2024 年 1 月“九省联考”考后提升卷（甘肃卷）

高三化学

（考试时间：75 分钟　试卷满分：100 分）

注意事项：

1．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。

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　Ca 40

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．中国的文化源远流长，下列文物的主要成分属于金属材料的是

A	B	C	D
			
凤舞九天木雕	彩绘云凤纹漆圆壶(木板剜凿而成)	战国晚期木觚	青铜尊盘

【答案】D

【解析】凤舞九天木雕、彩绘云凤纹漆圆壶、木觚的主要成分均为纤维素，属于有机高分子材料，A 项、B 项、C 项均不符合题意，青铜尊盘属于金属材料，故选 D。

2．化学与生活密切相关。下列说法中错误的是

A．ClO_2 既可用于自来水的消毒杀菌，又可除去水中的悬浮杂质

B．废旧电池必须回收处理，防止造成汞、镉及铅等重金属污染

C．CaF_2 与浓 H_2SO_4 糊状混合物可用于刻蚀玻璃

D．面包师用小苏打作发泡剂烘焙面包是依据碳氢酸钠加热分解反应的原理

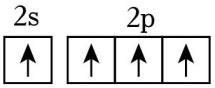
【答案】A

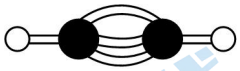
【解析】A．ClO_2 具有强氧化性，可用于自来水的消毒杀菌，但无法除去水中的悬浮杂质，故 A 错误；B．废旧电池中含有铅、汞、镉等重金属元素，如果处理不当会对环境和人类健康造成危害，故 B 正确；C．CaF_2

与浓 H_2SO_4 混合物可生成 HF，HF 可用于刻蚀玻璃，故 C 正确；D．用小苏打作发泡剂烘焙面包是依据碳酸氢钠加热分解的原理，故 D 正确；故答案选 A。

3．反应 $CaC_2+2H_2O=Ca(OH)_2+C_2H_2$ 个可用于制取乙炔。下列说法正确的是

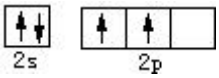
A．C_2^{2-} 的电子式：$[:C::C:]^{2-}$

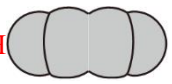
B．基态碳原子的价层电子轨道表示式： 

C．C_2H_2 的空间填充模型： 

D．$Ca(OH)_2$ 的电离方程式：$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+}+2OH^-$

【答案】A

【解析】A．碳化钙为离子化合物 C_2^{2-} 通过离子键结合，电子式为：$[:C::C:]^{2-}$，故 A 正确；B．碳原子价电子排布式为 $2s^22p^2$，根据泡利原理和洪特规则，轨道表达式为： 

，故 B 错误；C．乙炔的结构简式为 CH≡CH，C 原子半径大于 H  ，故 C 错误；D．氢氧化钙为强电解质，电离方程式为 $Ca(OH)_2$ 的电离方程式：$Ca(OH)_3=Ca^{2+}+2OH^-$，故 D 错误；故选 A。

4．设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。下列叙述正确的是

A．1L0.1mol·$L^{-1}HClO_4$ 溶液中由水电离出的 H^+ 数目为 $0.1N_A$

B．1L0.5mol·$L^{-1}AlCl_3$ 溶液中阳离子数目大于 $0.5N_A$

C．天然气碱性燃料电池负极上还原 1mol 气体时转移电子数目为 $8N_A$

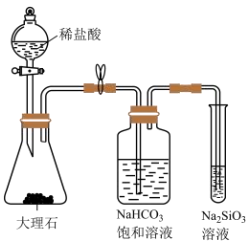
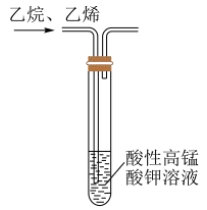
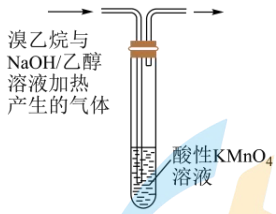
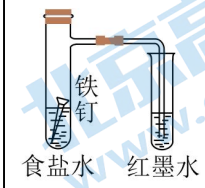
D．常温常压下，10gD_2(D 为重氢)气体含中子数目为 $6N_A$

【答案】B

【解析】A．25℃时，1L0.1mol/L 高氯酸溶液中由水电离出的氢离子数目为 $10^{-13}N_A$，故 A 错误；B．氯化铝是强酸弱碱盐，铝离子在溶液中水解使溶液中的阳离子数目增大，则 1L0.5mol/L 氯化铝溶液中的阳离子数目大于 0.5mol/L×1L×$N_A$mol^{-1}=0.5N_A，故 B 正确；C．天然气碱性燃料电池中，通入天然气的电极为燃料电池的负极，碱性条件下甲烷在负极失去电子发生氧化反应生成碳酸根离子和水，故 C 错误；D．D_2 分子中含有的中子数为 2，则 10g D_2 气体含中子数目为 $\frac{10g}{4g/mol}\times2\times N_A mol^{-1}=5N_A$，故 D 错误；故选 B。

5．以下实验方案设计，能达到实验目的的是

选项	A	B	C	D
实验目的	比较 Cl、C、Si 的非金属性大小	获得纯净的乙烷	验证溴乙烷发生消去反应	探究铁的吸氧腐蚀

实验方案				

【答案】D

【解析】A．盐酸是无氧酸，盐酸的酸性大于碳酸，不能证明 Cl 的非金属大于 C 的非金属性，A 错误；B．酸性高锰酸钾溶液能将乙烯氧化生成二氧化碳和水，引入新的杂质，B 错误；C．溴乙烷和氢氧化钠的乙醇溶液加热时生成的气体中含有乙烯和乙醇蒸汽，乙烯和乙醇都能使酸性高锰酸钾溶液褪色，C 错误；D．铁钉在食盐水中发生吸氧腐蚀，左侧试管中气体减少，所以右侧导管内液面上升，能达到实验目的，D 正确；故选 D。

