

淄博市 2024—2025 学年度高三模拟考试

化学

注意事项:

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

可能用到的相对原子质量: H1 B11 Cl2 N14 O16 Cu64

一、选择题: 本题共 10 小题, 每题 2 分, 共 20 分, 每小题只有 1 个选项符合题目要求。

1. 科技强国与化学密切相关, 下列说法错误的是

- A. 智能机器人存储芯片主要成分是晶体硅
- B. 纳米银抗菌原理是利用其具有强氧化性
- C. 火箭隔热层所用材料 Si_3N_4 属于共价晶体
- D. 航母浸水区镶嵌锌块保护舰体不易腐蚀

【答案】B

【解析】

【详解】A. 芯片主要成分是晶体硅, 故 A 正确;

B. 银属于重金属, 能使蛋白质变性, 因此具有抗菌作用, 与氧化性无关, 故 B 错误;

C. Si_3N_4 属于共价晶体, 故 C 正确;

D. 航母浸水区镶嵌锌块, 锌块与舰体以及海水构成原电池, 锌块活泼, 作负极, 舰体作正极, 从而对舰体起保护作用, 不易腐蚀, 故 D 正确;

故选: B。

2. 有关实验操作、试剂保存或处理方法错误的是

- A. 点燃 H_2 前, 需检验其纯度
- B. 浓硝酸保存在棕色细口瓶中
- C. 金属 Na 着火时使用泡沫灭火器灭火
- D. 苯酚沾到皮肤上, 先后用乙醇、水冲洗

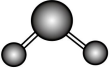
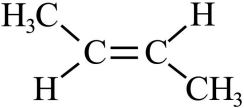
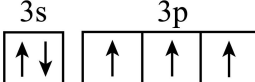
【答案】C

【解析】

【详解】A. H_2 为易燃气体, 在点燃前需验纯, A 正确;

- B. 溶液应盛放在细口瓶中，因为浓硝酸见光发生分解，需要避光保存，因此浓硝酸保存在棕色细口瓶中，B 正确；
- C. Na 与二氧化碳反应，Na 与水也可剧烈反应，故金属 Na 着火，不可以用泡沫灭火器灭火，可用沙土盖灭，C 错误；
- D. 苯酚易溶于乙醇等有机物质中，苯酚沾到皮肤上后应立即用乙醇冲洗，稀释后再用水冲洗，D 正确；
- 故答案选 C。

3. 下列化学用语或图示正确的是

- A. H_2O_2 的电子式: $\text{H}^+[:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:]^{2-}\text{H}^+$
- B. SO_2 的 VSEPR 模型: 
- C. 顺-2-丁烯的结构简式: 
- D. 基态 P 原子的价电子轨道表示式: 

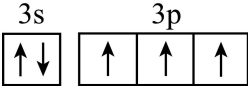
【答案】D

【解析】

【详解】A. H_2O_2 为共价化合物，电子式为: $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ ，故 A 错误；

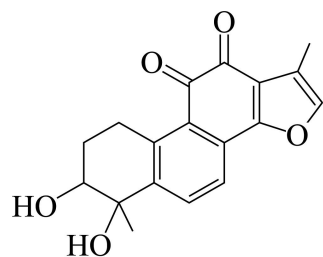
B. SO_2 中心 S 原子的价层电子对数为 3，含一对孤电子对，VSEPR 模型 ，故 B 错误；

C. 该结构简式为反-2-丁烯，顺-2-丁烯两个甲基在碳碳双键同侧，故 C 错误；

D. P 价层电子排布式为 $3s^23p^3$ ，价电子轨道表示式: ，故 D 正确；

故选：D。

4. 丹参是《本草纲目》记载的一味中药，丹参醇是其有效成分，结构简式如图所示。下列关于丹参醇的说法正确的是



- A. 分子中含 3 个手性碳原子
- B. 消去反应产物最多有 2 种
- C. 红外光谱可鉴定有 3 种含氧官能团

D. 1 mol 该分子最多与 5 molH₂ 发生加成反应

【答案】C

【解析】

【详解】A. 分子中与羟基相连的两个碳原子为手性碳原子，则分子中含 2 个手性碳原子，A 错误；


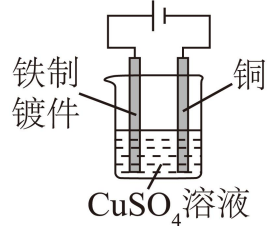
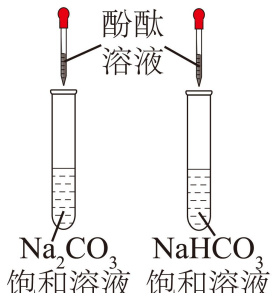
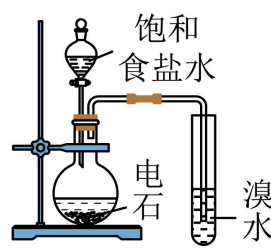
B. 能发生消去反应的是醇羟基，该分子中两个醇羟基所在碳原子的邻位碳原子上有氢原子，且结构不对称，消去反应产物最多有 3 种，B 错误；

C. 该分子中的含氧官能团有羟基、羰基、醚键，共 3 种，所以红外光谱可鉴定有 3 种含氧官能团，C 正确；

D. 该分子中含有 2 个碳碳双键、2 个羰基、1 个苯环，所以 1mol 该分子最多与 7 molH₂ 发生加成反应，D 错误；

故选 C。

5. 下列图示实验中，操作正确且能达到实验目的的是

	
A. 混合浓硫酸和乙醇	B. 铁制镀件电镀铜
	
C. 比较 CO ₃ ²⁻ 和 HCO ₃ ⁻ 水解能力	D. 验证 C ₂ H ₂ 使溴水褪色

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】A

【解析】

【详解】A. 由于浓硫酸稀释会放出大量热且密度较大，所以要将浓硫酸沿烧杯内壁缓慢倒入乙醇中，并边加边搅拌，防止液体沸腾引起飞溅，故 A 正确；

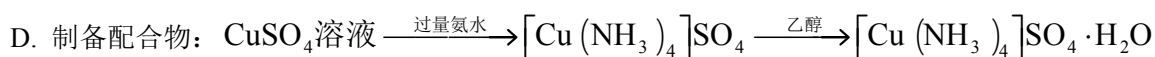
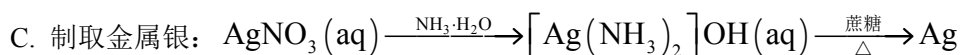
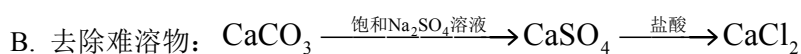
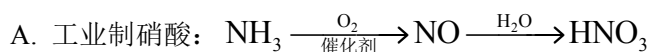
B. 电镀操作中，待镀金属作阴极，向铁制镀件上镀铜，铁制镀件应连电源负极，故 B 错误；

C. Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 的饱和溶液浓度不同，因此不能通过观察颜色比较 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 水解能力，故 C 错误；

D. 生成的乙炔中有 H_2S 杂质，也会使溴水褪色，则溴水褪色不能证明是乙炔使溴水褪色的，故 D 错误；

故答案选 A。

6. 在给定条件下，下列制备或处理过程涉及的物质转化均可实现的是



【答案】D

【解析】

【详解】A. NO 与 H_2O 不反应，不能得到硝酸，A 错误；

B. 碳酸钙的溶解度小于微溶的硫酸钙，所以用硫酸钠溶液难以将碳酸钙转化为硫酸钙，并且硫酸钙与盐酸不反应，B 错误；

C. 蔗糖和银氨溶液不反应，C 错误；

D. 硫酸铜溶液能与过量氨水反应生成硫酸四氨合铜，向反应后的溶液中加入乙醇降低硫酸四氨合铜的溶解度，过滤、洗涤、干燥能达到制备一水硫酸四氨合铜的实验目的，D 正确；

故选 D。

7. 微观结构决定物质性质，下列物质性质差异与结构因素匹配错误的是

	性质差异	结构因素
A	热稳定性： $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$	分子间氢键数目
B	硬度：金刚石 > 碳化硅	共价键键能
C	碱性： $\text{NH}_3 > \text{NF}_3$	成键元素的电负性
D	熔点： $\text{AlF}_3 > \text{AlCl}_3$	晶体类型

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】A

【解析】

【详解】A. 热稳定性： $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$ ，是因为 H-O 键的键能大于 H-N ，氢键只影响二者的熔沸点等物理性质，不影响二者的热稳定性，A 错误；

