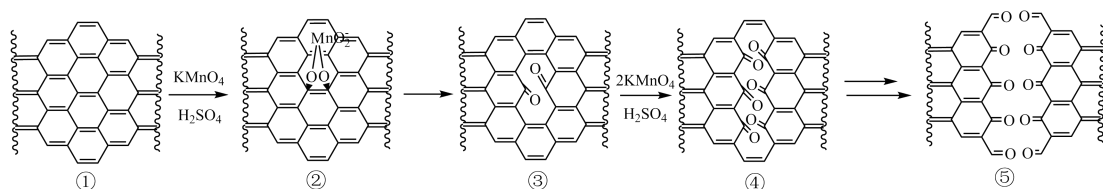
B.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$  结构为 ，顺式结构属于极性分子，反式结构属于非极性分子，故 B 错误；

C. 满足  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  的结构为 ，均为极性分子，故 C 正确；

D. 二氯苯的结构为 ，均为非极性分子，故 D 错误；

故选 C。

4. 石墨烯可以看作是单层石墨，利用如下方法对石墨烯进行“切割”。已知①→③反应慢于③→④反应。下列说法错误的是



A. 导电性：①>④

B. 抗氧化性：①<③

C. 水溶性：①<⑤

D. 每形成 1mol 碳氧双键转移 2mol 电子

【答案】B

【解析】

【详解】A. ①、④相比，④中原有的键被破坏，引入了氧原子，故导电性下降，则导电性：①>④，A 不符合题意；  
 B. 已知①→③反应慢于③→④反应，可知①更难被高锰酸钾氧化，抗氧化性：①>③，B 符合题意；  
 C. 水溶性与分子极性相关，①、⑤相比，引入 O 原子后分子极性变大，水溶性：①<⑤，C 不符合题意；  
 D. 每形成 1mol 碳氧双键，可以看做增加一个 O 原子，O 元素化合价由 0 价→-2 价，转移 2mol 电子，D 不符合题意；

故选 B。

5. 鉴别浓度均为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{KI}$  溶液，仅用下列一种方法不可行的是

- A. 滴加  $\text{AlCl}_3$  溶液  
 B. 测定溶液的 pH  
 C. 滴加新制氯水  
 D. 滴加  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液、微热

【答案】A

【解析】

【详解】A. 滴加  $\text{AlCl}_3$  溶液后碳酸氢钠溶液中产生白色沉淀和无色气体，而硝酸铵和碘化钾溶液中无明显现象，不能鉴别三种溶液，故 A 错误；

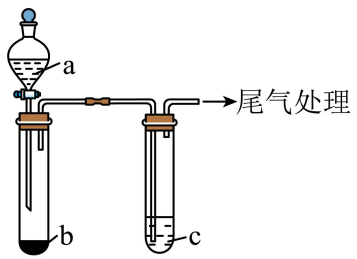
B. 碳酸氢钠溶液显碱性，硝酸铵溶液显酸性，碘化钾溶液显中性，测定 pH 能区分三种溶液，故 B 正确；

C. 滴加新制氯水后碳酸氢钠溶液中产生无色气体，硝酸铵溶液中无明显现象，碘化钾溶液由无色变为黄色，能区分三种溶液，故 C 正确；

D. 滴加  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液、微热，碳酸氢钠溶液中产生白色沉淀，硝酸铵溶液中产生无色刺激性气味气体，碘化钾溶液中无明显现象，能区分三种溶液，故 D 正确；

故选 A。

6. 利用如下实验装置和试剂能实现元素不同价态间转化的是

选项	试剂			价态转化	实验装置
	a	b	c		
A	浓盐酸	二氧化锰	亚硫酸钠溶液	$\overset{-1}{\text{Cl}} \rightarrow \overset{0}{\text{Cl}} \rightarrow \overset{-1}{\text{Cl}}$	
B	水	过氧化钠	硫化钠溶液	$\overset{-1}{\text{O}} \rightarrow \overset{0}{\text{O}} \rightarrow \overset{-2}{\text{O}}$	
C	浓硝酸	铜片	氢氧化钠溶液	$\overset{+5}{\text{N}} \rightarrow \overset{+4}{\text{N}} \rightarrow \overset{0}{\text{N}}$	

D	70% 硫酸	亚硫酸 钠	氯化铁 溶液	$\overset{+6}{S} \rightarrow \overset{+4}{S} \rightarrow \overset{+6}{S}$	
---	-----------	----------	-----------	---	--

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】B

【解析】

【详解】A. 二氧化锰和浓盐酸制备氯气需要加热，该实验装置不能满足条件，故 A 错误；

B. 过氧化钠和水在常温下反应生成氧气，氧气中氧元素被硫离子还原为-2 价，该装置和对应的试剂可以完成

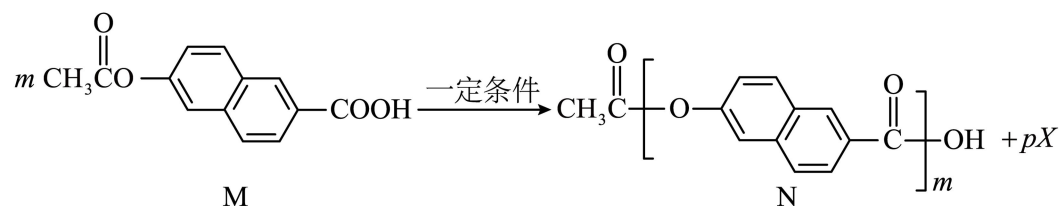
$\overset{-1}{O} \rightarrow \overset{0}{O} \rightarrow \overset{-2}{O}$  的价态变化，故 B 正确；

C. 铜片和浓硝酸反应生成二氧化氮，二氧化氮和氢氧化钠溶液反应发生歧化反应但生成物中含有氮元素的产物为硝酸钠和亚硝酸钠不满足  $\overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+4}{N} \rightarrow \overset{0}{N}$  的价态变化，故 C 错误；

D. 浓硫酸和亚硫酸钠反应为复分解反应，未发生价态变化，故 D 错误；

故选 B。

7. 由有机物 M 制备某液晶聚芳酯 N 的反应如下。下列说法正确的是



A.  $p = 2m - 1$ ，化合物 X 为乙酸

B. 该反应为加聚反应，产物 N 为高聚物

C. 1molM 最多可与 3molNaOH 反应

D. M 中含有 2 种官能团，最多有 26 个原子共平面

【答案】C

【解析】

【详解】A. 由加聚反应的方程式可知， $p=m-1$ ，由原子守恒可知，X 为乙酸，故 A 错误；

B. 该反应过程中有小分子生成，属于缩聚反应，故 B 错误；

C. M 中含有 1 个-COOH 和 1 个酯基，且酯基水解后形成 1 个酚羟基，则 1molM 最多可与 3molNaOH 反应，故 C 正确；

D. M 中含有羧基和酯基两种官能团，M 中左侧甲基上的 3 个氢有 1 个可能与右边的分子整体共平面，故最多有 25 个原子可能共平面，故 D 错误；

故选 C。

8. 草酸晶体( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )用途广泛, 易溶于水, 其制备及纯度测定实验如下。

### I. 制备

步骤 1: 将  $\text{mg}$  淀粉溶于水与少量硫酸加入反应器中, 保持  $85\sim 90^\circ\text{C}$  约 30min, 然后逐渐降温至  $60^\circ\text{C}$  左右。

步骤 2: 控制反应温度在  $55\sim 60^\circ\text{C}$  条件下, 边搅拌边缓慢滴加含有适量催化剂的混酸(65%硝酸与 98%硫酸), 主要反应为  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{NO} \uparrow + 9\text{H}_2\text{O}$ 。严格控制混酸的滴加速度, 防止发生副反应。

3h 左右, 冷却, 减压过滤得粗品, 精制得草酸晶体  $m_1\text{g}$ 。

### II. 纯度测定

称取制得的草酸晶体  $m_2\text{g}$ , 配成 100.00mL 溶液。取出 20.00mL, 用  $\text{cmol}\cdot\text{L}^{-1}$  酸性  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定, 重复 2~3 次, 滴定终点时, 平均消耗标准溶液  $V\text{mL}$ 。对于上述实验, 下列做法正确的是

- A. 配制“混酸”时应将 65%硝酸缓慢加入 98%硫酸中, 边加边搅拌
- B. 检验“步骤 1”水解液中的葡萄糖, 操作为取水解液加入新制  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  悬浊液并加热
- C. “精制”过程为溶解、蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥
- D. 滴定过程中滴定速度先快后慢, 眼睛密切观察滴定管的液面变化

【答案】C

【解析】

【详解】A. 混酸配制应该是将 98%浓硫酸缓慢加入 65%浓硝酸中, 边加边搅拌, 故 A 项错误。

B. 检验“步骤 1”水解液中的葡萄糖, 操作为取水解液必须在碱性条件下加新制氢氧化铜悬浊液加热, 故 B 项错误。

C. “精制”过程为溶解、蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥, 故 C 项正确。

D. 滴定过程中眼睛应注意锥形瓶内溶液颜色的变化情况, 并非观察滴定管的液面变化, 故 D 项错误。

故答案选 C。

9. 草酸晶体( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )用途广泛, 易溶于水, 其制备及纯度测定实验如下。