6．下列关于物质结构与性质的说法不正确的是

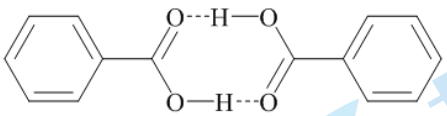
A．石墨片层中存在大π键，所以沿片层方向容易导电

B．苯甲酸容易形成分子间氢键，形成二聚分子，所以熔沸点较高

C．碳链可以连接很长，但硅链不可以连接很长，因为 Si-Si 键的键能小于 C-C 键的键能

D．依据元素周期律，与相同浓度的稀硫酸反应，Pb 比 Sn 反应剧烈

【答案】D

【解析】A．石墨中每层的 C 原子都为 sp^2 杂化，每个碳原子有一个未杂化的 p 轨道，相互平行重叠成大π键，因此每个 C 的 p 电子可以离域，在形成的大π键的范围内自由移动，故沿片层方向容易导电，A 正确；B．O 的吸电子能力强，可以吸引其它分子的 H 形成分子间氢键，苯甲酸有羧基，两个分子苯甲酸中的羧基可以相互吸引形成分子间氢键，如图所示：  ，形成二聚分子，形成分子间氢键可以提高熔沸点，B 正确；C．C 的半径小于 Si，因此 C-C 键的键能大于 Si-Si 键的键能，键能越大，形成的物质越稳定，因此 C 链可以连接的很长，但硅链不可以连接很长，C 正确；D．依据元素周期律，同主族元素从上到下金属性依次增强，Pb 应该比 Sn 金属性强，但是 Pb 的电负性为 1.9，Sn 的电负性为 1.8，因此 Sn 的金属性更强，另外，Pb 与硫酸生成 $PbSO_4$ 不溶于水，覆盖在 Pb 表面阻碍反应进行，也会降低反应速率，因此 Sn 与硫酸反应更剧烈，D 错误；故选 D。

7．制备铁触媒的主要原料—三草酸合铁酸钾$\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\}$可在光照下发生分解：

$2K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \xlongequal{光照} 3K_2C_2O_4 + 2FeC_2O_4 + 2CO_2\uparrow + 6H_2O$ 。已知含有未成对电子的物质置于外磁场中，会使磁场强度增大，称其为顺磁性。下列判断错误的是

A．CO_2 分子中σ键和π键数目比为 1：1

B．$\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\}$中存在极性共价键和非极性共价键

C．$\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\}$具有顺磁性

D．$C_2O_4^{2-}$与CO_2中碳原子的杂化方式相同

【答案】D

【解析】A．CO_2分子的电子式：$:\overset{gg}{O}::C::\overset{gg}{O}:$，1 个分子中含有 2 个σ键和 2 个π键，数目之比为 1：1，选项 A 正确；B．$\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\}$中$H_2O$中存在极性共价键，$C_2O_4^{2-}$中既存在极性键，又存在非极性键，选项 B 正确；C．$\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\}$中$Fe^{3+}$的价电子排布式为$3d^5$，存在未成对电子，该物质具有顺磁性，选项 C 正确；D．$C_2O_4^{2-}$中碳原子为sp^2杂化，CO_2中碳原子为 sp 杂化，选项 D 错误；答案选 D。

8．为实现实验目的，下列实验操作和现象均正确的是

选项	实验目的	实验操作	实验现象
A	证明金属性 Na＞Cu	少量金属 Na 与胆矾隔绝空气加热	有红色固体生成
B	验证压强对化学平衡的影响	先将注射器充满NO_2气体，然后将活塞往里推	注射器内气体颜色加深，证明加压平衡朝生成NO_2气体的方向移动
C	验证常温下，溶度积：$K_{sp}(AgCl)>K_{sp}(AgI)$	常温下，向盛有 2 滴$0.1mol\cdot L^{-1}AgNO_3$溶液的试管中滴加$1mL0.1mol\cdot L^{-1}NaCl$溶液，再向其中滴加$1mL0.1mol\cdot L^{-1}KI$溶液	先有白色沉淀生成，后又产生黄色沉淀
D	证明浓硫酸具有强氧化性	加热浓硫酸、NaCl 固体与MnO_2固体的混合物	有黄绿色气体产生

【答案】C

【解析】A．胆矾含结晶水，加热时 Na 与水反应，不能生成红色固体，不能比较金属性强弱，故 A 错误；B．将活塞往里推，浓度增大，且压强增大使$2NO_2$（g）⇌N_2O_4（g）平衡正向移动，则气体颜色先加深后变浅，但比原平衡时颜色深，故 B 错误；C．$AgNO_3$溶液不足，AgCl 转化为更难溶的 AgI，则先有白色沉淀生成，后又产生黄色沉淀，可知K_{sp}（AgCl）＞K_{sp}（AgI），故 C 正确；D．加热浓硫酸、NaCl 固体与MnO_2固体的混合物，生成氯气，Mn 元素的化合价降低、Cl 元素的化合价升高，不能证明浓硫酸具有强氧化性，故 D 错误；故选：C。

9．室温下，下列各组离子在指定溶液中能大量共存的是

A．$0.1mol\cdot L^{-1}NaOH$溶液：Na^+、K^+、CO_3^{2-}、AlO_2^-

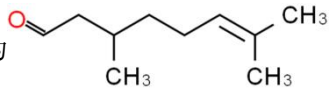
B．$pH=1$的溶液：Mg^{2+}、Na^+、HCO_3^-、SO_4^{2-}

C．$0.1mol\cdot L^{-1}HClO_4$溶液：K^+、NH_4^+、NO_3^-、HSO_3^-

D．$1mol\cdot L^{-1}NaClO$ 溶液：Na^+、Fe^{2+}、NO_3^-、SO_4^{2-}

【答案】A

【解析】A．在 $0.1mol\cdot L^{-1}NaOH$ 溶液中，Na^+、K^+、CO_3^{2-}、AlO_2^- 能大量共存，A 项正确；B．$pH=1$ 的溶液呈酸性，H^+ 可与 HCO_3^- 反应生成 CO_2 和 H_2O，不能大量共存，B 项错误；C．HSO_3^- 与 $HClO_4$ 反应生成 SO_2 而不能大量共存，C 项错误；D．NaClO 具有氧化性，Fe^{2+} 与 ClO^- 不能大量共存，D 项错误；答案选 A。

