

山东省 2022 年普通高中学业水平等级考试
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: H 1 C 12 O 16 S 32 Cl 35.5 Ti 48 Co 59

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. 古医典富载化学知识, 下述之物见其氧化性者为

- A. 金(Au): “虽被火亦未熟”
- B. 石灰(CaO): “以水沃之, 即热蒸而解”
- C. 石硫黄(S): “能化……银、铜、铁, 奇物”
- D. 石钟乳(CaCO₃): “色黄, 以苦酒(醋)洗刷则白”

【答案】C

【解析】

【详解】A. 金“虽被火亦未熟”是指金单质在空气中被火灼烧也不反应, 反应金的化学性质很稳定, 与其氧化性无关, A 不合题意;

B. 石灰(CaO): “以水沃之, 即热蒸而解”是指 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, 反应放热, 产生大量的水汽, 而 CaO 由块状变为粉末状, 未发生氧化还原反应, 与其氧化性无关, B 不合题意;

C. 石硫磺即 S: “能化……银、铜、铁, 奇物”是指 $2\text{Ag} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{FeS}$ 、 $2\text{Cu} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}_2\text{S}$,

反应中 S 作氧化剂, 与其氧化性有关, C 符合题意;

D. 石钟乳(CaCO₃): “色黄, 以苦酒(醋)洗刷则白”是指

$\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$, 未发生氧化还原反应, 与其氧化性无关, D 不合题意;

故答案为: C。

2. 下列试剂实验室保存方法错误的是

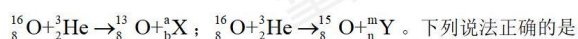
- A. 浓硝酸保存在棕色细口瓶中
- B. 氢氧化钠固体保存在广口塑料瓶中
- C. 四氯化碳保存在广口塑料瓶中
- D. 高锰酸钾固体保存在棕色广口瓶中

【答案】C

【解析】

- 【详解】A. 由于浓硝酸见光易分解，故浓硝酸需保存在棕色细口瓶中避光保存，A 正确；
B. 氢氧化钠固体能与玻璃中的 SiO_2 反应，故氢氧化钠固体保存在广口塑料瓶中，B 正确；
C. 四氯化碳是一种有机溶剂，易挥发，且能够溶解塑料，故其不能保存在广口塑料瓶中，应该保存在细口玻璃瓶中，C 错误；
D. 高锰酸钾固体受热后易分解，故需在棕色广口瓶中、阴冷处密封保存，D 正确；
故答案为：C。

3. ^{13}O 、 ^{15}O 的半衰期很短，自然界中不能稳定存在。人工合成反应如下：



- A. X 的中子数为 2
B. X、Y 互为同位素
C. $^{13}_8\text{O}$ 、 $^{15}_8\text{O}$ 可用作示踪原子研究化学反应历程
D. 自然界不存在 $^{13}_8\text{O}_2$ 、 $^{15}_8\text{O}_2$ 分子是因其化学键不稳定

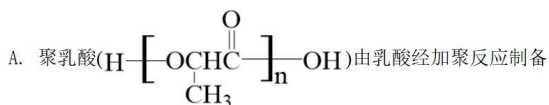
【答案】B

【解析】

【详解】根据质量守恒可知，X 微粒为 ^4_2He ，Y 微粒为 ^4_2He ，据此分析解题。

- A. 由分析可知，X 微粒为 ^4_2He ，根据质量数等于质子数加中子数可知，该微粒的中子数为 4，A 错误；
B. 由分析可知，X 微粒为 ^4_2He ，Y 微粒为 ^4_2He ，二者具有相同的质子数而不同的中子数的原子，故互为同位素，B 正确；
C. 由题干信息可知， $^{13}_8\text{O}$ 与 $^{15}_8\text{O}$ 的半衰期很短，故不适宜用作示踪原子研究化学反应历程，C 错误；
D. 自然界中不存在 $^{13}_8\text{O}_2$ 与 $^{15}_8\text{O}_2$ 并不是其化学键不稳定，而是由于 $^{13}_8\text{O}$ 与 $^{15}_8\text{O}$ 的半衰期很短，很容易发生核变化，转化为气体其他原子，O=O 的键能与形成该键的核素无关，D 错误；
故答案为：B。

4. 下列高分子材料制备方法正确的是



B. 聚四氟乙烯($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)由四氟乙烯经加聚反应制备

C. 尼龙-66($\text{H}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{H}$)由己胺和己酸经缩聚反应制备

D. 聚乙烯醇($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$)由聚乙酸乙烯酯($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOCCH}_3)-$)经消去反应制备

【答案】B

【解析】

【详解】A. 聚乳酸($\text{H}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{H}$)是由乳酸[$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$]分子间脱水缩聚而得, 即发生缩聚反应, A 错误;

B. 聚四氟乙烯($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)是由四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)经加聚反应制备, B 正确;

C. 尼龙-66($\text{H}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{H}$)是由己二胺和己二酸经过缩聚反应制得, C 错误;

D. 聚乙烯醇($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$)由聚乙酸乙烯酯($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOCCH}_3)-$)发生水解反应制得, D 错误;

故答案为: B。

5. AlN、GaN 属于第三代半导体材料, 二者成键结构与金刚石相似, 晶体中只存在 N-Al 键、N-Ga 键。下列说法错误的是

A. GaN 的熔点高于 AlN

B. 晶体中所有化学键均为极性键

C. 晶体中所有原子均采取 sp^3 杂化

D. 晶体中所有原子的配位数均相同

【答案】A

【解析】

【分析】Al 和 Ga 均为第 IIIA 元素, N 属于第 VA 元素, AlN、GaN 的成键结构与金刚石相似, 则其为共价晶体, 且其与金刚石互为等电子体, 等电子体之间的结构和性质相似。AlN、

GaN 晶体中，N 原子与其相邻的原子形成 3 个普通共价键和 1 个配位键。

【详解】A. 因为 AlN、GaN 为结构相似的共价晶体，由于 Al 原子的半径小于 Ga，N—Al 的键长小于 N—Ga 的，则 N—Al 的键能较大，键能越大则其对应的共价晶体的熔点越高，故 GaN 的熔点低于 AlN，A 说错误；

B. 不同种元素的原子之间形成的共价键为极性键，故两种晶体中所有化学键均为极性键，B 说法正确；

C. 金刚石中每个 C 原子形成 4 个共价键（即 C 原子的价层电子对数为 4），C 原子无孤电子对，故 C 原子均采用 sp^3 杂化；由于 AlN、GaN 与金刚石互为等电子体，则其晶体中所有原子均采用 sp^3 杂化，C 说法正确；

D. 金刚石中每个 C 原子与其周围 4 个 C 原子形成共价键，即 C 原子的配位数是 4，由于 AlN、GaN 与金刚石互为等电子体，则其晶体中所有原子的配位数也均为 4，D 说法正确。综上所述，本题选 A。

6. 实验室用基准 Na_2CO_3 配制标准溶液并标定盐酸浓度，应选甲基橙为指示剂，并以盐酸滴定 Na_2CO_3 标准溶液。下列说法错误的是

A. 可用量筒量取 25.00mL Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中

B. 应选用配带塑料塞的容量瓶配制 Na_2CO_3 标准溶液

C. 应选用烧杯而非称量纸称量 Na_2CO_3 固体

D. 达到滴定终点时溶液显橙色

【答案】A

【解析】

【分析】选甲基橙为指示剂，并以盐酸滴定 Na_2CO_3 标准溶液，则应将 Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中，将待测盐酸置于酸性滴定管中，滴定终点时溶液由黄色变为橙色。

【详解】A. 量筒的精确度不高，不可用量筒量取 Na_2CO_3 标准溶液，应该用碱式滴定管或移液管量取 25.00 mL Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中，A 说法错误；

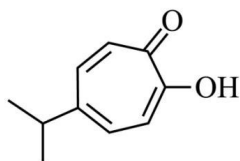
B. Na_2CO_3 溶液显碱性，盛放 Na_2CO_3 溶液的容器不能用玻璃塞，以防碱性溶液腐蚀玻璃产生有粘性的硅酸钠溶液而将瓶塞粘住，故应选用配带塑料塞的容量瓶配制 Na_2CO_3 标准溶液，B 说法正确；

