

2024年1月“九省联考”考后提升卷（贵州卷）

高三化学

（考试时间：75分钟 试卷满分：100分）

注意事项：

- 答卷前，考生务必将自己的姓名、准考证号等填写在答题卡和试卷指定位置上。
- 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。
- 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 Ca 40 Zn 65

第I卷

一、选择题：本题共14小题，每小题3分，共42分。在每小题给出的四个选项中，只有一项是符合题目要求的。

1. 化学创造美好生活，下列说法有关物质的性质与用途正确的是

- 电子跃迁到激发态过程中释放能量产生紫色光—钾盐可用作紫色烟花的原料
- 不锈钢具有高强度、高密度的性质，可用作太空探测器的结构材料
- SO₂具有较强的还原性—可以在葡萄酒中添加SO₂作为抗氧化剂食品保鲜
- SiC硬度很大，可用作砂轮的磨料，是一种新型硅酸盐材料

【答案】C

【详解】A. 电子跃迁到激发态不是“释放”能量而是“吸收”能量，故A错误；

B. 由于不锈钢的密度大、质量大，故不利于发射，太空探测器的结构材料大多采用密度小、强度高的轻质材料，故B错误；

C. SO₂具有强还原性，具防腐和抗氧化等作用，可作为食品添加剂，故C正确；

D. SiC一种新型“无机非金属材料”，不是硅酸盐材料，故D错误；

答案是C。

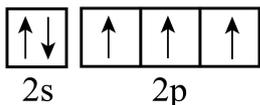
2. 下列化学用语表述错误的是

A. HClO的电子式： $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$

B. 中子数为10的氧原子： $^{18}_8\text{O}$

C. NH₃分子的VSEPR模型：

D. 基态 N 原子的价层电子排布图:



【答案】C

【详解】A. 根据共价键的饱和性, 氢原子可以形成一个共价键, 氯原子可以形成一个共价键, 氧原子可以形成两个共价键, 可以写出电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$, 故 A 正确;

B. 中子数为 10 的氧原子, 根据 $A=Z+N=8+10=18$, 结合原子的表示方法书写为: $^{18}_8\text{O}$, 故 B 正确;

C. 氨分子中 N 原子的价层电子对 $=3+\frac{5-3\times 1}{2}=4$, VSEPR 模型为四面体形, 故 C 错误;

D. 根据能量最低原理、泡利原理、洪特规则可以书写基态 N 原子的价层电子排布图为基态 N 原子的价层电

子排布图为: $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & & 2p & \\ \hline \end{array}$, 故 D 正确。

答案选 C。

3. 设 N_A 为阿伏伽德罗常数的值, 下列说法正确的是

A. 100mL 1mol/L NH_4Cl 溶液中含有阳离子的数目大于 $0.1N_A$

B. 0.1mol 的 ^{11}B 中, 含有 $0.6N_A$ 个电子

C. 25°C 时, pH=13 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中含有氢氧根离子数为 $0.1N_A$

D. 标准状况下, 5.6L CO_2 中含有的共用电子对数为 $0.5 N_A$

【答案】A

【详解】A. NH_4Cl 溶液中, 根据电荷守恒, $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 该溶液中

$n(\text{Cl}^-) = 0.1\text{L} \times 1\text{mol/L} = 0.1\text{mol}$, 该溶液中阴离子大于 $0.1N_A$, 故溶液中含有阳离子的数目也大于 $0.1N_A$, A

正确;

B. 一个硼原子中有 5 个电子, 0.1mol 的 ^{11}B 中, 含有 $0.5N_A$ 个电子, B 错误;

C. 溶液体积未知, 无法计算离子数目, C 错误;

D. 由二氧化碳的结构式 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 可知, 1 个二氧化碳分子中, 含有共用电子对数为 4 个, 标况下, 5.6L CO_2 的物质的量为 0.25mol , 所含共用电子对数为 $0.25\text{mol} \times 4 = 1\text{mol}$, D 错误;

故选 A。

4. 下列实验仪器或装置能达到实验目的的是

| | | | |
|-----------|--------------------------|-----------|-----------------------|
| | | | |
| A. 制备乙酸乙酯 | B. 制取并收集 NH ₃ | C. 分离苯和溴苯 | D. 收集 NO ₂ |

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】A

【详解】A. 乙酸和乙醇在浓硫酸作催化剂条件下，加热生成乙酸乙酯，所以能达到实验目的，故 A 正确；

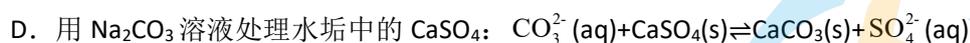
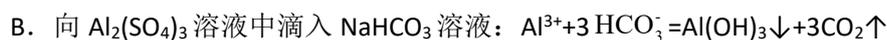
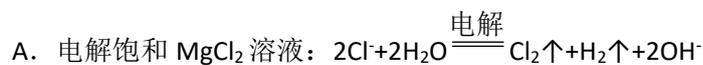
B. 收集装置中将试管口用塞子塞住，无法进入进气体，故 B 错误；

C. 苯和溴苯可以互溶，不能用分液法分离，故 C 错误；

D. NO₂ 的密度大于空气的密度，应采用向上排空气法，即长进短出，故 D 错误；

故选 A。

5. 下列实验操作对应的离子方程式错误的是



【答案】A

【详解】A. 电解饱和 MgCl₂ 溶液生成 Cl₂、H₂ 和 Mg(OH)₂ 沉淀，离子方程式为： $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$ ，故 A 错误；