10.香茅醛是一种无色至淡黄色液体，具有强烈的柠檬香气，常用于调制柠檬味的香水和香薰产品，其结构简式为 

，关于该物质的说法错误的是

A．分子中有手性碳原子

B．分子中含有醛基，能与新制的氢化铜悬浊液发生反应

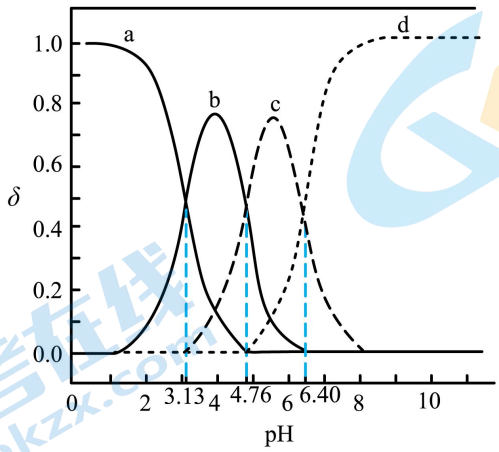
C．能用溴水来检验分子中碳碳双键的存在

D．分子中的碳原子有两种杂化方式

【答案】C

【解析】A．手性碳原子是连有四个不同的原子或原子团的碳原子，分子中含有一个手性碳原子（3 号碳原子），A 正确；B．分子中含有醛基（-CHO），能与新制的氢化铜悬浊液发生反应，B 正确；C．溴水既能与碳碳双键发生反应，也能与醛基发生氧化还原反应 $-CHO+Br_2+H_2O \longrightarrow -COOH+2HBr$ 而褪色，故无法检验，C 错误；D．分子中碳碳双键、碳氧双键中的碳原子为 sp^2、其余的饱和碳原子为 sp^3，D 正确，答案选 C。

11.室温下，向柠檬酸($C_6H_8O_7$)溶液中滴入 NaOH 溶液，随着 NaOH 溶液的加入，所得溶液中 $C_6H_8O_7$、$C_6H_7O_7^-$、$C_6H_6O_7^{2-}$ 和 $C_6H_5O_7^{3-}$ 的分布系数δ (x)随 pH 变化曲线如图所示。已知$\delta(x)=\dfrac{c(x)}{c(C_6H_8O_7)+c(C_6H_7O_7^-)+c(C_6H_6O_7^{2-})+c(C_6H_5O_7^{3-})}$，下列叙述错误的是



A．$C_6H_8O_7$ 的 K_{a1} 为 $10^{-3.13}$

B．曲线 b 表示$\delta(C_6H_8O_7)$随 pH 的变化

C．在 $C_6H_6Na_2O_7$ 溶液中，$(C_6H_7O_7^-)<(C_6H_6O_7^{2-})<(C_6H_5O_7^{3-})$

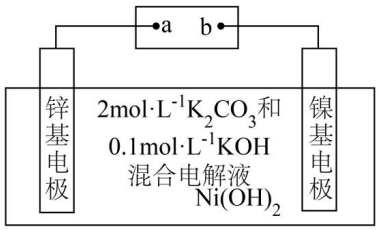
D．pH 大于 6 时，发生的反应主要为 $C_6H_6O_7^{2-}+OH^-=C_6H_5O_7^{3-}+H_2O$

【答案】B

【分析】室温下，向柠檬酸($C_6H_8O_7$)溶液中滴入 NaOH 溶液，随着 NaOH 溶液的加入，所得溶液中 $C_6H_8O_7$、$C_6H_7O_7^-$、$C_6H_6O_7^{2-}$ 和 $C_6H_5O_7^{3-}$ 的分布系数δ (x)随 pH 变化曲线如图所示，根据图中信息得到 $C_6H_8O_7$、$C_6H_7O_7^-$、$C_6H_6O_7^{2-}$ 和 $C_6H_5O_7^{3-}$ 的浓度变化对应的曲线为 a、b、c、d。

【解析】A．根据曲线 a、b 交叉点得到 $C_6H_8O_7$ 的 K_{a1} 为 $10^{-3.13}$，故 A 正确；B．曲线 a 是δ($C_6H_8O_7$)，加入氢氧化钠，δ($C_6H_8O_7$)逐渐减小，δ($C_6H_7O_7^-$)逐渐增大，则曲线 b 表示δ($C_6H_7O_7^-$)随 pH 的变化，故 B 错误；C．根据图中信息得到 K_{a1} 为 $10^{-3.13}$，K_{a2} 为 $10^{-4.76}$，K_{a3} 为 $10^{-6.40}$，在 $C_6H_6Na_2O_7$ 溶液中，由于 $C_6H_6O_7^{2-}$ 的电离程度为 K_{a3} 为 $10^{-6.40}$，水解程度为 $K_{h2}=\frac{K_w}{K_{a2}}=\frac{10^{-14}}{10^{-4.76}}=10^{-9.24}$，电离程度大于水解程度，因此($C_6H_7O_7^-$)<($C_6H_6O_7^{2-}$)<($C_6H_5O_7^{3-}$)，故 C 正确；D．根据图中信息 pH 大于 6 时，主要是 $C_6H_6O_7^{2-}$，加入氢氧化钠溶液发生的反应主要为 $C_6H_6O_7^{2-}+OH^-=C_6H_5O_7^{3-}+H_2O$，故 D 正确。故选 B。

12．我国学者研制了一种锌基电极，与涂覆氢氧化镍的镍基电极组成可充电电池，其示意图如下。放电时，Zn 转化为 $2ZnCO_3\cdot3Zn(OH)_2$。下列说法错误的是



