

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。

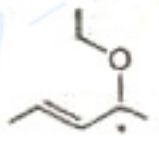
1. A 2. B 3. A 4. B 5. D 6. C 7. D 8. C 9. C 10. C

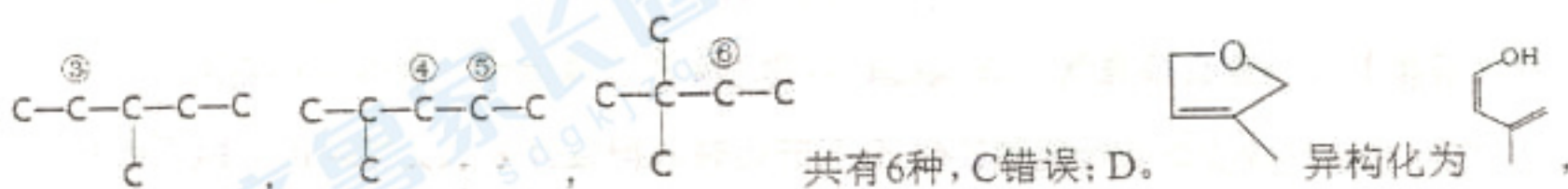
10.【解析】A. pH 过高，氢氧根会与银离子反应，导致消耗的硝酸银体积偏大，b 值偏大，a 值偏小，最终导致测量结果偏低；B. K_2CrO_4 指示剂如果太多，根据离子积常数可知，用更少的 Ag^+ 就能使其产生红棕色的铬酸银沉淀，提前达到滴定终点，将导致消耗 $AgNO_3$ 标准溶液的体积偏小，b 值偏小，a 值偏大，最终导致测量结果偏高；C. 放置一段时间后，硝酸银分解导致标准液浓度减小，导致消耗的硝酸银体积偏大，b 值偏大，a 值偏小，最终导致测量结果偏低；D. 最后仰视读数量取 25.00 mL 样品溶液，导致量取的待测液体积偏小，导致消耗 $AgNO_3$ 标准溶液的体积偏小，b 值偏小，a 值偏大，最终导致测量结果偏高。

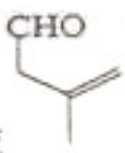
11.【答案】A

【解析】左右两池中电解质浓度不同，产生浓度差，电池开始放电。当左右两池离子浓度相等时，电池结束放电。Cl 参加电极反应，左池钾离子浓度大，所以 K^+ 要向右池移动，离子交换膜为阳离子交换膜，右池为正极池，左池发生电极反应： $Ag - e^- + Cl^- = AgCl$ ，右池： $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$ ；当电路中转移 0.1 mol e^- 时，左池中减少 0.1 mol Cl^- ，0.1 mol K^+ 共减少 0.2 mol 离子。

12.【答案】AC

【解析】A.  X 中 *C 原子为甲基模型，它所连接的碳原子和氧原子最多有一个在双键所在平面上，A 错误。B. 红外光谱可以确定官能团的种类，故 B 正确；C. Y 为 $C_7H_{14}O$ ，不饱和度为 1，含有 $-CHO$ ，其他碳原子是饱和的，因此可以看成 $-CHO$ 取代了碳骨架上的 H 原子的产物，其中具有手型碳原子的碳骨架结构为 $C-C-C-C-C-C$ ，



由于羟基连在碳碳双键上，所以最后再异构化生成 。D 正确：

13. 【答案】C

【解析】泥浆堆放后由灰色变为疏松的绿色粉状可以得出是铜被氧化，酸浸时可以进入溶液便于后期制备胆矾，A正确。常温下除氯，可以在酸浸时减少HCl挥发，更加环保，

B正确。pH=5时， $c(\text{OH}^-) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，经计算 $c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} = 2.79 \times$

$10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，能使 Fe^{3+} 除尽，但 $c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = 0.022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，也会随之沉

淀，C错误。焙烧加入 Na_2CO_3 ，可以使使V元素转化成可溶性的钒酸盐进入溶液，水浸除掉杂质元素，更好的回收钒，D正确。

14. 【答案】CD

【解析】根据反应方程式，平衡时正逆速率之比等于化学计量数之比， $\frac{v_{\text{正}}(\text{H}_2)}{v_{\text{逆}}(\text{CO})} = \frac{2}{1}$ ，