B. 向 Al₂(SO₄)₃ 溶液中滴入 NaHCO₃ 溶液发生双水解反应生成 Al(OH)₃ 和 CO₂，离子方程式为：



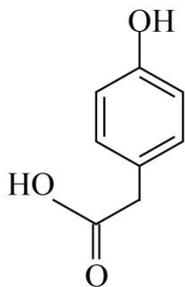
C. 向 Na₂S₂O₃ 溶液中滴入稀 H₂SO₄ 溶液生成 S 和 SO₂，离子方程式为： $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，故 C 正确；

D. CaCO₃ 的溶解度小于 CaSO₄，用 Na₂CO₃ 溶液处理水垢中的 CaSO₄，CaSO₄ 会转化为 CaCO₃，离子方程式为：

$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, 故 D 正确;

故选 A。

6. 某有机物结构简式如图所示。下列说法正确的是



- A. 该有机物分子中所有原子均在同一平面上
- B. 该有机物的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$
- C. 分子中碳原子的杂化方式为 sp^2 、 sp^3
- D. 该有机物能发生加成反应、氧化反应、消去反应

【答案】C

【详解】A. 该有机物分子中含有饱和碳原子，所有原子不可能在同一平面上，A 项错误；

B. 该有机物的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ，B 项错误；

C. 苯环和羧基上的碳原子的杂化方式为 sp^2 ， $-\text{CH}_2-$ 基团中碳原子的杂化方式为 sp^3 ，C 项正确；

D. 该有机物羟基连接在苯环上，不能发生消去反应，D 项错误；

故选 C。

7. 劳动创造幸福是中华民族的优良传统，下列劳动项目与所涉及的化学知识关联错误的是

| 选项 | 劳动项目 | 化学知识 |
|----|-------------------------|------------------|
| A | 科学研究：用 X 射线衍射仪区分普通玻璃和水晶 | 普通玻璃属于非晶体，水晶属于晶体 |
| B | 工厂生产：接触法制硫酸 | 涉及氧化还原反应 |
| C | 社区服务：演示用泡沫灭火器灭火 | 盐酸与小苏打反应产生大量二氧化碳 |
| D | 家务劳动：用“84”消毒液漂洗衣服 | “84”消毒液具有漂白性 |

【答案】C

【详解】A. 用 X 射线衍射仪可区分晶体和非晶体，普通玻璃属于非晶体，水晶为晶体，可用 X 射线衍射仪

区分，A 正确；

B. 接触法制硫酸， FeS_2 转化为 SO_2 ， SO_2 转化为 SO_3 ，这些过程中有元素化合价的变化，涉及氧化还原反应，

B 正确；

C. 泡沫灭火器是利用铝离子与碳酸氢根离子的双水解反应，生成二氧化碳来灭火，没有盐酸参与反应，C 错误；

D. 84 消毒液的主要成分为 NaClO ， NaClO 具有漂白性，可用于漂洗衣服，D 正确；

故答案选 C。

8. 短周期主族元素 R、X、Y 和 Z 在周期表中相对位置如图所示，其中 R 的氧化物可形成酸雨。下列说法错误的是

| | | | |
|---|---|---|---|
| | R | | |
| X | | Y | Z |

A. 最高价氧化物对应水化物的酸性： $Z > Y > X$

B. R 的气态氢化物能使湿润的红色石蕊试纸变蓝

C. 化合物 Y_2Z_2 中只含极性共价键

D. X、Z 可形成各原子最外层上均达到 8 电子结构的 XZ_4 分子

【答案】C

【分析】R 的氧化物可形成酸雨，即 R 为 N 或 S，而 R、X、Y 和 Z 均为短周期主族元素，由位置可知，R 在第二周期，R 应为 N，X 为 Si、Y 为 S、Z 为 Cl。

【详解】A. 同周期从左到右，最高价氧化物对应水化物的酸性增强，A 项正确；

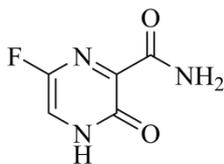
B. R 应为 N，气态氢化物为 NH_3 ，能使湿润的红色石蕊试纸变蓝，B 项正确；

C. S_2Cl_2 中，氯原子只能形成一个共价键而硫原子需要形成 2 个共价键，其结构式为 $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$ ，C 项错误；

D. SiCl_4 中每个氯原子均可与硅原子形成一个共价键，均达到 8 电子结构，D 项正确；

故选 C。

9. 某有机物的结构简式如图所示。下列关于该有机物分子的说法不正确的是



- A. 所含元素中电负性最小的是 H
 B. C-F 的键能大于 C-N 的键能
 C. 所有 C 原子采用 sp^2 杂化
 D. σ 键与 π 键数目之比为 7:2

【答案】D

【详解】A. 非金属性越强，电负性越大，C、N、O、F、H 电负性由大到小顺序为 $F > O > N > C > H$ ，故 A 正确；

B. 键长越短，键能越大，该分子中 C-F 的键能大于 C-N 的键能，故 B 正确；

C. 含有 $N=C$ 、 $C=O$ 、 $C=C$ 的 C 原子中均形成 3 个 σ 键，故所有 C 原子都为 sp^2 杂化，故 C 正确；

D. 单键均为 σ 键，双键是 1 个 σ 键和 1 个 π 键，该分子中含有 15 个 σ 键，4 个 π 键， σ 键与 π 键数目之比为 15:4，故 D 错误。

综上所述，答案为 D。

10. 完成下列实验所选用的试剂和操作、现象和结论均正确的是

| 选项 | 实验 | 试剂和操作 | 现象和结论 |
|----|---------------------------------|--|--|
| A | 检验某有机物是否为醛类 | 取少许该有机物滴入盛有银氨溶液的试管中水浴加热 | 产生光亮的银镜，该有机物为醛类 |
| B | 检验过氧化钠溶于水是否生成碱性物质 | 将过量过氧化钠投入滴有酚酞溶液的水中 | 溶液最终变为红色，过氧化钠与水反应生成碱性物质 |
| C | 比较 $Cu(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 的溶度积 | 向浓度均为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $MgSO_4$ 和 $CuSO_4$ 的混合溶液中逐滴加入 NaOH 溶液 | 先看到有蓝色沉淀生成， $K_{sp}[Cu(OH)_2] < K_{sp}[Mg(OH)_2]$ |