### I. 制备

步骤 1: 将  $\text{mg}$  淀粉溶于水与少量硫酸加入反应器中, 保持  $85\sim 90^\circ\text{C}$  约 30min, 然后逐渐降温至  $60^\circ\text{C}$  左右。

步骤 2: 控制反应温度在  $55\sim 60^\circ\text{C}$  条件下, 边搅拌边缓慢滴加含有适量催化剂的混酸(65%硝酸与 98%硫酸), 主要反应为  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{NO} \uparrow + 9\text{H}_2\text{O}$ 。严格控制混酸的滴加速度, 防止发生副反应。

3h 左右, 冷却, 减压过滤得粗品, 精制得草酸晶体  $m_1\text{g}$ 。

### II. 纯度测定

称取制得的草酸晶体  $m_2\text{g}$ , 配成 100.00mL 溶液。取出 20.00mL, 用  $\text{cmol}\cdot\text{L}^{-1}$  酸性  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定, 重复 2~3 次, 滴定终点时, 平均消耗标准溶液  $V\text{mL}$ 。对于上述实验, 下列说法正确的是

A. 65%浓硝酸( $\rho = 1.4\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )的物质的量浓度约为  $13.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B. 草酸晶体的产率为  $\frac{10m_1}{21m} \times 100\%$

C. 配制的草酸溶液物质的量浓度为  $0.025c\text{Vmol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. 草酸晶体的纯度为  $\frac{1.575cV}{m_2} \times 100\%$

【答案】D

【解析】

【详解】A. 65%浓硝酸( $\rho = 1.4\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )的物质的量浓度约为  $c = \frac{1000\rho\omega}{M} = \frac{1000 \times 1.4 \times 65\%}{63} \text{mol} / \text{L} = 14.44\text{mol} / \text{L}$

, 故 A 错误;

B. 
$$\begin{array}{ccc} n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \sim n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \sim 3n\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ 162n & 378n & \\ \text{mg} & \text{yg} & \end{array}, x = \frac{378m}{162}, \text{ 则草酸晶体的产率为 } \frac{m_1}{\frac{378m}{162}} = \frac{162m_1}{378m} = \frac{3m_1}{7m}, \text{ 故}$$

B 错误;

C. 根据得失电子守恒有  $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \sim 2\text{KMnO}_4$ , 则配制的草酸溶液物质的量浓度为  $\frac{5cV \times 10^{-3}}{2 \times 0.020} \text{mol} / \text{L} = 0.125c\text{Vmol} / \text{L}$ ,

故 C 错误;

D. 据 C 解析草酸溶液的物质的量浓度, 则草酸晶体的纯度为

$$\frac{0.020\text{L} \times 0.125c\text{Vmol} / \text{L} \times \frac{100\text{mL}}{20\text{mL}} \times 126\text{g/mol}}{m_2\text{g}} = \frac{1.575cV}{m_2} \times 100\%, \text{ 故 D 正确;}$$

故选 D。

10. 草酸晶体( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )用途广泛, 易溶于水, 其制备及纯度测定实验如下。

#### I. 制备

步骤 1: 将  $m\text{g}$  淀粉溶于水与少量硫酸加入反应器中, 保持  $85 \sim 90^\circ\text{C}$  约 30min, 然后逐渐降温至  $60^\circ\text{C}$  左右。

步骤 2: 控制反应温度在  $55 \sim 60^\circ\text{C}$  条件下, 边搅拌边缓慢滴加含有适量催化剂的混酸(65%硝酸与 98%硫酸), 主要反应为  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{NO} \uparrow + 9\text{H}_2\text{O}$ 。严格控制混酸的滴加速度, 防止发生副反应。

3h 左右, 冷却, 减压过滤得粗品, 精制得草酸晶体  $m_1\text{g}$ 。

#### II. 纯度测定

称取制得的草酸晶体  $m_2\text{g}$ , 配成  $100.00\text{mL}$  溶液。取出  $20.00\text{mL}$ , 用  $\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1}$  酸性  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定, 重复 2~3 次, 滴定终点时, 平均消耗标准溶液  $V\text{mL}$ 。根据上述实验, 下列说法正确的是

- A. 配制溶液时容量瓶底部残留少量水，会导致所配溶液浓度偏低  
 B. 滴加“混酸”速度过快，不影响草酸晶体的产率  
 C. 锥形瓶用草酸溶液润洗，所测产品纯度会偏低  
 D. 滴定终点读数时仰视，所测产品纯度偏高

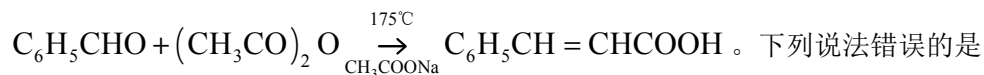
【答案】D

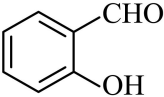
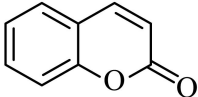
【解析】

- 【详解】A. 最后需要定容，配制溶液时容量瓶底部残留少量水，所配溶液浓度无影响，故 A 错误；  
 B. 混酸的滴加速度，发生副反应，会影响草酸晶体的产率，故 B 错误；  
 C. 锥形瓶用草酸溶液润洗，导致标准液消耗体积偏大，所测产品纯度会偏高，故 C 错误；  
 D. 滴定终点读数时仰视，导致标准液消耗体积度数偏大，所测产品纯度偏高，故 D 正确；  
 故选 D。

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

11. 苯甲醛和乙酸酐在乙酸钠作用下发生 Perkin 反应得肉桂酸，反应为

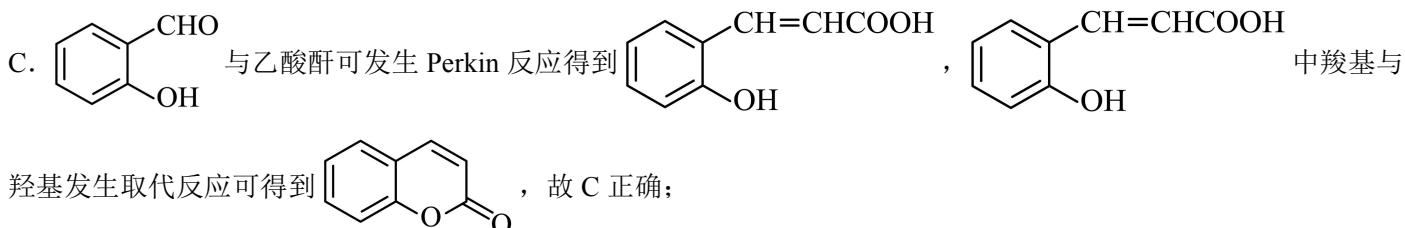


- A. 肉桂酸存在顺反异构体  
 B. 向反应体系中加入溴水可检验是否有肉桂酸生成  
 C.  和乙酸酐在一定条件下可得到   
 D. 依据红外光谱可确证苯甲醛和肉桂酸存在不同的官能团

【答案】B

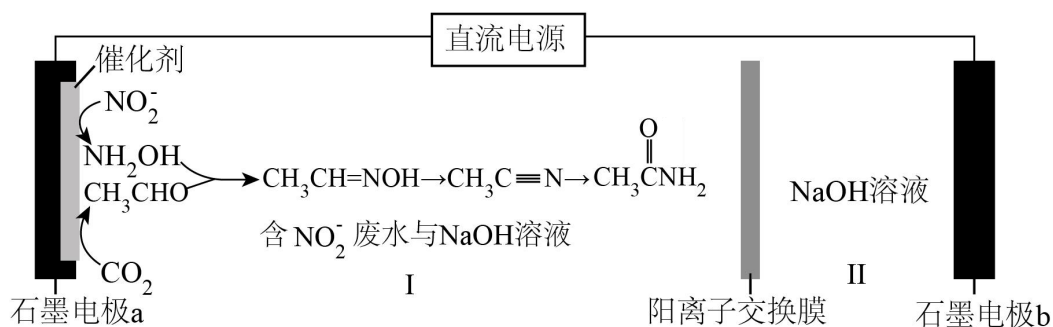
【解析】

- 【详解】A. 肉桂酸中碳碳双键的两个碳原子连接两个不同的原子或原子团，存在顺反异构，故 A 正确；  
 B. 苯甲醛也能使溴水褪色，因此应先排除醛基干扰后再加溴水检验肉桂酸，故 B 错误；



- D. 肉桂酸存在碳碳双键，可通过红外光谱检测不同的官能团，故 D 正确；  
 故选：B。

12. 我国科学家研发了一种在废水处理中实现碳中和的绿色化学装置，同时获得乙酰胺，其原理如图。下列说法错误的是



- A. 石墨电极 b 为阳极， $\text{Na}^+$  由 II 室移向 I 室
- B. 电解一段时间后，I、II 室溶液的 pH 均逐渐增大
- C.  $\text{NO}_2^-$  发生还原反应： $\text{NO}_2^- + 4\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} + 5\text{OH}^-$
- D. 理论上，每产生 0.1mol 乙酰胺的同时电极 b 有 15.68L(STP) $\text{O}_2$  生成