B. 金刚石、碳化硅都是共价晶体，共价晶体的熔点与共价键的强度有关，键能： $C-C > Si-C$ ，熔点：金刚石 $>$ 碳化硅，B 正确；

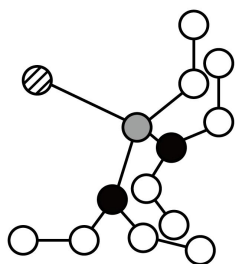
C. 电负性： $F > H$ ，导致 NF_3 分子中电子偏向氟，氮原子上的孤电子对对氢离子吸引力减弱，碱性： $NH_3 > NF_3$ ，C 正确；

D. AlF_3 是离子晶体， $AlCl_3$ 是分子晶体，熔点： $AlF_3 > AlCl_3$ ，D 正确；

故选 A。

8. 格氏试剂($RMgX$)是有机合成的常用试剂， CH_3CH_2MgBr 在乙醚溶液中结晶析出获得

$CH_3CH_2MgBr \cdot 2(CH_3CH_2)_2O$ ，其结构如图所示(H 原子未标出)。下列说法错误的是



A. O 原子存在孤电子对

B. 共价键成分： $Mg-C$ 键 $<$ $Mg-O$ 键

C. 基态原子第一电离能： $O > C > Mg$

D. 图中 \bigcirc 代表 Mg 原子，杂化方式为 sp^3

【答案】BD

【解析】

【详解】A. 氧原子的最外层有 6 个电子，在该化合物中氧原子形成 2 个共价键，所以还存在 2 对孤电子对，故 A 正确；

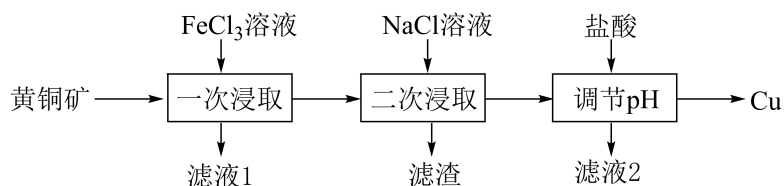
B. 电负性 $O > C$ ， $Mg-O$ 键的电负性差值大于 $Mg-C$ 键， $Mg-O$ 键的离子键成分更多，共价键成分更少，即共价键成分： $Mg-C$ 键 $>$ $Mg-O$ 键，故 B 错误；

C. 同周期从左到右第一电离能呈增大趋势，但第 II A 族、第 V A 族元素的第一电离能大于相邻元素，所以 $O > C$ ；同主族从上到下第一电离能逐渐减小，所以 $C > Mg$ ，即基态原子第一电离能 $O > C > Mg$ ，故 C 正确；

D. 图中 \bigcirc 代表 C 原子，故 D 错误；

故答案为 BD。

9. 用黄铜矿(主要成分 $CuFeS_2$ ，含少量 SiO_2)冶炼铜的一种工艺流程如图所示：



已知：“一次浸取”后的滤渣主要为 CuCl 、 S 、 SiO_2 ； $\text{CuCl}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{CuCl}_2]^- (\text{aq})$ 。下列说法错误的是

- A. “一次浸取”反应方程式为 $\text{CuFeS}_2 + 3\text{FeCl}_3 = \text{CuCl} + 4\text{FeCl}_2 + 2\text{S}$
- B. 滤液 1 在空气中加热蒸干灼烧后，可得 Fe_2O_3
- C. “二次浸取”后滤渣中的混合物可用热的 NaOH 溶液分离
- D. “调节 pH”中每生成 1mol Cu ，转移 1mol 电子

【答案】C

【解析】

【分析】黄铜矿(主要成分 CuFeS_2 ，含少量 SiO_2)，加氯化铁进行浸取，“一次浸取”后的滤渣主要为 CuCl 、 S 、 SiO_2 ；可知 CuFeS_2 被氯化铁氧化生成 CuCl 和 S ；过滤后滤渣加 NaCl 溶液二次浸取， CuCl 转化为 $[\text{CuCl}_2]^-$ ；过滤所得滤液加盐酸调节 pH， $[\text{CuCl}_2]^-$ 转化为 Cu ，据此分析解答。

【详解】A. 结合已知 CuFeS_2 被氯化铁氧化生成 CuCl 和 S ，氯化铁被还原为氯化亚铁，根据得失电子守恒以及元素守恒得反应方程式： $\text{CuFeS}_2 + 3\text{FeCl}_3 = \text{CuCl} + 4\text{FeCl}_2 + 2\text{S}$ ，故 A 正确；

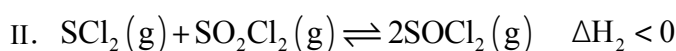
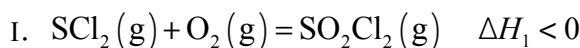
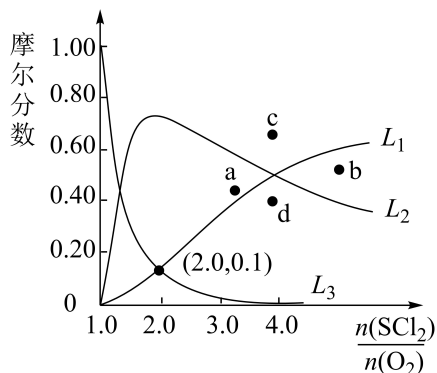
B. 滤液 1 主要成分为氯化亚铁，在空气中加热会被氧化为氯化铁，蒸干过程中氯化铁水解生成氢氧化铁，灼烧得到氧化铁，故 B 正确；

C. 二次浸取后滤渣为 S 和 SiO_2 ，两者均能与 NaOH 反应，因此不能用热的 NaOH 溶液分离，故 C 错误；

D. “调节 pH”时发生反应： $2[\text{CuCl}_2]^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^-$ ，每生成 1mol Cu ，转移 1mol 电子，故 D 正确；

故选：C。

10. SCl_2 和 O_2 制备 SOCl_2 的相关反应如下， $T^\circ\text{C}$ 时，反应在密闭体系中达平衡时各组分摩尔分数随 $\frac{n(\text{SCl}_2)}{n(\text{O}_2)}$ 的变化关系如图所示：



下列说法正确的是

- A. 曲线 L_1 表示 SOCl_2 摩尔分数随 $\frac{n(\text{SOCl}_2)}{n(\text{O}_2)}$ 的变化
- B. $T^\circ\text{C}$ ，反应 II 的平衡常数 $K = 64$
- C. 降温达新平衡后，曲线 L_1 和 L_2 新交点可能出现在 a 处
- D. $T^\circ\text{C}$ ，缩小容器体积达新平衡后， $\frac{n(\text{SOCl}_2)}{n(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}$ 的值变小

【答案】B

【解析】

【分析】发生的反应 I. $\text{SOCl}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 < 0$ ，II. $\text{SOCl}_2(\text{g}) + \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SOCl}_2(\text{g})$

$\Delta H_2 < 0$ ，反应 I 全反应，故当 $\frac{n(\text{SOCl}_2)}{n(\text{O}_2)} = 1$ 时，量最多的为 SO_2Cl_2 ， L_3 代表 SO_2Cl_2 ，随着 $\frac{n(\text{SOCl}_2)}{n(\text{O}_2)}$ 增加，反应

II 正向进行，曲线 L_1 代表 SOCl_2 摩尔分数增加，因 SO_2Cl_2 的量不是一直增加，故 SOCl_2 摩尔分数先增加后减少，

曲线 L_2 代表 SO_2Cl_2 ，据此分析；

【详解】A. 根据分析可知，曲线 L_2 表示 SO_2Cl_2 摩尔分数随 $\frac{n(\text{SOCl}_2)}{n(\text{O}_2)}$ 的变化，A 错误；

B. $T^\circ\text{C}$ 时，温度不变，则 K 不变， $\frac{n(\text{SOCl}_2)}{n(\text{O}_2)} = 2$ 时，设投放了 1mol O_2 和 2mol SOCl_2 ，反应 II 反应了 $a\text{mol SOCl}_2$ ，

		$\text{SOCl}_2(\text{g})$	+	$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{SOCl}_2(\text{g})$	，根据图中
列三段式，	起始 (mol)	1		1		0	
	转化 (mol)	a		a		2a	
	平衡 (mol)	1-a		1-a		2a	