随着温度升高速率增大，平衡正移，则 $\Delta v_{\text{正}}(\text{H}_2) > 2\Delta v_{\text{逆}}(\text{H}_2\text{O})$ ，a为 $v_{\text{正}}(\text{H}_2)$ ，A正

确。发现只有 T_3 符合 $\frac{v_{\text{正}}(\text{H}_2)}{v_{\text{逆}}(\text{CO})} = \frac{2}{1}$ ，是平衡状态，C错误。平衡时

$\frac{v_{\text{正}}(\text{H}_2)}{v_{\text{逆}}(\text{CO})} = \frac{2}{1} = \frac{k_{\text{正}}c^4(\text{H}_2)c(\text{CO})}{k_{\text{逆}}c(\text{C}_2\text{H}_4)c^2(\text{H}_2\text{O})}$ ， $K = \frac{c^4(\text{H}_2)c(\text{CO})}{c(\text{C}_2\text{H}_4)c^2(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_{\text{正}}}{2k_{\text{逆}}}$ ，D错误。

15. 【答案】C

【解析】由初始浓度可知a曲线为 c_1 中的 $c(\text{HB})$ ，b曲线为 c_1 中的 $c(\text{B}^-)$ ；c曲线为 c_2 中的 $c(\text{HB})$ ，d曲线为 c_2 中 $c(\text{B}^-)$ ，A正确；在 c_1 溶液中，a、b曲线交点处， $c(\text{HB}) = c(\text{B}^-)$ ，

$K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = c(\text{H}^+)$ 得 $\text{pH} = -\lg K_a$ ，根据图像可知，当溶液的pH大于 $-\lg K_a$

时， $c(\text{B}^-) > c(\text{HB})$ ，B正确；P点溶液中， $c(\text{H}^+) = c(\text{B}^-)$ ，所以不满足 $c(\text{H}^+) = c(\text{B}^-) + c(\text{OH}^-)$ ；C错误；

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c_{\text{总}}(\text{HB})} \times 100\% = \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)} \times 100\% = \frac{c(\text{B}^-)}{\frac{c(\text{H}^+)c(\text{B}^-)}{K_a} + c(\text{B}^-)} \times 100\% = \frac{K_a}{c(\text{H}^+) + K_a} \times 100\%$$

D正确。

三、非选择题：本题共 5 小题，共 60 分。

16. (12 分)【答案】(1) 分子晶体 (1 分)；HF、NO (2 分)；

(2) sp 、 sp^2 (2 分)； $>$ (1 分)； N_2O 存在两个大 π 键 (π_3^4)， NO_2 中只有一个大 π 键 (π_3^4)，故 N_2O 中 $N-O$ 共价键强，键长短。(2 分)

(3) $CaC_2 + N_2 \xrightarrow{\text{一定条件下}} CaCN_2 + C$ (2 分)； $\frac{480}{\sqrt{3}a^2bN_A} \times 10^{30}$ (2 分)

【解析】(1) 常温下 NF_3 无色的气体，熔沸点低，故固体 NF_3 为分子晶体；电负性 $N < F$ ， NF_3 (N 元素为 +3 价) 其水解产物之一为红棕色气体，则为 NO_2 (N 元素 +4 价)，因此另一种产物为 NO (N 为 +2 价)，F 的电负性最大，水解时与水中 H 结合生成 HF，因此还有 NO 、HF 两种产物。

(2) N_2O 与 CO_2 是等电子体，故其结构为 $N=N=O$ ，中心 N 原子为 sp 杂化，且存在 2 个 π_3^4 大 π 键； NO_2 为 V 形，且存在 π_3^4 ，说明 N 原子为 sp^2 杂化， $N-N-O$ 键角大于 $O-N-O$ 键角； $N-N-O$ 键长比 $O-N-O$ 键长短，因为 N_2O 中有 2 个大 π 键， NO_2 中只有 1 个大 π 键，故 $N-N-O$ 键能强于 $O-N-O$ ，键长短。