| | | | |
|---|------------|----------------|--------------|
| D | 检验苯中是否含有苯酚 | 向溶液中滴加少量浓溴水、振荡 | 无白色沉淀，溶液中无苯酚 |
|---|------------|----------------|--------------|

【答案】C

【详解】A. 取少许有机物滴入盛有银氨溶液的试管中水浴加热，产生光亮的银镜，该有机物不一定为醛类，还可以是甲酸，A 错误；

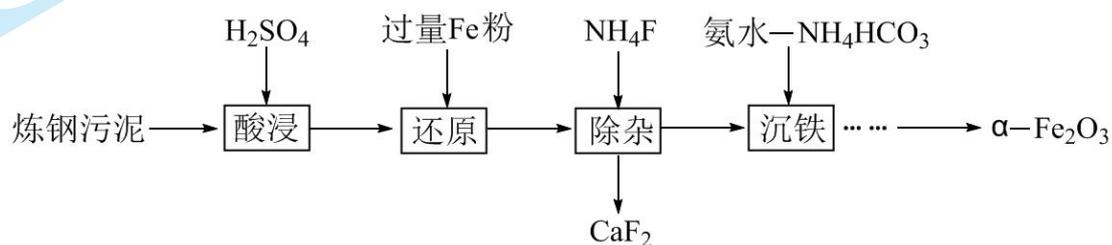
B. 将过氧化钠投入滴有酚酞溶液的水中，溶液先变红后褪色，B 错误；

C. 向浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgSO_4 和 CuSO_4 的混合溶液中逐滴加入 NaOH 溶液，首先看到产生蓝色沉淀，说明 $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ ，C 正确；

D. 三溴苯酚溶于苯，观察不到沉淀，故无法判断苯中是否含有苯酚，D 错误；

故选 C。

11. 实验室由炼钢污泥(主要成分为铁的氧化物)制备软磁性材料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，主要实验流程如下：



下列有关说法错误的是

- A. 可通过适当延长“酸浸”时间来提高铁元素的浸出率
- B. “还原”过程中除生成 Fe^{2+} 外，还可能有 H_2 生成
- C. “除杂”过程中若溶液 pH 偏低可导致 CaF_2 沉淀不完全
- D. “沉铁”时生成的沉淀为 FeCO_3 ，再焙烧得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时需要隔绝空气

【答案】D

【详解】A. 适当延长酸浸时间能提高铁元素的浸出率，故 A 项正确；

B. “还原”过程中 Fe 与 H^+ 反应生成氢气，故 B 项正确；

C. 向“还原”后的滤液中加入 NH_4F ，使 Ca^{2+} 转化为 CaF_2 沉淀，若溶液 pH 偏低，即溶液中 H^+ 浓度较大， H^+ 与 F^- 结合形成弱酸 HF ，导致溶液中 $c(\text{F}^-)$ 减少， CaF_2 沉淀不完全，故 C 项正确；

D. FeCO_3 中铁为 +2 价，得到 Fe_2O_3 时需要补充空气氧化，故 D 项错误；

故选：D。

12. 在 25℃ 时对氨水进行如下操作，正确的是

- A. 若向氨水中加少量硫酸铵固体，则溶液中 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 将增大
- B. 若向氨水中加稀硫酸，使氨水恰好被中和，所得溶液 $\text{pH} > 7$
- C. 向氨水中加稀硫酸至溶液的 $\text{pH} = 7$ ，此时溶液 $c(\text{NH}_4^+) = a \text{ mol/L}$ ，则 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.5a \text{ mol/L}$
- D. 将 $\text{pH} = 11$ 的氨水和 $\text{pH} = 3$ 的盐酸等体积混合，所得溶液 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

【答案】C

【详解】A. 氨水中存在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ，加少量硫酸铵固体， NH_4^+ 含量增加，抑制氨水的电离，

$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 增大， $c(\text{OH}^-)$ 减小，则溶液中 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 将减小，故 A 错误；

B. 若向氨水中加稀硫酸，使氨水恰好被中和，此时溶液中溶质为硫酸铵， NH_4^+ 水解使得所得溶液 $\text{pH} < 7$ ，故 B 错误；

C. 向氨水中加稀硫酸至溶液的 $\text{pH} = 7$ ， $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ ，根据电荷守恒有

$c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+)$ ，此时溶液 $c(\text{NH}_4^+) = a \text{ mol/L}$ ，所以 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.5a \text{ mol/L}$ ，故 C 正确；

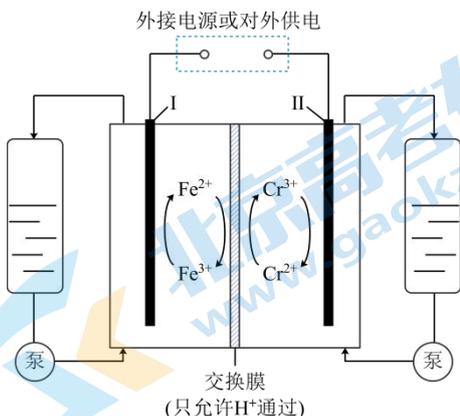
D. 将 $\text{pH} = 11$ 的氨水和 $\text{pH} = 3$ 的盐酸等体积混合，此时溶质为 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，溶液显碱性，所以

