

山东省菏泽市 2025 届高三下学期第一次适应性检测化学试题

学校:_____姓名:_____班级:_____考号:_____

一、单选题

1. 化学在材料领域发挥着举足轻重的作用。下列说法正确的是

- A. 城市柏油路面使用到的沥青可以通过石油分馏得到
- B. “歼-20”飞机上大量使用的碳纤维是一种新型有机高分子材料
- C. 量子通信的光纤和超算“天河一号”的芯片的主要材料均为 SiO_2
- D. 航天服壳体使用的铝合金材料因熔点比纯铝高而耐用

【答案】A

【详解】A. 沥青是石油分馏的产物之一，属于分馏残渣，常用于铺路，A 符合题意；

B. 碳纤维主要成分为碳，属于无机材料，而非有机高分子材料，B 不符合题意；

C. 光纤材料是 SiO_2 ，但芯片的主要材料是高纯度硅单质，而非 SiO_2 ，C 不符合题意；

D. 铝合金的熔点通常低于纯铝，其耐用性源于合金的硬度、强度等性能提升，而非熔点高，D 不符合题意；

故选 A。

2. 下列分子中，键角最小的是

- A. CCl_4
- B. NH_3
- C. CS_2
- D. BF_3

【答案】B

【详解】A. CCl_4 正四面体结构，中心 C 原子为 sp^3 杂化，键角 $\approx 109^\circ$ ；

B. NH_3 三角锥形结构，中心 N 原子为 sp^3 杂化，但存在孤电子对，排斥作用使键角压缩至 $\approx 107^\circ$ （最小）；

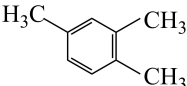
C. CS_2 直线型结构，中心 C 原子为 sp 杂化，键角 $=180^\circ$ （最大）；

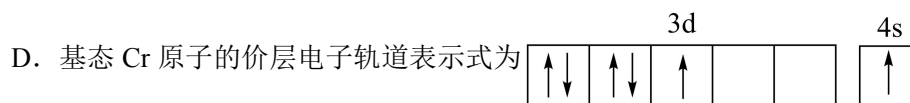
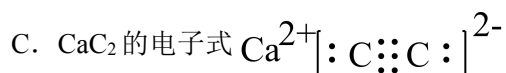
D. BF_3 平面三角形结构，中心 B 原子为 sp^2 杂化，键角 $=120^\circ$ ；

故选 B 最小。

3. 下列图示或化学用语正确的是

A. NH_3 分子的 VSEPR 模型为 

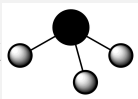
B.  的系统命名：1, 3, 4-三甲苯

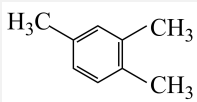


【答案】C

【详解】

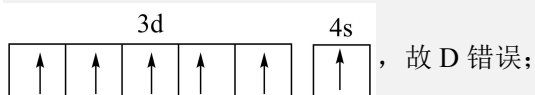
A. NH_3 分子中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$ ，VSEPR 模型为四面体形，含

一对孤电子对，分子的空间构型为三角锥 ，故 A 错误；

B.  以苯环上其中一个具有甲基的碳原子为 1 号，三个甲基编号最小的位置为 1、2、4，因此该化合物的系统命名：1,2,4-三甲苯，故 B 错误；

C. CaC_2 由 Ca^{2+} 和 C_2^{2-} 组成， C_2^{2-} 包括碳碳三键，两个碳原子之间共享 3 对电子，因此其电子式为 $\text{Ca}^{2+}[:\text{C}::\text{C}:]^{2-}$ ，故 C 正确；

D. 基态 Cr 原子的价层电子排布为 $3d^5 4s^1$ ，3d 轨道有 5 个简并轨道排布 5 个电子，根据洪特规则，5 个电子应以相同自旋方向排布在 5 个简并轨道上，即价层电子轨道表示式为



故答案为 C。

4. 物质性质决定用途，下列两者对应关系正确的是

- A. FeCl_3 具有强氧化性，可用于制造印刷电路板
- B. 浓硫酸具有脱水性，可用于干燥 Cl_2
- C. SO_2 具有漂白性，可用作葡萄酒的添加剂
- D. Al_2O_3 具有很高的熔点，可用于制造熔融烧碱的坩埚

【答案】A

【详解】A. FeCl_3 中的 Fe^{3+} 具有强氧化性，能与铜反应，因此可用于腐蚀覆铜板制造印刷电路板，性质与用途对应正确，A 正确；

B. 浓硫酸干燥 Cl_2 是利用其吸水性，而非脱水性（脱水性指使有机物碳化），B 错误；

C. SO_2 在葡萄酒中作为抗氧化剂（防止氧化变质），并非利用其漂白性，C 错误；

D. Al_2O_3 虽熔点高，但高温下会与 $NaOH$ 反应，无法用于熔融烧碱的坩埚，D 错误；

故选 A。

5. 常温下，高铜酸钠($NaCuO_2$)是一种黑色难溶于水的固体，有强氧化性，在中性或碱性溶液中稳定存在，在稀硫酸中溶解并产生无色气体，在 $NaOH$ 溶液中可用 $NaClO$ 氧化 $Cu(OH)_2$ 制得。下列说法错误的是

A. $NaCuO_2$ 中 Cu 为+3 价

B. 制备时，理论上消耗氧化剂与还原剂物质的量之比为 1：2

C. 可用浓氨水检验高铜酸钠中的 $Cu(OH)_2$

D. 高铜酸钠在稀硫酸中溶解的离子方程式为 $4CuO_2^- + 12H^+ = 4Cu^{2+} + O_2 \uparrow + 6H_2O$

【答案】D

【详解】A. $NaCuO_2$ 中， Na 为+1 价，每个 O 为-2 价，总电荷平衡为

$1 + Cu + 2 \times (-2) = 0 \Rightarrow Cu = +3$ ，A 正确；

B. 制备反应为： $ClO^- + 2Cu(OH)_2 + 2OH^- = 2CuO_2^- + Cl^- + 3H_2O$ ， ClO^- （氧化剂）与 $Cu(OH)_2$ （还原剂）的物质的量之比为 1:2，B 正确；

C. 高铜酸钠在碱性条件下稳定，而 $Cu(OH)_2$ 可与浓氨水反应生成深蓝色络合物

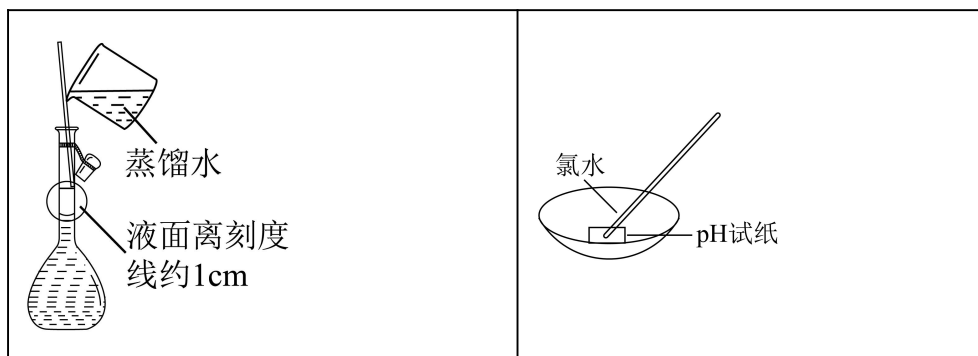
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ，若存在未反应的 $Cu(OH)_2$ ，加入浓氨水会显蓝色，C 正确；

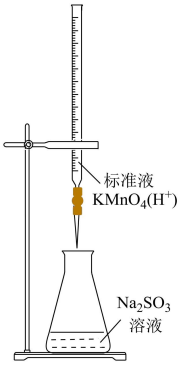
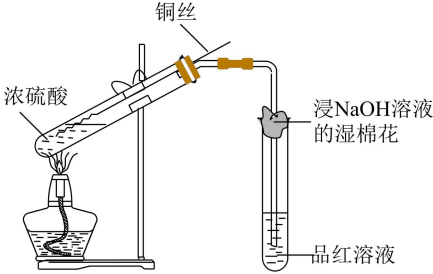
D. 高铜酸钠($NaCuO_2$)是一种黑色难溶于水的固体，有强氧化性， $NaCuO_2$ 中铜的化合价为 +3 价，在稀硫酸中溶解并产生无色气体，离子方程式为：