C. Na_2CO_3 有吸水性且有一定的腐蚀性，故应选用烧杯而非称量纸称量 Na_2CO_3 固体，C 说法正确；

D. Na_2CO_3 溶液显碱性，甲基橙滴入 Na_2CO_3 溶液中显黄色，当滴入最后一滴盐酸时，溶液由黄色突变为橙色且半分钟之内不变色即为滴定终点，故达到滴定终点时溶液显橙色，D 说法正确；

综上所述，本题选 A。

7. γ -崖柏素具天然活性，有酚的通性，结构如图。关于 γ -崖柏素的说法错误的是



γ -崖柏素

- A. 可与溴水发生取代反应
- B. 可与 NaHCO_3 溶液反应
- C. 分子中的碳原子不可能全部共平面
- D. 与足量 H_2 加成后，产物分子中含手性碳原子

【答案】B

【解析】

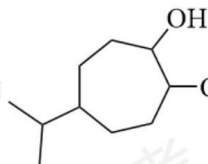
【分析】由题中信息可知， γ -崖柏素中碳环具有类苯环的共轭体系，其分子中羟基具有类似的酚羟基的性质。此外，该分子中还有羧基可与氢气发生加成反应转化为脂环醇。

【详解】A. 酚可与溴水发生取代反应， γ -崖柏素有酚的通性，且 γ -崖柏素的环上有可以被取代的 H，故 γ -崖柏素可与溴水发生取代反应，A 说法正确；

B. 酚类物质不与 NaHCO_3 溶液反应， γ -崖柏素分子中没有可与 NaHCO_3 溶液反应的官能团，故其不可与 NaHCO_3 溶液反应，B 说法错误；

C. γ -崖柏素分子中有一个异丙基，异丙基中间的碳原子与其相连的 3 个碳原子不共面，故其分子中的碳原子不可能全部共平面，C 说法正确；

D. γ -崖柏素与足量 H_2 加成后转化为



子（与羟基相连的 C 原子是手性碳原子），D 说法正确；

综上所述，本题选 B。

8. 实验室制备 KMnO_4 过程为：①高温下在熔融强碱性介质中用 KClO_3 氧化 MnO_2 制备 K_2MnO_4 ；②水溶后冷却，调溶液 pH 至弱碱性， K_2MnO_4 歧化生成 KMnO_4 和 MnO_2 ；③减压过滤，将滤液蒸发浓缩、冷却结晶，再减压过滤得 KMnO_4 。下列说法正确的是

- A. ①中用瓷坩埚作反应器
- B. ①中用 NaOH 作强碱性介质
- C. ②中 K_2MnO_4 只体现氧化性

D. MnO_2 转化为 KMnO_4 的理论转化率为 66.7%

【答案】D

【解析】

【分析】由题中信息可知，高温下在熔融强碱性介质中用 KClO_3 氧化 MnO_2 制备 K_2MnO_4 ，然后水溶后冷却调溶液 pH 至弱碱性使 K_2MnO_4 歧化生成 KMnO_4 和 MnO_2 ，Mn 元素的化合价由+6 变为+7 和+4。

【详解】A. ①中高温下在熔融强碱性介质中用 KClO_3 氧化 MnO_2 制备 K_2MnO_4 ，由于瓷坩埚易被强碱腐蚀，故不能用瓷坩埚作反应器，A 说法不正确；

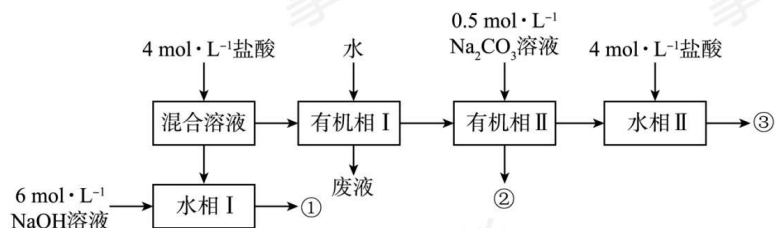
B. 制备 KMnO_4 时为防止引入杂质离子，①中用 KOH 作强碱性介质，不能用 NaOH ，B 说法不正确；

C. ②中 K_2MnO_4 歧化生成 KMnO_4 和 MnO_2 ，故其既体现氧化性又体现还原性，C 说法不正确；

D. 根据化合价的变化分析， K_2MnO_4 歧化生成 KMnO_4 和 MnO_2 的物质的量之比为 2:1，根据 Mn 元素守恒可知， MnO_2 中的 Mn 元素只有 $\frac{2}{3}$ 转化为 KMnO_4 ，因此， MnO_2 转化为 KMnO_4 的理论转化率为 66.7%，D 说法正确；

综上所述，本题选 D。

9. 已知苯胺(液体)、苯甲酸(固体)微溶于水，苯胺盐酸盐易溶于水。实验室初步分离甲苯、苯胺、苯甲酸混合溶液的流程如下。下列说法正确的是



- A. 苯胺既可与盐酸也可与 NaOH 溶液反应
- B. 由①、③分别获取相应粗品时可采用相同的操作方法
- C. 苯胺、甲苯、苯甲酸粗品依次由①、②、③获得
- D. ①、②、③均为两相混合体系

【答案】C

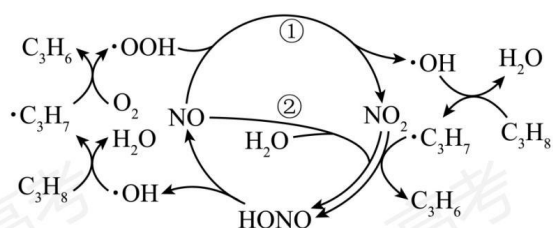
【解析】

【分析】由题给流程可知，向甲苯、苯胺、苯甲酸的混合溶液中加入盐酸，盐酸将微溶于水的苯胺转化为易溶于水的苯胺盐酸盐，分液得到水相 I 和有机相 I；向水相中加入氢氧化钠

溶液将苯胺盐酸盐转化为苯胺，分液得到苯胺粗品①；向有机相中加入水洗除去混有的盐酸，分液得到废液和有机相Ⅱ，向有机相Ⅱ中加入碳酸钠溶液将微溶于水的苯甲酸转化为易溶于水的苯甲酸钠，分液得到甲苯粗品②和水相Ⅱ；向水相Ⅱ中加入盐酸，将苯甲酸钠转化为苯甲酸，经结晶或重结晶、过滤、洗涤得到苯甲酸粗品③。

【详解】A. 苯胺分子中含有的氨基能与盐酸反应，但不能与氢氧化钠溶液反应，故 A 错误；
B. 由分析可知，得到苯胺粗品①的分离方法为分液，得到苯甲酸粗品③的分离方法为结晶或重结晶、过滤、洗涤，获取两者的操作方法不同，故 B 错误；
C. 由分析可知，苯胺粗品、甲苯粗品、苯甲酸粗品依次由①、②、③获得，故 C 正确；
D. 由分析可知，①、②为液相，③为固相，都不是两相混合体系，故 D 错误；
故选 C。

10. 在 NO 催化下，丙烷与氧气反应制备丙烯的部分反应机理如图所示。下列说法错误的是



- A. 含 N 分子参与的反应一定有电子转移
B. 由 NO 生成 HONO 的反应历程有 2 种
C. 增大 NO 的量， C_3H_8 的平衡转化率不变
D. 当主要发生包含②的历程时，最终生成的水减少