【答案】BD

【解析】

【分析】石墨电极 a 上  $\text{CO}_2$  得电子生成  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ，则石墨电极 a 为阴极，石墨电极 b 为阳极；

【详解】A. 石墨电极 b 为阳极，电解池中阳离子定向移动到阴极，则  $\text{Na}^+$  由 II 室移向 I 室，选项 A 正确；

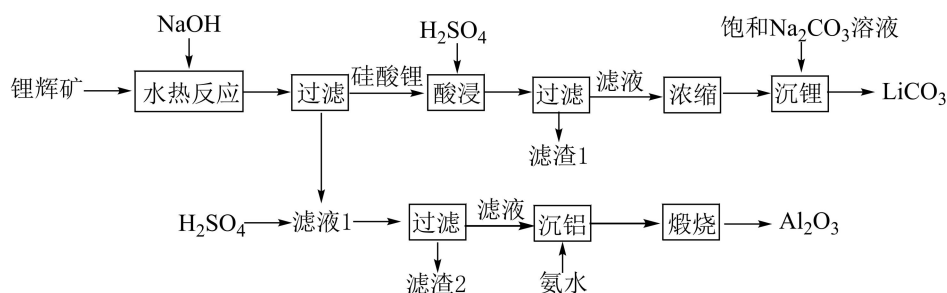
B. 电解一段时间后，I 室发生电极反应  $\text{NO}_2^- + 4\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} + 5\text{OH}^-$ ，溶液的 pH 逐渐增大；II 室发生电极反应  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ，溶液的 pH 逐渐减小，选项 B 错误；

C. 石墨电极 a 上  $\text{NO}_2^-$  发生还原反应： $\text{NO}_2^- + 4\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} + 5\text{OH}^-$ ，选项 C 正确；

D. 产生乙酰胺的转化为  $\text{NO}_2^- + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2$ ，转移电子数为 14，理论上，每产生 0.1mol 乙酰胺的同时电极 b 有  $\frac{0.1\text{mol} \times 14}{4} \times 22.4\text{L/mol} = 7.84\text{L}(\text{STP})\text{O}_2$  生成，选项 D 错误；

答案选 BD。

13. 锂辉矿(主要成分为  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )可用低温重构—直接浸出技术制备碳酸锂，同时得到氧化铝，工艺流程如图。下列说法错误的是



A. “水热反应”为  $2\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + 8\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Li}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

B. “滤渣 1”和“滤渣 2”主要成分相同

C. 冶炼金属锂和金属铝均可用电解其熔融氯化物的方法

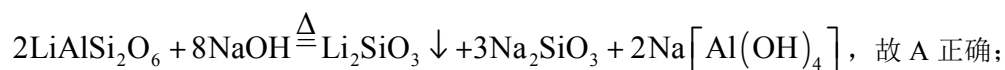
D. 流程中不涉及氧化还原反应

【答案】C

【解析】

【分析】锂辉矿(主要成分为  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )加  $\text{NaOH}$  溶液, 发生反应生成硅酸锂沉淀、硅酸钠和偏铝酸钠; 过滤出硅酸锂, 加硫酸溶解得到硅酸沉淀和硫酸锂溶液, 硫酸锂溶液蒸发浓缩后加饱和碳酸钠得到碳酸锂; 含硅酸钠和偏铝酸钠的滤液 1 加硫酸, 生成硫酸铝、硫酸钠和硅酸沉淀, 过滤后, 滤液中加氨水生成氢氧化铝沉淀, 过滤后煅烧生成氧化铝, 据此解答。

【详解】A. “水热反应”中  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  与  $\text{NaOH}$  反应生成相应的盐, 反应为:



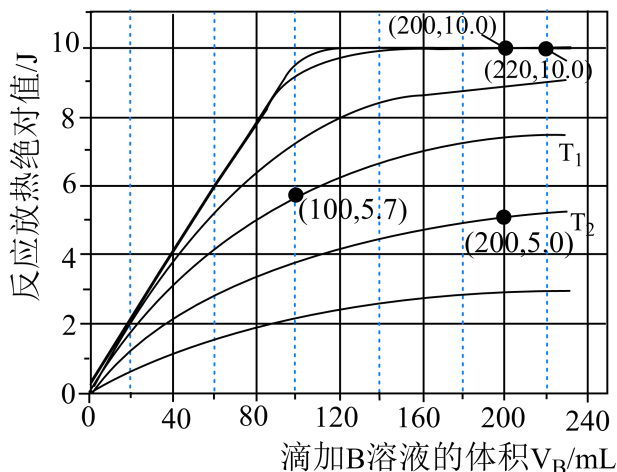
B. “滤渣 1”和“滤渣 2”主要成分均为硅酸, 故 B 正确;

C.  $\text{AlCl}_3$  为共价化合物, 冶炼金属铝采用电解熔融氧化铝, 故 C 错误。

D. 流程中各步转化过程中均不存在化合价变化, 不涉及氧化还原反应, 故 D 正确;

故选: C。

14. 向  $100\text{mL} 0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  A 溶液中逐滴加入等浓度 B 溶液, 反应为  $\text{A}(\text{aq}) + \text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AB}(\text{aq}) \quad \Delta H < 0$  (忽略温度对  $\Delta H$  的影响)。下列说法错误的是



A.  $\Delta H = -100.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B.  $T_1 < T_2$

C.  $T_2$  时, 该反应平衡常数约为  $667\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

D.  $T_1$  时,  $100\text{mL} 0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 AB 溶液达到平衡时, 吸收热量  $Q > 4.3\text{J}$

【答案】CD

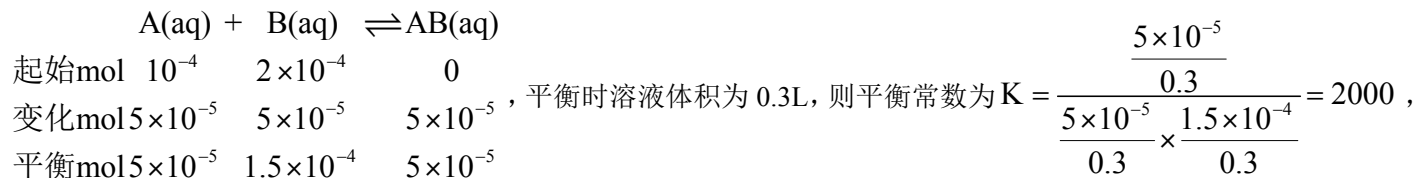
【解析】

【详解】A. 图中曲线可以看出加入 B 200mL 和 220mL 时放出热量不再增多, 则可以判定此时 A 已经反应完全,

则该反应的  $\Delta H = -\frac{10 \times 10^{-3} \text{ kJ}}{0.1 \times 0.001 \text{ mol}} = -100.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故 A 正确；

B.  $T_1$  到  $T_2$  的过程中，滴入等体积的 B 溶液时  $T_1$  释放的热量更多，该反应正向放热则  $T_1 < T_2$ ，故 B 正确；

C.  $T_2$  时加入 200 mL B 溶液放出热量为 5 J，则 A 的转化率为 50%，建立三段式：



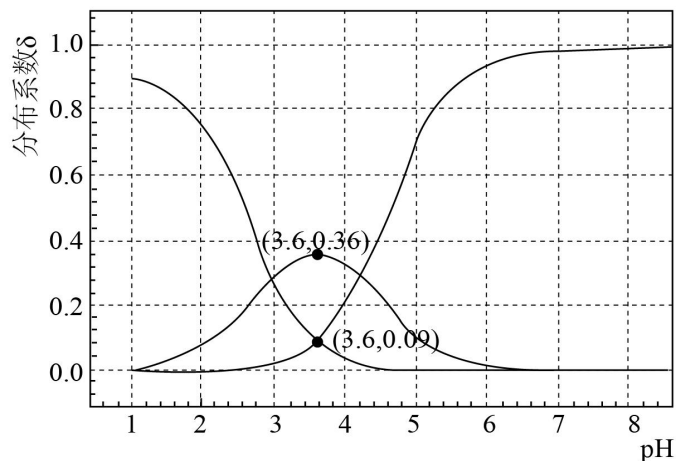
故 C 错误；

D.  $T_1$  时，A、B、AB 的物质的量为  $10^{-4} \text{ mol}$ 、 $10^{-4} \text{ mol}$ 、0 与 0、0、 $10^{-4} \text{ mol}$  互为等效平衡，前者平衡时放出的热量小于 10 J，则  $T_1$  时，100 mL  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 AB 溶液达到平衡时，吸收热量  $Q < 10 \text{ J} - 5.7 \text{ J} = 4.3 \text{ J}$ ，故 D 错误；