$c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离， $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$ ，所以离子浓度为 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，

故 D 错误；

故答案选 C。

13. 2023 年 2 月，全球最大容量铁-铬液流储能电池在内蒙古自治区成功试运行。该电池示意图如图所示，其中的电极可视为惰性电极。已知，储电时 Cr^{3+} 被还原。下列有关说法错误的是



- A. 供电时， H^+ 向Ⅱ极区移动
- B. 供电时，负极反应： $\text{Cr}^{2+} - \text{e}^- = \text{Cr}^{3+}$
- C. 储电时，电极Ⅰ与外电源正极相连
- D. 储电时，被氧化的 Fe^{2+} 与被还原的 Cr^{3+} 物质的量相等

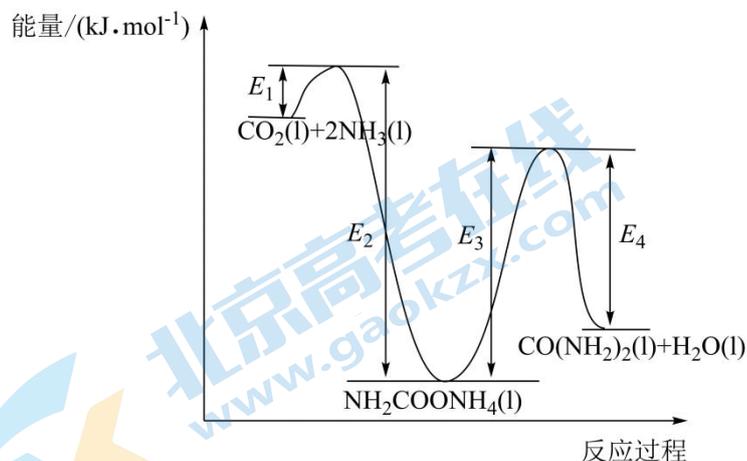
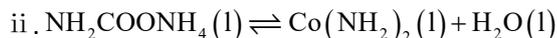
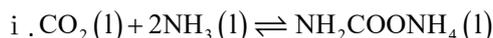
【答案】A

【分析】储电时为电解池，电极Ⅱ上， Cr^{3+} 发生得电子的还原反应生成 Cr^{2+} ，则电极Ⅱ为阴极，电极Ⅰ为阳极，原电池的正负极与电源的正负极分别相接；供电时为原电池，电极Ⅰ为正极，电极Ⅱ为负极，负极上， Cr^{2+} 失电子生成 Cr^{3+} ，正极上 Fe^{3+} 得电子生成 Fe^{2+} ，生成的 Fe^{2+} 存储在正极储液罐内， Cr^{3+} 存储在负极储液罐内，正极反应式为 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ，负极反应式为 $\text{Cr}^{2+} - \text{e}^- = \text{Cr}^{3+}$ ，据此分析解答。

- 【详解】A. 供电时为原电池，电极Ⅰ为正极，电极Ⅱ为负极， H^+ 向正极Ⅰ极区移动，A错误；
- B. 供电时为原电池，电极Ⅰ为正极，电极Ⅱ为负极，负极反应式为 $\text{Cr}^{2+} - \text{e}^- = \text{Cr}^{3+}$ ，B正确；
- C. 储电时为电解池，电极Ⅰ为阳极，电极Ⅱ为阴极，正、负极与电源正、负极相接，即电极Ⅰ与外电源正极相连，C正确；
- D. 储电时为电解池，阳极反应式为 $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$ ，阴极反应式为 $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$ ，根据电子守恒可知，被氧化的 Fe^{2+} 与被还原的 Cr^{3+} 物质的量相等，D正确；

故答案为A。

14. 合成尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 是利用 CO_2 的途径之一，工业上以 CO_2 和 NH_3 为原料在一定温度和压强下合成尿素的反应分两步进行：



结合反应过程中的能量变化图，下列说法错误的是

A. 活化能：反应 i < 反应 ii

B. 反应 i 为放热反应，反应 ii 为吸热反应

C. 增大 $\frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CO}_2)}$ 的投料比，二氧化碳的平衡转化率增大

D. $\text{CO}_2(\text{l}) + 2\text{NH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H = E_1 - E_4$

【答案】D

【详解】A. 由题干图示信息可知， $E_1 < E_3$ 即活化能：反应 i < 反应 ii，A 正确；

B. 由题干图示信息可知，反应 i 的反应物总能量大于生成物的总能量为放热反应，反应 ii 的反应物总能量小于生成物的总能量为吸热反应，B 正确；

C. 增大 $\frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CO}_2)}$ 的投料比，即增大 NH_3 的浓度，上述平衡正向移动，导致二氧化碳的平衡转化率增大，C 正确；

D. 由题干信息可知，反应 i 为： $\text{CO}_2(\text{l}) + 2\text{NH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{l})$ $\Delta H_1 = E_1 - E_2 \text{ kJ/mol}$ ，反应 ii 为：

$\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_2 = E_3 - E_4 \text{ kJ/mol}$ ，反应 i + 反应 ii 可得反应

$\text{CO}_2(\text{l}) + 2\text{NH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，根据盖斯定律可知， $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (E_1 - E_2 + E_3 - E_4) \text{ kJ/mol}$ ，