【答案】D

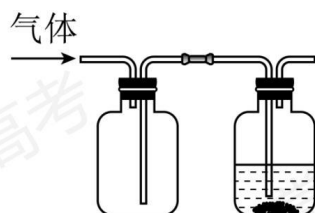
【解析】

【详解】A. 根据反应机理的图示知，含 N 分子发生的反应有 $NO + \cdot OOH = NO_2 + \cdot OH$ 、 $NO + NO_2 + H_2O = 2HONO$ 、 $NO_2 + C_3H_7 = C_3H_6 + HONO$ 、 $HONO = NO + \cdot OH$ ，含 N 分子 NO、 NO_2 、HONO 中 N 元素的化合价依次为 +2 价、+4 价、+3 价，上述反应中均有元素化合价的升降，都为氧化还原反应，一定有电子转移，A 项正确；
B. 根据图示，由 NO 生成 HONO 的反应历程有 2 种，B 项正确；
C. NO 是催化剂，增大 NO 的量， C_3H_8 的平衡转化率不变，C 项正确；
D. 无论反应历程如何，在 NO 催化下丙烷与 O_2 反应制备丙烯的总反应都为 $2C_3H_8 + O_2 \xrightarrow{NO} 2C_3H_6 + 2H_2O$ ，当主要发生包含②的历程时，最终生成的水不变，D 项错误；

答案选 D。

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，全部选对得 4 分，选对但不全的得 2 分，有选错的得 0 分。

11. 某同学按图示装置进行实验，欲使瓶中少量固体粉末最终消失并得到澄清溶液。下列物质组合不符合要求的是



	气体	液体	固体粉末
A	CO ₂	饱和 Na ₂ CO ₃ 溶液	CaCO ₃
B	Cl ₂	FeCl ₂ 溶液	Fe
C	HCl	Cu(NO ₃) ₂ 溶液	Cu
D	NH ₃	H ₂ O	AgCl

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】A

【解析】

【详解】A. 通入 CO₂ 气体依次发生反应 CO₂+Na₂CO₃+H₂O=2NaHCO₃、

CaCO₃+H₂O+CO₂=Ca(HCO₃)₂，由于在相同温度下 NaHCO₃ 的溶解度小于 Na₂CO₃，最终瓶中仍有白色晶体析出，不会得到澄清溶液，A 项选；

B. 通入 Cl₂，发生反应 Cl₂+2FeCl₂=2FeCl₃、2FeCl₃+Fe=3FeCl₂，最终 Fe 消失得到澄清溶液，B 项不选；

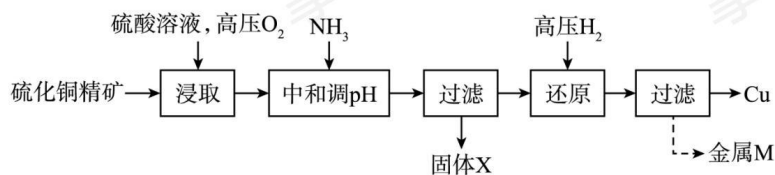
C. 通入 HCl，NO₃⁻ 在酸性条件下会表现强氧化性，发生离子反应：

3Cu+8H⁺+2NO₃⁻=3Cu²⁺+2NO↑+4H₂O，最终 Cu 消失得到澄清溶液，C 项不选；

D. AgCl 在水中存在溶解平衡 AgCl(s)⇌Ag⁺(aq)+Cl⁻(aq)，通入 NH₃ 后，Ag⁺ 与 NH₃ 结合成 [Ag(NH₃)₂]⁺，使溶解平衡正向移动，最终 AgCl 消失得到澄清溶液，D 项不选；

答案选 A。

12. 高压氢还原法可直接从溶液中提取金属粉。以硫化铜精矿(含 Zn、Fe 元素的杂质)为主要原料制备 Cu 粉的工艺流程如下，可能用到的数据见下表。



	Fe(OH) ₃	Cu(OH) ₂	Zn(OH) ₂
开始沉淀 pH	1.9	4.2	6.2
沉淀完全 pH	3.2	6.7	8.2

下列说法错误的是

- A. 固体 X 主要成分是 Fe(OH)₃ 和 S；金属 M 为 Zn
- B. 浸取时，增大 O₂ 压强可促进金属离子浸出
- C. 中和调 pH 的范围为 3.2~4.2
- D. 还原时，增大溶液酸度有利于 Cu 的生成

【答案】D

【解析】

【分析】CuS 精矿(含有杂质 Zn、Fe 元素)在高压 O₂ 作用下，用硫酸溶液浸取，CuS 反应产生为 CuSO₄、S、H₂O，Fe²⁺被氧化为 Fe³⁺，然后加入 NH₃ 调节溶液 pH，使 Fe³⁺形成 Fe(OH)₃ 沉淀，而 Cu²⁺、Zn²⁺仍以离子形式存在于溶液中，过滤得到的滤渣中含有 S、Fe(OH)₃；滤液中含有 Cu²⁺、Zn²⁺；然后向滤液中通入高压 H₂，根据元素活动性：Zn>H>Cu，Cu²⁺被还原为 Cu 单质，通过过滤分离出来；而 Zn²⁺仍然以离子形式存在于溶液中，再经一系列处理可得到 Zn 单质。

【详解】A. 经过上述分析可知固体 X 主要成分是 S、Fe(OH)₃，金属 M 为 Zn，A 正确；

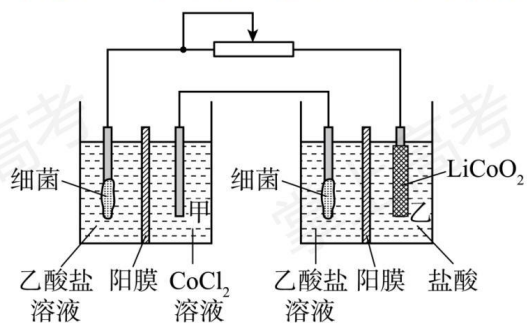
B. CuS 难溶于硫酸，在溶液中存在沉淀溶解平衡 $\text{CuS(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ ，增大 O₂ 的浓度，可以反应消耗 S²⁻，使之转化为 S，从而使沉淀溶解平衡正向移动，从而可促进金属离子的浸取，B 正确；

C. 根据流程图可知：用 NH₃ 调节溶液 pH 时，要使 Fe³⁺转化为沉淀，而 Cu²⁺、Zn²⁺仍以离子形式存在于溶液中，结合离子沉淀的 pH 范围，可知中和时应该调节溶液 pH 范围为 3.2~4.2，C 正确；

D. 在用 H₂ 还原 Cu²⁺变为 Cu 单质时，H₂ 失去电子被氧化为 H⁺，与溶液中 OH⁻结合形成 H₂O，若还原时增大溶液的酸度，c(H⁺)增大，不利于 H₂ 失去电子还原 Cu 单质，因此不利于 Cu 的生成，D 错误；

故合理选项是 D。

13. 设计如图装置回收金属钴。保持细菌所在环境 pH 稳定，借助其降解乙酸盐生成 CO_2 ，将废旧锂离子电池的正极材料 $\text{LiCoO}_2(\text{s})$ 转化为 Co^{2+} ，工作时保持厌氧环境，并定时将乙室溶液转移至甲室。已知电极材料均为石墨材质，右侧装置为原电池。下列说法正确的是



- A. 装置工作时，甲室溶液 pH 逐渐增大
 B. 装置工作一段时间后，乙室应补充盐酸
 C. 乙室电极反应式为 $\text{LiCoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Li}^+ + \text{Co}^{2+} + 4\text{OH}^-$
 D. 若甲室 Co^{2+} 减少 200mg，乙室 Co^{2+} 增加 300mg，则此时已进行过溶液转移

【答案】BD

【解析】

【分析】由于乙室中两个电极的电势差比甲室大，所以乙室是原电池，甲室是电解池，然后根据原电池、电解池反应原理分析解答。

【详解】A. 电池工作时，甲室中细菌上乙酸盐的阴离子失去电子被氧化为 CO_2 气体， Co^{2+} 在另一个电极上得到电子，被还原产生 Co 单质， CH_3COO^- 失去电子后， Na^+ 通过阳膜进入阴极室，溶液变为 NaCl 溶液，溶液由碱性变为中性，溶液 pH 减小，A 错误；