给出 L_1 与 L_3 交叉点信息，列式， $\frac{1-a}{2}=0.1$ ，解得 $a=0.8\text{mol}$ ， $K=\frac{c^2(\text{SOCl}_2)}{c(\text{SO}_2\text{Cl}_2)c(\text{SCl}_2)}=\frac{\left(\frac{1.6}{V}\right)^2}{\frac{0.2}{V}\frac{0.2}{V}}=64$ ，B 正确；

C. 降温达新平衡后，反应 II 正向进行， SCl_2 摩尔分数减少， SOCl_2 摩尔分数增加，曲线 L_1 和 L_2 新交点不可能在 a 点，可能出现在 b 处，C 错误；

D. $T^\circ\text{C}$ ，缩小容器体积，压强增大，反应 II 不移动达新平衡后， $\frac{n(\text{SCl}_2)}{n(\text{SOCl}_2)}$ 的值不变，D 错误；

故选 B。

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

11. 根据实验操作及现象，所得结论错误的是

	实验操作与现象	结论
A	久置的 FeCl_2 溶液，出现红褐色沉淀	$K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$
B	向 FeCl_3 溶液中滴加 KSCN 溶液，溶液先变成血红色，再加入少量 Fe 粉，血红色变浅	其它条件不变，减少反应物浓度，平衡逆向移动
C	将 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4NO_3 固体混合并用玻璃棒快速搅拌，有刺激性气味的气体产生，并伴随降温	该反应能发生的主要原因是熵增
D	将乙醇与浓硫酸混合加热至 170°C ，将产生的气体通入酸性 KMnO_4 溶液，溶液褪色	可证明有乙烯生成

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】AD

【解析】

【详解】A. 久置的 FeCl_2 溶液，出现红褐色沉淀，说明氯化亚铁被氧化为氢氧化铁，不能用来判断氢氧化铁和氢氧化亚铁的溶度积的大小关系，A 符合题意；

B. 向 FeCl_3 溶液中滴加 KSCN 溶液，发生反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液变为红色，再加入铁粉后发生

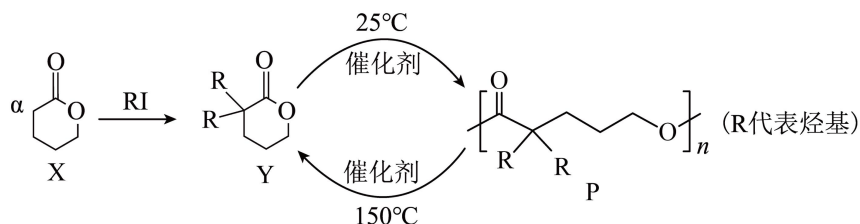
$2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$ 使溶液中铁离子浓度减小而导致 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 平衡逆向移动，B 不符合题意；

C. 将 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4NO_3 固体混合并用玻璃棒快速搅拌，有刺激性气味的气体产生，并伴随降温该反应能自发进行则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ，降温且有气体生成有 $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ ，则该反应能发生的主要原因是熵增，C 不符合题意；

D. 将乙醇与浓硫酸混合加热至 170°C 过程中可能有二氧化硫生成能使酸性高锰酸钾褪色，同时挥发的乙醇也能使酸性高锰酸钾褪色，因此该实验不能证明有乙烯生成，D 符合题意；

故选 AD。

12. 我国科学家开发出具有优异物理性能的新一代可循环聚酯塑料 P，其合成路线如下。下列说法错误的是



A. $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 的反应属于加成反应

B. X 中的官能团提高了 $\alpha\text{-H}$ 的活泼性

C. 25°C 时 Y 缩聚为 P， 150°C 时 P 水解为 Y

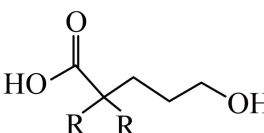
D. 调控烃基链的长度可影响聚酯塑料的物理性能

【答案】AC

【解析】

【详解】A. 由 X、Y 的结构可知， $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 的反应为 -R 取代了 X 中的 2 个 $\alpha\text{-H}$ 原子，属于取代反应，A 错误；

B. X 中的官能团(酯基)对相邻位置的 $\alpha\text{-H}$ 的活泼性有影响，提高了 $\alpha\text{-H}$ 的活泼性，B 正确；

C. 由图可知， 25°C 时 Y 聚合为 P， 150°C 时 P 水解先生成 ，再发生酯化反应生成 Y，C

错误；

D. 在聚合物中，调控烃基链的长度，可以改变聚酯塑料的相对分子质量，影响分子间的作用力等性质，从而影响聚酯塑料的物理性能，如柔韧性、硬度等，D 正确；

故选 AC。

13. 某实验小组用酸性条件下 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 的性质测定 Mn^{2+} 含量，为探究测定 Mn^{2+} 含量所需的条件，进行如下实验。下列说法错误的是

实验	试管	$c(\text{MnSO}_4) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	实验操作及现象
----	----	---	---------

	甲	0.002	无明显现象；加热至沸腾，5min 后溶液变为紫色，再滴加 MnSO_4 溶液，立即生成棕黑色沉淀(MnO_2)
	乙	0.05	无明显现象；加热至沸腾，生成大量棕黑色沉淀(MnO_2)，静置，上层溶液未变紫色

- A. 试管甲加热前无明显现象的原因是温度低反应速率慢
- B. 试管甲现象推知氧化性： $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{MnO}_4^- > \text{MnO}_2$
- C. 试管乙中溶液未变紫色的原因是 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 太低将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2
- D. 以上实验表明测定 Mn^{2+} 含量时应控制反应温度，并且 Mn^{2+} 浓度和用量不宜太大

【答案】C

【解析】

【详解】A. 根据试管甲的现象，加热至沸腾，5min 后溶液变为紫色，说明开始无现象可能是温度低所导致的，故 A 正确；

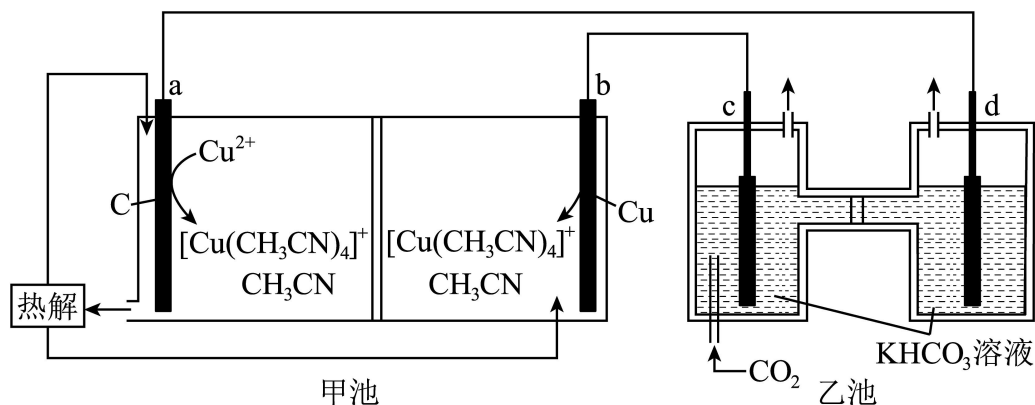
B. 根据溶液变为紫色说明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ，则氧化性 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{MnO}_4^-$ ，再滴加 MnSO_4 溶液，立即生成棕黑色沉淀(MnO_2)，说明 MnO_4^- 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 ，氧化性 $\text{MnO}_4^- > \text{MnO}_2$ ，故 B 正确；

C. 甲、乙中 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 相同，根据甲中的现象，乙中加热至沸腾，生成大量棕黑色沉淀(MnO_2)，可能是生成的 MnO_4^- 与剩余的 Mn^{2+} 发生归中反应生成 MnO_2 ，故 C 错误；

D. 根据甲、乙的实验现象，温度太低时反应无明显现象， Mn^{2+} 浓度太大时也不能生成 MnO_4^- ，故 D 正确；

答案选 C。

14. 热再生乙腈(CH_3CN) 电池将 CO_2 还原为 CO ，利用工业废热热解甲池左室溶液可实现 CH_3CN 再生，其工作原理如图所示。下列说法错误的是



- A. 甲池 Cu 电极为负极
- B. 甲池隔膜为阴离子交换膜
- C. 乙池 c 极电极反应式为 $3\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{HCO}_3^-$
- D. 若 d 极生成 1.12 L (标准状况) O_2 ，则理论上 b 极质量减少 6.4g

【答案】BD

【解析】

【分析】由装置图可知 b 电极上发生反应： $\text{Cu} + 4\text{CH}_3\text{CN} - \text{e}^- = [\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ ，Cu 作负极，a 电极为正极，正极发生反应： $\text{Cu}^{2+} + 4\text{CH}_3\text{CN} + \text{e}^- = [\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ ，则 c 电极为阴极，d 电极为阳极，据此分析解答。