D 错误；

故答案为：D。

第II卷

二、非选择题：本题共 4 小题，共 58 分。

15. Na_2S 又称臭碱、臭苏打，在生产、生活中有广泛应用。某化学兴趣小组在实验室制备、提纯硫化钠并探究其性质，测定硫化钠产品的纯度。

实验(一)制备并提纯硫化钠。

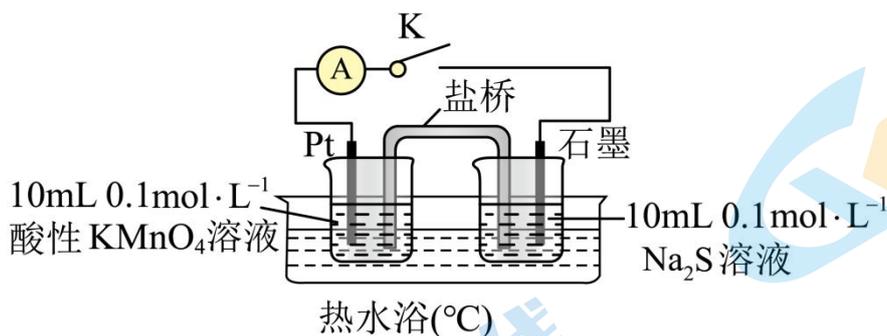
该化学兴趣小组在实验室模拟工业用煤粉还原法制备硫化钠，将芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)与过量的煤粉混合于 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 高温下煅烧还原，生成物经冷却后用稀碱液热溶解、过滤，将滤液进行浓缩，再进行抽滤、洗涤、干燥，制得硫化钠产品。

(1) 写出“高温还原”过程中的主要化学方程式：_____。

(2) 抽滤又称减压过滤，相比普通过滤，抽滤的主要优点是_____。(答一条即可)

实验(二)探究硫化钠的性质。

(3)为了探究 Na_2S 的还原性，该小组按如图装置进行实验。



接通 K，发现电流表指针发生偏转，左侧烧杯中溶液颜色逐渐变浅。实验完毕后，该小组查阅资料后猜测， S^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} 。设计实验验证：取出少量右侧烧杯中溶液于试管中，_____，则该猜测成立。写出正极的电极反应式_____。

实验(三)测定 $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 产品纯度。

称取 $w\text{g}$ 产品溶于水，配制成 250mL 溶液，准确量取 25.00mL 溶液于锥形瓶中，加入 $V_1\text{mL}c_1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{I}_2$ 溶液(过量)，过滤，滴几滴淀粉溶液，用 $c_2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点，消耗标准溶液 $V_2\text{mL}$ 。

(4)滴定终点的现象是_____。选择_____ (填“酸”或“碱”)式滴定管量取 I_2 溶液。

(5)滴定反应： $\text{Na}_2\text{S}+\text{I}_2=2\text{NaI}+\text{S}$ ， $\text{I}_2+2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3=\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6+2\text{NaI}$ 。该产品含 $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为_____ (用含 x 、 c_1 、 c_2 、 V_1 、 V_2 、 w 的代数式表示)。假设其他操作都正确，滴定终点时俯视读数，测定结果_____ (填“偏高”“偏低”或“无影响”)。

【答案】(1) $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$

(2)过滤和洗涤速度快、液体和固体分离比较完全、滤出固体容易干燥(答对一点即可)

(3) 先滴加盐酸酸化，再滴加 BaCl_2 溶液，产生白色沉淀 $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

(4) 当最后一滴(半滴) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴入时，溶液恰好由蓝色变为无色且半分钟内不恢复原色
酸

(5) $\frac{(2c_1V_1 - c_2V_2) \times (78 + 18x)}{2w} \%$ 偏高

【详解】(1)“高温还原”过程中 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 C 反应生成 Na_2S 、CO 和 H_2O ，根据得失电子守恒和原子守

恒配平化学方程式为： $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$ 。

(2)抽滤又称减压过滤，相比普通过滤，抽滤的主要优点是过滤和洗涤速度快、液体和固体分离比较完全、

滤出固体容易干燥。

(3) 检验 SO_4^{2-} 的方法是：取出少量右侧烧杯中溶液于试管中，先滴加盐酸酸化，再滴加 BaCl_2 溶液，产生白色沉淀，则该猜测成立。石墨电极上 S^{2-} 失电子产生 SO_4^{2-} ，为原电池负极，则 Pt 电极为正极，正极上 MnO_4^- 得电子产生 Mn^{2+} ，故正极的电极反应式为： $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 过量 I_2 溶液遇淀粉变蓝，利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点，蓝色褪去，则滴定终点的现象是：当最后一滴(半滴) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴入时，溶液恰好由蓝色变为无色且半分钟内不恢复原色。 I_2 溶液具有氧化性，应选择酸式滴定管量取 I_2 溶液。

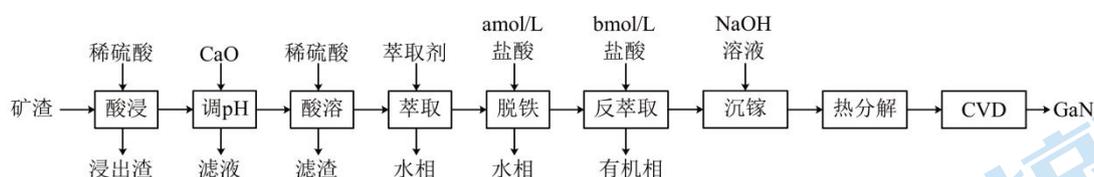
(5) 根据滴定反应： $\text{Na}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{S}$ ， $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$ 可知，与 Na_2S 反应的 I_2 的物质的量为 $(c_1V_1 - \frac{1}{2}c_2V_2) \times 10^{-3} \text{mol}$ ，该产品含 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为

$$\frac{(c_1V_1 - \frac{1}{2}c_2V_2) \times 10^{-3} \text{mol} \times (78 + 18x) \text{ g/mol}}{w \text{ g}} \times \frac{250}{25} \times 100\% = \frac{(2c_1V_1 - c_2V_2) \times (78 + 18x)}{2w} \% ; \text{其他操作都正确，滴定}$$