A．放电时，正极反应为：$Ni(OH)_2+2e^-=Ni+2OH^-$

B．放电时，若外电路有 0.2mol 电子转移，则有 0.1molZn^{2+} 向正极迁移

C．充电时，a 为外接电源负极

D．充电时，阴极反应为：$2ZnCO_3\cdot3Zn(OH)_2+10e^-=5Zn+2CO_3^{2-}+6OH^-$

【答案】B

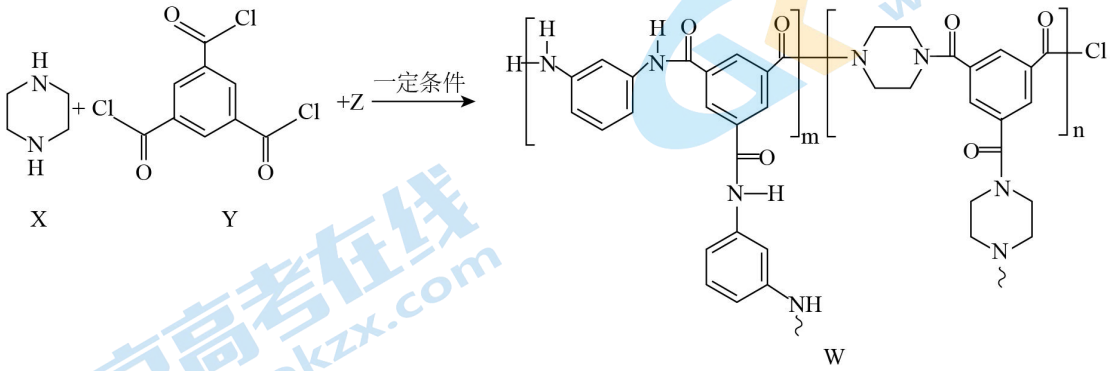
【分析】放电时，锌基电极为负极，Zn 转化为 $2ZnCO_3\cdot3Zn(OH)_2$，电极反应式为：$5Zn+2CO_3^{2-}+6OH^--10e^-=2ZnCO_3\cdot3Zn(OH)_2$，镍基电极为正极，电极反应式为：$Ni(OH)_2+2e^-=Ni+2OH^-$，充电时，a 接电源负极，锌基电极为阴极，电极反应式为：$2ZnCO_3\cdot3Zn(OH)_2+10e^-=5Zn+2CO_3^{2-}+6OH^-$，b 接电源正极，镍基电极为阳极，电极反应式为：$Ni+2OH^--2e^-=Ni(OH)_2$。

【解析】A．放电时，镍基电极为正极，电极反应式为：$Ni(OH)_2+2e^-=Ni+2OH^-$，A 正确；B．放电时，锌基电极为负极，Zn 转化为 $2ZnCO_3\cdot3Zn(OH)_2$，电极反应式为：$5Zn+2CO_3^{2-}+6OH^--10e^-=2ZnCO_3\cdot3Zn(OH)_2$，混合电解液中没有 Zn^{2+}，B 错误；C．充电时，a 接电源

负极，锌基电极为阴极，C 正确；D．充电时，锌基电极为阴极，电极反应式为：

$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 + 10e^- = 5Zn + 2CO_3^{2-} + 6OH^-$，D 正确；故选 B。

13．一种高分子化合物 W 的合成路线如图(图中 ∿ 表示链延长)：



下列说法不正确的是

A．化合物 Y 中最多 18 个原子共平面

B．化合物 Z 的核磁共振氢谱有 3 组峰

C．高分子化合物 W 具有网状结构

D．X、Y、Z 通过缩聚反应合成高分子化合物 W

【答案】B

【解析】A．苯环和双键为共面结构，结合单键可旋转特点可知，化合物 Y 中最多 18 个原子共平面，A 正确；B．对比 X、Y、W 可知化合物 Z 中氢原子种类不止 3 种，B 错误；C．高分子化合物 W 为通过缩聚反应生成的高分子化合物，，具有网状结构，C 正确；D．结合高分子化合物 W 结构可知为缩聚反应合成高分子化合物，D 正确；答案选 B。

14．X、Y、Z、W 四种短周期元素，原子序数依次增大。X 原子半径最小。Y、Z 同周期，且两者的基态原子核外均有 2 个未成对电子。W 元素与 X 的同族元素相邻。下列说法不正确的是

A．W 的第一电离能大于同周期相邻元素

B．YX_2Z的水溶液呈酸性

C．YX_4 分子与 YZ_2 分子均为非极性分子

D．简单氧化物熔点：$W > X > Y$

【答案】B

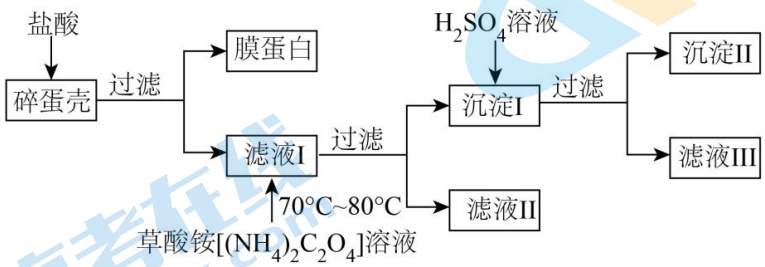
【分析】X 原子半径最小，原子序数最小，则 X 为 H 元素；Y、Z 同周期，且两者的基态原子核外均有 2 个未成对电子，则 Y 为 C 元素，Z 为 O 元素；W 元素与 X 的同族元素相邻，且其原子序数最大，为 Mg 元素；

【解析】A．Mg 元素核外电子排布：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$，为全充满稳定结构，第一电离能大于同周期相邻元素，故 A 正确；B．YX_2Z为 CH_2O，为甲醛，水溶液不呈酸性，故 B 错误；C．YX_4 为 CH_4、YZ_2 为 CO_2，两者均为非极分子，故 C 正确；D．简单氧化物熔点：MgO＞H_2O＞CO_2，故 D 正确；答案选 B。