【详解】A. 由以上分析可知甲池 Cu 电极为负极，故 A 正确；

B. 由图示信息可知，甲池中两极产物均为 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ ，且最终从左侧电极导出，则 b 电极生成的 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ 应通过隔膜进入左侧，该隔膜应为阳离子交换膜，故 B 错误；

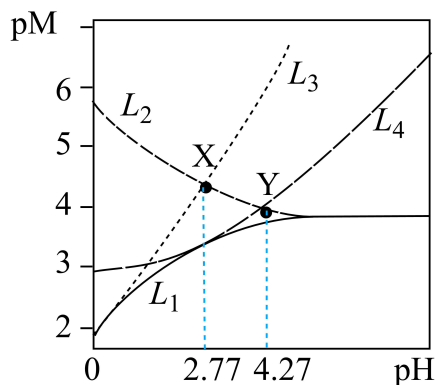
C. c 电极为阴极，该电极上 CO_2 还原为 CO，电极反应为： $3\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{HCO}_3^-$ ，故 C 正确；

D. 若 d 极生成 1.12 L (标准状况) O_2 ，即消耗 0.05mol 氧气，转移电子 0.2mol，结合上述电极反应可知 b 电极消耗 0.2mol Cu，质量减少 12.8g，故 D 错误；

故选：BD。

15. 常温下，向含有足量 CaC_2O_4 固体的悬浊液中加盐酸调节 pH，体系中 $\text{pM} \sim \text{pH}$ 关系如图所示。已知

$\text{pM} = -\lg c(\text{M})$ ，M 为溶液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 或 Ca^{2+} ； $K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 10^{-8.6}$ 。下列说法正确的是



A. 曲线 L_3 表示 $\text{pc}(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \sim \text{pH}$ 的关系

B. 常温下, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{1.5}$

C. 常温下, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ 平衡常数 $K = 10^{5.6}$

D. X 点时, 溶液中 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < c(\text{Cl}^-)$

【答案】CD

【解析】

【分析】有足量 CaC_2O_4 固体的悬浊液中 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \sqrt{K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 10^{-4.3} \text{ mol/L}$; 不断加盐酸调节体系 pH 时, CaC_2O_4 逐渐溶解, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 逐渐降低、 $c(\text{Ca}^{2+})$ 逐渐增大、 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 先增大后减小、 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 逐渐增大, 所以图中曲线 L_1 代表 $\text{pc}(\text{Ca}^{2+})$ 、曲线 L_2 代表 $\text{pc}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 、曲线 L_3 代表 $\text{pc}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、曲线 L_4 代表 $\text{pc}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 与 pH 的变化关系; 由图可知, pH=4.27

时, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, $K_{a2} = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{-4.27}$; pH=2.77 时, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$,

$K_{a1}K_{a2} = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = c^2(\text{H}^+) = 10^{-2.77 \times 2}$, 则 $K_{a1} = 10^{-1.27}$;

【详解】A. 根据分析, 可知曲线 L_3 代表 $\text{pc}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \sim \text{pH}$ 的关系, A 错误;

B. 常温下, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-1.27}}{10^{-4.27}} = 10^3$, B 错误;

C. 常温下, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ 平衡常数

$K = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)c(\text{H}^+)c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 10^{5.6}$, C 正确;

D. X 点时, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 由电荷守恒, $2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{Cl}^-)$,

由物料守恒, $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 则

$2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 溶液显酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 则溶液中

$c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < c(\text{Cl}^-)$, D 正确;

故选 CD。

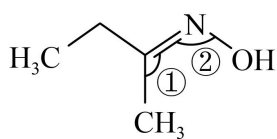
三、非选择题：本题共 5 小题，共 60 分。

16. 氨及其化合物应用广泛。回答下列问题：

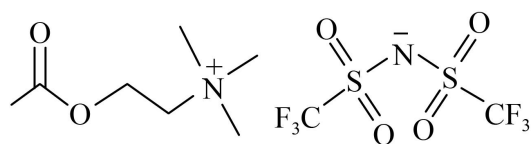
(1) 氮原子激发态的电子排布式有 _____, 其中能量较高的是 _____ (填标号)。

a. $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ b. $1s^2 2s^2 2p^3 3d^1$ c. $1s^2 2s^2 2p^2$ d. $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1$

(2) 甲乙酮肟结构简式如图, 其中氮原子采取的杂化方式为 _____, 键角① _____ ② (填“>”、“<”或“=”)。

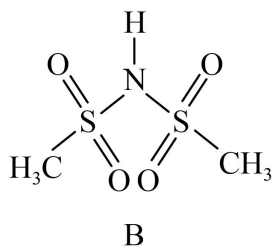
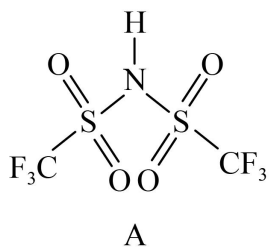


甲乙酮肟



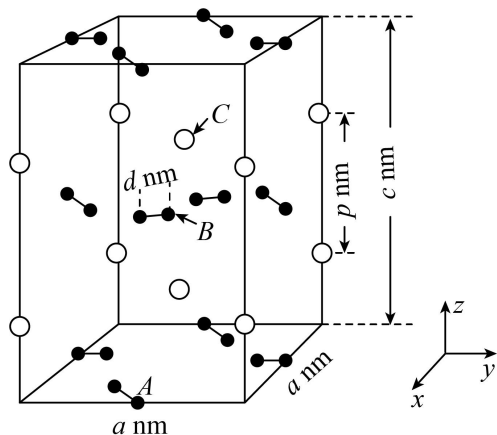
[Ach][Tf₂N]的结构

(3) 一种季铵类离子液体 [Ach][Tf₂N] 及其制备前体 A、B 的结构如图所示, [Ach][Tf₂N] 熔点较低的原因是 _____。A 和 B 的水溶液酸性较强的是 _____ (填标号)。

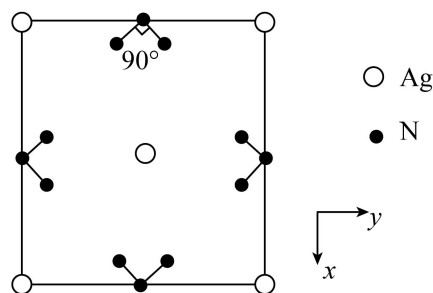


(4) 银氮化合物 X 属于四方晶系, 晶体中 Ag、N 原子分别形成二维层状结构, 晶胞结构如图所示(晶胞参数

$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)。



X的四方晶胞



X沿z轴的投影图

化合物 X 的化学式为_____；已知 A 点原子的分数坐标为 $\left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$ ，则 C 点原子的分数坐标为_____，晶胞中 A、B 间距离为_____ nm。

【答案】(1) ①. ad ②. d

(2) ①. sp^2 ②. >

(3) ①. 阴、阳离子半径较大，离子间作用力弱 ②. A

(4) ①. AgN_3 ②. $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{c+p}{2c}\right)$ ③. $\sqrt{d^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2}$

【解析】

【小问 1 详解】

a. $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ 是 2p 轨道的一个电子激发到了 3s 轨道上，是激发态氮原子；

b. $1s^2 2s^2 2p^3 3d^1$ 一共有 8 个电子，不是氮原子；

c. $1s^2 2s^2 2p^2$ 一共有 6 个电子，不是氮原子；

d. $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1$ 是 2p 轨道的一个电子激发到了 3p 轨道上，是激发态氮原子；

故氮原子激发态的电子排布式有 ad；

由于 3p 轨道的能量大于 3s，所以 $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1$ 的能量高于 $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ ；其中能量较高的是 d；

【小问 2 详解】

根据甲乙酮肟的结构简式，氮原子的价层电子对数为 $2 + \frac{5-1-2}{2} = 3$ ，所以采取的杂化方式为 sp^2 ；键角①的中心

碳原子为 sp^2 杂化且无孤对电子，氮原子上有孤对电子，孤对电子对成键电子的排斥作用大，导致键角②变小，所以键角①>②；

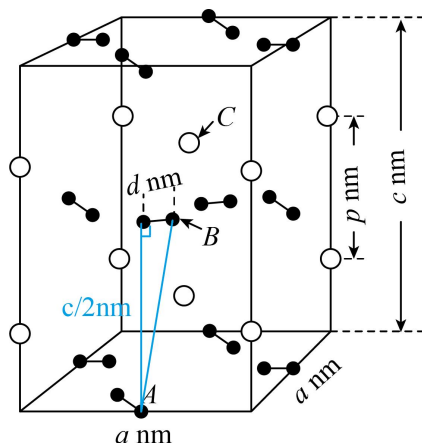
【小问 3 详解】

离子液体 $[Ach][Tf_2N]$ 中阴、阳离子半径较大，离子间作用力弱，所以熔点较低；F 的电负性大于 H，所以 A 中 N—H 的极性增强，更易断裂，其水溶液的酸性较强；