终点时俯视读数，读数偏小，则标准液体积偏小，与 Na_2S 反应的 I_2 的量偏多，测定结果偏高。

16. 氮化镓(GaN)具有优异的光电性能。一种利用炼锌矿渣[主要含铁酸镓 $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ 、铁酸锌 ZnFe_2O_4 、 SiO_2]

制备 GaN 的工艺流程如下：



已知：

① Ga 与 Al 同主族，化学性质相似。

② 常温下， $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 10^{-16.6}$ ， $K_{sp}[\text{Ga}(\text{OH})_3] = 10^{-35.1}$ ， $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 10^{-38.5}$ 。

③ Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 在该工艺条件下的反萃取率(进入水相中金属离子的百分数)与盐酸浓度的关系见下表。

| 盐酸浓度/mol/L | 反萃取率/% | |
|------------|------------------|------------------|
| | Ga^{3+} | Fe^{3+} |
| 2 | 86.9 | 9.4 |
| 4 | 69.1 | 52.1 |

| | | |
|---|------|------|
| 6 | 17.5 | 71.3 |
|---|------|------|

回答下列问题:

(1)“酸浸”时能提高反应速率的措施有_____ (答 1 条即可), “酸浸”时 $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ 发生反应的离子方程式为_____。“酸溶”所得滤渣的主要成分是(填化学式)_____。

(2)“酸浸”所得浸出液中 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 浓度分别为 $0.21\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $65\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。常温下, 为尽可能多地提取 Ga^{3+} 并确保不混入 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 用 CaO “调 pH”时须不能大于_____ (假设调 pH 时溶液体积不变)。

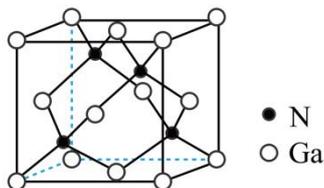
(3)“脱铁”和“反萃取”时, 所用盐酸的浓度 $a=$ _____, $b=$ _____ (选填上表中盐酸的浓度)。

(4)“沉镓”时, 若加入 NaOH 的量过多, 会导致 Ga^{3+} 的沉淀率降低, 原因是_____ (用离子方程式表示)。

(5)利用 CVD(化学气相沉积)技术, 将热分解得到的 Ga_2O_3 与 NH_3 在高温下反应可制得 GaN , 同时生成另一种产物, 该反应化学方程式为_____。

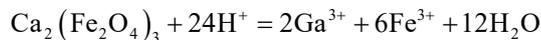
(6)① GaN 的熔点为 1700°C , GaCl_3 的熔点为 77.9°C , 推测它们的晶体类型依次为_____、_____。

②基态 Ga 原子的价层电子排布图为_____。



GaN 晶体的一种立方晶胞如图所示。该晶胞边长为 $a\text{nm}$, GaN 的式量为 M_r , 则该晶体密度为_____ g/cm^3 (列出计算式, N_A 为阿伏加德罗常数的值)。

【答案】 (1) 适当加热(或将固体原料粉碎或适当增大硫酸的浓度等)(任答一个)

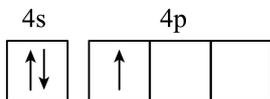


(2) 5.7

(3) 6mol/L 2mol/L



(6) 共价晶体 分子晶体



$$\frac{4M_r}{N_A \cdot (a \times 10^{-7})^3} \text{ (其他化简形式只要正确)}$$

都可)

【分析】矿渣中主要含铁酸镓、铁酸锌、 SiO_2 ，矿渣中加入稀硫酸， SiO_2 不溶于稀硫酸，浸出渣为 SiO_2 ，加入 CaO 调节 pH ，从已知②可知， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ K_{sp} 相对 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 较大，因此控制 pH 可使 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 完全沉淀而 Zn^{2+} 不沉淀，滤液中为硫酸锌，再加入稀硫酸酸溶，溶液中含有 Ga^{3+} 和 Fe^{3+} ，加入萃取剂萃取，然后加入 $a\text{mol/L}$ 盐酸进行脱铁，再加入 $b\text{mol/L}$ 的盐酸进行反萃取，根据表中数据可知，脱铁时盐酸浓度较高，促使 Fe^{3+} 更多地进入水相被除去，盐酸浓度为 6mol/L ，反萃取中要保证 Ga^{3+} 更可能多地进入水相，则此时盐酸浓度为 2mol/L ，随后加入 NaOH 沉镓生成 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ， $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 经过热分解生成 Ga_2O_3 ，最后经过CVD得到 GaN 。

【详解】(1)适当加热、将固体原料粉碎、适当增大酸的浓度等措施能提高酸溶时反应速率； $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ 与稀硫酸反应生成 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 和 H_2O ，反应的离子方程式为 $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3 + 24\text{H}^+ = 2\text{Ga}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$ 。酸溶前调节 pH 时加入了 CaO ，加入稀硫酸钙离子和硫酸根离子反应生成硫酸钙，硫酸钙微溶于水，故酸溶滤渣中为 CaSO_4 ；