(3) CaC_2 和 N_2 反应生成单质和化合物 X。根据化合价和 X 的晶胞结构可以看出，单质为碳单质，化合物 X 含有 Ca、C、N 三种元素，根据原子半径大小关系可以看出： Ca^{2+} 有 8 个在顶点、2 个在体内， $8 \times 1/8 + 2 = 3$ 个；在棱上和体内各有 4 个和 2 个 C、N 元素构成的离子，有 $4 \times 1/4 + 2 = 3$ 个阴离子，故由 3 个原子构成的阴离子的化合价为 -2 价，根据其化合价可知其阴离子为 CN_2^{2-} ，故其化学式为 $CaCN_2$ ，1 mol 晶胞中有 3 mol $CaCN_2$ ，1 mol 晶胞的体积为 $a^2 \times \sin 60^\circ b \times 10^{30} N_A$ ，所以晶胞的密度为 $\frac{3 \times (40 + 12 + 14 \times 2)}{a^2 \times \sin 60^\circ b \times 10^{30} N_A} \times 10^{30} g \cdot cm^{-3}$ ；根据 X 的化学式为 $CaCN_2$ ，所以其化学方程式为 $CaC_2 + N_2 \xrightarrow{\text{一定条件下}} CaCN_2 + C$ 。

17. (12 分)【答案】(1) $3BeO + 2Na_2SiF_6 + Na_2CO_3 = 3Na_2BeF_4 + 2SiO_2 + CO_2 \uparrow$ (2 分)

(2) 将烧结料粉碎、提高浸取温度、延长浸取时间 (答案合理即可) (1 分)

(3) $SiF_6^{2-} + 4NH_3 \cdot H_2O = SiO_2 \downarrow + 6F^- + 2H_2O + 4NH_4^+$ (2 分)

(4) 11 (2 分) 减小 (1 分)

(5) Na_2SiF_6 (2 分) 85 (2 分)

【解析】(1)根据信息焙烧时 Be、Si 元素分别转化为 Na_2BeF_4 、 SiO_2 ，推出 $3\text{BeO} + 2\text{Na}_2\text{SiF}_6$

$+ \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} 3\text{Na}_2\text{BeF}_4 + 2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$ ，铝、硅水浸后除去。氨水调 pH 为了除去未反应的 Na_2SiF_6 同时钙、镁也在高 pH 条件下生成相应的氟化物沉淀除去。浸出液中的锰元素通过加入高锰酸钾生成二氧化锰沉淀过滤除去。废液中氟离子浓度较大需要处理后才能排放。

(1) 铍元素转化为 Na_2BeF_4 推出 $3\text{BeO} + 2\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 3\text{Na}_2\text{BeF}_4 + 2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$ 。

(2) 根据已知微溶于冷水，易溶于热水，水浸时为了增大铍元素的浸出率可采取的措施有将烧结了粉碎、提高浸取温度、延长浸取时间等。

(3) 氨水调 pH 为了除去及未反应的 Na_2SiF_6 ，根据流程图中滤渣 I 中含有 SiO_2 ，推出离子方程式为： $\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2\downarrow + 6\text{F}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4^+$ ，同时生成的大量的 F^- 将钙、镁离子在高 pH 条件下生成相应的氟化物沉淀除去。

(4) 根据除锰液中存在 $\text{Be}^{2+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{BeF}_4^{2-}$ ， $K = \frac{c(\text{BeF}_4^{2-})}{c^4(\text{F}^-) \times c(\text{Be}^{2+})}$ ，常温下 K

$$= 1.0 \times 10^{14}, c(\text{F}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{BeF}_4^{2-}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{Be}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据 $K_{\text{sp}}[\text{Be}(\text{OH})_2] = 1.0 \times 10^{-22}$ ， $c(\text{OH}^-) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 11$ 。

已知 Be、Al 的化合物性质相似，若 pH 过大 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 溶解进入溶液造成铍损失，产率减小。

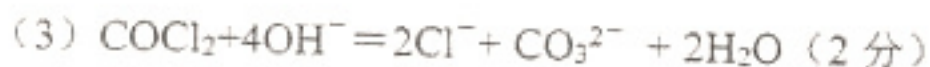
(5) 每升溶液中 F^- 减少的质量量为 $57 - 19 = 38 \text{ mg}$ ， $n = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ，需要加入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的物质的量为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