故选 CD。

15. 互为同分异构体的二元弱酸在催化剂作用下的相互转化可表示为  $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{B}$   $K = 10$  (无催化剂不考虑转化)。常温下，催化剂存在时，调节  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$  溶液的 pH (催化剂自身对 pH 无影响)， $\text{H}_2\text{B}$ 、 $\text{HB}^-$ 、 $\text{B}^{2-}$  的平衡分布系数  $\delta$  变化如图。例如  $\text{H}_2\text{B}$  的分布系数为

$$\delta(\text{H}_2\text{B}) = \frac{c(\text{H}_2\text{B})}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{H}_2\text{B}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{HB}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{B}^{2-})}。 \text{ 下列说法正确的是}$$



A. 无催化剂存在时，NaHB 溶液显碱性

B. 有催化剂存在且  $\text{pH} = 3.6$  时， $c(\text{HA}^-) > c(\text{HB}^-) > c(\text{B}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{B})$

C.  $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{B}) \approx 3.0$ ， $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) < 3.0$

D.  $\text{Na}_2\text{A}$  溶液中加入催化剂后，溶液碱性增强

【答案】BC

【解析】

【分析】互为同分异构体的二元弱酸在催化剂作用下的相互转化可表示为  $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{B}$ ，常温下，催化剂存在时，调节  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{A}$  溶液的 pH(催化剂自身对 pH 无影响)， $\text{H}_2\text{A}$  转化为  $\text{H}_2\text{B}$ ，随后  $\text{H}_2\text{B}$  和  $\text{NaOH}$  先反应生成  $\text{NaHB}$ ，随后生成的  $\text{NaHB}$  又与  $\text{NaOH}$  溶液反应生成  $\text{Na}_2\text{B}$ ，则图像中①、②、③分别代表  $\text{H}_2\text{B}$ 、 $\text{HB}^-$ 、 $\text{B}^{2-}$  的平衡分布系数  $\delta$  变化。

【详解】A. 由图可知，②代表  $\text{HB}^-$  的平衡分布系数  $\delta$  变化，当  $\text{HB}^-$  的分布系数最大时， $\text{pH}<7$ ，说明无催化剂存在时， $\text{NaHB}$  溶液显酸性，故 A 错误；

B. 由  $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{B}$  可以推出平衡时  $\frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{H}_2\text{B})}$  为定值，结合电离常数的表达式可知  $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{HB}^-)}$ 、 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{B}^{2-})}$  均为定值， $K=10$ ，

可知  $c(\text{H}_2\text{A})=\frac{1}{10}c(\text{H}_2\text{B})$ ，由图当 pH 为 8 时， $\delta(\text{B}^{2-})>\delta(\text{A}^{2-})$ ；

则  $\text{pH}=3.6$  时， $\delta(\text{H}_2\text{B})=0.09$ ， $\delta(\text{H}_2\text{A})=\frac{1}{10}\delta(\text{H}_2\text{B})=0.009$ ， $\delta(\text{A}^{2-})<\delta(\text{B}^{2-})=0.09$ ，

$\delta(\text{HA}^-)=1-\delta(\text{HB}^-)-\delta(\text{B}^{2-})-\delta(\text{H}_2\text{B})-\delta(\text{A}^{2-})-\delta(\text{H}_2\text{A})=1-0.36-0.09-0.09-0.009-\delta(\text{A}^{2-})=0.451-\delta(\text{A}^{2-})>0.451-0.09=0.361>\delta(\text{HB}^-)$ ，即可得出  $c(\text{HA}^-)>c(\text{HB}^-)>c(\text{B}^{2-})=c(\text{H}_2\text{B})$ ；故 B 正确；

C. 由图可知，当  $c(\text{HB}^-)=c(\text{H}_2\text{B})$  时  $\text{pH}=3$ ， $c(\text{H}^+)=1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ， $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{B})=\text{p}\frac{c(\text{HB}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{B})}=\text{p}c(\text{H}^+)\approx 3.0$ ，

反应  $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{B}$  可以发生，根据强酸制取弱酸的原理， $\text{H}_2\text{A}$  的酸性强于  $\text{H}_2\text{B}$ ，则  $K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{A})>10^{-3}$ ，

$\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{A})<3.0$ ，故 C 正确；

D. 由上述分析可知，pH 为 3.6 时， $\delta(\text{HA}^-)>\delta(\text{HB}^-)$ ， $\delta(\text{A}^{2-})<\delta(\text{B}^{2-})$ ，可以得出  $K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{A})>K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{B})$ ，则  $K_{\text{h}}(\text{A}^{2-})>K_{\text{h}}(\text{B}^{2-})$ ， $\text{Na}_2\text{A}$  溶液中加入催化剂后会转化为  $\text{Na}_2\text{B}$ ，水解程度减小，碱性减弱，故 D 错误。

答案选 BC。

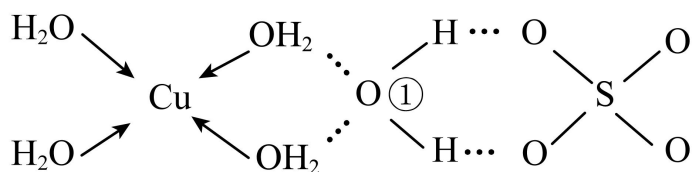
### 三、非选择题：本题共 5 小题，共 60 分。

16. 金属及其化合物广泛应用于生产、生活、国防等多个领域。回答下列问题：

(1) 金属 Hf(原子序数 72)常用于钨丝制造工业，其基态原子价电子排布式为\_\_\_\_\_。基态 Br 原子能量最高的电子所在轨道形状为\_\_\_\_\_。

(2)  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  等金属氯化物易发生二聚，写出  $\text{AlCl}_3$  二聚物的结构式\_\_\_\_\_，该分子中 Al 原子的杂化方式为\_\_\_\_\_。

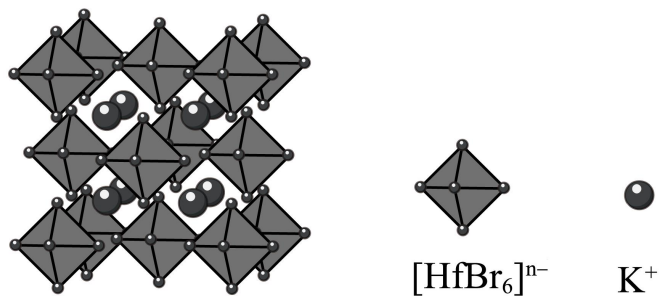
(3)  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  简单的平面结构如图，则该晶体的化学式应表示为\_\_\_\_\_。



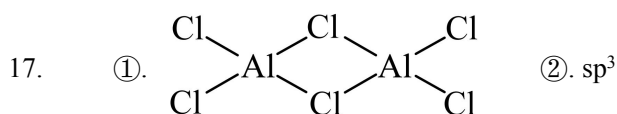
该晶体中含有的微粒间作用力有\_\_\_\_\_ (填标号)。水分子①的键角\_\_\_\_\_  $104.5^\circ$  (填“大于”、“小于”或“等于”)，原因为\_\_\_\_\_。

a. 离子键    b. 氢键    c. 非极性共价键    d. 极性共价键    e. 配位键

(4) 金属 Hf 溴化物离子八面体钾盐晶胞结构如图, 化学式为\_\_\_\_\_。已知晶胞参数为  $a\text{nm}$ , 则该晶体的密度为 \_\_\_\_\_  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (设  $N_A$  为阿伏加德罗常数的值, 该化合物式量为  $M$ )。



【答案】 16.    ①.  $5d^26s^2$     ②. 哑铃形



18.    ①.  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$     ②. abde    ③. 大于    ④. ①中水分子形成氢键, 导致中心氧原子孤电子对对成键电子对斥力减小

19.    ①.  $\text{K}_2[\text{HfBr}_6]$     ②.  $\frac{4M \times 10^{21}}{a^3 N_A}$

【解析】

【小问 1 详解】

Hf 为 72 号元素, 位于第六周期第 IVB 族, 其基态原子外层电子排布式为  $5d^26s^2$ , 基态 Br 原子能量最高的电子位于  $4p$  轨道, 该轨道呈现哑铃形;

【小问 2 详解】

$\text{AlCl}_3$  二聚物中 Cl 的孤对电子和 Al 形成配位键结构简式为: , 其中 Al 形成 4 个  $\sigma$  键没有

孤对电子, 杂化方式为  $sp^3$ ;

【小问 3 详解】

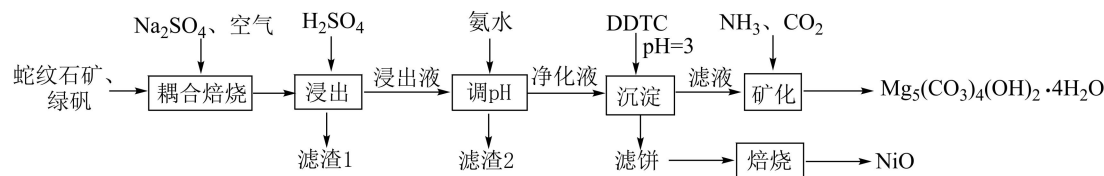
根据图示可知该晶体的化学式表示为:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 该晶体中存在有配位键, 配位键和 O-H、S-O 为极性共价键,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  间存在离子键, 水分子和配位水分子之间以及水分子和硫酸根离子之间存在氢键; 水分子①的键角大于  $104.5^\circ$  原因是①中水分子形成氢键, 导致中心氧原子孤电子对对成键电子对斥力减小。