(2)酸浸所得浸出液中 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 浓度分别为 0.21g/L 和 65g/L 即 0.003mol/L 和 1mol/L ，根据 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 10^{-16.6}$ ， Zn^{2+} 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = 10^{-8.3}\text{mol/L}$ ， Zn^{2+} 开始沉淀的 pH 为 5.7 ，根据 $K_{\text{sp}}[\text{Ga}(\text{OH})_3] = 10^{-35.1}$ ， Ga^{3+} 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = 1.49 \times 10^{-11}$ ，则 Ga^{3+} 开始沉淀的 pH 为 3.17 ，则调节 pH 略小于 5.7 即可；

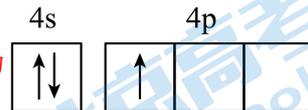
(3)根据分析可知脱铁时盐酸浓度较高，促使 Fe^{3+} 更多地进入水相被除去，盐酸浓度为 6mol/L ，反萃取中要保证 Ga^{3+} 更可能多地进入水相，则此时盐酸浓度为 2mol/L ；

(4) Ga 与 Al 同主族，化学性质相似，沉镓时加入 NaOH 过多，则生成的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 重新溶解生成 GaO_2^- ，离子方程式为 $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{GaO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

(5) Ga_2O_3 与 NH_3 高温下反应生成 GaN 和另一种物质，根据原子守恒，可得另一种物质为 H_2O ，化学方程式为 $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{GaN} + 3\text{H}_2\text{O}$ ；

(6)① GaN 熔点较高为 1700°C ， GaCl_3 熔点较低为 77.9°C ，则 GaN 为共价晶体， GaCl_3 为分子晶体。

②Ga 位于第四周期第IIIA族，价层电子是 $4s^2 4p^1$ ，故其价层电子排布图为



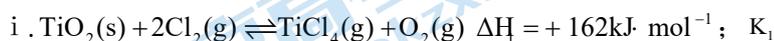
，根

据均摊法，该晶胞中 N 原子个数为 4，Ga 原子个数为 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ ，则晶体的密度为 $\rho = \frac{4Mr}{N_A \cdot (a \times 10^{-7})^3} \text{g/cm}^3$ 。

17. 工业上先将金红石 (TiO_2) 转化为 TiCl_4 ，然后可制得在医疗等领域具有重要用途的钛(Ti)。按要求回答下列问题。

(1) 钛的价层电子排布式为_____；预测钛元素的最高化合价为_____。

(2) 已知在一定条件下如下反应的热化学方程式及平衡常数：

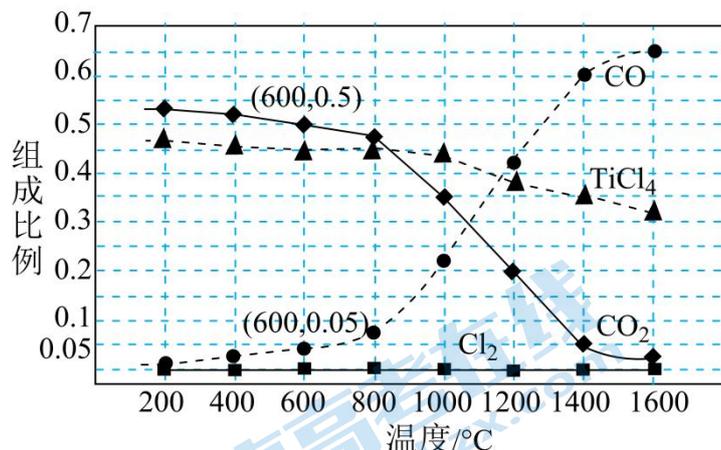


① $\Delta H_3 =$ _____； $K_3 =$ _____ (用含 K_1 、 K_2 的代数式表示)。

② 反应 iii 自发进行的条件为_____ (填“低温”“高温”或“任意温度”)。

③ 在反应 i 中加入石墨制备 TiCl_4 ，用平衡移动原理分析其目的：_____。

(3) 在 VL 的密闭容器中，投入一定量的 TiO_2 、C、 Cl_2 ，进行反应 iii 的模拟实验。体系中气体平衡组成比例(物质的量分数)随温度变化的理论计算结果如图所示。



① 设 600°C 时平衡体系气体总物质的量为 n，反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡常数的值 $K =$ _____

(用含 n、V 的代数式表示)。

② 在 200°C 平衡时 TiO_2 几乎完全转化为 TiCl_4 。但实际生产 TiCl_4 采用 1000°C 左右的反应温度，其理由

是_____。

(4)写出有利于加快反应iii速率的一条措施：_____。

【答案】(1) $3d^2 4s^2$ +4

(2) $-59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $K_1\cdot K_2$ 任意温度 因加入的石墨会消耗反应i产生的 O_2 ；反应

ii $\Delta H_2 < 0$ ，放出的热能使 $\Delta H_1 > 0$ 的反应i平衡正移， TiCl_4 产率增加

(3) $\frac{0.005n}{V}$ 1000°C 高温可提高反应速率，在相同时间内得到更多的 TiCl_4 产品

(4)将 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 、 $\text{C}(\text{s}, \text{石墨})$ 两种固体粉碎后混合均匀，同时鼓入 Cl_2 ，使固体粉末“沸腾”

【详解】(1) Ti是22号元素，在周期表中位于第四周期第IVB族，电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ，价层电子排布式为 $3d^2 4s^2$ ，根据钛的价层电子排布，钛元素的最高化合价为+4；

(2) ①根据盖斯定律可知， $\text{iii} = \text{i} + \text{ii}$ ，则 $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (+162\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-221\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