【小问 4 详解】

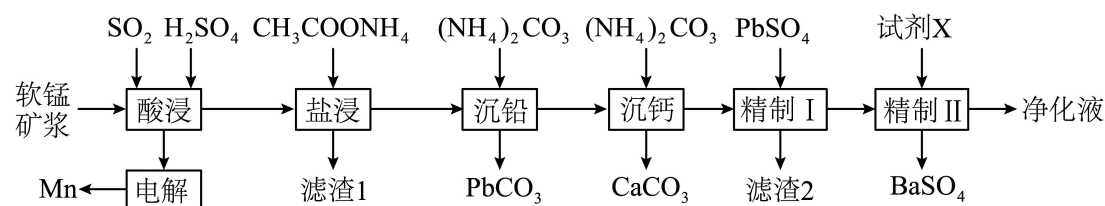
一个化合物 X 的晶胞中，含有 Ag 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$ ，N 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 12 \times \frac{1}{2} + 4 = 12$ ，所以其化学式为

AgN_3 ；对比 A 点原子的分数坐标，可知 C 点原子的分数坐标为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{c+p}{2c}\right)$ ；如图所示，



，所以晶胞中 A、B 间距离为 $\sqrt{d^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2}$ 。

17. 为推动生产方式的绿色化转型，工业上以软锰矿(主要成分为 MnO_2 ，含 PbSO_4 、 CaSO_4 、 SiO_2)制 Mn 并协同回收 Pb 、 Ca ，以实现绿色化生产的流程如下



已知：I. 25°C ， $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^- (\text{aq})$ $K = 10^{6.4}$ ：

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- (\text{aq})$ $K = 10^{14.0}$

11.25°C ， $K_{\text{sp}}[\text{PbCO}_3] = 10^{-13.0}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{CaCO}_3] = 10^{-8.5}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{PbSO}_4] = 10^{-7.6}$

回答下列问题：

(1) “酸浸”中主要反应的化学方程式为_____。

(2) “盐浸”中 Pb 、 Ca 转换为可溶性配合物。反应

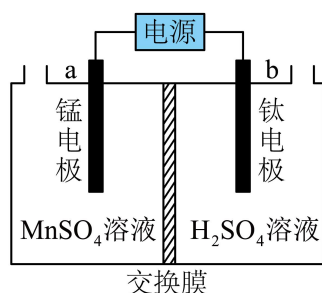
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 3\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^- (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ， 25°C 时，其平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ ；滤渣 1 主要成分的化学式为_____。

(3) “沉铅”中，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 至 Ca^{2+} 开始沉淀时，溶液中 $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。若 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度过大，将

导致沉铅率降低，其原因是_____。

(4) “精制 I”发生反应的离子方程式为_____。净化液可返回_____工序循环使用。

(5) 电解制锰如图所示，则 b 极的电极反应式为_____。电解时需保持阴极室溶液 pH 不宜过低的原因是_____。



【答案】(1) $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnSO}_4$

(2) ①. $10^{-1.2}$ ②. SiO_2

(3) ①. $10^{4.5}$ ②. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度过大时, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 平衡:

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- (\text{aq})$ 右移, 导致沉铅率降低

(4) ①. $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ②. 盐浸

(5) ①. $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ②. pH 过低, 电解液中 $c(\text{H}^+)$ 大, 氧化性增强, H^+ 优先在阴极放电

【解析】

【分析】工业上以软锰矿(主要成分为 MnO_2 , 含 PbSO_4 、 CaSO_4 、 SiO_2)制 Mn 并协同回收 Pb、Ca, 软锰矿浆通入 SO_2 、 H_2SO_4 酸浸, 还原 MnO_2 为硫酸锰, 过滤得到滤液为 MnSO_4 溶液, 电解 MnSO_4 溶液得到 Mn, 滤渣主要为 PbSO_4 、 CaSO_4 、 SiO_2 , 加入醋酸铵盐浸, PbSO_4 、 CaSO_4 转化为配合物, SiO_2 不溶, 过滤得到滤渣 1 为 SiO_2 , 滤液加入碳酸铵, 醋酸铅转化为 PbCO_3 , 过滤得到 PbCO_3 , 滤液中加入碳酸铵沉钙, 过滤得到碳酸钙, 滤液加入硫酸铅, 过量的碳酸根离子生成碳酸铅, 则滤渣 2 为碳酸铅, 过滤后加入醋酸钡生成硫酸钡沉淀和醋酸铵, 过滤得到硫酸钡和含醋酸铵的净化液, 净化液返回盐浸步骤循环利用, 据此解答。

【小问 1 详解】

“酸浸”中主要为还原 MnO_2 为硫酸锰, 反应的化学方程式为 $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnSO}_4$ 。

【小问 2 详解】

反应 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 3\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^- (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, 25°C 时平衡常数

$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-}{[c(\text{CH}_3\text{COO}^-)]^3} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^- \times c(\text{Pb}^{2+})}{[c(\text{CH}_3\text{COO}^-)]^3 \times c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{10^{-7.6}}{10^{-6.4}} = 10^{-1.2}; \text{ 根据分析, 滤}$$

渣 1 主要成分的化学式为 SiO_2 。

【小问 3 详解】

“沉铅”中, 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 至 Ca^{2+} 开始沉淀时, 溶液中 $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{CaCO}_3]}{K_{\text{sp}}[\text{PbCO}_3]} = \frac{10^{-8.5}}{10^{-13.0}} = 10^{4.5}$ 。若

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度过大, 将导致沉铅率降低, 其原因是 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度过大时, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 平衡:

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- (\text{aq})$ 右移, 导致沉铅率降低。

【小问 4 详解】

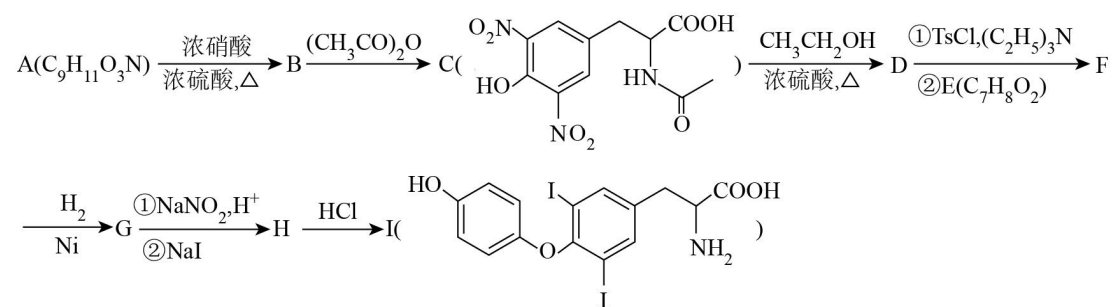
“精制 I”发生反应主要是硫酸铅转化为碳酸铅,离子方程式为 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 。

根据分析,净化液可返回盐浸工序循环使用。

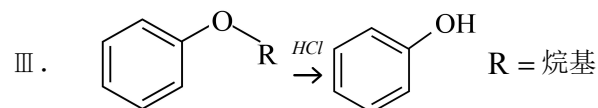
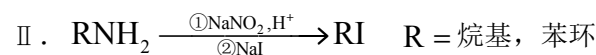
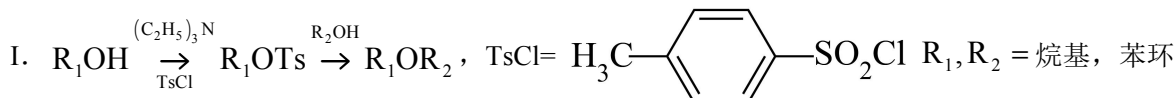
【小问 5 详解】

电解制锰过程中, Mn^{2+} 在阴极得到电子生成 Mn , 则 a 为阴极, b 为阳极, 阳极水失去电子生成氧气, 则 b 极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 。电解时需保持阴极室溶液 pH 不宜过低的原因是 pH 过低, 电解液中 $c(\text{H}^+)$ 大, 氧化性增强, H^+ 优先在阴极放电。