【小问 4 详解】

根据图示可知  $[\text{HfBr}_6]^{n-}$ :  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ,  $\text{K}^+$ : 8, 故其化学式为  $\text{K}_2[\text{HfBr}_6]$ , 该晶体的密度为

$$\rho = \frac{\frac{4\text{Mg/mol}}{N_A/\text{mol}}}{\left(a \times 10^{-7}\right)^3 \text{cm}^3} = \frac{4M \times 10^{21}}{a^3 N_A} \text{g/cm}^3。$$

17. 蛇纹石矿(主要成分为  $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  和少量铁、铝、镍等元素)与绿矾耦合焙烧提取富镁溶液矿化  $\text{CO}_2$  并回收镍。工艺流程如图。



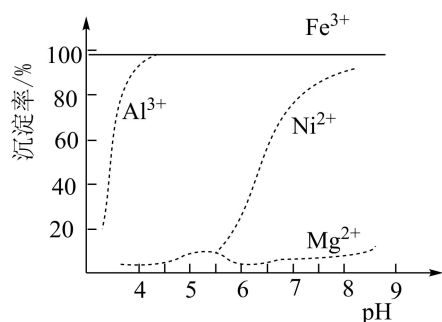
已知：①  $\text{DDTC}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCSNa}]$  是一种常见的络合剂，对低浓度镍离子的络合效果好；

②  $25^\circ\text{C}$  时， $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1.3 \times 10^{-33}$ 。

回答下列问题：

(1) “耦合焙烧”过程中绿矾做助剂，将蛇纹石矿的金属元素全部转化为硫酸盐。“滤渣1”的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(2)  $25^\circ\text{C}$  时，pH 对“浸出液”中金属沉淀率的影响如图，加入氨水调节的适宜 pH $\approx$ \_\_\_\_\_。



当铝离子恰好完全沉淀时， $c(\text{Fe}^{3+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (保留两位有效数字)。(已知当离子浓度  $c \leq 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时认为已完全沉淀)

(3) “滤饼”主要成分的结构中存在两个通过配位键形成的稳定四元环。配位原子为\_\_\_\_\_，原因为\_\_\_\_\_。

(4) “矿化”的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(5) 已知蛇纹石矿中氧化镁含量约为 30%，提取过程中镁损失率为 20%。 $80^\circ\text{C}$  时，若矿化率为 95%，则每 1000kg 蛇纹石矿可固定  $\text{CO}_2$  的质量约为\_\_\_\_\_ kg。

【答案】(1)  $\text{SiO}_2$

(2) ①. 4.5 ②.  $3.1 \times 10^{-10}$

(3) ①. S ②. S 原子电负性小，半径大，更易给出电子

(4)  $5\text{Mg}^{2+} + 10\text{NH}_3 + 4\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \downarrow + 10\text{NH}_4^+$

(5) 200.64

【解析】

【分析】根据题给信息，耦合焙烧后有关金属元素转化为硫酸盐， $\text{SiO}_2$  不参与反应，加入硫酸浸出时，硫酸盐均溶解， $\text{SiO}_2$  等不溶性杂质被过滤后留在滤渣 1 中，浸出液中加氨水调 pH，使  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  转化为难溶碱而除去，净化液中加入 DDTC，与镍离子络合生成沉淀，过滤分离出滤饼，焙烧后获得  $\text{NiO}$ ，往滤液中通入  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  “矿化”后获得  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。据此答题。

【小问 1 详解】

根据分析知，滤渣 1 的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 。

【小问 2 详解】

根据图示，为使  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  尽可能沉淀， $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  尽可能不损失，加入氨水调节的适宜  $\text{pH} \approx 4.5$ 。当铝离子

恰好完全沉淀时， $c(\text{Al}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据  $\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Al}^{3+})} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}$  得此时

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

【小问 3 详解】

DDTC 中能够提供孤电子对的原子有 N、S，S 的电负性小于 N 的，S 的原子半径大于 N 的，因此 S 更容易提供孤电子对与镍离子形成配位键，则配位原子为 S。

【小问 4 详解】

根据流程图中提供的信息，“矿化”时反应的离子方程式为：



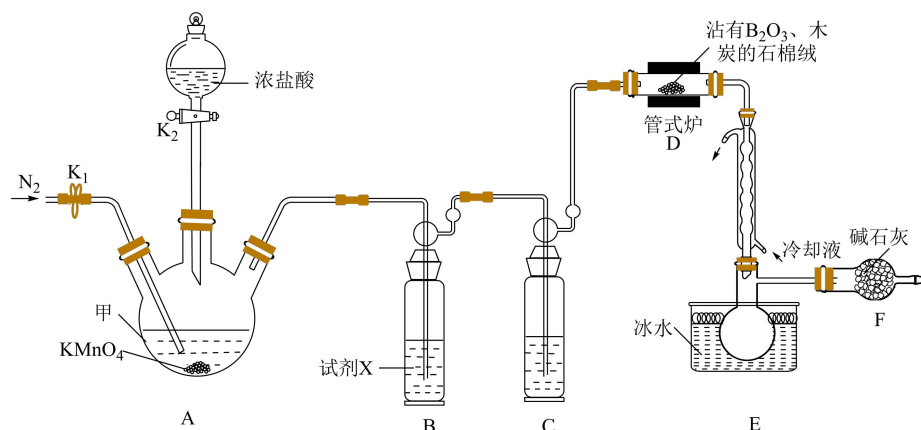
【小问 5 详解】

根据有关数据，“矿化”时实际反应的  $\text{Mg}^{2+}$  质量为： $1000\text{kg} \times 30\% \times \frac{24}{40} \times (1 - 20\%) \times 95\% = 136.8\text{kg}$ ，根据“矿化”反应的离子方程式得：

$$\begin{array}{rcl} 5\text{Mg}^{2+} & \sim & 4\text{CO}_2 \\ 5 \times 24 & & 4 \times 44 \\ 136.8\text{kg} & & m \\ m = \frac{4 \times 44 \times 136.8}{5 \times 24} \text{kg} & = & 200.64\text{kg} \end{array}$$

因此每 1000kg 蛇纹石矿可固定  $\text{CO}_2$  的质量约为 200.64kg。

18. 三氯化硼可用于有机反应催化剂、电子工业等。其熔点为  $-107^\circ\text{C}$ ，沸点为  $12.5^\circ\text{C}$ ，易水解。模拟工业以  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、木炭和氯气为原料制备三氯化硼的装置如图所示(夹持装置略)。



实验步骤：

(i) 连接仪器，检验装置的气密性，盛装药品；打开  $K_1$ ，通一段时间  $N_2$ ；

(ii) 关闭  $K_1$ ，加入适量浓盐酸，接通冷凝装置，加热管式炉；

(iii) 待反应结束，停止加热，打开  $K_1$ ，再通一段时间  $N_2$ 。

回答下列问题：

(1) 仪器甲的名称为\_\_\_\_\_，试剂 X 为\_\_\_\_\_，F 处碱石灰的作用是\_\_\_\_\_。

(2) 装置 D 的产物中含有极性的二元化合物分子，则该反应的化学方程式为\_\_\_\_\_；判断该反应结束的实验现象是\_\_\_\_\_。

(3) 反应结束后通入  $N_2$  的目的是\_\_\_\_\_；图示装置存在的缺陷是\_\_\_\_\_。

(4) 已知  $AgSCN$  是一种白色沉淀且  $K_{sp}(AgSCN) < K_{sp}(AgCl)$ 。 $BCl_3$  产率的测定方法如下(不考虑杂质的反应)：

①  $mg B_2O_3$  与足量木炭、氯气反应，取产品的 20% 于水解瓶中完全水解，稀释至 100.00 mL。

② 取 10.00 mL 该溶液于锥形瓶中，加入  $V_1 mL c_1 mol \cdot L^{-1} AgNO_3$  溶液，加入适量硝基苯，用力摇动，将沉淀表面完全覆盖。

③ 以  $NH_4Fe(SO_4)_2$  溶液为指示剂，用  $c_2 mol \cdot L^{-1} KSCN$  标准溶液滴定过量  $AgNO_3$  溶液，消耗标准溶液  $V_2 mL$ 。

判断滴定终点的现象是\_\_\_\_\_；实验所得产品的产率是\_\_\_\_\_，若未加硝基苯，则测定结果将\_\_\_\_\_ (填“偏大”、“偏小”或“无影响”)。

【答案】(1) ①. 三颈烧瓶 ②. 饱和食盐水 ③. 处理尾气中的氯气，防止空气中的水蒸气进入 E 中

(2) ①.  $B_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \rightleftharpoons 2BCl_3 + 3CO$  ②. 冷凝管中不再有液体流下