B. 对于乙室，正极上 LiCoO_2 得到电子，被还原为 Co^{2+} ，同时得到 Li^+ ，其中的 O 与溶液中的 H^+ 结合 H_2O ，因此电池工作一段时间后应该补充盐酸，B 正确；

C. 电解质溶液为酸性，不可能大量存在 OH^- ，乙室电极反应式为：

$\text{LiCoO}_2 + \text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{Li}^+ + \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，C 错误；

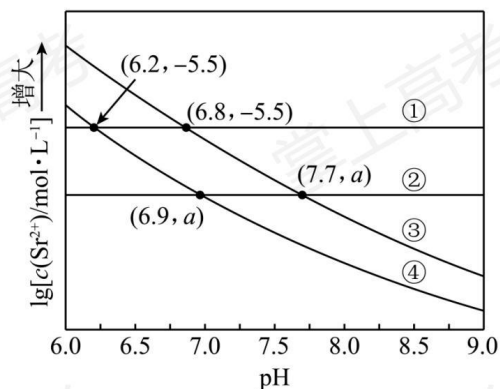
D. 若甲室 Co^{2+} 减少 200 mg，电子转移物质的量为 $n(\text{e}^-) = \frac{0.2\text{g}}{59\text{g/mol}} \times 2 = 0.0068\text{mol}$ ，乙室

Co^{2+} 增加 300 mg，转移电子的物质的量为 $n(\text{e}^-) = \frac{0.3\text{g}}{59\text{g/mol}} \times 1 = 0.0051\text{mol}$ ，说明此时已进行

过溶液转移，D 正确；

故合理选项是 BD。

14. 工业上以 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 为原料生产 $\text{SrCO}_3(\text{s})$, 对其工艺条件进行研究。现有含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液, 含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液。在一定 pH 范围内, 四种溶液中 $\lg\left[\frac{c(\text{Sr}^{2+})}{\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}}\right]$ 随 pH 的变化关系如图所示。下列说法错误的是



- A. 反应 $\text{SrSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}$
- B. $a = -6.5$
- C. 曲线④代表含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的变化曲线
- D. 对含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 且 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 初始浓度均为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液, $\text{pH} \geq 7.7$ 时才发生沉淀转化

【答案】D

【解析】

【分析】硫酸是强酸, 溶液 pH 变化, 溶液中硫酸根离子浓度几乎不变, 则含硫酸锶固体的硫酸钠溶液中锶离子的浓度几乎不变, pH 相同时, 溶液中硫酸根离子越大, 锶离子浓度越小, 所以曲线①代表含硫酸锶固体的 0.1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线, 曲线②代表含硫酸锶固体的 1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线; 碳酸是弱酸, 溶液 pH 减小, 溶液中碳酸根离子浓度越小, 锶离子浓度越大, pH 相同时, 1mol/L 碳酸钠溶液中碳酸根离子浓度大于 0.1mol/L 碳酸钠溶液, 则曲线③表示含碳酸锶固体的 0.1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线, 曲线④表示含碳酸锶固体的 1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线。

【详解】A. 反应 $\text{SrSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数

$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})c(\text{Sr}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{Sr}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}, \text{ 故 A 正确;}$$

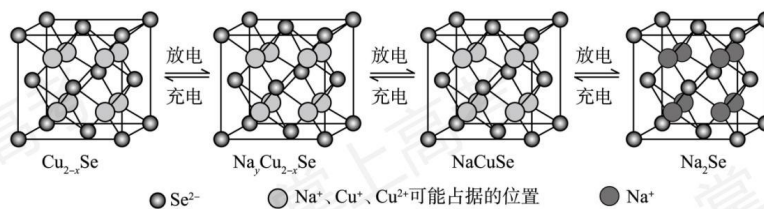
B. 由分析可知, 曲线①代表含硫酸锶固体的 0.1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线, 则硫酸锶的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 10^{-5.5} \times 0.1 = 10^{-6.5}$, 温度不变, 溶度积不变, 则溶液 pH 为 7.7 时, 锶离子的浓度为 $\frac{10^{-6.5}}{1\text{mol/L}} = 10^{-6.5}$, 则 a 为 6.5;

C. 由分析可知, 曲线④表示含碳酸锶固体的 1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线, 故 C 正确;

D. 由分析可知, 硫酸是强酸, 溶液 pH 变化, 溶液中硫酸根离子浓度几乎不变, 则含硫酸锶固体的硫酸钠溶液中锶离子的浓度几乎不变, 所以硫酸锶的生成与溶液 pH 无关, 故 D 错误;

故选 D.

15. Cu_{2-x}Se 是一种钠离子电池正极材料, 充放电过程中正极材料立方晶胞(示意图)的组成变化如图所示, 晶胞内未标出因放电产生的 0 价 Cu 原子。下列说法正确的是



- A. 每个 Cu_{2-x}Se 晶胞中 Cu^{2+} 个数为 x
- B. 每个 Na_2Se 晶胞完全转化为 Cu_{2-x}Se 晶胞, 转移电子数为 8
- C. 每个 NaCuSe 晶胞中 0 价 Cu 原子个数为 $1-x$
- D. 当 $\text{Na}_y\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 转化为 NaCuSe 时, 每转移 $(1-y)\text{mol}$ 电子, 产生 $(1-x)\text{mol}$ Cu 原子

【答案】BD

【解析】

【详解】A. 由晶胞结构可知, 位于顶点和面心的硒离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 位于体内的铜离子和亚铜离子的个数之和为 8, 设晶胞中的铜离子和亚铜离子的个数分别为 a 和 b, 则 $a+b=8-4x$, 由化合价代数和为 0 可得 $2a+b=4 \times 2$, 解得 $a=4x$, 故 A 错误;

B. 由题意可知, Na_2Se 转化为 Cu_{2-x}Se 的电极反应式为 $\text{Na}_2\text{Se} - 2e^- + (2-x)\text{Cu} = \text{Cu}_{2-x}\text{Se} + 2\text{Na}^+$, 由晶胞结构可知, 位于顶点和面心的硒离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则每个晶胞中含有 4 个 Na_2Se , 转移电子数为 8, 故 B 错误;

C. 由题意可知, Cu_{2-x}Se 转化为 NaCuSe 的电极反应式为 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} + e^- + \text{Na}^+ = \text{NaCuSe} + (1-x)\text{Cu}$,

由晶胞结构可知, 位于顶点和面心的硒离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则每个晶胞中含有 4 个

NaCuSe , 晶胞中 0 价铜原子个数为 $(4-4x)$, 故 C 错误;

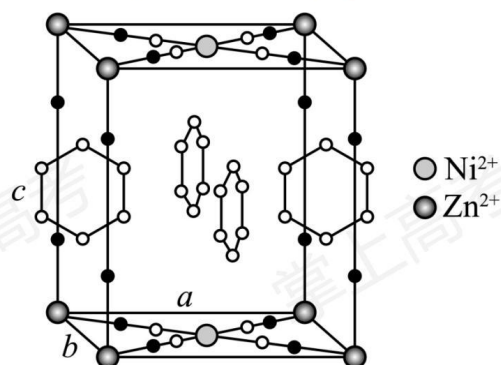
D. 由题意可知, $\text{Na}_y\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 转化为 NaCuSe 的电极反应式为 $\text{Na}_y\text{Cu}_{2-x}\text{Se} + (1-y)e^- +$

$\text{Na}^+ = \text{NaCuSe} + (1-x)\text{Cu}$, 所以每转移 $(1-y)$ 电子, 产生 $(1-x)$ mol 铜, 故 D 正确;

故选 BD。

三、非选择题: 本题共 5 小题, 共 60 分。

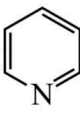
16. 研究笼形包合物结构和性质具有重要意义。化学式为 $\text{Ni}(\text{CN})_x \cdot \text{Zn}(\text{NH}_3)_y \cdot z\text{C}_6\text{H}_6$ 的笼形包合物四方晶胞结构如图所示(H 原子未画出), 每个苯环只有一半属于该晶胞。晶胞参数为 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。回答下列问题:



(1) 基态 Ni 原子的价电子排布式为 _____, 在元素周期表中位置为 _____。

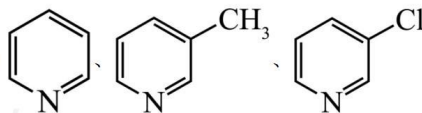
(2) 晶胞中 N 原子均参与形成配位键, Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的配位数之比为 _____;

$x:y:z =$ _____; 晶胞中有 d 轨道参与杂化的金属离子是 _____。

(3) 吡啶() 替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类似的 π_6^6 大 π 键, 则吡啶中 N 原子的价层孤电子对占据 _____ (填标号)。

A. 2s 轨道 B. 2p 轨道 C. sp 杂化轨道 D. sp^2 杂化轨道

(4) 在水中的溶解度, 吡啶远大于苯, 主要原因是① _____, ② _____。

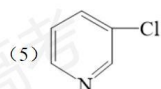
(5)  的碱性随 N 原子电子云密度的增大

而增强，其中碱性最弱的是_____。

【答案】(1) ① $3d^84s^2$ ②. 第4周期第VIII族

(2) ①. 2:3 ②. 2:1:1 ③. Zn^{2+} (3) D

(4) ①. 吡啶能与 H_2O 分子形成分子间氢键 ②. 吡啶和 H_2O 均为极性分子相似相溶，而苯为非极性分子



【解析】

【小问1详解】

已知Ni是28号元素，故基态Ni原子的价电子排布式为： $3d^84s^2$ ，在周期表中第四横行第10纵列即位于第4周期第VIII族，故答案为： $3d^84s^2$ ；第4周期第VIII族；


【小问2详解】

由题干晶胞示意图可知，一个晶胞中含有 Ni^{2+} 个数为： $2 \times \frac{1}{2} = 1$ ， Zn^{2+} 个数为： $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ，含

有 CN^- 为： $8 \times \frac{1}{2} = 4$ ， NH_3 个数为： $8 \times \frac{1}{4} = 2$ ，苯环个数为： $4 \times \frac{1}{2} = 2$ ，则该晶胞的化学式为：

$Ni(CN)_4 \cdot Zn(NH_3)_2 \cdot 2C_6H_6$ ，且晶胞中每个N原子均参与形成配位键， Ni^{2+} 周围形成的配位键数目为：4， Zn^{2+} 周围形成的配位键数目为：6，则 Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的配位数之比4:6=2:3； $x:y:z=4:2:2=2:1:1$ ；由以上分析可知， Ni^{2+} 的配位数为4，则 Ni^{2+} 采用 sp^3 杂化，而 Zn^{2+} 的配位数为6， Zn^{2+} 采用 sp^3d^2 杂化，即晶胞中有d轨道参与杂化的金属离子是 Zn^{2+} ，故答案为：2:3；2:1:1； Zn^{2+} ；

【小问3详解】

吡啶()替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类似的 π_6^6 大 π 键，则

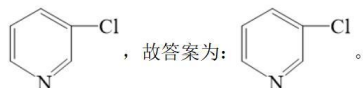
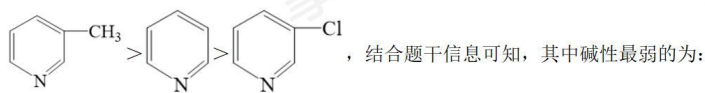
说明吡啶中N原子也是采用 sp^2 杂化，杂化轨道只用于形成 σ 键和存在孤电子对，则吡啶中N原子的价层孤电子对占据 sp^2 杂化轨道，故答案为：D；

【小问4详解】

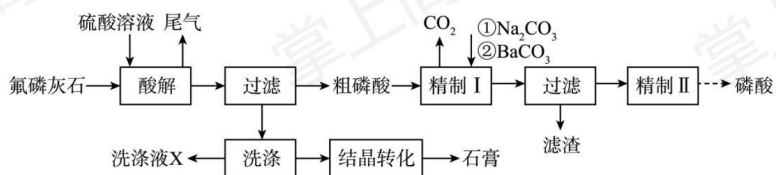
已知苯分子为非极性分子， H_2O 分子为极性分子，且吡啶中N原子上含有孤电子对能与 H_2O 分子形成分子间氢键，从而导致在水中的溶解度，吡啶远大于苯，故答案为：吡啶能与 H_2O 分子形成分子间氢键；吡啶和 H_2O 均为极性分子相似相溶，而苯为非极性分子；

【小问5详解】

已知 $-CH_3$ 为推电子基团， $-Cl$ 是吸电子基团，则导致N原子电子云密度大小顺序为：



17. 工业上以氟磷灰石[Ca₅F(PO₄)₃]，含SiO₂等杂质]为原料生产磷酸和石膏，工艺流程如下：



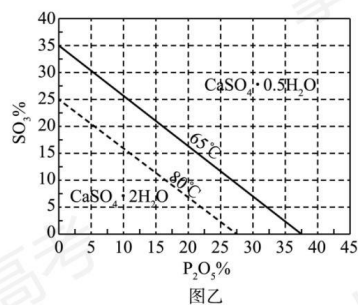
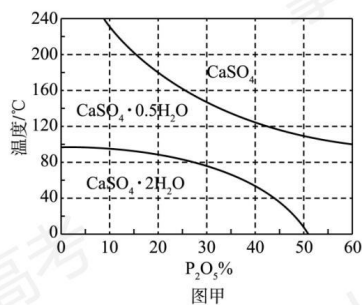
回答下列问题：

(1) 酸解时有HF产生。氢氟酸与SiO₂反应生成二元强酸H₂SiF₆，离子方程式为_____。

(2) 部分盐的溶度积常数见下表。精制I中，按物质的量之比n(Na₂CO₃):n(SiF₆²⁻)=1:1加入Na₂CO₃脱氟，充分反应后，c(Na⁺)=_____mol·L⁻¹；再分批加入一定量的BaCO₃，首先转化为沉淀的离子是_____。

	BaSiF ₆	Na ₂ SiF ₆	CaSO ₄	BaSO ₄
K _{sp}	1.0×10 ⁻⁶	4.0×10 ⁻⁶	9.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻¹⁰

(3) SO₄²⁻浓度(以SO₃%计)在一定范围时，石膏存在形式与温度、H₃PO₄浓度(以P₂O₅%计)的关系如图甲所示。酸解后，在所得100℃、P₂O₅%为45的混合体系中，石膏存在形式为_____ (填化学式)；洗涤时使用一定浓度的硫酸溶液而不使用水，原因是_____，回收利用洗涤液X的操作单元是_____；一定温度下，石膏存在形式与溶液中P₂O₅%和SO₃%的关系如图乙所示，下列条件能实现酸解所得石膏结晶转化的是_____ (填标号)。



- A. 65°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ =15、 $\text{SO}_3\%$ =15 B. 80°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ =10、 $\text{SO}_3\%$ =20
 C. 65°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ =10、 $\text{SO}_3\%$ =30 D. 80°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ =10、 $\text{SO}_3\%$ =10

【答案】(1) $6\text{HF}+\text{SiO}_2=2\text{H}^++\text{SiF}_6^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$

(2) ①. 2.0×10^{-2} ②. SO_4^{2-}

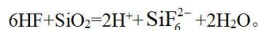
(3) ①. $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ②. 减少 CaSO_4 的溶解损失, 提高产品石膏的产率 ③. 酸解 ④. D

【解析】

【分析】氟磷灰石用硫酸溶解后过滤, 得到粗磷酸和滤渣, 滤渣经洗涤后结晶转化为石膏; 粗磷酸以精制 I 脱氟、除硫酸根离子和 SiF_6^{2-} , 过滤, 滤液经精制 II 等一系列操作得到磷酸。