$4NaCuO_2 + 12H^+ = 4Na^+ + 4Cu^{2+} + O_2 \uparrow + 6H_2O$ ，故 D 错误；

故选 D。

6. 下列实验操作对应的装置或试剂正确的是



A. 配制一定物质的量浓度的 KCl 溶液	B. 测定氯水的 pH
	
C. 用 $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$ 标准液滴定 Na_2SO_3 溶液	D. 铜与浓硫酸反应并检验气态产物

A. A

B. B

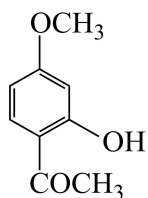
C. C

D. D

【答案】D

【详解】A. 配制溶液定容时容量瓶液面离刻度约 1cm 时应改用胶头滴管滴加，故 A 错误；
 B. 氯水具有漂白性，会将 pH 试纸漂白，不能使用 pH 试纸测量其 pH，应使用 pH 计，故 B 错误；
 C. 用 $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$ 标准液滴定应使用酸性滴定管，故 C 错误；
 D. 铜与浓硫酸加热产生二氧化硫，二氧化硫具有漂白性，能使品红溶液褪色，同时二氧化硫有毒，应在试管口用浸有氢氧化钠溶液得湿棉花吸收，故 D 正确；
 故答案为 D。

7. 从牡丹中提取的丹皮酚可缓解骨关节引起的疼痛，其结构简式如图所示。下列关于丹皮酚的说法错误的是



A. 所有碳原子可能共平面

B. 可与溴水发生取代反应

C. 可与 Na_2CO_3 溶液反应产生 CO_2

D. 可形成分子内氢键和分子间氢键

【答案】C

【详解】A. 苯环及其带有的酮基 ($-\text{COCH}_3$) 均为平面结构，甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 所带的那个碳尽管为 sp^3 杂化，但在高中化学层面通常认为整个分子骨架的碳原子可以近似共平面，

故 A 正确；

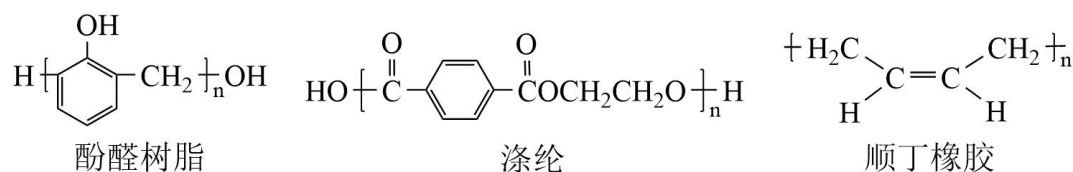
B. 酚羟基使苯环邻、对位活化，能够与溴水发生取代反应，B 正确；

C. 从结构看，丹皮酚为酚类化合物，酚羟基虽有一定酸性，但一般“酚”并不足以将碳酸盐中的 CO_2 置换出来（只有酸性比 H_2CO_3 更强的酸才能与 Na_2CO_3 反应放出 CO_2 ），C 错误；

D. 丹皮酚分子中酚羟基与酮羰基在邻位，可形成分子内氢键，同时酚羟基还能与其它分子间形成氢键，D 正确；

故选 C。

8. 关于下列三种常见高分子材料的说法正确的是



A. 通过红外光谱法测定酚醛树脂的平均相对分子质量，可得其链节数

B. 涤纶是对苯二甲酸和乙二醇通过缩聚反应得到的

C. 顺丁橡胶的单体与反-2-丁烯互为同分异构体

D. 顺丁橡胶、涤纶和酚醛树脂都属于天然高分子材料

【答案】B

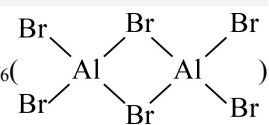
【详解】A. 红外光谱能够测定有机分子的化学键或官能团，红外光谱无法测定酚醛树脂的平均相对分子质量，故 A 错误；

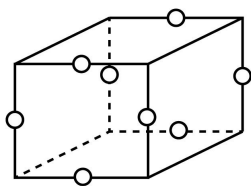
B. 由涤纶的结构可知，其单体为对苯二甲酸和乙二醇，两者通过酯化反应缩聚成涤纶，故 B 正确；

C. 顺丁橡胶的单体为 1,3-丁二烯，分子式为 C_4H_6 ，反-2-丁烯分子式为 C_4H_8 ，两者分子式不同，不是同分异构体，故 C 错误；

D. 顺丁橡胶、涤纶和酚醛树脂都属于人工合成高分子材料，故 D 错误；

故答案为 B。

9. AlCl_3 、 AlBr_3 水解均可得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体，还可形成二聚体。 Al_2Br_6 () 的四方晶胞如图所示(各棱长不相等，棱边夹角为 90° ， Al_2Br_6 在棱心)。下列说法错误的是



- A. AlCl_3 沸点低于 AlBr_3
- B. AlBr_3 分子中存在配位键
- C. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体粒子的平均直径可能是 $1 \times 10^{-6} \text{m}$
- D. 晶体中与 Al_2Br_6 最近且距离相等的 Al_2Br_6 有 4 个

【答案】C

【详解】A. 二者均为分子晶体，随相对分子质量增大(由 Cl 到 Br)，分子间作用力增强，故 AlCl_3 的沸点低于 AlBr_3 ，A 正确；

B. AlBr_3 常以二聚体 Al_2Br_6 形式存在，二聚体中 Br 原子以配位键桥联两个 Al 原子，B 正确；

C. 高中阶段通常将胶体粒径范围视为约 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ (即 $1 \times 10^{-9} \text{ m} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ m}$)， $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ (即 1000 nm) 已超出这一典型范围，故“可能是 $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ ”不符胶体粒径的常规定义，C 错误；

D. 由所给的晶胞示意图可知，每个 Al_2Br_6 单元在晶体中与其最近且距离相等的同类单元共有 4 个，D 正确；

故选 C。

10. 下列实验操作正确并能达到实验目的的是

	实验目的	实验操作
A	证明 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 含有碳碳双键	向 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 中加入酸性高锰酸钾溶液
B	检验 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中的 SO_4^{2-}	向 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中先加入过量稀硝酸，再加入 BaCl_2 溶液
C	检验 1-溴丁烷的消去产物	将 1-溴丁烷加入 NaOH 的乙醇溶液中，微热；将产生的气体通入酸性 KMnO_4 溶液中
D	比较水和乙醇中羟基氢的活泼性	分别将少量钠投入到盛有水和乙醇的烧杯中

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】D

【详解】A. 该分子中碳碳双键与羟基均与酸性高锰酸钾反应，故 A 错误；

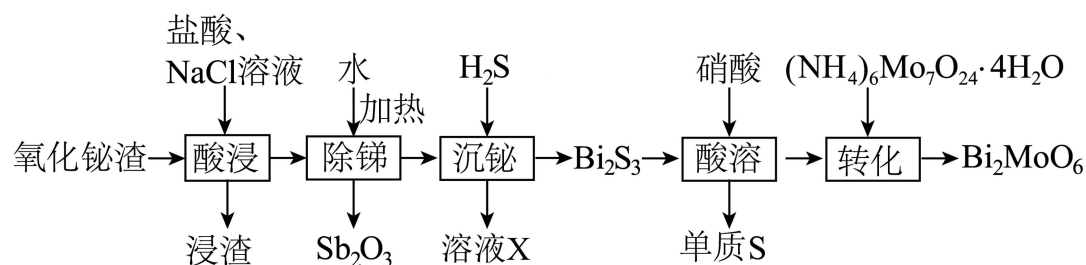
B. 硝酸会将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 氧化为硫酸钠，不能确定原 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中是否含有 SO_4^{2-} ，故 B 错误；

C. 乙醇受热挥发，会使酸性高锰酸钾溶液褪色，干扰 1-丁烯的检验，故 C 错误；

D. 钠与水反应比与乙醇反应剧烈，则可比较水和乙醇中羟基氢的活泼性，故 D 正确；

故答案为 D。

11. 以氧化铋渣(Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 ，含 Ag_2O 和 SiO_2 等杂质)为原料制备钼酸铋(Bi_2MoO_6 ，其中 Mo 为+6 价)的主要流程如下。



已知： H_2S 的 $K_{a1}=1.0\times 10^{-7}$ ， $K_{a2}=1.0\times 10^{-13}$ ； $K_{sp}(\text{Bi}_2\text{S}_3)=2.0\times 10^{-99}$ 。