第II卷

二、非选择题：本题共 4 小题，共 58 分。

15．（14 分）钙元素以多种形式广泛存在于自然界中，鸡蛋壳中钙的存在形式为 $CaCO_3$。为测定鸡蛋壳中钙的含量，课外小组做如下实验：



回答下列问题。

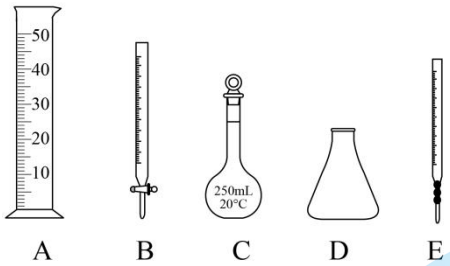
(1)滤液 I 与草酸铵反应采用水浴加热的优点是_____。

(2)为保证实验精确度，判断沉淀 I 是否洗涤干净的方法是_____。

(3)向沉淀 I 中加入 H_2SO_4 溶液，反应的离子方程式为_____。

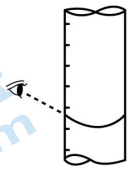
(4)用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定滤液 III 的过程中，Mn (VII)被还原为 Mn (II)，C(III)被氧化为 CO_2。现将滤液 III 稀释至 250mL，再取其中的 25mL 溶液，用 0.2500mol / L $KMnO_4$ 标准溶液滴定。

①以上操作过程中一定需要下列哪些仪器：_____(填字母)。



②达到滴定终点时，溶液的颜色变化是_____。

③滴定到终点，静置后如图读取 $KMnO_4$ 标准溶液的体积数值，则测定钙元素含量将_____(填“偏高”“偏低”或“无影响”)。



④若实验测得数据如下表，蛋壳中含钙的质量分数为_____(保留两位小数)。

编号	1	2	3
蛋壳质量/g	10.19	11.12	11.13

$KMnO_4$ 溶液/mL	15.28	16.72	17.72

(5)如果采用由碳酸钙直接转化为草酸钙进行测定，25℃时，向 20mL 碳酸钙的饱和溶液中逐滴加入 cmol/L 的草酸铵溶液 20mL，若有草酸钙沉淀生成，则 c 的取值范围为_____(草酸钙的 $K_{sp}=4.0\times10^{-8}$，碳酸钙的 $K_{sp}=2.5\times10^{-9}$)。

【答案】(1)受热均匀，温度容易控制（2 分）

(2)取少量最后一次的洗涤液于试管中，加入硝酸酸化的硝酸银溶液，如没有白色沉淀生成，则说明沉淀洗涤干净（2 分）

(3) $CaC_2O_4+2H^++SO_4^{2-}=CaSO_4+H_2C_2O_4$ （2 分）

(4)BCD（2 分）　　无色变为粉红色（1 分）　　偏低（1 分）　　37.54%（2 分）

(5)大于 $3.2\times10^{-3}mol/L$（2 分）

【分析】碎蛋壳中加盐酸反应后过滤，所得滤液 I 主要成分是氯化钙，在 70 至 80 摄氏度之间往其中加草酸铵溶液反应，过滤，滤液 II 主要成分为氯化铵，所得沉淀 I 为草酸钙，向草酸钙中加硫酸溶液，过滤得沉淀 II 为草酸钙沉淀，滤液 III 主要成分为草酸。

【解析】（1）滤液 I 与草酸铵反应要控制温度在 70 至 80 摄氏度之间，所以采用水浴加热的优点是：受热均匀，温度容易控制；

（2）滤液 I 主要成分是氯化钙，往其中加草酸铵溶液反应，过滤所得沉淀 I 为草酸钙，所以草酸钙表面粘附着溶液中的 Cl^-，判断沉淀 I 是否洗涤干净的方法是：取少量最后一次的洗涤液于试管中，加入硝酸酸化的硝酸银溶液，如没有白色沉淀生成，则说明沉淀洗涤干净；

（3）沉淀 I 是草酸钙，可溶于硫酸生成硫酸钙沉淀，离子方程式为 $CaC_2O_4+2H^++SO_4^{2-}=\!=\!=CaSO_4+H_2C_2O_4$；

（4）将滤液 III 稀释至 250mL 时需要使用 250mL 容量瓶，滴定操作中需要使用酸式滴定管和锥形瓶，所以需要用到的仪器为 B、C、D；滴定结束之前溶液为无色，滴定结束时高锰酸钾溶液过量，溶液变为粉红色，所以达滴定终点时溶液的颜色变化为：无色变为粉红色；滴定到终点，静置后，如图读取 $KMnO_4$ 标准溶液的体积数值，导致读数偏小，计算出与钙离子结合的草酸根离子的物质的量偏小，则测定的钙元素含量偏低；根据三组数据，利用关系式的计算过程为

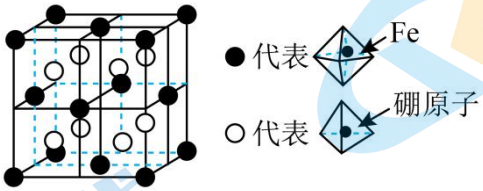
$$\begin{array}{ccccc} 5Ca^{2+} & \sim & 5H_2C_2O_4 & \sim & 2MnO_4^- \\ 5\times40g & & & & 2mol \\ m(Ca^{2+}) & & & & 0.2500mol/L\times15.28\times10^{-3}L \end{array}$$

解得 $m(Ca^{2+})=0.382g$，由于滴定时为从 250mL 中取出 25mL，则原滤液 III 中 $m(Ca^{2+})=3.82g$，蛋壳中钙的质量分数为 37.49%。同理求得实验 2、3 钙的质量分数分别为 37.59%，39.80%，由于实验 3 数据与实验 1、2 对比误差较大，应舍去，由实验 1，2 结果求平均值，钙的质量分数应为 37.54%；