$K_3 = K_1 \cdot K_2$ ；

②反应iii为熵增的反应，且为放热反应，根据吉布斯自由能的公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，可知该反应在任意温度时都可以进行；

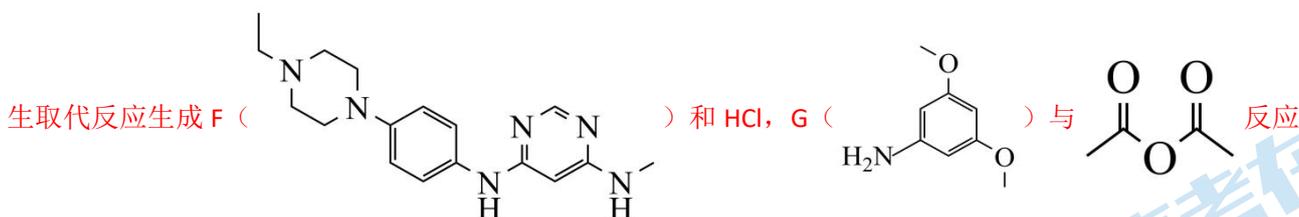
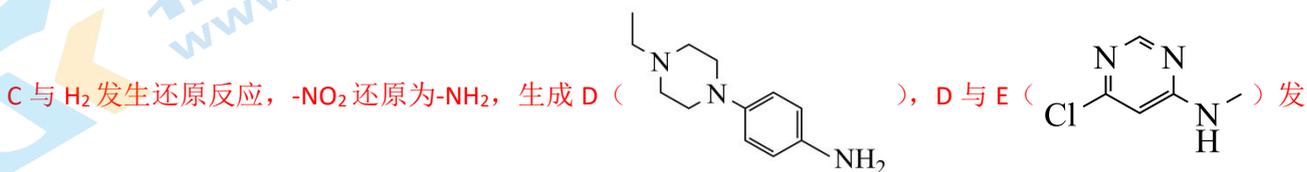
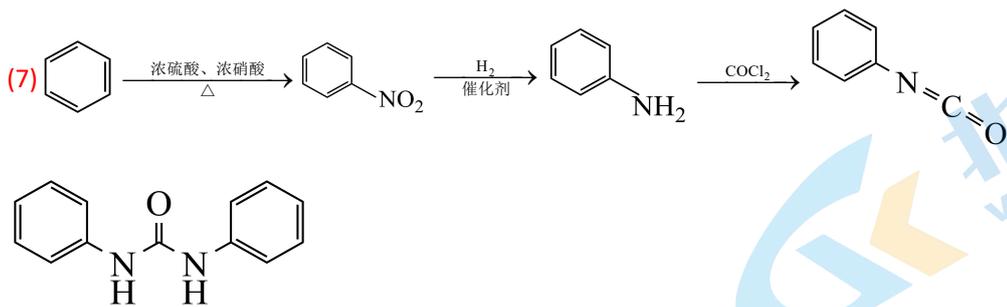
③反应i为吸热反应，加入石墨可和氧气反应，同时放出热量，促进该反应正向移动，故其目的是：因加入的石墨会消耗反应i产生的 O_2 ；反应ii $\Delta H_2 < 0$ ，放出的热能使 $\Delta H_1 > 0$ 的反应i平衡正移， TiCl_4 产率增加；

(3) ①根据题给数据可知， 600°C 时平衡体系内一氧化碳物质的量分数为0.05，则其物质的量为 $0.05n$ ，二氧化碳物质的量分数为0.5，则其物质的量为 $0.5n$ ，容器体积为 $V\text{L}$ ，则此时平衡常数

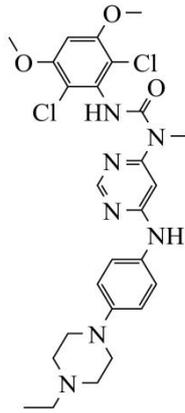
$$K = K = \frac{\left(\frac{0.05n}{V}\right)^2}{\frac{0.5n}{V}} = \frac{0.005n}{V}；$$

②图中显示，在 200°C 平衡时 TiO_2 几乎完全转化为 TiCl_4 ，同时生成 CO_2 气体，实际生产中需要综合考虑反应的速率、产率等，以达到最佳效益，实际反应温度远高于 200°C ，就是为了提高反应速率，在相同时间内得到更多的 TiCl_4 产品；故答案为： 1000°C 高温可提高反应速率，在相同时间内得到更多的 TiCl_4 产品；

(4) 反应iii有固体物质参加反应，再结合影响反应速率的因素可知，有利于加快反应iii速率的措施为：将 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 、 $\text{C}(\text{s}, \text{石墨})$ 两种固体粉碎后混合均匀，同时鼓入 Cl_2 ，使固体粉末“沸腾”。



目标产物英菲替尼 L ()。



【详解】(1) A 为 ，名称为 4-溴硝基苯或对溴硝基苯；

(2) 根据分析，由 A 生成 C 的反应类型是取代反应；

(3) 根据分析，E 的结构简式为 ；

(4) 根据分析，G 转化为 H 的目的是保护氨基；

(5) B 为 ，分子式为 $C_6H_{14}N_2$ ，①分子中含环状结构，②核磁共振氢谱显示 2 组峰说明分子结构对称性较好，符合条件的同分异构体有 ，共 4 种；

(6) L 中以单键相连的 N 为 sp^3 杂化，有双键相连的 N 为 sp^2 杂化；

(7) 要合成 ，需要用 和 反应合成， 由

还原得到， 由 与 $COCl_2$ 反应得到，因此合成路线为