下列说法错误的是

A. “浸渣”的主要成分为 AgCl 和 SiO_2

B. 溶液 X 经处理后可循环用于“酸浸”过程

C. “酸溶”时产生 NO ，理论上消耗氧化剂与还原剂的物质的量之比为 2：3

D. “沉铋”反应 $2\text{Bi}^{3+}(\text{aq})+3\text{H}_2\text{S}(\text{aq})=\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s})+6\text{H}^+(\text{aq})$ 的平衡常数 $K=5.0\times 10^{38}$

【答案】C

【分析】由题干信息可知，氧化铋渣加入盐酸和氯化钠溶液，二氧化硅不与盐酸反应，氧化银和盐酸反应生成氯化银，其他物质和盐酸生成相应氯化物，过滤，向滤液中加水加热得到 Sb_2O_3 ，过滤，向滤液中加入 H_2S ，生成 Bi_2S_3 和 HCl ，再次过滤得到 Bi_2S_3 固体和溶液 X，则 X 中含有 HCl 和 NaCl ，向 Bi_2S_3 中加入硝酸得到单质硫、 NO 和硝酸铋，向硝酸铋溶液中加入 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 得到 Bi_2MoO_6 ，据此分析解题。

【详解】A. 由分析可知，二氧化硅不与盐酸反应，氧化银和盐酸反应生成氯化银，即“浸渣”的主要成分为 AgCl 和 SiO_2 ，A 正确；

B. 由分析可知，X 中含有 HCl 和 NaCl ，则溶液 X 经处理后可循环用于“酸浸”过程，B 正确；

C. 由分析可知,“酸溶”时产生 NO 即向 Bi_2S_3 中加入硝酸得到单质硫、NO 和硝酸铋,反应方程式为: $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}\downarrow$, 反应中 Bi_2S_3 为还原剂, HNO_3 部分为氧化剂, 故理论上消耗氧化剂与还原剂的物质的量之比为 2: 1, C 错误;

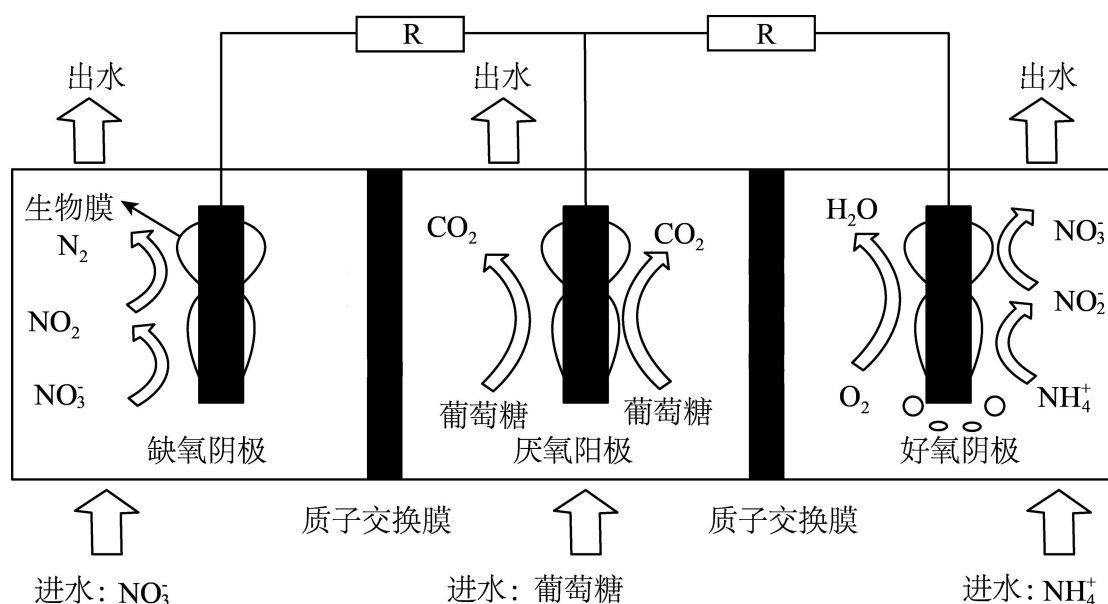
D. “沉铋”反应 $2\text{Bi}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq})$ 的平衡常数

$$K = \frac{c^6(\text{H}^+)}{c^2(\text{Bi}^{3+})c^3(\text{H}_2\text{S})} = \frac{c^6(\text{H}^+)c^3(\text{S}^{2-})}{c^2(\text{Bi}^{3+})c^3(\text{S}^{2-})c^3(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1}{K_{\text{sp}}[\text{Bi}_2\text{S}_3]} \times \left[\frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} \right]^3 =$$

$$\frac{[K_{a1}(\text{H}_2\text{S})K_{a2}(\text{H}_2\text{S})]^3}{K_{\text{sp}}[\text{Bi}_2\text{S}_3]} = \frac{[1.0 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-13}]^3}{2.0 \times 10^{-99}} = 5.0 \times 10^{38}, \text{ D 正确};$$

故答案为: C。

12. 双阴极微生物燃料电池可进行硝化和反硝化脱氮, 装置如图。下列说法错误的是



- A. H^+ 的迁移方向: 厌氧阳极 \rightarrow 缺氧阴极, 厌氧阳极 \rightarrow 好氧阴极
- B. 装置工作时, “缺氧阴极”电极附近的溶液 pH 增大
- C. “好氧阴极”电极反应式为: $\text{NH}_4^+ - 6\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 8\text{H}^+$
- D. 放电过程中若有 1mol NH_4^+ 完全转化为 NO_3^- , “好氧阴极”区内理论上消耗 $\text{O}_2(\text{STP}) 44.8\text{L}$

【答案】CD

【分析】如图, “厌氧阳极”上, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 失去电子生成 CO_2 和 H^+ , 电极反应式为

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} - 24\text{e}^- = 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+$; “缺氧阴极”上, NO_3^- 得到电子生成 NO_2 , NO_2 再转

化为 N_2 ，电极反应式分别为 $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

“好氧阴极”上， O_2 得到电子生成 H_2O ，电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ，同时 O_2 还能氧化 NH_4^+ 生成 NO_2^- ， NO_2^- 还可以被 O_2 氧化为 NO_3^- ，离子方程式分别为

$2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 = 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$ ，据此回答。

【详解】A. 在原电池中，阳离子向正极移动。该电池中厌氧阳极是负极，缺氧阴极和好氧阴极是正极，所以 H^+ 的迁移方向是厌氧阳极→缺氧阴极，厌氧阳极→好氧阴极，A 正确；

B. 由分析可知，电池工作时，“缺氧阴极”上消耗的 H^+ 多于从“厌氧阳极”迁移过来的 H^+ ，且反应生成水，其附近的溶液 pH 增大，B 正确；

C. “好氧阴极”应该发生得电子的还原反应，而 $\text{NH}_4^+ - 6\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + 8\text{H}^+$ 是氧化反应，“好氧阴极”正确的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ，C 错误；

D. 1mol NH_4^+ 完全转化为 NO_3^- ，N 元素的化合价从 -3 价升高到 +5 价，失去 8mol 电子，需要消耗的 O_2 为 2mol 。根据“好氧阴极”的电极反应式 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ，转移 8mol 电子时，消耗 2mol O_2 ，共消耗的 O_2 为 4mol ，在标准状况（STP）下的体积为 $4\text{mol} \times 22.4\text{L/mol} = 89.6\text{L}$ ，D 错误；

故选 CD。

13. 为探究 Ag_2SO_3 能否溶于硝酸，某实验小组进行如下实验。下列说法错误的是

The diagram illustrates the experimental steps to investigate the solubility of Ag_2SO_3 in nitric acid. It starts with 1 mL of 0.1 mol·L⁻¹ AgNO_3 solution (labeled ①). This is split into two parallel paths. The top path involves adding 1 mL of 0.1 mol·L⁻¹ Na_2SO_4 solution (labeled ②), which results in a slightly turbid mixture (labeled ② 略有浑浊 (需仔细观察)). Subsequent addition of 0.04 mL of concentrated HNO_3 leads to the dissolution of the precipitate (labeled ③ 沉淀溶解). The bottom path involves adding 1 mL of 0.1 mol·L⁻¹ Na_2SO_3 solution (labeled ④), which produces a white precipitate (labeled ④ 产生白色沉淀). Addition of 0.04 mL of concentrated HNO_3 to this mixture results in no change to the precipitate (labeled ⑤ 沉淀无变化). The precipitate is then filtered and washed, followed by two steps: (i) adding concentrated nitric acid, which causes the precipitate to dissolve and release a reddish-brown gas (labeled ⑥ i. 沉淀溶解, 产生红棕色气体); and (ii) adding BaCl_2 solution, which results in the formation of a white precipitate (labeled ⑥ ii. 产生白色沉淀).