(3) ①. 将装置内的残留气体全部排出，防止污染空气 ②. 陷为缺少 CO 处理装置

(4) ①. 滴入最后半滴标准液，溶液由无色变为红色，且半分钟不褪色 ②.  $\frac{175(c_1V_1 - c_2V_2)}{3m} \%$  ③. 偏小

【解析】

【分析】A 为制备氯气的装置，该方法制备的氯气中有 HCl 和水蒸气杂质，需要依次通过饱和食盐水和浓硫酸除去，D 为反应装置，F 为尾气处理装置且可防止空气中的水蒸气进入 E 中；整个过程中需要注意三氯化硼熔点为  $-107^\circ C$ ，

沸点为 12.5℃，易水解。

【小问 1 详解】

甲指向的是三颈烧瓶，用高锰酸钾和浓盐酸制备的氯气中有 HCl、和水蒸气杂质，需要先通过饱和食盐水除去 HCl 气体，则 X 为饱和食盐水；氯气有毒，F 处的碱石灰能处理尾气中的氯气，且三氯化硼易水解，碱石灰能防止空气中的水蒸气进入 E 中；

【小问 2 详解】

D 中产生的除了三氯化硼外还有二元极性化合物为 CO，则方程式为  $B_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \triangleq 2BCl_3 + 3CO$ ，目标产物经冷凝后呈液态，则反应结束的实验现象是冷凝管中不再有液体流下；

【小问 3 详解】

氯气和 CO 有毒，反应结束后通入 N<sub>2</sub> 将装置内的残留气体全部排出，防止污染空气；因为 D 中生成物有 CO，而 CO 有毒，该装置的缺陷为缺少 CO 处理装置；

【小问 4 详解】

达到滴定终点时过量的 SCN<sup>-</sup> 与指示剂电离出的 Fe<sup>3+</sup> 生成红色物质，则终点现象为：滴入最后半滴标准液，溶液由

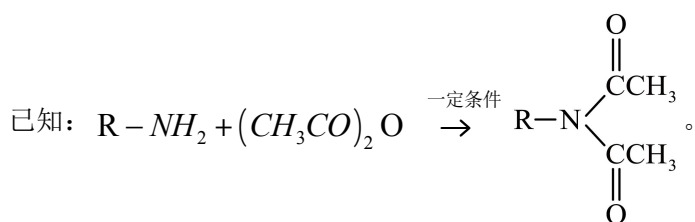
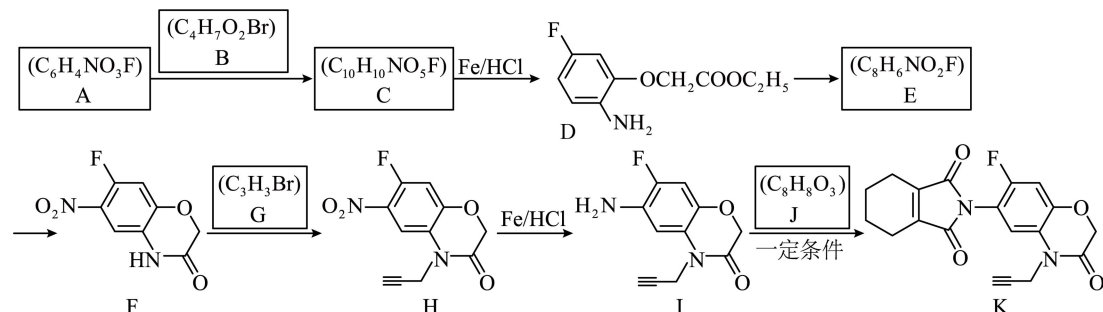
无色变为红色，且半分钟不褪色；根据 B 守恒有  $\frac{70g}{mg} \frac{235g}{xg}$ ， $x = \frac{235m}{70} = \frac{47}{14}m$ ，滴定溶液中过量的硝酸银物

质的量为： $10^{-3}c_2V_2mol$ ，则 10.00mL 溶液中氯离子的物质的量为  $10^{-3}(c_1V_1 - c_2V_2)mol$ ，则产品的产率为：

$$\frac{\frac{10^{-3}(c_1V_1 - c_2V_2)mol}{3} \times 117.5g/mol \times \frac{100mL}{10mL} \div 20\%}{\frac{235m}{70}g} \times 100\% = \frac{175(c_1V_1 - c_2V_2)}{3m}\% ; K_{sp}(AgSCN) < K_{sp}(AgCl),$$


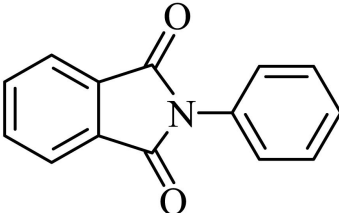
若未加硝基苯会导致原本部分 AgCl 转化为 AgSCN，导致计算过量硝酸银偏大，从而导致计算溶液中氯离子浓度偏小，最终导致测得结果偏小。

19. 有机物 K 是一种对大豆和花生极安全的除草剂，其一种合成路线如图。

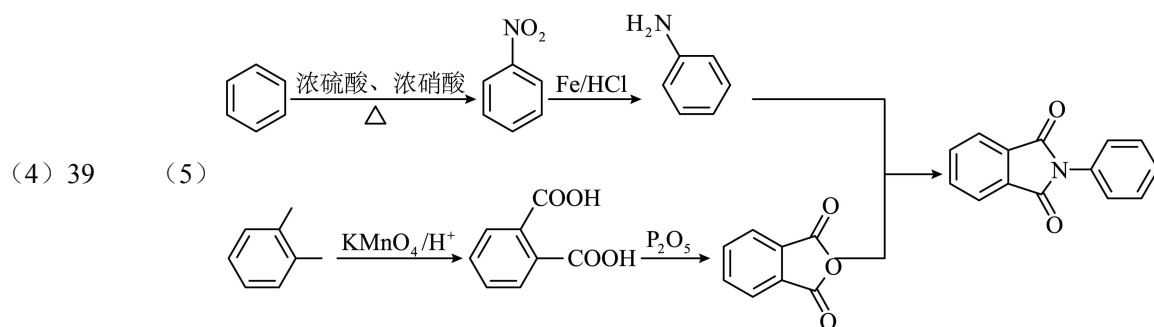
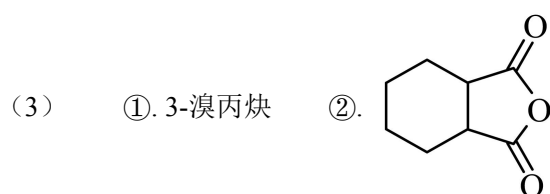
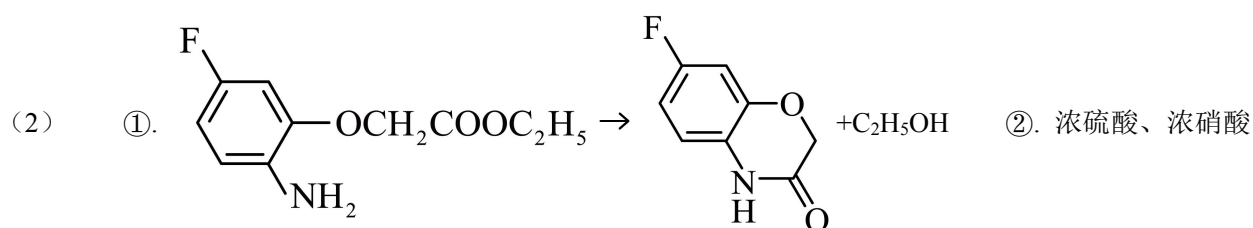


回答下列问题：

- (1) C 中含氧官能团的名称为\_\_\_\_\_。H→I 的反应类型为\_\_\_\_\_。
- (2) D→E 的化学方程式为\_\_\_\_\_。E→F 的反应试剂为\_\_\_\_\_。
- (3) G 的名称为\_\_\_\_\_。J 的结构简式为\_\_\_\_\_。
- (4) 满足下列条件的有机物的同分异构体有\_\_\_\_\_种(不考虑立体异构)。
- ①比有机物 C 的分子式少一个氧原子；
- ②苯环上有两个取代基，其中一个为硝基；
- ③能与  $\text{NaHCO}_3$  溶液反应产生气体。
- (5) 已知： $2\text{RCOOH} \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5} (\text{RCO})_2\text{O}$ 。