（5）$K_{sp}(CaCO_3)=2.5\times10^{-9}$，则碳酸钙饱和溶液中 $c(Ca^{2+})=c(CO_3^{2-})=\sqrt{2.5\times10^{-9}}mol/L=5\times10^{-5}mol/L$，向 20mL 碳酸钙的饱和溶液中加入 20mL 草酸铵溶液后 $c(Ca^{2+})=2.5\times10^{-5}mol/L$，要产生草酸钙沉淀，混合后溶液中

$c\left(C_2O_4^{2-}\right)>\frac{4\times10^{-8}}{2.5\times10^{-5}}$ mol/L=1.6×10^{-3}mol/L，则等体积混合前草酸铵溶液的物质的量浓度大于3.2×10^{-3} mol / L。

16. （15 分）工业合成氨是人类科学技术的一项重大突破。迄今为止，人类仍然在追求低成本、高产率的合成氨技术。



图−1

(1)已知 25℃、101kPa 时，H_2 的燃烧热 $\Delta H=-285.8kJ\cdot mol^{-1}$；

$N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)\Delta H=-92.4kJ\cdot mol^{-1}$。

①某种新型储氢材料的晶胞如图 1 所示，八面体中心为某价态铁的离子，顶点均为 NH_3 配体；四面体中心为硼原子，顶点均为氢原子。该化合物的化学式为_____，化合物中铁的电子排布式为_____。

②有人提出利用 $2N_2(g)+6H_2O(l)=4NH_3(g)+3O_2(g)$ 反应制备 NH_3 的思路。请结合有关数据说明该反应难以实现的原因：_____。

(2)经过理论计算并结合实验测量得出铁触媒表面合成氨反应全过程的能量变化如图 2 所示。其中(ad)表示吸附在催化剂表面。我国科学家提出了一种使用双温双控催化剂提高合成氨产率的新方法。该催化剂是在纳米铁表面复合少量具有光学活性的 $TiO_{2-x}H_y$，通过光辐射产生温差(如体系温度为 495℃时，Fe 的温度能达到 547℃，而 $TiO_{2-x}H_y$ 表面为 415℃)。其催化合成氨机理如图 3 所示。

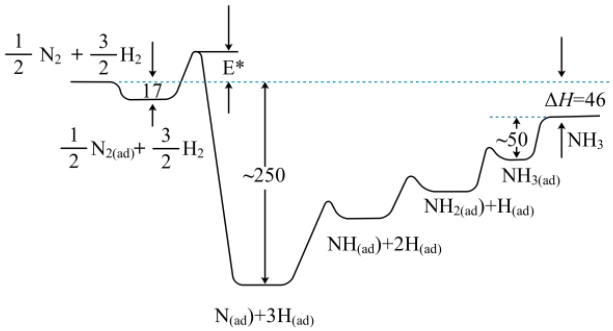


图-2

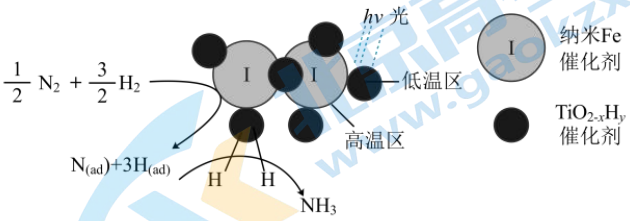
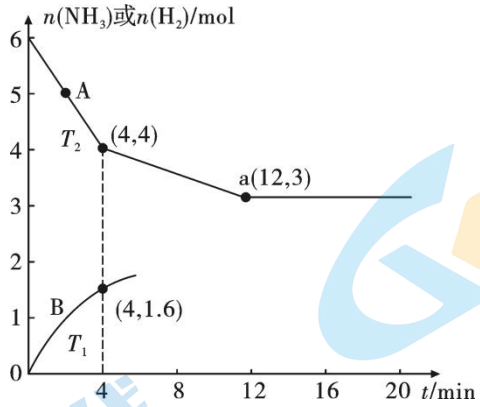


图-3

①500℃下 NH_3 的平衡浓度较 400℃低的原因是_____。

②与传统的催化合成氨(铁触媒、400～500℃)相比，$Fe-TiO_{2-x}H_y$ 双催化剂双温催化合成氨更具优势的原因是_____。

(3)若将 2.0mol $N_2(g)$ 和 6.0mol $H_2(g)$ 通入体积为 1L 的密闭容器中，分别在 T_1 和 T_2 温度下进行反应。曲线 A 表示 T_2 温度下 $n(H_2)$ 的变化，曲线 B 表示 T_1 温度下 $n(NH_3)$ 的变化，T_2 温度下反应到 a 点恰好达到平衡。



①温度 T_1 _____(填“>”、“<”或“=”，下同) T_2。T_1 温度下恰好平衡时，曲线 B 上的点为 $b(m,n)$，则 m_12，n_____3。

② T_2 温度下，若某时刻容器内气体的压强为起始时的 80%，则此时 $v_{(正)}$ _____(填“>”、“<”或“=”) $v_{(逆)}$。

③计算 T_2 温度下，Kc=_____。

【答案】(1)①$[Fe(NH_3)_6](BH_4)_2$(2 分)　　$1s^22s^22p^63s^23p_63d^6$(1 分) ②该反应的ΔH=+1530kJ/mol(2 分)

(2)①氮气和氢气反应，为放热反应，高温下不利于正向反应(2 分) ②正反应为放热反应，氨气在 $TiO_{2-x}H_y$ 表面生成，有利于提高氨的平衡产率(2 分)

(3)①>(1 分)<(1 分)<(1 分)②>(1 分)③4/27$(mol/L)^{-2}$(2 分)

【解析】（1）①从图中信息可以进行以下计算：含黑球的数目为 $\frac{1}{8}\times8+\frac{1}{2}\times6=4$，含白球的数目为 8，则黑球与白球的个数比为 1：2；黑球的化学式为$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$，白球的化学式为$[BH_4]^-$，在该化合物中，该化合物的化学式为$[Fe(NH_3)_6](BH_4)_2$，Fe 化合价为+2，电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p_63d^6$，故答案为$[Fe(NH_3)_6](BH_4)_2$；$1s^22s^22p^63s^23p_63d^6$；