18. 激素类药物左旋甲状腺素中间体(I)的合成路线如下:



已知:



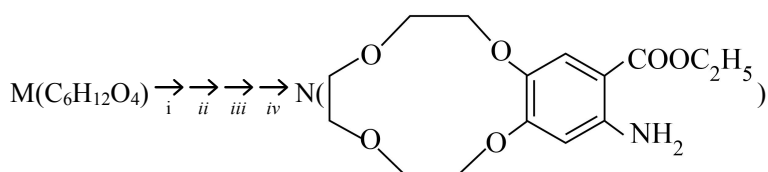
回答下列问题:

(1) A 的结构简式为____; A 的一种芳香族同分异构体含硝基和 3 种不同化学环境的氢原子(个数比为 6:3:2), 其结构简式为____(任写一种)。

(2) $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的化学方程式为____; 该反应的目的是____。

(3) $\text{D} \rightarrow \text{F}$ 加入 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 作用是____; E 中含氧官能团名称是____; $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 反应类型为____。

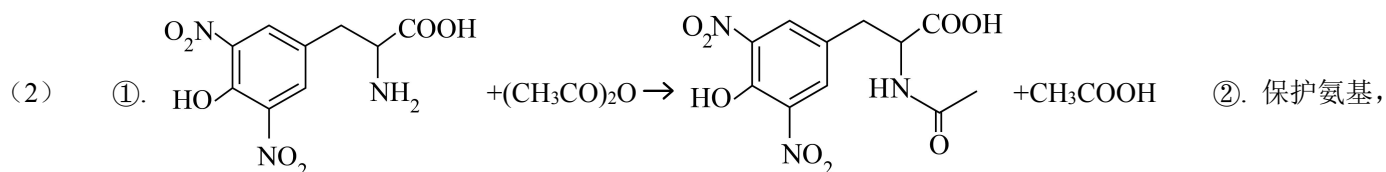
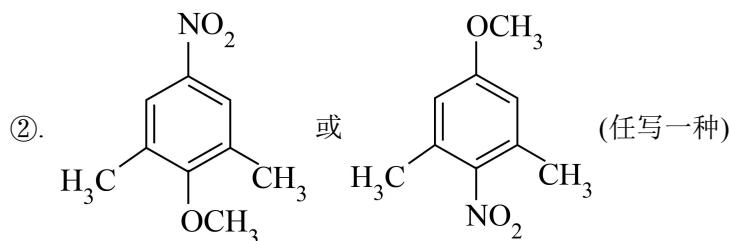
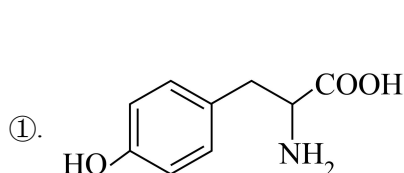
(4) 参考上述路线, 化合物 $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4) \rightarrow \text{N}$ 的合成路线设计如下:



四步反应所需试剂、反应条件为① H_2 / Ni ②化合物 X $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4)$ ③浓 HNO_3 / 浓 H_2SO_4 、加热④ TsCl 、

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 则正确的顺序依次为____(填标号)。

【答案】(1)



防止被碘取代

(3) ①. 消耗生成的 HCl, 促进反应正向进行 ②. 醚键、酚羟基 ③. 还原反应

(4) ④②③①

【解析】

【分析】A 发生硝化反应生成 B, 结合 C 的结构简式和 A 的分子式可知, A 的结构简式为

B 的结构简式为 , B→C 生成酰胺基, C 和乙醇发生酯化反应生成 D, 则 D 的结构简式

为 , D 和 E(C₇H₈O₂)在 (C₂H₅)₃N, TsCl 作用下生成 F, 结合 I 的结构简式, 以及信息

Ⅲ, E 的结构简式为 , 结合已知信息 I, F 的结构简式为

, F 发生还原反应生成 G, G 的结构简式为

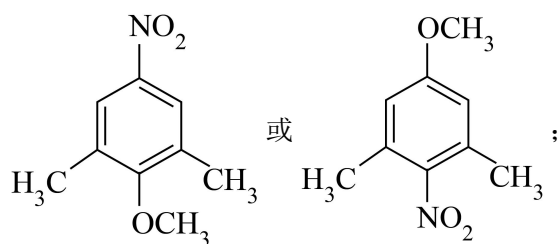
, G 发生信息 II 的反应生成 H 为 ,

H 发生信息 III 的反应, 以及酯基的水解、酰胺基的水解反应生成 I, 据此分析解题。

【小问 1 详解】

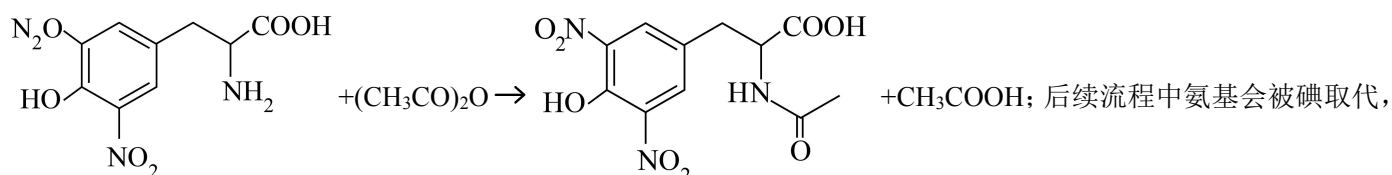
由分析可知, A 的结构简式为 , A 的一种芳香族同分异构体含硝基和 3 种不同化学环境

的氢原子(个数比为6:3:2),说明含有两个对称的甲基,满足条件的同分异构体的结构简式为:



【小问 2 详解】

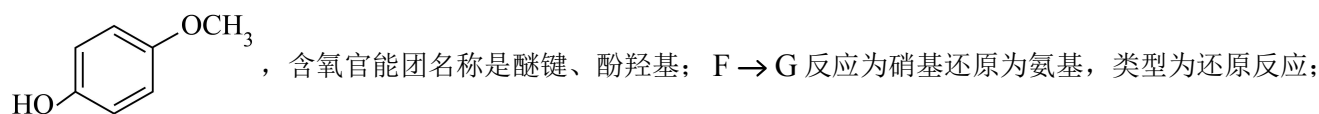
B → C 的反应为氨基和乙酸酐的取代反应生成酰胺基,化学方程式为



故此步骤的目的是保护氨基;

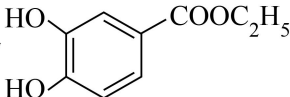
【小问 3 详解】

$(C_2H_5)_3N$ 中氮原子有孤对电子,能结合质子, D → F 第一步发生反应信息 I 的反应 $R_1OH \xrightarrow[TsCl]{(C_2H_5)_3N} R_1OTs$, 该反应会生成 HCl, 故加入 $(C_2H_5)_3N$ 作用是消耗生成的 HCl, 促进反应正向进行; 有分析可知, E 的结构简式为