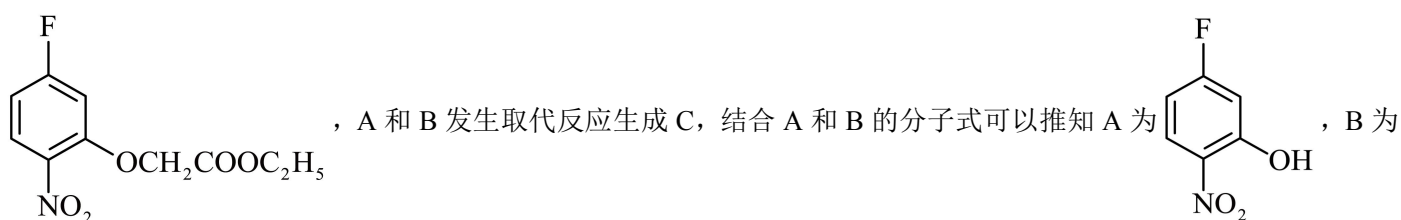
根据上述信息，写出以苯和  为原料合成  的路线\_\_\_\_\_。

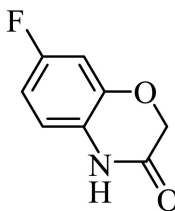
【答案】(1) ①. 硝基、醚键、酯基 ②. 还原反应

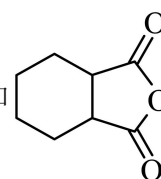


【解析】

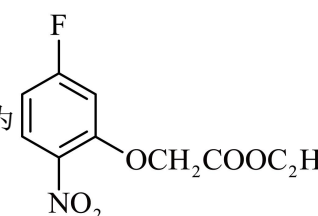
【分析】由反应条件可知，C 发生还原反应将硝基转化为氨基，结合 D 的结构简式可以推知 C 为



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{Br}$ , D 发生水解反应、脱水缩合生成 E, E 为  , F 和  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$  发生取代反应生成 H,

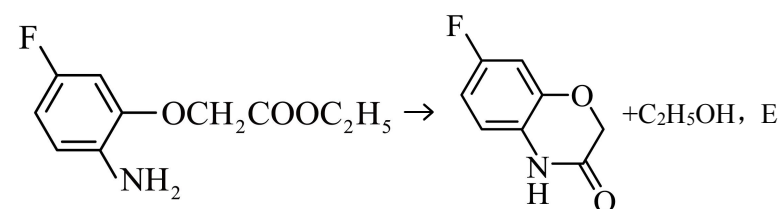
H 发生还原反应生成 I, I 和  发生已知信息的反应原理得到 K, 以此解答。

#### 【小问 1 详解】

由分析可知, C 为  , 含氧官能团的名称为硝基、醚键、酯基,  $\text{H}\rightarrow\text{I}$  的反应类型为还原反

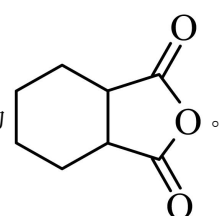
应。

#### 【小问 2 详解】

D 发生水解反应、脱水缩合生成 E, 化学方程式为:  +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , E

发生硝化反应生成 F, 反应试剂为: 浓硫酸、浓硝酸。

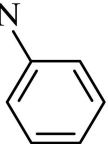
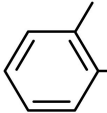
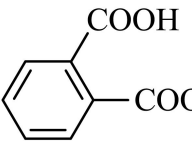
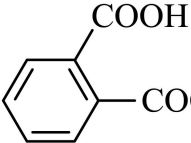
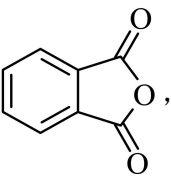
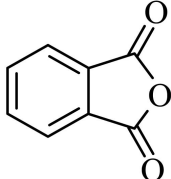
#### 【小问 3 详解】

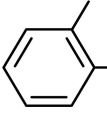
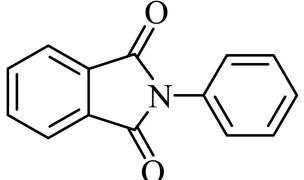
由分析可知, G 为  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ , 名称为 3-溴丙炔, J 的结构简式为 .

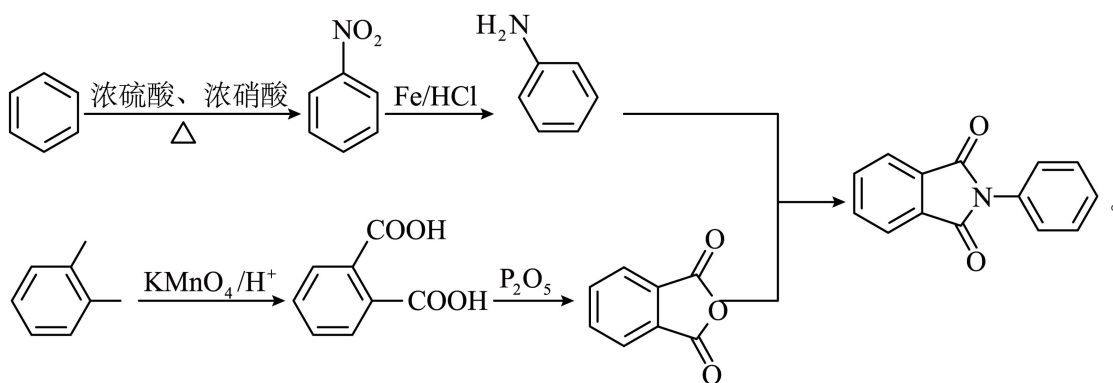
#### 【小问 4 详解】

有机物的同分异构体满足: ①比有机物 C 的分子式少一个氧原子; ②苯环上有两个取代基, 其中一个为硝基; ③能与  $\text{NaHCO}_3$  溶液反应产生气体, 说明其中含有  $-\text{COOH}$ , 则苯环上的另外一个取代基骨架为  $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH}$  时, F 原子取代后有 3 种情况, 取代基骨架为  $-\text{C}-\text{C}(\text{COOH})-\text{C}$  时, F 原子取代后有 3 种情况, 取代基骨架为  $-\text{C}(\text{COOH})-\text{C}-\text{C}$  时, F 原子取代后有 3 种情况, 取代基骨架为  $-\text{C}(\text{C})-\text{C}-\text{COOH}$  时, F 原子取代后有 3 种情况, 取代基骨架为  $-\text{C}(\text{C})(\text{COOH})-\text{C}$  时, F 原子取代后有 1 种情况, 每 1 种取代基组合都有邻、间、对三种位置关系, 则满足条件的有机物的同分异构体有  $3\times(3+3+3+1+3)=39$  种。

#### 【小问 5 详解】

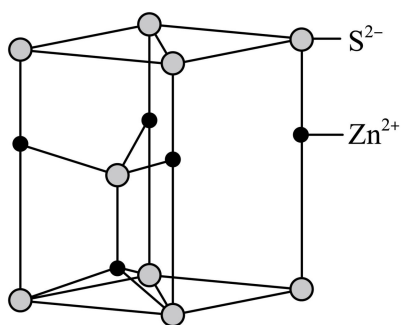
苯发生硝化反应生成硝基苯，硝基苯发生还原反应生成 ， 发生氧化反应生成 ， 发生已知信息的反应原理得到  和 

 发生取代反应生成 ，合成路线为



20. 氟元素电负性大、原子半径小，用氟化试剂将氟引入化合物有望改变物质的生物学特性。常用的氟化试剂包含金属氟化物、氟化铵、 $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$  等。回答下列问题：

(1)  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{K}^+$  半径接近，两者的盐类晶体结构大多相似。如  $\text{KCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $\text{KF}$  均为  $\text{NaCl}$  型晶体，但是  $\text{NH}_4\text{F}$  为六方  $\text{ZnS}$  型晶体，六方  $\text{ZnS}$  晶胞结构如图。 $\text{NH}_4\text{F}$  与  $\text{KF}$  配位数不同的原因为\_\_\_\_\_。



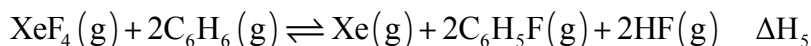
(2) 已知： i.  $\text{Xe}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ii.  $\text{XeF}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_4(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

iii.  $\text{XeF}_4(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_6(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

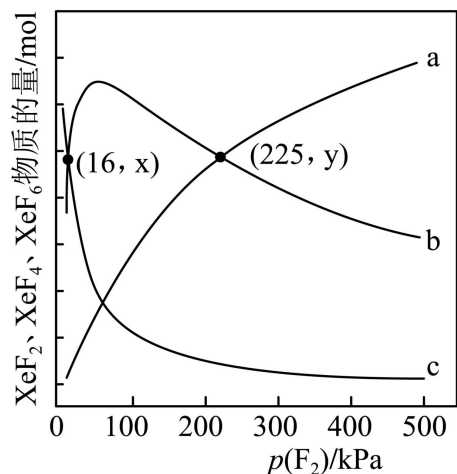
①  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$  均可以作为氟化试剂将苯氟化，反应如下：

$\text{XeF}_2(\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Xe}(\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}(\text{g}) + \text{HF}(\text{g}) \quad \Delta H_4 = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



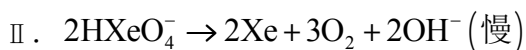
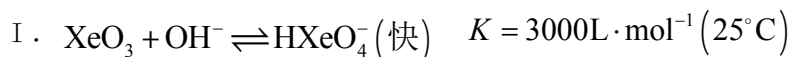
则  $\Delta H_5 = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (用含 a 的式子表示)。