【小问 1 详解】

氢氟酸与 SiO_2 反应生成二元强酸 H_2SiF_6 , 该反应的离子方程式为



【小问 2 详解】

精制 I 中, 按物质的量之比 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{SiF}_6^{2-})=1:1$ 加入 Na_2CO_3 脱氟, 该反应的化学方程式为 $\text{H}_2\text{SiF}_6+\text{Na}_2\text{CO}_3=\text{Na}_2\text{SiF}_6\downarrow+\text{CO}_2\uparrow+\text{H}_2\text{O}$, 充分反应后得到沉淀 Na_2SiF_6 , 溶液中有饱和的 Na_2SiF_6 , 且 $c(\text{Na}^+)=2c(\text{SiF}_6^{2-})$, 根据 Na_2SiF_6 的溶度积可知 $K_{\text{sp}}=c^2(\text{Na}^+)\cdot$

$$c(\text{SiF}_6^{2-})=4c^3(\text{SiF}_6^{2-}), c(\text{SiF}_6^{2-})=\sqrt[3]{\frac{4.0\times 10^{-6}}{4}}=1.0\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ 因此}$$

$c(\text{Na}^+)=2c(\text{SiF}_6^{2-})=2.0\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 同时, 粗磷酸中还有硫酸钙的饱和溶液,

$c(\text{Ca}^{2+})=c(\text{SO}_4^{2-})=\sqrt{9.0\times 10^{-4}}=3.0\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 分批加入一定量的 BaCO_3 , 当 BaSiF_6 沉

淀开始生成时, $c(\text{Ba}^{2+})=\frac{1.0\times 10^{-6}}{1.0\times 10^{-3}}=1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 当 BaSO_4 沉淀开始生成时,

$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.0 \times 10^{-2}} \approx 3.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此，首先转化为沉淀的离子是 SO_4^{2-} ，然后才是 SiF_6^{2-} 。

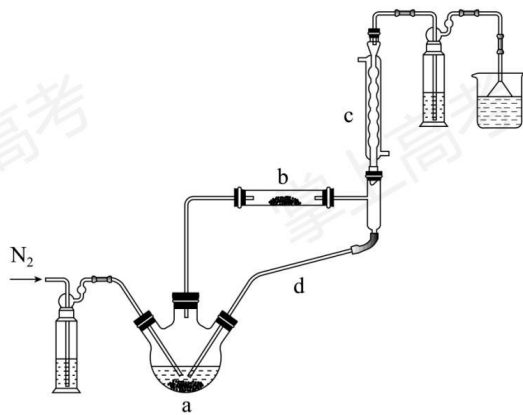
【小问 3 详解】

根据图中的坐标信息，酸解后，在所得 100°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 为 45 的混合体系中，石膏存在形式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ； CaSO_4 在硫酸中的溶解度小于在水中的，因此，洗涤时使用一定浓度的硫酸溶液而不使用水的原因是：减少 CaSO_4 的溶解损失，提高产品石膏的产率；洗涤液 X 中含有硫酸，其具有回收利用的价值，由于酸解时使用的也是硫酸，因此，回收利用洗涤液 X 的操作单元是：酸解。由图甲信息可知，温度越低，越有利于实现酸解所得石膏结晶的转化，由图乙信息可知，位于 65°C 线上方的晶体全部以 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，位于 80°C 线下方，晶体全部以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，在两线之间的以两种晶体的混合物形式存在：

- A. $\text{P}_2\text{O}_5\% = 15$ 、 $\text{SO}_3\% = 15$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于两个温度线之间，故不能实现晶体的完全转化，A 不符合题意；
- B. $\text{P}_2\text{O}_5\% = 10$ 、 $\text{SO}_3\% = 20$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于两个温度线（ 65°C 、 80°C ）之间，故不能实现晶体的完全转化，B 不符合题意；
- C. $\text{P}_2\text{O}_5\% = 10$ 、 $\text{SO}_3\% = 30$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于 65°C 线上方，晶体全部以 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，故不能实现晶体转化，C 不符合题意；
- D. $\text{P}_2\text{O}_5\% = 10$ 、 $\text{SO}_3\% = 10$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于 80°C 线下方，晶体全部以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，故能实现晶体的完全转化，D 符合题意；

综上所述，能实现酸解所得石膏结晶转化的是 D。

18. 实验室利用 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和亚硫酰氯 (SOCl_2) 制备无水 FeCl_2 的装置如图所示(加热及夹持装置略)。已知 SOCl_2 沸点为 76°C ，遇水极易反应生成两种酸性气体。回答下列问题：



(1) 实验开始先通 N_2 。一段时间后, 先加热装置_____ (填“a”或“b”)。装置 b 内发生反应的化学方程式为_____。装置 c、d 共同起到的作用是_____。

(2) 现有含少量杂质的 $FeCl_2 \cdot nH_2O$, 为测定 n 值进行如下实验:

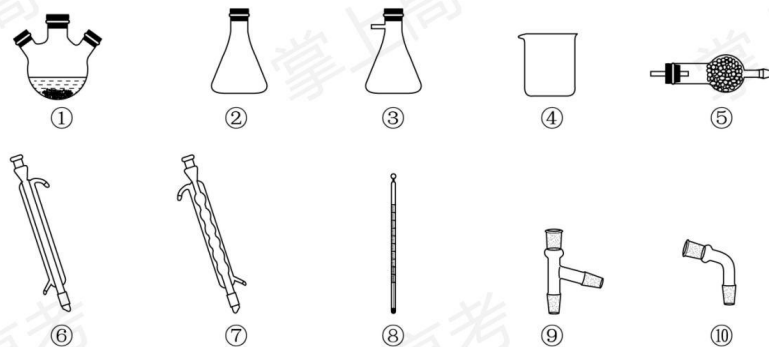
实验I: 称取 m_1g 样品, 用足量稀硫酸溶解后, 用 $c mol \cdot L^{-1} K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 达终点时消耗 $V mL$ (滴定过程中 $Cr_2O_7^{2-}$ 转化为 Cr^{3+} , Cl^- 不反应)。

实验II: 另取 m_1g 样品, 利用上述装置与足量 $SOCl_2$ 反应后, 固体质量为 m_2g 。

则 $n =$ _____; 下列情况会导致 n 测量值偏小的是_____ (填标号)。

- A. 样品中含少量 FeO 杂质
- B. 样品与 $SOCl_2$ 反应时失水不充分
- C. 实验I中, 称重后样品发生了潮解
- D. 滴定达终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成

(3) 用上述装置、根据反应 $TiO_2 + CCl_4 \xrightleftharpoons{\Delta} TiCl_4 + CO_2$ 制备 $TiCl_4$ 。已知 $TiCl_4$ 与 CCl_4 分子结构相似, 与 CCl_4 互溶, 但极易水解。选择合适仪器并组装蒸馏装置对 $TiCl_4$ 、 CCl_4 混合物进行蒸馏提纯(加热及夹持装置略), 安装顺序为①⑨⑧_____ (填序号), 先馏出的物质为_____。



【答案】(1) ①. a ②. $FeCl_2 \cdot 4H_2O + 4SOCl_2(g) \xrightarrow{\Delta} FeCl_2 + 4SO_2 + 8HCl$ ③. 冷凝回流

$SOCl_2$

(2) ①. $\frac{1000(m_1 - m_2)}{108cV}$ ②. AB

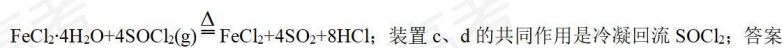
(3) ①. ⑥⑩③⑤ ②. CCl_4

【解析】

【分析】 SOCl_2 与 H_2O 反应生成两种酸性气体， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 SOCl_2 制备无水 FeCl_2 的反应原理为： SOCl_2 吸收 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 受热失去的结晶水生成 SO_2 和 HCl ， HCl 可抑制 FeCl_2 的水解，从而制得无水 FeCl_2 。

【小问1详解】

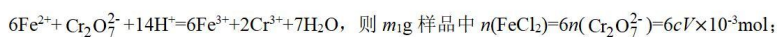
实验开始时先通 N_2 ，排尽装置中的空气，一段时间后，先加热装置a，产生 SOCl_2 气体充满b装置后再加热b装置，装置b中发生反应的化学方程式为



为：a： $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SOCl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2 + 4\text{SO}_2 + 8\text{HCl}$ ；冷凝回流 SOCl_2 。