已知 $c(\text{F}^-) = 19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据 $K_{\text{s}}(\text{CaF}_2) = 1.5 \times 10^{-10}$ ，溶液中的 $c(\text{Ca}^{2+}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。每升溶液中一共需要加入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的物质的量 $1.15 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ， $m = 1.15 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^3 \approx 85 \text{ mg}$ 。

18. 【答案】(1) 检查装置气密性 (1 分)；当 pH 计读数保持不变时 (1 分)；

(2) D、E 之间缺少防倒吸装置；(1 分) 开始时，把装置中的空气排出，结束时将装置中的 COCl_2 气体排入装置 E 进行处理 (2 分)； CCl_4 (1 分)

8



(4) 让溶液中剩余 H_2O_2 全部分解并排出溶液中溶解的 O_2 , 避免影响下一步检验:

(2分): $\frac{317cV}{60m_1}$ (2分)

【解析】

(1) 制备反应中考虑物质的性质、气体及其毒性, 要先检查装置的气密性。当反应完全时, 不再产生 COCl_2 气体, 装置 E 中持续通入未参与反应的 N_2 , 不再影响 pH 值。

(2) 产物中 COCl_2 与 NaOH 反应使装置中压力减小, 因此 D、E 之间缺少防倒吸装置; 开始时, 把装置中的空气排出; COCl_2 有毒, 结束时用 N_2 把装置中的 COCl_2 气体排入 E 装置, 防止污染空气。通过冷凝管, CCl_4 冷凝到锥形瓶中。

(3) $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$, 所以用 NaOH 吸收的离子方程式为 $\text{COCl}_2 + 4\text{OH}^- = 2\text{Cl}^- + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 因为 H_2O_2 是过量的, 继续加热一段时间, 让溶液中剩余 H_2O_2 全部分解并排出溶液中溶解的 O_2 , 避免影响下一步检验; CrCl_3 被 H_2O_2 氧化 CrO_4^{2-} , 酸化后生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子, 氧化 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 中的 Fe^{2+} , 被还原为 Cr^{3+} , 铬元素守恒, $n(\text{CrCl}_3)$ 等于滴定后的 $n(\text{Cr}^{3+})$, 由得失电子守恒, 可知: $e \times v \times 10^{-3} \times (3 \rightarrow 2) = n(\text{Cr}^{3+}) \times (6 - 3)$, $n(\text{CrCl}_3) =$

$$n(\text{Cr}^{3+}) = \frac{cV}{3} \times 10^{-3}, \text{CrCl}_3 \text{ 的纯度} = \frac{\frac{cV}{3} \times 10^{-3} \times 158.5}{m_1} \times 100\% = \frac{317cV}{60m_1}\%$$

19. (12分) **【答案】** (1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$ (2分); 44.8 (2分)

(2) ① 797.5 (2分) ② 0.16k (2分)

(3) m (1分); 3/16 或 0.19 (2分); 降低温度或增大压强等 (1分, 合理即可得分)

【解析】

【小问 1 详解】 根据题目说明生成甲酸盐, 电解池中应为碱性电解液, 中间为阴离子交换膜。阴极反应物为 CO_2 和 H_2O , 产物有 CO , H_2 和 HCOO^- , 对应电极反应式分别为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{CO} + 2\text{OH}^-$, $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$

当有 4mol 阴离子通过交换膜, 说明电解池中共转移 4mol 电子, 右室生成 1mol 氧气。左室生成了 1mol 甲酸根转移电子 2mol, 说明剩余 2mol 电子生成 CO , H_2 共 1mol, 两极共生成 2mol 气体, 标况下为 44.8L。

ixi 8k

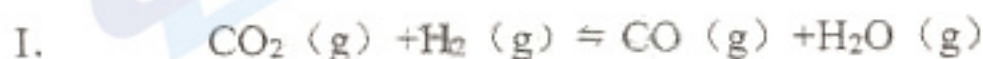
【小问 2 详解】①根据Ⅲ式 $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -165\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由反应物总键能—产物总键能= ΔH , 可得 $2a + 436 \times 4 - 413 \times 4 - 463 \times 4 = -165\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $a = 797.5\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\textcircled{2} K_p = \frac{P_{\text{总}} x(\text{CO}) \cdot P_{\text{总}} x(\text{H}_2\text{O})}{P_{\text{总}} x(\text{CO}_2) \cdot P_{\text{总}} x(\text{H}_2)} = \frac{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)}$$