A. 由②③知少量的 Ag_2SO_4 能溶于稀硝酸

B. ④中白色沉淀为 Ag_2SO_4

C. ⑥中沉淀溶解发生反应： $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

D. 上述实验表明 Ag_2SO_3 能否溶于硝酸与硝酸的浓度有关

【答案】B

【详解】A. AgNO_3 溶液和 Na_2SO_4 溶液反应生成沉淀 Ag_2SO_4 ，故②中观察到略有浑浊，由③现象可得少量的 Ag_2SO_4 能溶于稀硝酸，A 正确；

B. Na_2SO_3 溶液与 AgNO_3 溶液反应生成的白色沉淀是 Ag_2SO_3 ，故④中白色沉淀不是 Ag_2SO_4 ，B 错误；

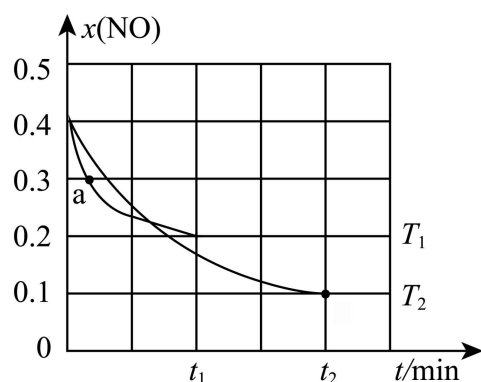
C. 实验⑥中加入浓硝酸时产生红棕色气体(NO_2)并用 BaCl_2 溶液检出 SO_4^{2-} (得到 BaSO_4 白色沉淀)，说明浓硝酸将 Ag_2SO_3 氧化成了 Ag_2SO_4 ，并放出 NO_2 ，故⑥中沉淀溶解发生反应： $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，C 正确；

D. ⑤中现象说明 Ag_2SO_3 在 $c(\text{HNO}_3) = 0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不溶解，⑥中现象说明 Ag_2SO_3 能溶于浓硝酸，因此 Ag_2SO_3 能否溶于硝酸与硝酸的浓度有关，D 正确；

故选 B。

二、多选题

14. 已知基元反应 $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的速率方程为 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_3)$ 、 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{O}_2)$ 。向 2L 恒容密闭容器中充入 0.4mol $\text{NO}(\text{g})$ 和 0.6mol $\text{O}_3(\text{g})$ 发生上述反应， T_1 、 T_2 温度时 NO 的体积分数 $x(\text{NO})$ 随时间变化关系如图所示。下列说法错误的是



- A. 正、逆反应活化能的大小关系为 $E_a(\text{正}) < E_a(\text{逆})$
- B. a 点: $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} < [c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{O}_2)]/[c(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_3)]$
- C. T_2 温度下， O_3 的平衡转化率为 50%
- D. 温度不变，仅改变初始容器体积， $x(\text{NO})$ 随时间的变化曲线不变

【答案】BD

【分析】根据先拐先平数值大可知， $T_1 > T_2$ ，温度较高的 T_1 时体积分数 $x(\text{NO})$ 大，说明升高温度平衡逆向移动，逆反应为吸热反应，正反应为放热反应。

【详解】A. 根据先拐先平数值大可知, $T_1 > T_2$, 温度较高的 T_1 时体积分数 $x(NO)$ 大, 说明升高温度平衡逆向移动, 逆反应为吸热反应, 正反应为放热反应, 故正、逆反应活化能的大小关系为 $E_a(\text{正}) < E_a(\text{逆})$, A 正确;

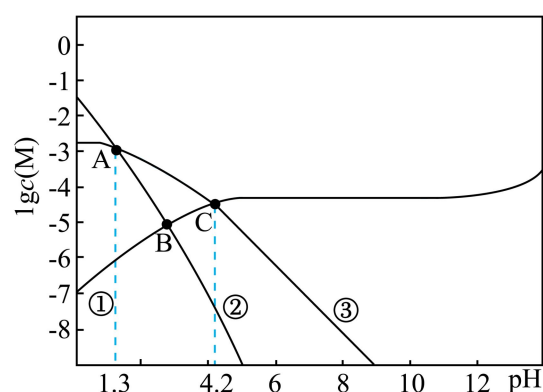
B. 平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, $\frac{K_{\text{正}}}{K_{\text{逆}}} = \frac{\frac{v_{\text{正}}}{c(NO)c(O_3)}}{\frac{v_{\text{逆}}}{c(NO_2)c(O_2)}} = \frac{c(NO_2)c(O_2)}{c(NO)c(O_3)} = K$, 而 a 点, 反应未达平衡, 还在正向移动, 此时的 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, 代入上式可知, $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} > [c(NO_2)c(O_2)]/[c(NO)c(O_3)]$, B 错误;

C. T_2 温度下, 平衡时, NO 占总气体量的 0.1, 由于是等体积反应, 反应前后气体的总物质的量不变 (均为 1mol), 所以平衡时, 剩余的 NO 为 0.1mol , 反应的 NO 是 0.3mol , 根据方程式可知, O_3 反应了 0.3mol , 所以 O_3 的平衡转化率为 50%, C 正确;

D. 温度不变, 仅改变初始容器体积, 此反应是气体等体积反应, 平衡不移动, 但是会导致气体浓度改变, 化学反应速率变化, $x(NO)$ 随时间的变化曲线会变, D 错误;

故选 BD。

15. 常温下, 往足量草酸钙固体与水的混合体系中加入盐酸或 NaOH 调节 pH 时, $\lg c(H_2C_2O_4)$, $\lg c(HC_2O_4^-)$, $\lg c(C_2O_4^{2-})$ 与 pH 变化关系如图所示。下列说法错误的是



A. 曲线③表示 $C_2O_4^{2-}$ 的变化情况

B. $H_2C_2O_4$ 的 $K_{a2} = 10^{-4.2}$

C. pH=7 时, $c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) = 2c(Ca^{2+})$

D. pH>12 后, 曲线①呈上升趋势的原因是部分 CaC_2O_4 转化为 $Ca(OH)_2$

【答案】AC

【分析】 CaC_2O_4 体系中存在一系列平衡， $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ 、

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$ ，所以在 CaC_2O_4 溶液中，增大 pH，后两个平衡逆向移动，草酸根浓度增大，其正对数增大，①表示 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ；增大 pH 的过程中，后这个平衡均逆向移动，草酸氢根减小程度缓于草酸分子，②表示 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、③表示 HC_2O_4^- 。

【详解】A. 由分析可知，曲线③表示 HC_2O_4^- 的变化情况，A 错误；

B. $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$ ，①③相交时 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ ，此时 $\text{pH} = 4.2$ ，可得 $K_{a2} = 10^{-4.2}$ ，

B 正确；

C. 溶液 $\text{pH}=7$ 时 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，溶液中电荷守恒

$c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) = 2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+)$ ，但是没有考虑到加入盐酸或者氢氧化钠以后提供的氯离子或钠离子，所以 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2c(\text{Ca}^{2+})$ 错误，C 错误；

D. 溶液中存在 $K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = c(\text{Ca}^{2+}) \times c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ， $\text{pH} > 12$ 后， $c(\text{OH}^-)$ 增大，导致

$Q[\text{Ca}(\text{OH})_2] > K_{sp}[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ，生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 导致 $c(\text{Ca}^{2+})$ 减小，则 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 上升，D 正确；

故选 AC。

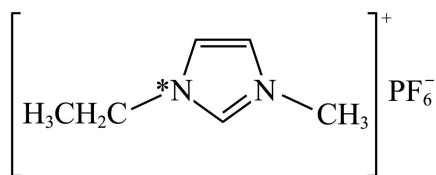
三、解答题

16. 钴和锂在电池材料、超级合金等高科技领域中发挥着关键作用。回答下列问题：

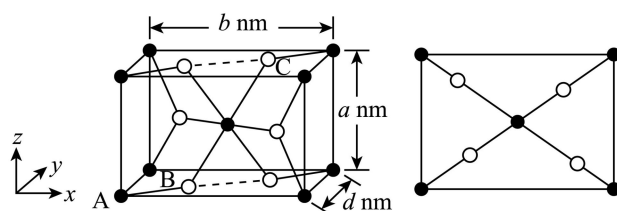
(1) Co 在元素周期表中位于第_____周期_____族。下列状态的钴中，电离最外层一个电子所需能量最大的是_____ (填标号)。