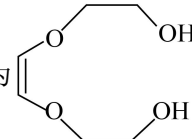


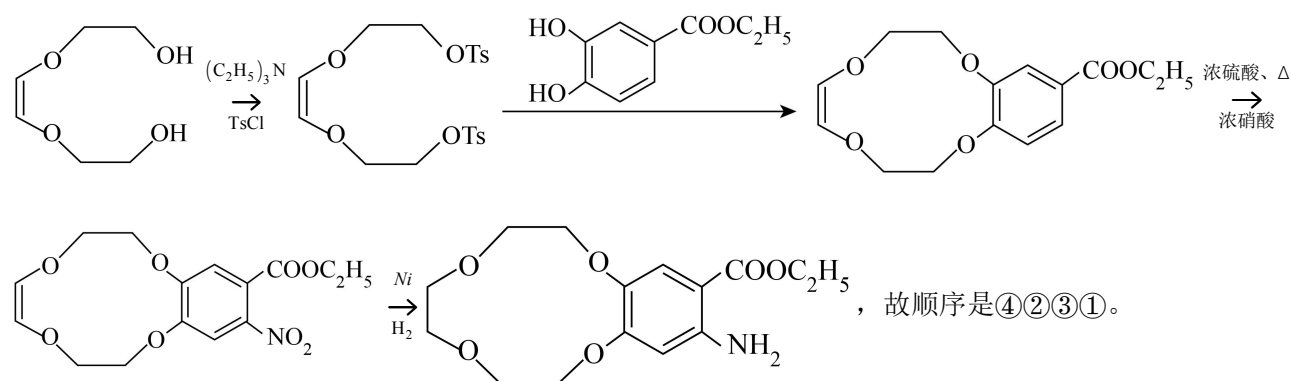
【小问 4 详解】

结合已知条件, 化合物 M ($C_6H_{12}O_4$), 不饱和度为 1, 反应条件为① H_2 / Ni 是还原反应的条件, ② 化合物

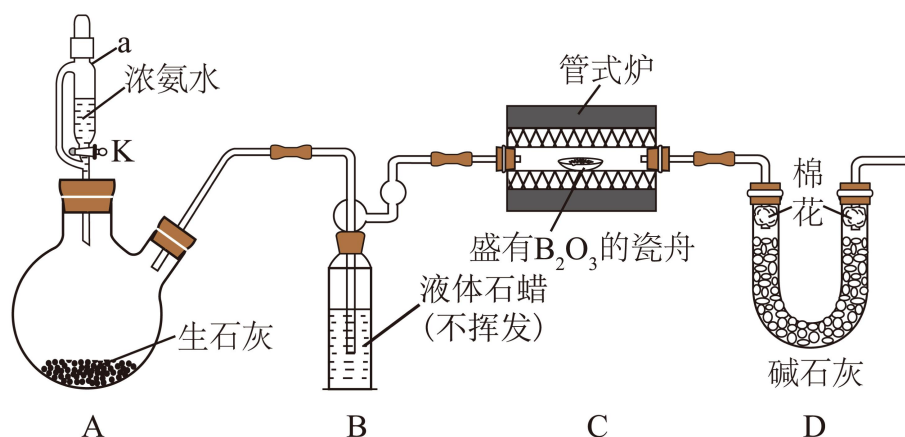
X ($C_9H_{10}O_4$) 根据分子式以及目标产物, 其结构简式为  ③ 浓 HNO_3 / 浓 H_2SO_4 、加热是硝

化反应的条件, ④ TsCl、 $(C_2H_5)_3N$ 是已知信息 I 两个羟基脱水的条件, 故化合物 M 不饱和度为 1, 其应含有两

个羟基, 与化合物 X 发生信息 I 的反应形成环状结构, 故 M 的结构简式为 , 整个流程为

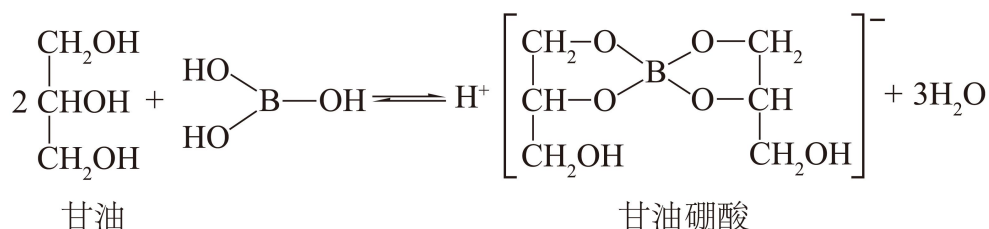


19. 实验室用 B_2O_3 和 NH_3 反应制备 BN 并测定 BN 样品纯度，装置如图(夹持装置略)。



已知：i. BN 难溶于水，高温下易被氧化。 B_2O_3 熔点 $450^\circ C$ ，沸点 $1860^\circ C$ ，溶于热水生成硼酸，遇热的水蒸气生成易挥发的偏硼酸(HBO_2)： $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + [B(OH)_4]^-$ 。

ii. 硼酸与甘油反应：



回答下列问题：

I. 制备 BN

实验操作如下：①连接装置，检查气密性；②打开旋塞 K，滴入适量浓氨水；③关闭旋塞 K；④打开管式炉加热开关，加热至 $900^\circ C$ 左右，待反应完全；⑤在装置中加入相应试剂；⑥关闭管式炉加热开关，待装置冷却。

(1) 正确的操作顺序为：①⑤→____(填标号)；仪器 a 名称为____；装置 C 中发生反应的化学方程式为____；图示装置存在的两处缺陷是____。

II. 测定 BN 纯度

(2) 数字化实验探究： $25^\circ C$ 时，用 $0.2000 \text{ mol} \cdot L^{-1} NaOH$ 标准溶液分别滴定 20.00 mL 同浓度的硼酸溶液和甘油硼酸溶液，数据如下。

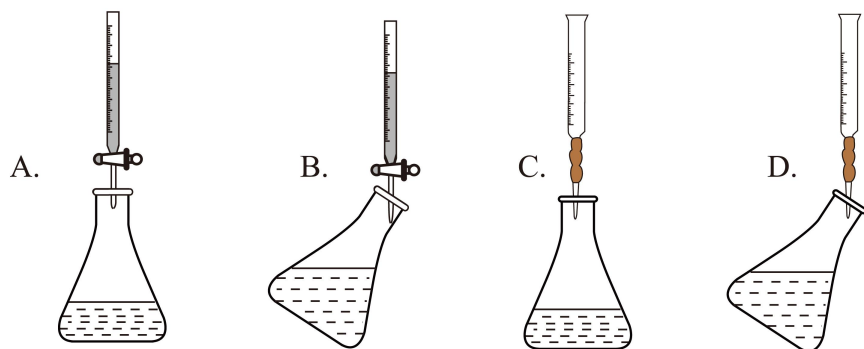
NaOH 溶液 (mL)	19.96	19.98	20.00	20.02	20.04
溶液 pH					
硼酸 ($K_a = 10^{-9.24}$)	10.66	10.82	x	11.19	11.35
甘油硼酸	6.63	6.94	8.97	10.98	11.28

$(K_a = 10^{-5.2})$					
---------------------	--	--	--	--	--

则 $x =$ _____ (保留两位有效数字)。

(3) 滴定：取 $ag\text{BN}$ 样品(杂质为 B_2O_3)，经热水充分洗涤过滤，向滤液中加入适量甘油，滴加几滴酚酞，用 $cmol \cdot L^{-1}\text{NaOH}$ 标准溶液滴定至溶液呈浅红色，补加少许甘油后浅红色消失，再滴加标准溶液，如此反复。达滴定终点时平均消耗 NaOH 标准溶液 $V\text{mL}$ 。

接近滴定终点时，向锥形瓶中滴入半滴标准液的操作为 _____ (填标号)。



先加甘油再滴定的目的是 _____；样品中 BN 的纯度为 _____；若加入甘油不足，测定结果会 _____ (“偏大” “偏小” 或 “不变”)。

【答案】(1) ①. ②④⑥③ ②. 恒压滴液漏斗 ③. $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O}$ ④. 装置 B 和

C 之间无干燥装置、无 NH_3 的尾气处理装置

(2) 11 (3) ①. D ②. 滴定硼酸时突跃范围过小，且不在指示剂变色范围内，加甘油生成甘油硼酸，

加指示剂便于观察滴定终点(或其它合理答案) ③. $1 - \frac{35cV \times 10^{-3}}{a} \times 100\%$ (其它合理答案) ④. 偏大

【解析】

【小问 1 详解】

实验开始前要先连接装置、检查气密性，然后加入相应试剂，接下来要先产生氨气排尽装置内空气，所以先打开旋塞 K 滴入适量浓氨水，接着打开管式炉加热开关进行反应，反应完全后关闭管式炉加热开关，待装置冷却，再关闭旋塞 K，防止 BN 高温下被氧化，故正确操作顺序为①⑤②④⑥③。

仪器 a 是用于添加液体试剂的，其名称为恒压滴液漏斗。

装置 C 中是 B_2O_3 和 NH_3 反应制备 BN ，根据原子守恒可知，反应的化学方程式为



B_2O_3 遇热的水蒸气生成易挥发的偏硼酸 (HBO_2)，A 装置中产生的氨气带有水蒸气，会导致 B_2O_3 生成易挥发的

偏硼酸，影响实验，所以应在 B 和 C 之间增加干燥装置除去氨气中的水蒸气。氨气有刺激性气味，是大气污染物，该装置没有对未反应完的氨气进行处理，会污染环境。

【小问 2 详解】

当用 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 标准溶液滴定 20.00 mL 同浓度的硼酸溶液时， NaOH 溶液体积为 20.00 mL 时恰好完全反应， H_3BO_3 是一元弱酸，电离方程式为： $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$ $K_a = 10^{-9.24}$ ，恰好完全反应时，