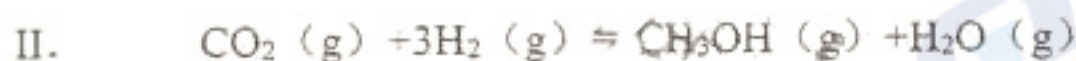
根据速率方程为 $v = k \frac{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})}{K_p} = x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2) = k \times 0.4 \times 0.4 = 0.16k$

【小问 3 详解】根据图像可知横坐标为温度的倒数, 由于Ⅰ式吸热, 降温 CO 物质的量分数减小为线 n ; Ⅱ式放热, 降温 CH_3OH 物质的量分数增大, 为 m .

设反应Ⅰ中 CO_2 的转化物质的量为 $x \text{ mol}$, 反应Ⅱ中 CO_2 转化物质的量为 $y \text{ mol}$.



转化 $x \quad x \quad x \quad x \quad x$



转化 $y \quad y \quad 3y \quad y \quad y$

平衡时 $n(\text{CO}_2) = 1 - x - y = 0.4 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = 3 - x - 3y$, $n(\text{CO}) = x$, $n(\text{H}_2\text{O}) = x + y = 0.6 \text{ mol}$, $n(\text{CH}_3\text{OH}) = y \text{ mol}$.

根据已知信息 CO_2 平衡时为 0.4 mol , CO 物质的量分数 $= \frac{1}{16}$

列方程得

$$\begin{cases} x + y = 0.6 \text{ mol} \\ \frac{x}{4 - 2y} = \frac{1}{16} \end{cases} \quad \text{解得 } x = 0.2 \text{ mol}, y = 0.4 \text{ mol}.$$

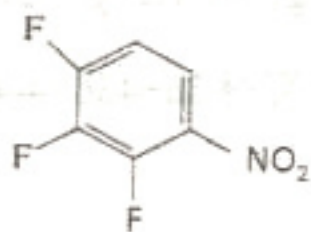
则在反应Ⅰ中, 平衡时 $n(\text{CO}_2) = 0.4 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = 1.6 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2\text{O})$

$$= 0.6 \text{ mol}, n_{\text{总}} = 3.2 \text{ mol}. K_p = \frac{\frac{0.6}{3.2} p \cdot \frac{0.2}{3.2} p}{\frac{0.4}{3.2} p \cdot \frac{1.6}{3.2} p} = \frac{3}{16}$$

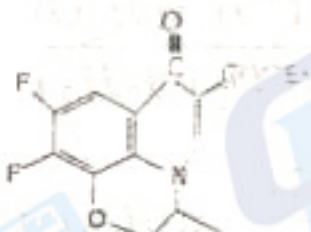
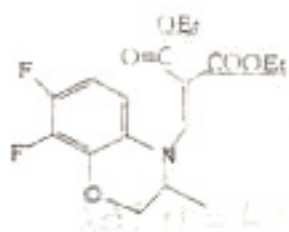
要使合成 CH_3OH 的选择性提高, 由于①吸热②放热, 可采取降温措施使得②正移; 又由于②中正反应气体量减小, 可采取加压方式使②正移。

双③ $\times 900$

20. (12分) 【答案】 (1)



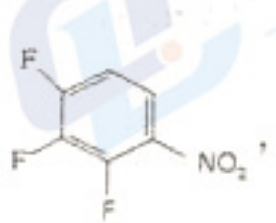
(2分): 醚键、酯基; (2分)



+EtOH (或 EtOH) (2分);

(2) 2,3,4,5-四氟苯甲酸 (1分); 5 (2分); 6 (2分);

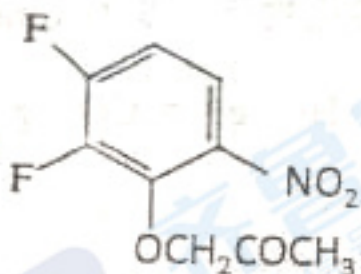
【解析】 (1) 路线一: 由 D 的结构式 结合 A、B、C 的分子式, 可知 A 为