A. $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^2$ B. $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^1$ C. $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^14\text{p}^1$ D. $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{p}^1$

(2) 某种离子液体可作为锂电池的电解液，其结构如图。N、F、P 三种元素电负性由大到小的顺序为_____； PF_6^- 的空间构型为_____；1mol 该化合物中含有_____ mol σ 键；该化合物中含 N 的五元杂环具有类似苯环的结构特征，标*号 N 原子采取的轨道杂化方式为_____。



(3) CoO_2 的四方晶胞及其在 xy 平面的投影如图所示，晶胞棱边夹角均为 90° 。A、B 点原子的分数坐标分别为 $(0, 0, 0)$ 、 $(0.31, 0.31, 0)$ ，则 C 点原子的分数坐标为_____。则该晶体密度 $\rho =$ _____ g/cm^3 (用含 N_A 的代数式表示)。



【答案】(1) 4 VIII B

(2) $F > N > P$ 正八面体形 25 sp^2

(3) $(0.69, 0.69, 1)$ $\frac{1.82 \times 10^{23}}{N_A \times abd}$

【详解】(1) 钴在元素周期表中的位置：钴的原子序数为 27，电子排布为 $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^2$ ，因此位于第 4 周期，VIII 族。

电离能问题：钴元素的第二电离能大于第一电离能，由题给简化电子排布式可知， $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^2$ 和 $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^14\text{p}^1$ 电离最外层一个电子所需能量为第一电离能， $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^1$ 和 $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{p}^1$ 电离最外层一个电子所需能量为第二电离能， $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{p}^1$ 为离子的激发态，能量高，所以电离最外层一个电子所需能量最大的是 $[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^1$ ，故选 B；

(2) 电负性问题：非金属性越强，电负性越大，F、N、P 的电负性依次减小，因此顺序为 $F > N > P$ 。 PF_6^- 的空间构型： PF_6^- 的中心原子 P 周围有 6 个 F 原子，形成正八面体构型。

σ 键数量： PF_6^- 中每个 P-F 键都是一个 σ 键，共 $6\text{mol } \sigma$ ，复杂阳离子有 $19\text{mol } \sigma$ 因此 1mol 该化合物中含有 $25\text{mol } \sigma$ 键。N 原子的杂化方式：N 原子在五元杂环中通常采取 sp^2 杂化，形成平面三角形结构。

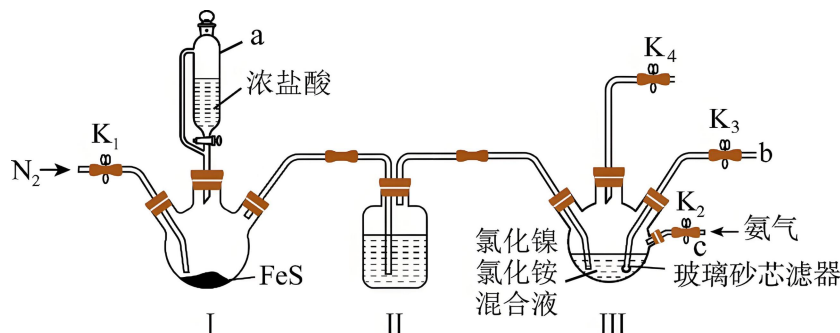
(3) C 点原子的分数坐标：根据四方晶胞的对称性，C 点原子的坐标应为 $(1 - 0.31, 1 - 0.31, 1)$ ，即 $(0.69, 0.69, 1)$ 。

晶体密度计算：四方晶胞的体积为 $abd \times 10^{-21} \text{cm}^3$ ，每个晶胞中含有 2 个 CoO_2 单元（每个晶

胞中 $O:4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$; $Co:8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$), 因此密度 $\rho = \frac{1.82 \times 10^{23}}{N_A \times abd} \text{ g/cm}^3$ 。

17. 硫化镍(NiS)是一种重要的化学品, 实验室利用 H_2S 、 NH_3 通入含 $NiCl_2$ 的溶液制备 NiS, 其装置如图所示(夹持装置略)。已知 NiS 溶于稀酸, 有水存在时易被 O_2 氧化成 $Ni(OH)S$ 。

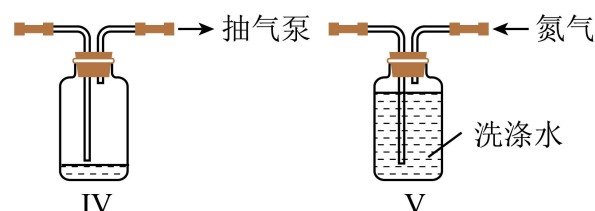
回答下列问题:



(1) 制备时进行操作: (i) 检查装置气密性并加入药品。打开 _____, 关闭 K_2 、 K_3 , 通入 N_2 , 其目的是 _____; (ii) 关闭 K_1 , 打开 a 的活塞, 加入浓盐酸制备 H_2S 气体, 同时打开 K_2 通入 NH_3 , 观察到 III 中产生浑浊, 继续反应一段时间。

装置 II 的作用是 _____。装置 III 中发生反应的离子方程式为 _____。图示装置存在的缺陷是 _____。

(2) 反应结束后关闭 K_4 , 在 b、c 处分别连接下图两个装置, 打开 K_2 、 K_3 进行抽滤洗涤。装置 IV 接在 _____ (填“b”或“c”)处。证明 NiS 洗涤干净的方法是 _____。



(3) 测定 NiS 样品的纯度。取 2.5g 产品完全溶于稀硝酸后, 配成 250mL 溶液。取 20mL 溶液于锥形瓶, 加入 30mL 0.10mol/L EDTA(Na_2H_2Y)溶液。煮沸, 滴入几滴 PAN 作指示剂, 趁热用 0.10mol/L $CuSO_4$ 溶液滴定过量的 EDTA(Ni^{2+} 与 Cu^{2+} 与 EDTA 化学计量数之比均为 1:1)。当滴定到达滴定终点时, 消耗 $CuSO_4$ 溶液为 10mL(滴定过程中杂质不参与反应)。样品中 NiS 质量分数为 _____。

【答案】(1) K_1 、 K_4 反应都处在氮气氛围下, 防止 NiS 被氧气氧化为 $Ni(OH)S$

除去中 H_2S 的 HCl 杂质气体 $H_2S + Ni^{2+} + 2NH_3 = NiS \downarrow + 2NH_4^+$ 没有 H_2S 、 NH_3 的尾气处理装置

(2) b 取最后一次抽滤洗涤液少许与试管中，先加入稀硝酸，再加入硝酸银溶液，若无白色沉淀产生，则证明洗涤干净

(3) 91%

【分析】由装置图可以知道，整个装置通入氮气使反应都处在氮气氛围下，防止产物被氧气氧化，装置 I 是浓盐酸和 FeS 反应生成 H₂S 气体和 FeCl₂，然后经过装置 II 除去 HCl 杂质气体，最后 H₂S 进入装置 III 和 NiCl₂、NH₃ 反应生成 NiS。

【详解】(1) 检查装置气密性并加入药品。打开 K₁、K₄，关闭 K₂、K₃，通入氮气使反应都处在氮气氛围下，防止 NiS 被氧气氧化为 Ni(OH)S；

由分析可知，浓盐酸具有挥发性，装置 II 除去中 H₂S 的 HCl 杂质气体，III 中 H₂S、NiCl₂、NH₃ 反应生成 NiS 沉淀，离子方程式为： $\text{H}_2\text{S} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{NiS} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ ；图示装置存在的缺陷是没有 H₂S、NH₃ 的尾气处理装置；

(2) 如图可知，装置 IV 是抽滤装置，装置 V 是洗涤沉淀的装置，b 口导管与装置 III 中液体相连通，故 b 口接 IV 抽滤装置，c 口接 V 洗涤沉淀装置；NiS 沉淀表面可能会附着氯离子，证明 NiS 洗涤干净即证明洗涤液不含有氯离子，故方法是：取最后一次抽滤洗涤液少许与试管中，先加入稀硝酸，再加入硝酸银溶液，若无白色沉淀产生，则证明洗涤干净；