【小问2详解】

滴定过程中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，自身被还原成 Cr^{3+} ，反应的离子方程式为



$m_1\text{g}$ 样品中结晶水的质量为 $(m_1 - m_2)\text{g}$ ，结晶水物质的量为 $\frac{m_1 - m_2}{18}\text{mol}$ ， $n(\text{FeCl}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 :$

$$n = (6cV \times 10^{-3}\text{mol}) : \frac{m_1 - m_2}{18}\text{mol}$$
，解得 $n = \frac{1000(m_1 - m_2)}{108cV}$ ；

A. 样品中含少量 FeO 杂质，溶于稀硫酸后生成 Fe^{2+} ，导致消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 V 偏大，使 n 的测量值偏小，A项选；

B. 样品与 SOCl_2 反应时失水不充分，则 m_2 偏大，使 n 的测量值偏小，B项选；

C. 实验I称量后，样品发生了潮解，样品的质量不变，消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 V 不变，使 n 的测量值不变，C项不选；

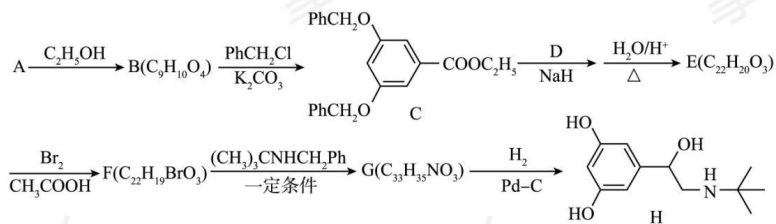
D. 滴定达到终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成，导致消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 V 偏小，使 n 的测量值偏大，D项不选；

答案选AB。

【小问3详解】

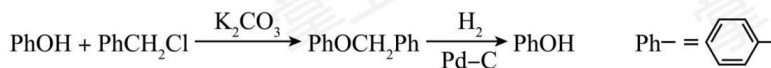
组装蒸馏装置对 TiCl_4 、 CCl_4 混合物进行蒸馏提纯，按由下而上、从左到右的顺序组装，安装顺序为①⑨⑧，然后连接冷凝管，蒸馏装置中应选择直形冷凝管⑥、不选用球形冷凝管⑦，接着连接尾接管⑩， TiCl_4 极易水解，为防止外界水蒸气进入，最后连接③⑤，安装顺序为①⑨⑧⑥⑩③⑤；由于 TiCl_4 、 CCl_4 分子结构相似， TiCl_4 的相对分子质量大于 CCl_4 ， TiCl_4 分子间的范德华力较大， TiCl_4 的沸点高于 CCl_4 ，故先蒸出的物质为 CCl_4 ；答案为：⑥⑩③⑤； CCl_4 。

19. 支气管扩张药物特布他林(H)的一种合成路线如下：

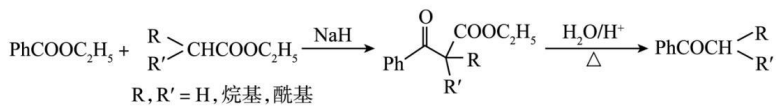


已知:

I.



II.

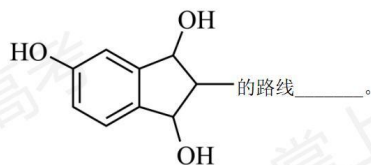


III.



回答下列问题:

- (1) A→B 反应条件为_____；B 中含氧官能团有_____种。
- (2) B→C 反应类型为_____，该反应的目的是_____。
- (3) D 结构简式为_____；E→F 的化学方程式为_____。
- (4) H 的同分异构体中，仅含有 -OCH₂CH₃、-NH₂ 和苯环结构的有_____种。
- (5) 根据上述信息，写出以 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯为主要原料制备合成



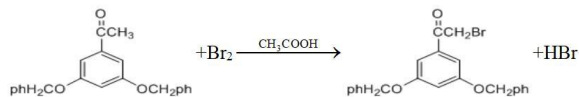
【答案】(1) ①. 浓硫酸，加热 ②. 2

(2) ①. 取代反应 ②. 保护酚羟基

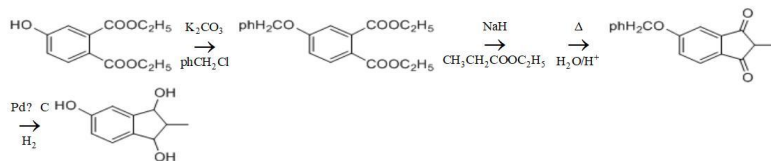
(3)

①. CH₃COOC₂H₅

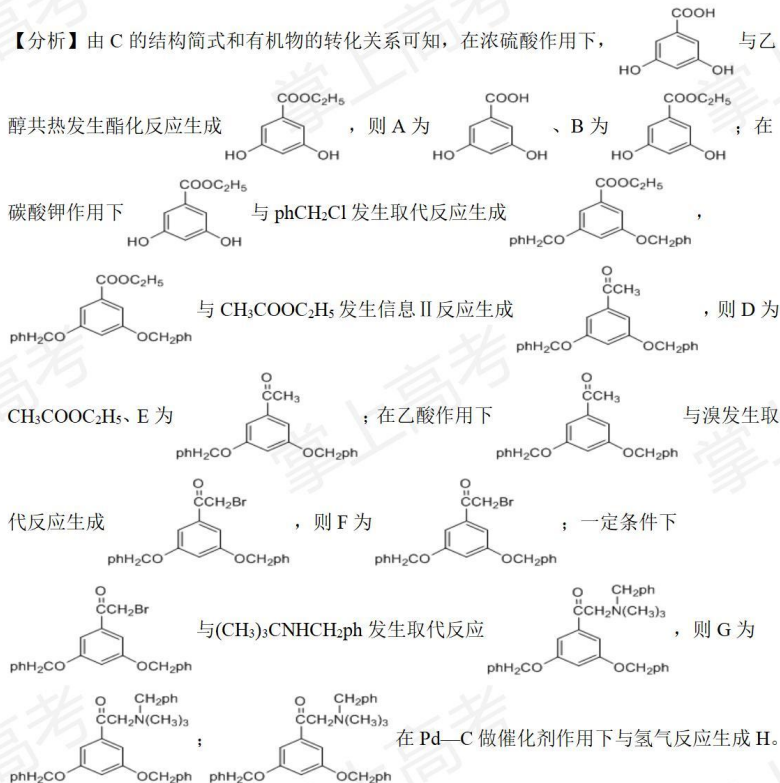
②.



(4) 6 (5)



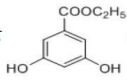
【解析】

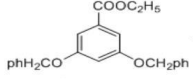


【小问 1 详解】



【小问 2 详解】

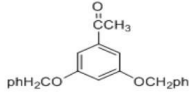
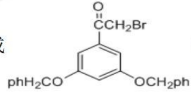
由分析可知，B→C 的反应为在碳酸钾作用下  与 PhCH_2Cl 发生取代反应生成

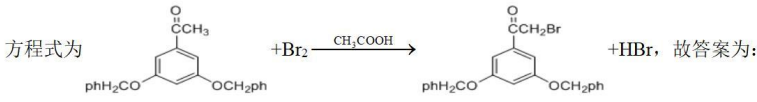
 和氯化氢，由 B 和 H 都含有酚羟基可知，B→C 的目的是保护酚羟基，

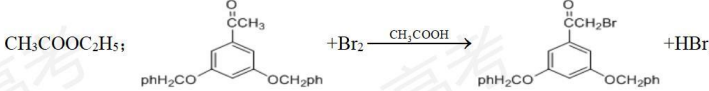
故答案为：取代反应；保护酚羟基；

【小问 3 详解】

由分析可知，D 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ；E→F 的反应为在乙酸作用下

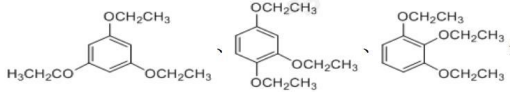
 与溴发生取代反应生成  和溴化氢，反应的化学

方程式为 ，故答案为：

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ；，故答案为：

【小问 4 详解】

H 的同分异构体仅含有 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 可知，同分异构体的结构可以视为