② H_2 的燃烧热 $\Delta H=-285.8kJ\cdot mol^{-1}$，I. $2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(l)$，ΔH=-2×285.8kJ/mol

II. $N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)\Delta H=-92.4kJ\cdot mol^{-1}$，所以 $2N_2(g)+6H_2O(l)=4NH_3(g)+3O_2(g)$ 可表示为 II×2- I×3，该反应的ΔH=-92.4×2-（-285.8）×6=+1530kJ/mol，所以该反应反应难以实现，故答案为该反应的ΔH=+1530kJ/mol。

（2）①该反应为氮气和氢气反应，为放热反应，高温下不利于正向反应，所以 500℃下 NH_3 的平衡浓度较 400℃低，故答案为氮气和氢气反应，为放热反应，高温下不利于正向反应；

②体系温度为 495℃时，Fe 的温度能达到 547℃，而 $TiO_{2-x}H_y$ 表面为 415℃，正反应为放热反应，氨气在 $TiO_{2-x}H_y$ 表面生成，有利于提高氨的平衡产率，故答案为正反应为放热反应，氨气在 $TiO_{2-x}H_y$ 表面生成，有利于提高氨的平衡产率。

（3）若将 2.0mol $N_2(g)$ 和 6.0mol $H_2(g)$ 通入体积为 1L 的密闭容器中，分别在 T_1 和 T_2 温度下进行反应。曲线 A 表示 T_2 温度下 $n(H_2)$的变化，反应到 4 min 时，$v(H_2)=\frac{(6-4)mol}{1L\times4min}=0.5mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，该条件下对应氨

气的速率为 $v(NH_3)=\frac{2v(H_2)}{3}=\frac{2\times0.5mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}{3}=0.33mol^{1}\cdot min^{-1}$，曲线 B 表示 T_1 温度下 $n(NH_3)$的变化，4min 时，$v(NH_3)=\frac{1.6mol}{1L\times4min}=0.4mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，曲线 B 对应的反应速率快，可知 $T_1>T_2$，因曲线 B 对应的温度高，速率快，所以到达平衡的时间比曲线 A 短，即 m<12，但因反应为放热反应，温度升高平衡逆向移动，导致曲线 B 平衡时氨气的物质的量比曲线 A 平衡时氨气的物质的量少，即 n<2。

②T_2 温度下，若某时刻，容器内气体的压强为起始时的 80%，根据三段式可知：

	$N_2(g)$	$3H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3(g)$
始(mol)	2	6		0
转(mol)	1	6-3		2
始(mol)	1	3		2

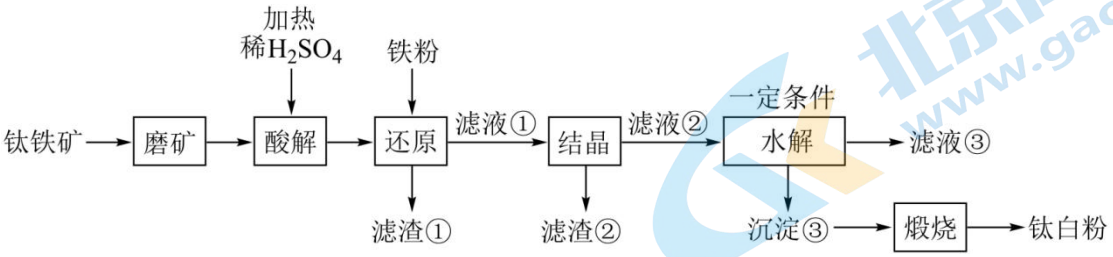
由以上计算可知，平衡时气体总量为 6mol，平衡时气体的压强是起始时的 $\frac{6}{2+6}=75\%$，若某时刻，容器内气体的压强为起始时的 80%，反应应向气体体积减小的方向建立平衡即向正向进行，则 v(正)>v (逆)。

③由 T_2 温度下达到平衡时 a 点坐标（12，3）可知，平衡时 $n(H_2)=3mol$，则

	$N_2(g)$ +	$3H_2(g)$	$\rightleftharpoons 2NH_3(g)$
始（mol/L）	2	6	0
转（mol/L）	1	6-3=3	2
平（mol/L）	1	3	2

$Kc=c^2(NH_3)/[c(N_2)c^3(H_2)]=2^2/(1\times3^3)=4/27(mol/L)^{-2}$。

17. （14 分）钛白粉学名二氧化钛(TiO_2)是性能最佳、应用最广、用量最大的白色颜料。钛铁矿($FeTiO_3$)中往往含有 Fe_2O_3、MgO、CaO、Al_2O_3、SiO_2 等杂质。一种硫酸法钛白粉生产工艺如图：



已知：

①酸解后，钛主要以 $TiOSO_4$ 形式存在。强电解质 $TiOSO_4$ 在溶液中仅能电离出 SO_4^{2-} 和一种阳离子。

② H_2TiO_3 不溶于水和稀酸。

(1)磨矿的目的是_____。

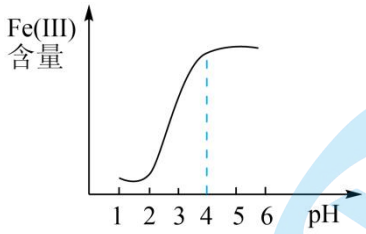
(2)滤渣①的主要成分是_____。

(3)酸解过程中，写出 $FeTiO_3$ 发生反应的化学方程式_____。

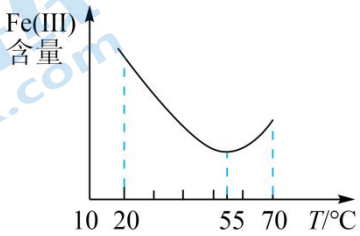
(4)还原过程中，加入铁粉的目的是还原体系中的 Fe^{3+}。为探究最佳反应条件，某实验室做如下尝试：