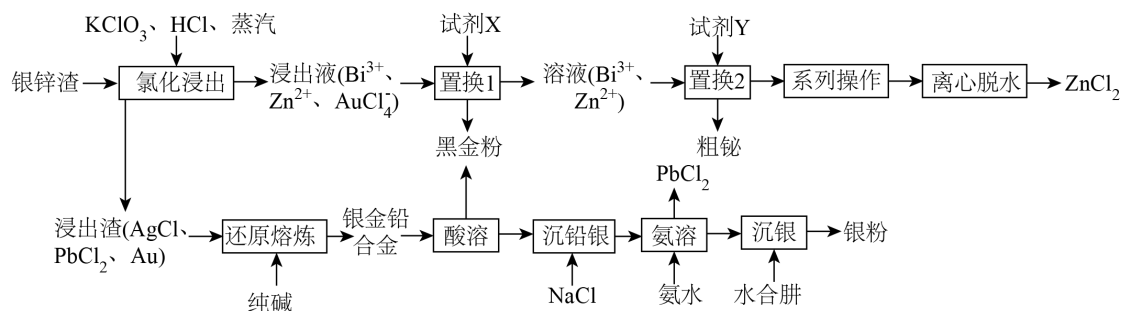
(3) 由题可知， $\text{Ni}^{2+} + \text{EDTA} = \text{EDTA} - \text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Cu}^{2+} + \text{EDTA} = \text{EDTA} - \text{Cu}^{2+}$ ，并且过量的 EDTA 可以被 Cu²⁺ 滴定来计算用量，所以过量的

$$n(\text{EDTA}) = n(\text{Cu}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L} \times 10 \times 10^{-3} \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{EDTA}) - n(\text{过量EDTA}) = (0.1 \times 30 - 1) \times 10^{-3} \text{ mol} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}, \text{ 则该镍样品纯度为:}$$

$$\frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 91 \text{ g/mol} \times \frac{250 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}}{2.5 \text{ g}} \times 100\% = 91\%。$$

18. 从银锌渣中(含有 Bi、Pb、Ag、Zn、Au 等金属)，回收 Bi、Ag、Au 工艺流程如图：



已知：①氯化浸出 Au 单质比置换还原 Au 单质效率高；

②室温下 $K_{sp}(\text{PbCl}_2)=1\times 10^{-4}$ ， $K_{sp}(\text{AgCl})=1.8\times 10^{-10}$ ；

③溶液中离子浓度 $<10^{-5}\text{mol/L}$ 时，即可认定该离子沉淀完全。

回答下列问题：

(1)“氯化浸出”通入蒸汽的目的是_____；实际生产中 KClO_3 溶液的浓度不宜过高的原因是_____。

(2)“置换 1”可选用的试剂 X 为_____ (填标号)。

A. Mg B. Zn C. Au D. Bi

“置换 2”反应的离子方程式_____。

(3)“还原熔炼”中碳酸钠与 AgCl 反应生成两种无色气体，分别为_____ (填化学式)。

(4)“沉银”中水合肼($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)的作用是_____，将“沉银”生成的银粉制成电极板用作_____ (填“阴极”或“阳极”)进行电解精炼。

(5)若“酸溶”过滤后的溶液中含有 0.1mol Ag^+ 、 0.2mol Pb^{2+} ，加入 NaCl 溶液充分沉铅银后的溶液体积为 100mL ，理论上至少消耗_____ mol NaCl 。

【答案】(1) 提高浸出温度和反应速率，提升银锌渣的浸出率 会使浸出液中溶解的 Au 增多，降低 Au 的回收率

(2) D $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{Zn} = 2\text{Bi} + 3\text{Zn}^{2+}$

(3) CO_2 和 O_2

(4) 作还原剂 (或还原 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) 阳极

(5) 0.82

【分析】从银锌渣中(含有 Bi、Pb、Ag、Zn、Au 等金属)，回收 Bi、Ag、Au 工艺流程为：将银锌渣加入 KClO_3 、 HCl 、水蒸气氯化浸出，过滤得滤液 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 、 AuCl_4^- ，加入试剂 X 置换出 Au，剩余溶液 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} ，再加入金属 Zn 将 Bi 置换出来过滤，对滤液进行蒸发浓缩，冷却结晶，离心脱水后得 ZnCl_2 ；将氯化浸出过滤得的滤渣 AgCl 、 PbCl_2 、Au，加入纯碱进行还原熔炼得到银金铅合金，再进行酸溶剩余单质 Au，在得到的酸性溶液中加入 NaCl 沉铅银转变为 AgCl 、 PbCl_2 ，加氨水溶解 AgCl 为 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ，过滤得 PbCl_2 固体，最后在 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 中加入水合肼还原出单质银，据此分析解答。

【详解】(1) 在氯化浸出过程中，使用水蒸气一是提高浸出的温度，同时还能提升银锌渣的

浸出速率，使银锌渣充分浸出；加入 $KClO_3$ 的目的是将 Bi 和 Zn 氧化成 Bi^{3+} 和 Zn^{2+} 进入浸出液，在 $KClO_3$ 和 HCl 的共同作用下还氧化部分 Au 转化为 $AuCl_4^-$ ，如 $KClO_3$ 溶液的浓度过高，会使浸出液中溶解的 Au 增多，降低 Au 的回收率。

故答案为：提高浸出温度和反应速率，提升银锌渣的浸出率；会使浸出液中溶解的 Au 增多，降低 Au 的回收率。

(2) 在置换 1 中加入 X 后能将 $AuCl_4^-$ 中的 Au 元素置换出来，再根据后面主要滤液主要含 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} ，又不能置换出 Bi，根据金属活动顺序 $Zn > Bi$ ，同时又不能带入新的杂质，则 X 可选用的金属为：

- A. Mg：能将溶液中的 Au、Bi、Zn 都置换出来，A 不符合题意；
- B. Zn：将 Au 置换出来的同时也会将 Bi 置换出，B 不符合题意；
- C. Au：与溶液中的离子不发生反应，C 不符合题意；
- D. Bi：只置换出 Au，不消耗 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} ，D 符合题意；

“置换 2”是利用试剂 Y 将 Bi 置换出来，根据不能带入新的杂质的原理，则加入的 Y 为 Zn，反应的离子方程式为： $2Bi^{3+} + 3Zn = 2Bi + 3Zn^{2+}$ 。

故答案为：D； $2Bi^{3+} + 3Zn = 2Bi + 3Zn^{2+}$ 。

(3) “还原熔炼”中碳酸钠与 AgCl 反应生成两种无色气体，所以无 Cl_2 产生，根据元素的特点，则产生的气体由 C 元素和 O 元素中的 1 种或 2 种组成，得到反应的方程式为：

$2Na_2CO_3 + 4AgCl \xrightarrow{\Delta} 4Ag + 4NaCl + 2CO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$ ，则生成两种无色气体分别为： CO_2 和 O_2 。

故答案为： CO_2 和 O_2 。

(4) “沉银”中水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)的作用是将 $Ag(NH_3)_2Cl$ 还原为单质 Ag，反应的离子方程式为： $4[Ag(NH_3)_2]^+ + N_2H_4 = 4Ag \downarrow + N_2 \uparrow + 4NH_4^+ + 4NH_3 \uparrow$ ；得到的粗银需要进行电解精炼，根据电解精炼的原理，需要精炼的粗银要作为电解的阳极，含 Ag^+ 的溶液作电解液，纯银作阴极，发生的电极反应为：阳极 $Ag - e^- = Ag^+$ ，阴极 $Ag^+ + e^- = Ag$ ，从而实现银的精炼。

故答案为：作还原剂（或还原 $[Ag(NH_3)_2]^+$ ）；阳极。

(5) 在含有 $0.1mol Ag^+$ 、 $0.2mol Pb^{2+}$ 的溶液中，要沉淀完全 Ag^+ 和 Pb^{2+} ，根据

$Ag^+ \sim Cl^- \sim AgCl$, 首先需要
 $0.1mol \quad 0.1mol \quad 0.2mol \quad 0.4mol$

$n(Cl^-) = 0.1mol + 0.4mol = 0.5mol$, 根据室温下 $K_{sp}(PbCl_2) = 1 \times 10^{-4}$, $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$,

当 Ag^+ 浓度 $< 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 量, 此时 $c(Cl^-) = \frac{K_{sp}(AgCl)}{c(Ag^+)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-5}} = 1.8 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$, 而当溶