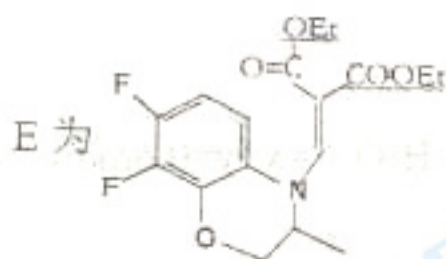
, 推得 B 为



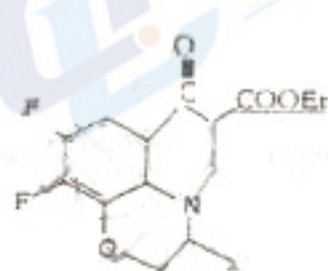
, C 为



, 结合信息 I, 可推得

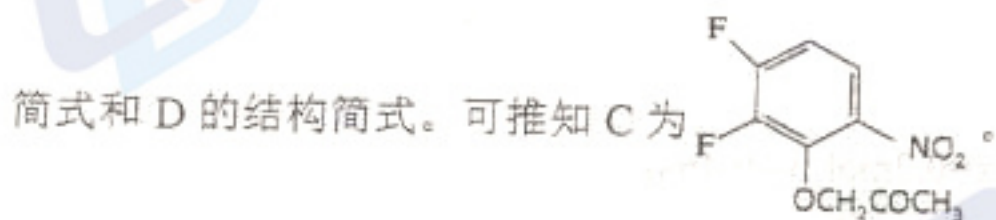


, 由信息 II 可知 F 为

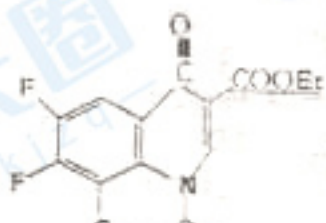
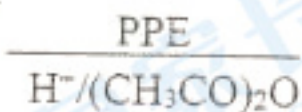
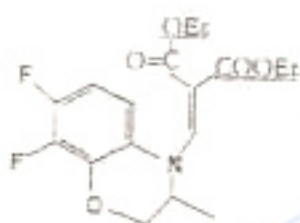


, 据此回答问题。

根据 E 的结构, 其含氧官能团为醚键、酯基; 与 B (C₆H₃F₄NO₃) $\xrightarrow{-CH_2COCH_3}$ C (C₆H₉F₂NO₄) 可知 B 到 C 发生了 -CH₂COCH₃ 取代了 B 上的 H 原子, 结合 B 的结构

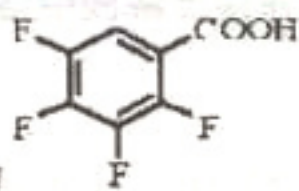


根据信息 I, 结合结构的变化, 知



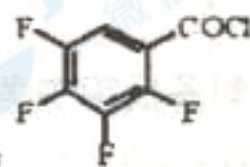
+C₂H₅OH (或 EtOH);

(2) 路线二: 由 H 的分子式 C₇H₂F₄O₂, 结合反应条件和 I 的分子式、K 的结构式,



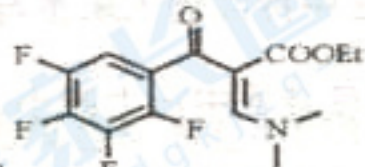
可知分子中有一个羧基，故 H 为

故系统命名为 2,3,4,5-四氟苯甲酸，由



H→I，从分子式上看，少了一个—OH，多了一个 Cl 原子，故 I 为

，结合 K



的结构式、信息 III，可推得 J 为

，据此回答问题。

J 中有 5 种化学环境的氢，H→K 的过程中反应类型都是取代反应，反应类型只有 1 种；H 的同分异构体中能发生银镜反应的种类，可以是—CHO，也可以是—OOCH，若为—CHO，则还有一个—OH，H 可以看成 C_6F_6 上 2 个 F 被—CHO 和—OH 取代的产物，邻间对共 3 种；若为—OOCH，苯环上还有一个—H，同样可以看成 C_6F_6 上 2 个 F 被—OOCH 和—H 取代的产物，邻间对共 3 种，故一共为 6 种。

双 (4) × 900