②一定温度下, 1molXe 与一定量  $\text{F}_2$  通入恒压反应容器发生反应 i、ii、iii, 平衡时,  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$  的物质的量随  $\text{F}_2$  的平衡分压  $p(\text{F}_2)$  的变化如图。当  $p(\text{F}_2) > 20\text{kPa}$  时, 可以近似认为平衡时  $n(\text{Xe}) = 0$ 。



$\text{XeF}_6$  物质的量所对应的曲线为      (填 “a”、“b” 或 “c”)。x      y (填 “大于”、“小于” 或 “等于”)。为获得最多的  $\text{XeF}_4$ ,  $p(\text{F}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{kPa}$ , 若此时体系总压为  $100\text{kPa}$ , 则初始投料比  $n(\text{F}_2):n(\text{Xe}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(3)  $\text{XeO}_3$  易溶于水, 水溶液酸性条件稳定, 碱性条件分解释放 Xe 与  $\text{O}_2$ , 其机理如下:



反应 II 的速率方程为  $v = kc(\text{HXeO}_4^-)$ , k 为反应速率常数。25℃时, 向  $1\text{L} 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{XeO}_3$  水溶液中加入固体 NaOH, 开始放出气体时, 测定溶液的 pH 为 10. 产生 Xe 的速率先变快后变慢, 原因是     。反应结束后, 溶液中  $\text{OH}^-$  的浓度为       $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (忽略溶液温度和体积变化)。

【答案】(1)  $\text{NH}_4\text{F}$  中  $\text{NH}_4^+$  中的氢与 F 可以形成氢键, 氢键具有饱和性和方向性

(2) ①.  $2a-8$     ②. a    ③. 小于    ④. 60    ⑤. 7:2

(3) ①. 反应 II 产生  $\text{OH}^-$ , 会促进反应 I 平衡向右移动,  $\text{HXeO}_4^-$  浓度增大, 从而提高反应速率; 反应一段时间后,  $\text{HXeO}_4^-$  浓度降低, 反应速率降低    ②.  $0.23 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

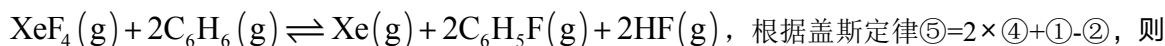
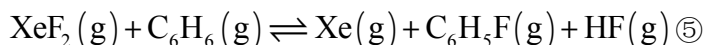
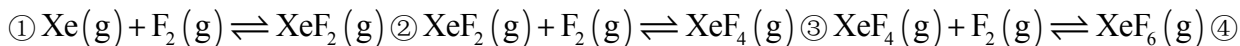
【解析】

【小问 1 详解】

KF 为离子晶体, 其中不存在其它作用力, 但是  $\text{NH}_4\text{F}$  中  $\text{NH}_4^+$  中的氢与 F 可以形成氢键, 并且氢键具有饱和性和方向性, 从而影响了其配位数的个数;

【小问 2 详解】

①设反应:



$$\Delta H_5 = 2 \times \Delta H_4 + \Delta H_1 - \Delta H_2 = (2a - 8) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

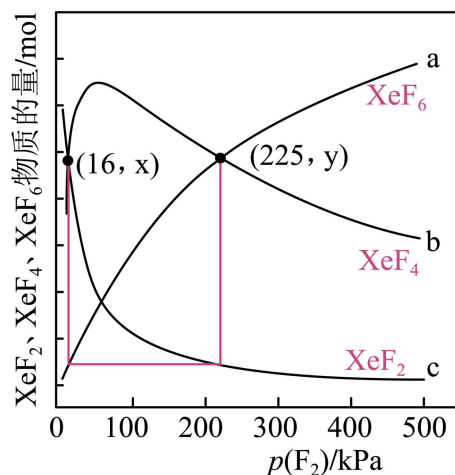
②一定温度下, 1molXe 与一定量  $\text{F}_2$  通入恒压反应容器发生反应 i、ii、iii, 初始生成  $\text{XeF}_2$ , 随着氟气的通入使得  $\text{XeF}_2$  逐渐转化为含氟更多的氟化物, 故 abc 分别  $\text{XeF}_6$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_2$ , 故  $\text{XeF}_6$  物质的量所对应的曲线为 a;

x 和 y 分别是上图中两个交点的纵坐标, 分别是  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$  的物质的量及  $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$  的物质的量, 由于二者相等, 根据元素守恒 x,y 点有

$$n(\text{Xe}) + n(\text{XeF}_2) + n(\text{XeF}_4) + n(\text{XeF}_6) = 1 \text{mol} \quad n(\text{XeF}_2) = n(\text{XeF}_4) = \frac{1 - n(\text{Xe}) - n(\text{XeF}_6)}{2}$$

$$n(\text{XeF}_4) = n(\text{XeF}_6) = \frac{1 - n(\text{XeF}_2)}{2} \text{ (此点 } n(\text{Xe}) \text{ 近似为零)}. \text{ 通过图像向下做垂线分别找到与 } \text{XeF}_6 \text{ 和 } \text{XeF}_2 \text{ 的交点,}$$

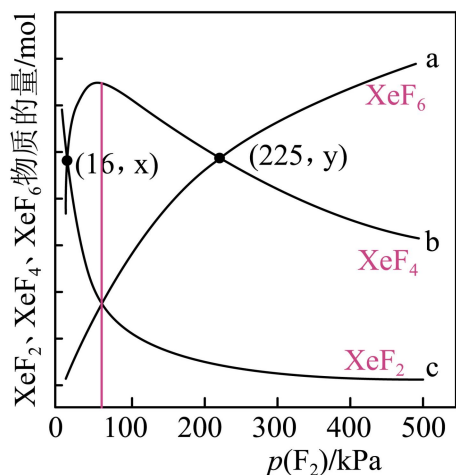
不难看出左边的交点高于右边, 左边再加上 Xe, 应该更高一点因此  $x < y$



为获得最多的  $\text{XeF}_4$ , 对应的应该是  $\text{XeF}_4$  曲线的最高点, 此时恰好对应着  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_6$  的交点, 从图像利用交点可以看

$$\text{出方程式 ii 的 } k_p = \frac{1}{16} \text{ 方程式 iii 的 } k_p = \frac{1}{225}, \text{ 则方程式 } \text{XeF}_2 + 2\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{XeF}_6 \text{ 的 } K_p = \frac{1}{p^2(\text{F}_2)} = \frac{1}{16} \times \frac{1}{225} = \frac{1}{3600}$$

则  $p(\text{F}_2) = \sqrt{3600} = 60$  即  $p(\text{F}_2) = 60 \text{kPa}$ , 此时  $\text{XeF}_4$  含量最大;



若此时体系总压为 100kPa, 若求初始投料比  $n(\text{F}_2):n(\text{Xe})$ ,  $\text{XeF}_4$  达最大值时  $\text{F}_2$  的分压  $p(\text{F}_2)=60\text{kPa}$ , 此时体系总压为 100kPa, 则  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$  的总压为 40kPa, 此时  $\text{XeF}_2$  和  $\text{XeF}_6$  是 1:1, 则二者的平均式为  $\text{XeF}_4$ , 可看作只含  $\text{XeF}_4$ , 则此时可看作  $n(\text{F}_2):n(\text{XeF}_4)=6:4$ , 依据元素守恒则起始投料比  $n(\text{F}_2):n(\text{Xe})=(6+8):4=7:2$

### 【小问 3 详解】

25℃时, 向 1L 1mol·L<sup>-1</sup> 的  $\text{XeO}_3$  水溶液中加固体 NaOH, 开始放出气体时, 测定溶液的 pH 为 10。产生 Xe 的速率先变快后变慢, 原因是反应 II 产生  $\text{OH}^-$ , 会促进反应 I 平衡向右移动,  $\text{HXeO}_4^-$  浓度增大, 从而提高反应速率; 反应一段时间后,  $\text{HXeO}_4^-$  浓度降低, 反应速率降低。

开始放出气体时, 测定溶液的 pH 为 10 依据反应 I 的平衡常数  $K = \frac{c(\text{HXeO}_4^-)}{c(\text{XeO}_3)c(\text{OH}^-)} = 3000$ ,

$$\frac{c(\text{HXeO}_4^-)}{c(\text{XeO}_3)} = 3000 \times 1 \times 10^{-4} = \frac{3}{10}, \text{ 开始时为 } 1\text{L } 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ 的 } \text{XeO}_3 \text{ 根据 Xe 元素守恒则 } c(\text{HXeO}_4^-) = \frac{3}{13} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

此时电荷守恒式  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HXeO}_4^-)$  由于溶液 pH 为 10,  $c(\text{OH}^-) \gg c(\text{H}^+)$ ,  $c(\text{H}^+)$  可忽略

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HXeO}_4^-) = 1 \times 10^{-4} + \frac{3}{13} \approx \frac{3}{13} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ 反应结束时, 溶液体积不变, } c(\text{Na}^+) \text{ 不变}$$

$$c(\text{HXeO}_4^-) \text{ 接近 } 0, c(\text{Na}^+) \approx c(\text{OH}^-) = \frac{3}{13} = 0.23 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$