液中 Pb^{2+} 浓度 $< 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 时, 此时溶液的 $c(Cl^-)$ 为:

$c(Cl^-) = \sqrt{\frac{K_{sp}(PbCl_2)}{c(Pb^{2+})}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-4}}{1 \times 10^{-5}}} = \sqrt{10} mol \cdot L^{-1} = 3.2 mol \cdot L^{-1}$ 大于 $AgCl$ 中 $c(Cl^-)$, 所以当沉淀

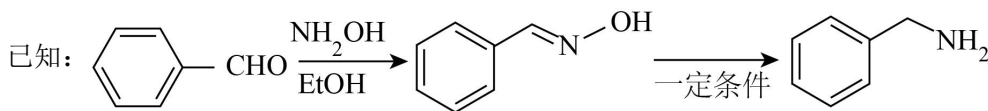
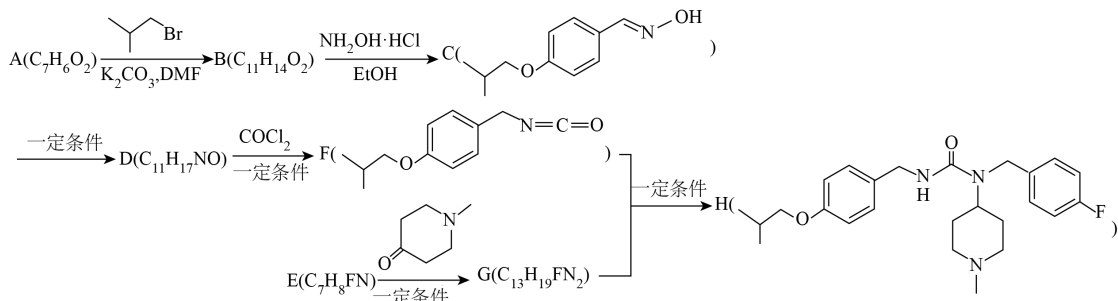
后的溶液中 $c(Cl^-) = 3.2 mol \cdot L^{-1}$ 时, Ag^+ 和 Pb^{2+} 都沉淀完全, 则此时还需要加入

$n(NaCl) = 3.2 mol \cdot L^{-1} \times 0.1L = 0.32mol$, 则理论上至少消耗 $NaCl$ 的物质的量为

$0.5mol + 0.32mol = 0.82mol$

故答案为: 0.82。

19. 匹莫范色林是一种治疗帕金森病的药物, 在耐受性和安全性方面都表现良好, 因而有很大的市场前景。匹莫范色林(H)的一种合成路线如下:



回答下列问题:

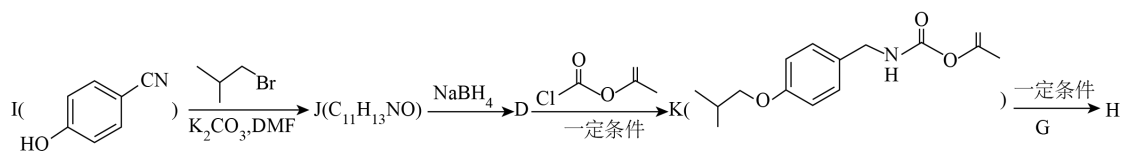
(1) A 的结构简式为_____ ; D 中官能团的名称为_____。

(2) E→G 反应经历了加成、消去和还原过程, 写出加成过程的化学反应方程式_____。

(3) C 的同分异构体含有 5 种不同化学环境的氢原子(个数比为 6: 4: 2: 2: 1)、羧基和苯环结构, 其结构简式为_____ (任写两种)。

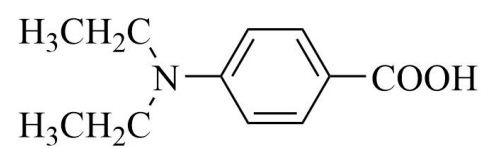
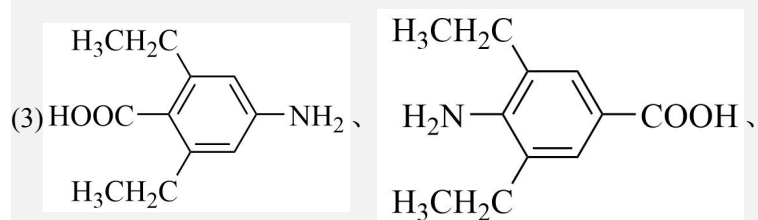
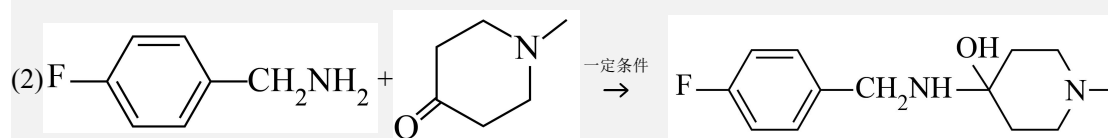
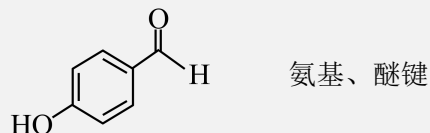
(4) 上述合成路线涉及有毒性的光气($COCl_2$), 不利于环境保护。以下为优化后的合成路线,

操作简单，绿色环保，产品纯度高。



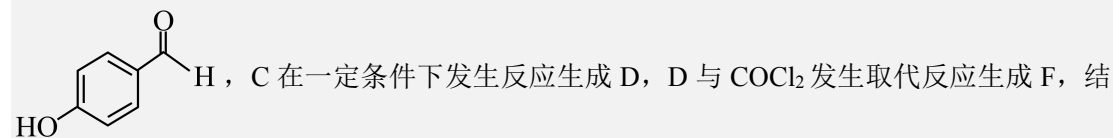
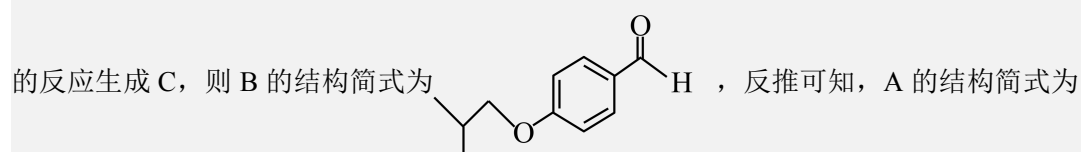
J 中碳原子的轨道杂化方式有_____种。D→K 的反应类型为_____。

【答案】(1)

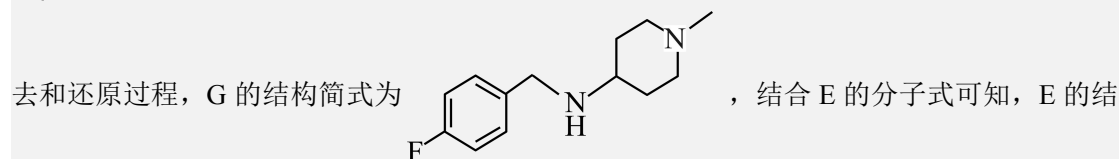
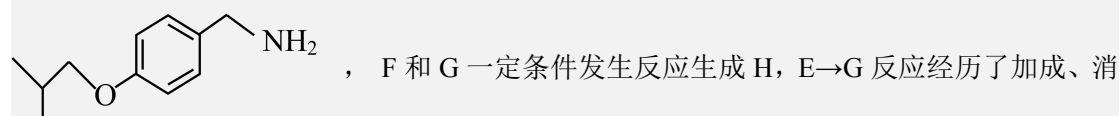


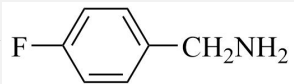
(4) 3 取代反应

【分析】结合反应条件中的碳酸钾可知，A 与异丁基溴发生取代反应生成 B，B 发生信息中

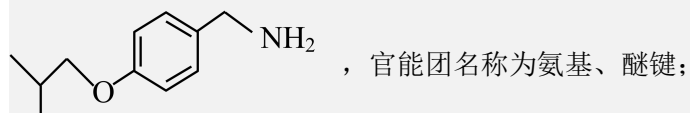
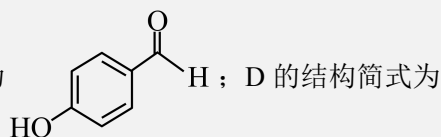