生成 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ ， $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 会水解 $[\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^-$ ，设 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 水解产生的 OH^- 浓度为 $c(\text{OH}^-)$ ，由于水解程度较小，可近似认为水解后 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的浓度等于其起始浓度，由于等体积混合，

$$c([\text{B}(\text{OH})_4]^-) = \frac{0.2000}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9.24}} = 10^{-4.76}, K_h = \frac{c(\text{H}_3\text{BO}_3) \times c(\text{OH}^-)}{c([\text{B}(\text{OH})_4]^-)}, \text{ 因为 } c(\text{H}_3\text{BO}_3) = c(\text{OH}^-), \text{ 所以 } K_h = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c([\text{B}(\text{OH})_4]^-)} \text{ 即}$$

$$10^{-4.76} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{0.1}, c(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-4.76} \times 0.1} = 10^{-2.88} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = 2.88, \text{ pH} = 14 - 2.88 = 11.12,$$

保留两位有效数字为 11

【小问 3 详解】

接近滴定终点时，向锥形瓶中滴入半滴标准液的操作是使尖嘴部分悬而不滴，用锥形瓶内壁将半滴标准液沾下，然后用洗瓶以少量蒸馏水冲洗锥形瓶内壁，且 NaOH 标准溶液，装在碱式滴定管中，故答案选 D。

硼酸是极弱的酸，滴定硼酸时突跃范围过小，且不在指示剂变色范围内，加入甘油后，甘油能与硼酸反应，生成一种较强的甘油硼酸，加指示剂便于观察滴定终点(或其它合理答案)。

根据实验原理， B_2O_3 与热水反应生成 H_3BO_3 ，加入甘油后，甘油与 H_3BO_3 反应生成甘油硼酸，甘油硼酸再与 NaOH

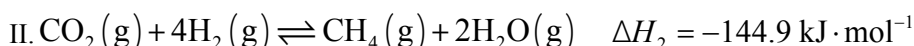
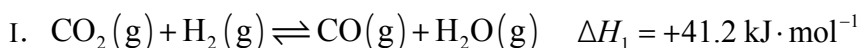
反应， $n(\text{H}_3\text{BO}_3) = n(\text{NaOH})$ ，因为 $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3$ ，所以 $n(\text{B}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2}n(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{1}{2}n(\text{NaOH})$ ，

$m(\text{B}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2}n(\text{NaOH}) \times 70 \text{ g/mol} = 35cV \times 10^{-3} \text{ g}$ ， $m(\text{BN}) = (a - 35cV) \times 10^{-3} \text{ g}$ ，样品中 BN 的纯度为

$$\frac{a - 35cV \times 10^{-3}}{a} = 1 - \frac{35cV \times 10^{-3}}{a} \times 100\%。$$

当甘油不足时，硼酸不能完全与甘油反应生成甘油硼酸，导致消耗 NaOH 的体积 V 偏小，根据上述公式可知，计算出的 BN 的纯度测定结果偏大。

20. 二氧化碳资源化利用，涉及主要反应如下：



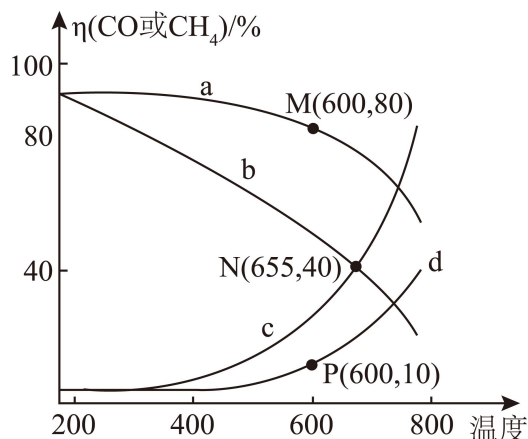
回答下列问题：

(1) $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

反应 I 的净速率 $v = v_{\text{正}} - v_{\text{逆}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2) - k_{\text{逆}} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{CO})$, 其中 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别为正、逆反应速率常数。升高温度时, $k_{\text{正}} - k_{\text{逆}}$ (填“增大”、“减小”或“不变”)。

(2) 分别向压强为 0.1MPa、1.0MPa 的恒压体系中通入 1mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 4mol $\text{H}_2(\text{g})$, 达平衡时, 部分含碳物种

的摩尔分数 $\eta(X) = \frac{n(X)}{n(\text{CH}_4) + n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)}$ 随温度变化如图所示。



表示压强为 1.0MPa 时, $\text{CO}(\text{g})$ 的摩尔分数随温度变化的曲线是 (填标号)。随温度升高, 当温度高于 655°C, 对应含碳物种的摩尔分数 $\eta(\text{b}) < \eta(\text{c})$ 的原因是 。

(3) 图示 M、N、P 三点对应 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的转化率大小关系为 ; 655°C 时, 反应 I 的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$; 600°C,

压强为 1.0MPa 时, 若增大投料比 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)}$, 重新达平衡后, $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_4)}$ 的值将 (填“增大”、“减小”或“不变”)。

【答案】(1) ①. -227.3 ②. 增大

(2) ①. d ②. 升高温度, 促进反应 I 正向进行, 抑制反应 II, 低温时, 以反应 II 为主, 高于 655°C, 以反应 I 为主

(3) ①. $M = P > N$ ②. 1.2 ③. 减小

【解析】

【小问 1 详解】

根据盖斯定律, 反应 II-反应 I \times 2 可得 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$,

$\Delta H = -144.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = -227.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应 I 正反应吸热, 升高温度, 平衡正向移动,

$k_{\text{正}} - k_{\text{逆}}$ 增大;

【小问 2 详解】

升高温度，反应 I 平衡正向移动，反应 II 平衡逆向移动， $\eta(\text{CO})$ 增大， $\eta(\text{CH}_4)$ 减小，增大压强，反应 II 平衡正向移动， $\eta(\text{CH}_4)$ 增大， $\eta(\text{CO})$ 减小，则压强为 1.0MPa 时， $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的摩尔分数随温度变化的曲线分别是 d、a；则压强为 0.1MPa 时， $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的摩尔分数随温度变化的曲线分别是 c、b；表示压强为 1.0MPa 时， $\text{CO}(\text{g})$ 的摩尔分数随温度变化的曲线是 d；

温度升高，当温度高于 655℃，对应含碳物种的摩尔分数 $\eta(\text{b}) < \eta(\text{c})$ 的原因是：升高温度，促进反应 I 正向进行，抑制反应 II，低温时，以反应 II 为主，高于 655℃，以反应 I 为主；

【小问 3 详解】

根据(2)中分析，M、P 两点温度相同，压强相同， $\text{CO}_2(\text{g})$ 的转化率相同， $\eta(\text{CH}_4)$ 为 80%， $\eta(\text{CO})$ 为 10%，则 $\eta(\text{CO}_2)$ 为 10%，N 点 $\eta(\text{CH}_4)$ 为 40%， $\eta(\text{CO})$ 为 40%，则 $\eta(\text{CO}_2)$ 为 20%，说明 N 点 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的转化率较小，M、N、P 三点对应 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的转化率大小关系为：M = P > N；

根据碳原子守恒，655℃时，N 点 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 分别为 0.2mol、0.4mol、0.4mol；根据反应

I. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、II. $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应共消耗 $\text{H}_2(\text{g})$ 为

0.4mol + 0.4mol × 4 = 2mol，余下 $\text{H}_2(\text{g})$ 2mol，生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为 0.4mol + 0.4mol × 2 = 1.2mol，此时体系内气体总的物质的

量为 (0.2 + 0.4 + 0.4 + 2 + 1.2) = 4.2mol，655℃时，N 点压强为 0.1MPa，则 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的

分压分别为 $\frac{0.2}{4.2} \times 0.1\text{MPa}$ 、 $\frac{2}{4.2} \times 0.1\text{MPa}$ 、 $\frac{0.4}{4.2} \times 0.1\text{MPa}$ 、 $\frac{1.2}{4.2} \times 0.1\text{MPa}$ ，反应 I 的平衡常数

$$K_p = \frac{P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{H}_2)} = \frac{0.4 \times 1.2}{0.2 \times 2} = 1.2;$$

600℃，压强为 1.0MPa 时，若增大投料比 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)}$ ， $\text{CO}_2(\text{g})$ 的转化率变大，根据图像中 a、d 两条曲线可知，

$\text{CH}_4(\text{g})$ 增多， $\text{CO}(\text{g})$ 减少，则重新达平衡后， $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_4)}$ 的值将减小。