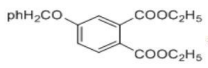
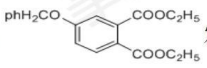
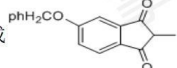
 分子中苯环上的氢原子被 $-\text{NH}_2$

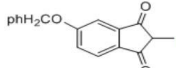
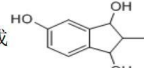
取代所得结构，所得结构分别有 1、3、2，共有 6 种，故答案为：6；

【小问 5 详解】

由题给信息可知，以 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯制备  的合成步骤为在碳酸钾

作用下  与 PhCH_2Cl 发生取代反应生成

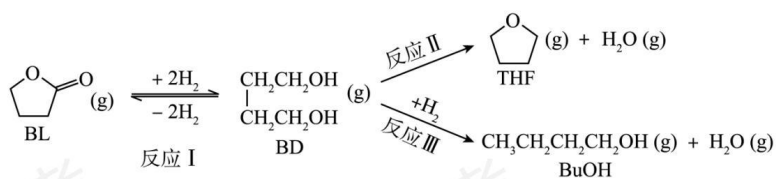
， 发生信息 II 反应生成 ，

 在 $\text{Pd}-\text{C}$ 做催化剂作用下与氢气反应生成 ，合成路线

为



20. 利用 γ -丁内酯(BL)制备 1,4-丁二醇(BD), 反应过程中伴有生成四氢呋喃(THF)和 1-丁醇(BuOH)的副反应, 涉及反应如下:



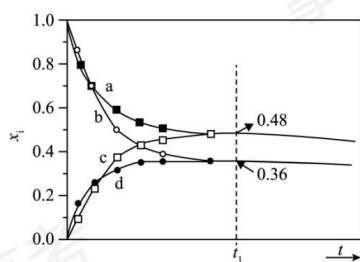
已知: ①反应I为快速平衡, 可认为不受慢反应II、III的影响; ②因反应I在高压 H_2 氛围下进行, 故 H_2 压强近似等于总压。回答下列问题:

(1) 以 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol BL}$ 或 BD 为初始原料, 在 493K 、 $3.0 \times 10^3 \text{ kPa}$ 的高压 H_2 氛围下, 分别在恒压容器中进行反应。达平衡时, 以 BL 为原料, 体系向环境放热 $X \text{ kJ}$; 以 BD 为原料, 体系从环境吸热 $Y \text{ kJ}$ 。忽略副反应热效应, 反应I焓变

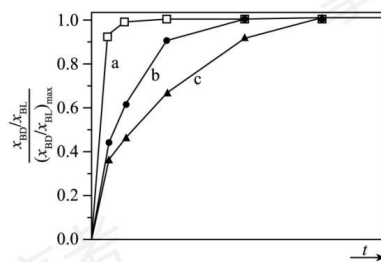
$$\Delta H(493\text{K}, 3.0 \times 10^3 \text{ kPa}) = \text{_____} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(2) 初始条件同上。 x_i 表示某物种 i 的物质的量与除 H_2 外其它各物种总物质的量之比, x_{BL} 和 x_{BD} 随时间 t 变化关系如图甲所示。实验测得 $X < Y$, 则表示 x_{BL} 变化的曲线是

_____ ; 反应I平衡常数 $K_p = \text{_____} \text{ kPa}^{-2}$ (保留两位有效数字)。以 BL 为原料时, t_1 时刻 $x_{\text{H}_2\text{O}} = \text{_____}$, BD 产率 = _____ (保留两位有效数字)。



图甲



图乙

(3) $(x_{BD}/x_{BL})_{max}$ 为达平衡时 x_{BD} 与 x_{BL} 的比值。(493K, 2.5×10^3 kPa)、
(493K, 3.5×10^3 kPa)、(513K, 2.5×10^3 kPa) 三种条件下, 以 5.0×10^{-3} mol BL 为初始原料,
在相同体积的刚性容器中发生反应, $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{max}}$ 随时间 t 变化关系如图乙所示。因反应
在高压 H_2 氛围下进行, 可忽略压强对反应速率的影响。曲线 a、b、c 中, $(x_{BD}/x_{BL})_{max}$ 最
大的是_____ (填代号); 与曲线 b 相比, 曲线 c 达到 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{max}} = 1.0$ 所需时间更长, 原
因是_____。

【答案】(1) -200(X+Y)

(2) ①. a 或 c ②. 8.3×10^{-8} ③. 0.08 ④. 39%

(3) ①. c ②. 由于 b 和 c 代表的温度相同, 而压强对反应速率的影响可忽略, 压强增大反应 II、III 均是逆向移动, $(x_{BD}/x_{BL})_{max}$ 增大, 故 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{max}} = 1.0$ 所需时间更长

【解析】

【小问 1 详解】

依题意, 结合已知信息, 可推定在同温同压下, 以同物质的量的 BL 或 BD 为初始原料, 达到平衡时的状态相同, 两个平衡完全等效。则以 5.0×10^{-3} mol 的 BL 为原料, 达到平衡时放出 X kJ 热量与同物质的量的 BD 为原料达到平衡时吸收 Y kJ 热量的能量二者能量差值为 $(X+Y)$ kJ, 则 1 mol 时二者能量差值为 $200(X+Y)$ kJ, 反应 I 为放热反应, 因此焓变 $\Delta H = -200(X+Y)$ kJ \cdot mol $^{-1}$ 。

【小问 2 详解】

实验测定 $X < Y$, 则达到平衡时 BD 物质转化量大于 BL 物质转化量, 平衡状态 BD 物质的量较小, 根据图示可知, 表示 x_{BL} 变化的曲线是 a 或 c; 该平衡状态下 BL 的分压是

0.48×3.0×10³kPa, BD 的分压是 0.36×3.0×10³kPa, H₂ 的压强近似等于总压, 故反应 I 平衡常

$$K_p = \frac{p(\text{BD})}{p(\text{BL}) \cdot p^2(\text{H}_2)} = \frac{0.36 \times 3 \times 10^3}{0.48 \times 3 \times 10^3 \times (3 \times 10^3)^2} \text{ kPa}^{-2} = 8.3 \times 10^{-8} \text{ kPa}^{-2}; \text{ 以 BL 为原料时,}$$

根据题给反应 I、II、III 可知, 体系总物质的量的增加量正好是 BD 参与反应 II、III 的量, 也正好是 H₂O(g) 的物质的量, 设 t₁ 时 BL 转化了 a mol, BD 转化了 b mol, 则体系总物质的量

$$\text{为 } (5.0 \times 10^{-3} + b) \text{ mol, 得到 } \frac{5.0 \times 10^{-3} - a}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.48, \frac{a - b}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.36, \text{ 求得 } a = \frac{55}{23} \times 10^{-3},$$

$$b = \frac{1}{23} \times 10^{-3}, \text{ 则 } t_1 \text{ 时刻 } x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{b}{5 \times 10^{-3} + b} = 0.08; \text{ 此时 BD 的产率为 } \frac{a - b}{5 \times 10^{-3}} \times 100\% \approx 39\%.$$

【小问 3 详解】

依题意, 反应 I 是正向放热过程, 以 BL 为初始原料, 温度升高则平衡逆向移动, 温度越高,

反应速率越快, 达到平衡时的时间越短, $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$ 越小, $\frac{x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}}}{(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}}$ 的值越大; 相

同温度时, 压强增大, BD 的比重增大, $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$ 增大, 又可忽略压强对反应速率的影

响, 则 $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$ 最大即 $\frac{x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}}}{(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}}$ 最小, 对应曲线 c; 由于 b 和 c 代表的温度相同,

而压强对反应速率的影响可忽略, 压强增大反应 II、III 均是逆向移动, $(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}$ 增大,

故 $\frac{x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}}}{(x_{\text{BD}}/x_{\text{BL}})_{\text{max}}} = 1.0$ 所需时间更长。