合 F 的结构简式可知，C 发生还原反应可以得到 D 物质，D 的结构简式：



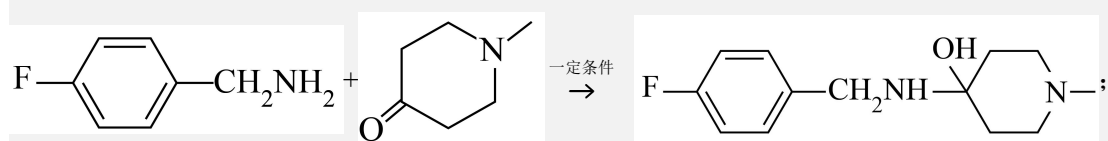
构简式为 ，据此分析解题。

【详解】(1) 结合分析可知，A 的结构简式为

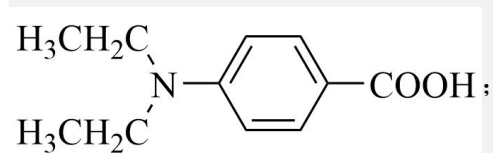
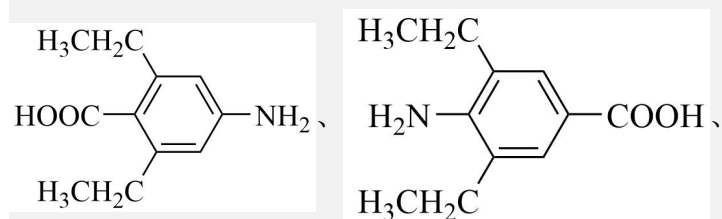


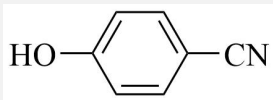
，官能团名称为氨基、醚键；

(2) E→G 反应经历了加成、消去和还原过程，则加成反应为酮羰基的加成，消去反应为羟基的消去反应形成双键，还原反应为双键加氢的反应，故加成反应的方程式为：



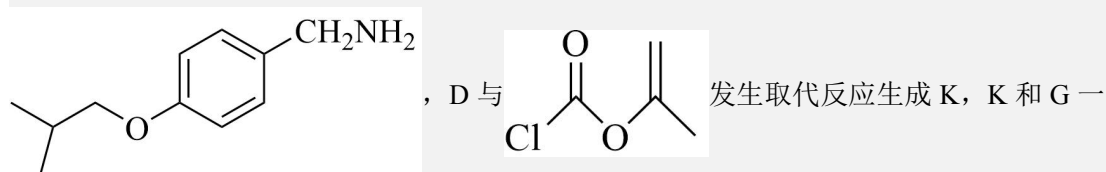
(3) C 除了苯环之外还有 5 个碳原子，1 个不饱和度，羧基占了 1 个不饱和度，则剩余碳原子为饱和碳原子，结合氢原子个数比可知，其含有对称的两个乙基，则可能的结构简式是



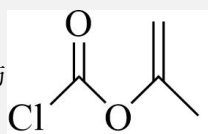
(4)  与异丁基溴发生类似 A→B 的反应，生成 J 的结构简式为



，J 在还原剂 NaBH_4 作用下发生还原反应生成 D 为



，D 与



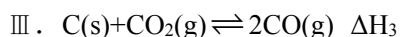
发生取代反应生成 K，K 和 G 一

定条件生成 H，结合 J 的结构简式可知，饱和碳原子采取 sp^3 杂化，苯环上碳原子采取 sp^2 杂

化，氰基碳原子采取 sp 杂化，故杂化方式有 3 种；

结合分析可知，D→K 的反应中会生成小分子的 HCl，反应类型为取代反应。

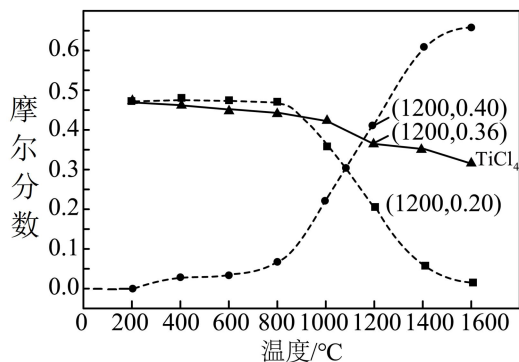
20. TiCl_4 用于制备海绵钛和钛白粉。一定条件下，可利用金红石(TiO_2)、C 和 Cl_2 反应制得，涉及主要反应如下：



回答下列问题：

(1) $\Delta H_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ/mol}$ 。

(2) 若在 100kPa 下，足量的 TiO_2 、C 和 Cl_2 发生上述反应，达到平衡后，气相中 TiCl_4 、CO 和 CO_2 摩尔分数随温度的变化关系如图所示。



结合上图分析，实际生产中反应温度选择 800-1000°C 的原因是_____。200°C 时，若向平衡体系中通入少量 Cl_2 ， TiO_2 氯化反应的化学平衡将_____ (填“正向移动”、“逆向移动”或“不移动”)， Cl_2 的平衡转化率_____ (填“增大”、“减小”或“不变”)。1200°C 时，反应 I 的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa}$ 。

(3) 一定条件下，若向 15L 恒容容器中加入 5mol TiO_2 与 15mol 碳粉，通入 10mol Cl_2 发生上述反应，不同时间测得混合体系内各物理量见下表：

t/min	10	20	30	40
n(Cl_2)/mol	6	2.5	1	1
n(C)/mol	12	10	9	9
p(CO): p(CO_2)	2: 1	1: 1	1: 1	1: 1

已知起始总压强为 6MPa，10min 时，体系总压强为_____；0-20min 内，用 TiCl₄ 压强变化表示的化学反应速率 $v=$ _____MPa/min。

【答案】(1)+173

(2) 温度低于 800℃，反应速率慢，高于 1000℃，TiCl₄ 的摩尔分数显著降低 正向移动 不变 3600

(3) 6.6MPa 0.1125

【详解】(1)根据盖斯定律，反应Ⅲ=反应Ⅰ-反应Ⅱ， $\Delta H_3=-49\text{kJ/mol}+222\text{kJ/mol}=+173\text{ kJ/mol}$ ；

(2) 反应Ⅰ、Ⅱ均为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，反应Ⅲ吸热，升温，CO 增多，CO₂减少；实际生产中反应温度选择 800-1000℃的原因是：其它条件不变时，温度低于 800℃，反应速率慢，高于 1000℃，TiCl₄ 的摩尔分数显著降低；200℃时，CO 的摩尔分数为 0，说明只发生了反应Ⅱ，若向平衡体系中通入少量 Cl₂，TiO₂ 氯化反应的反应物浓度增大，化学平衡将正向移动，通入少量 Cl₂，压强增大，由于反应Ⅱ为等体积反应，反应物中气体只有 Cl₂，Cl₂ 自身的平衡转化率不变；根据图示，1200℃时，TiCl₄ 的摩尔分数为 0.36，CO 的摩尔分数为 0.40，CO₂ 的摩尔分数为 0.20，则 Cl₂ 的摩尔分数为 0.04，反应Ⅰ的平衡常数

$$K_p = \frac{P^2(\text{CO}) \cdot P(\text{TiCl}_4)}{P^2(\text{Cl}_2)} = \frac{40^2 \times 36}{4^2} = 3600;$$

(3) 根据碳原子守恒，10min 时消耗 3mol C，生成 CO 和 CO₂ 共 3mol，消耗 4mol Cl₂，生成 TiCl₄ 2mol，平衡时气体总的物质的量为 6mol+3mol+2mol=11mol，恒温恒容，气体压强之比等于其物质的量之比，可知 10min 时，体系总压强为 $\frac{11\text{mol}}{10\text{mol}} \times 6\text{MPa} = 6.6\text{MPa}$ ；20min 时

消耗 5mol C，生成 CO 和 CO₂ 共 5mol，消耗 7.5mol Cl₂，生成 TiCl₄ 3.75mol，平衡时气体总的物质的量为 2.5mol+5mol+3.75mol=11.25mol，恒温恒容，气体压强之比等于其物质的量之比，可知 20min 时，体系总压强为 $\frac{11.25\text{mol}}{10\text{mol}} \times 6\text{MPa} = 6.75\text{MPa}$ ，TiCl₄ 分压为

$\frac{3.75\text{mol}}{11.25\text{mol}} \times 6.75\text{MPa} = 2.25\text{MPa}$ ，用 TiCl₄ 压强变化表示的化学反应速率

$$v = \frac{2.25\text{MPa}}{20\text{min}} = 0.1125\text{MPa/min}。$$