①在其它条件不变的情况下。体系中 Fe(III)含量随 pH 变化如图，试分析在 pH 介于 4～6 之间时，Fe(III)含

量基本保持不变的原因：_____。



②保持其它条件不变的情况下，体系中 Fe(III)含量随温度变化如图，55℃后，Fe(III)含量增大的原因是因为温度升高，Fe^{2+} 易被体系中的 O_2 氧化，写出反应的离子方程式_____。



(5)水解过程是硫酸法制钛白工艺中的重要一步：

①水解过程中得到沉淀③的离子方程式为_____。

②一定量 Fe^{2+} 的存在有利于水解工艺的进行，因此在水解之前，先要测定钛液中 Fe^{2+} 的含量。实验室常用酸性高锰酸钾溶液进行滴定，用离子方程式表示其原理_____。

【答案】(1)增大接触面积，加快反应速率，提高酸浸的浸出率（2 分）

(2)Fe、SiO_2、$CaSO_4$（2 分）

(3)$FeTiO_3+2H_2SO_4=TiOSO_4+FeSO_4+2H_2O$（2 分）

(4)①pH 介于 4～6 之间时，铁离子水解完全，Fe(III)主要以 $Fe(OH)_3$ 形式存在（2 分）

②$12Fe^{2+}+3O_2+6H_2O=4Fe(OH)_3+8Fe^{3+}$（2 分）

(5)$TiO^{2+}+2H_2O=2H^++H_2TiO_3\downarrow$（2 分）　　$MnO_4^-+5Fe^{2+}+8H^+=Mn^{2+}+5Fe^{3+}+4H_2O$（2 分）

【分析】钛铁矿($FeTiO_3$)中往往含有 Fe_2O_3、MgO、CaO、Al_2O_3、SiO_2 等杂质，酸浸加入硫酸溶液与金属氧化物 Fe_2O_3、MgO、CaO、Al_2O_3 反应生成盐和水，氧化铁反应生成硫酸铁、氧化镁反应生成硫酸镁、氧化铝反应生成硫酸铝，已知信息 $FeTiO_3$ 与硫酸反应生成 $TiOSO_4$ 和 $FeSO_4$，$FeTiO_3$ 和硫酸溶液反应的离子方程式为：$FeTiO_3+4H^+=TiO^{2+}+Fe^{2+}+2H_2O$，浸取液中含：$Fe^{3+}$、$Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$、$Al^{3+}$，CaO 和硫酸反应生成 $CaSO_4$，SiO_2 不与硫酸反应，则滤渣①成分为过量的铁粉、$CaSO_4$、SiO_2，根据加入 Fe 粉还原铁离子为亚铁离子，滤液①结晶过滤得到晶体成分为硫酸亚铁晶体，滤液②为 $FeTiO_3$，TiO_3^{2-} 水解生成 H_2TiO_3，灼烧得到钛白粉，据此分析解题。

【解析】（1）磨矿的目的是：增大接触面积，加快反应速率，提高酸浸的浸出率；

（2）酸浸加入稀硫酸和 CaO 反应生成 $CaSO_4$ 微溶物，SiO_2 是非金属氧化物，不溶于酸，则滤渣①中除铁粉外，还可能含有的成分是 SiO_2、$CaSO_4$，故答案为：Fe、SiO_2、$CaSO_4$；

（3）由信息①酸浸后，钛主要以 $TiOSO_4$ 形式存在，②强电解质 $TiOSO_4$ 在溶液中仅能电离出 SO_4^{2-} 和一种阳

离子 TiO^{2+}，则酸浸过程中，$FeTiO_3$ 与硫酸反应生成 $TiOSO_4$ 和 $FeSO_4$，发生反应的化学方程式：$FeTiO_3+2H_2SO_4=TiOSO_4+FeSO_4+2H_2O$；

（4）①由 Fe^{3+}水解呈酸性，pH 越大，越促进水解正向进行，则 pH 介于 4～6 之间时，Fe(III)主要以 $Fe(OH)_3$ 形式存在，Fe(III)含量基本保持不变，故答案为：pH 介于 4～6 之间时，铁离子水解完全，Fe(III)主要以 $Fe(OH)_3$ 形式存在；

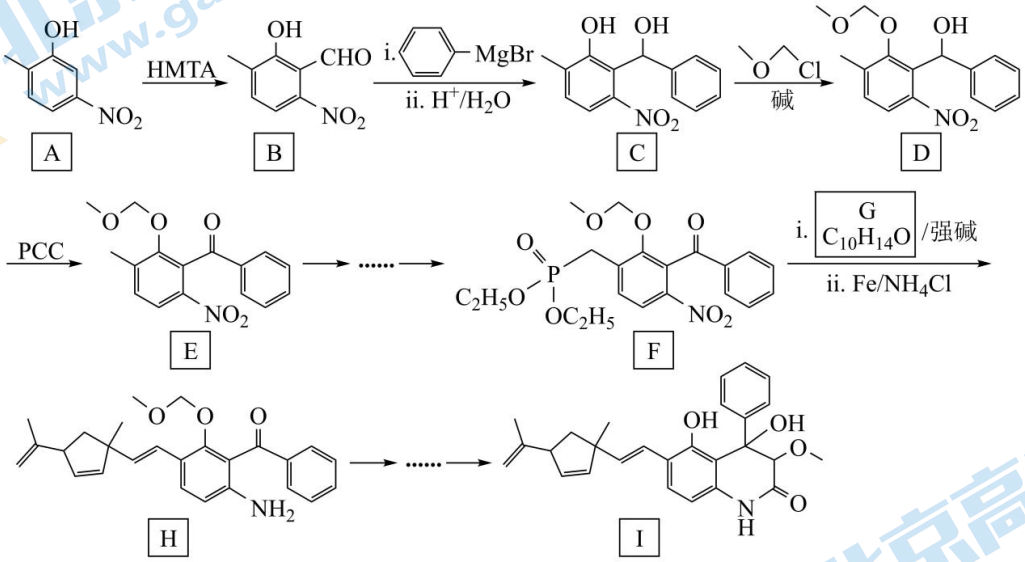
②55℃后，Fe(III)含量增大的原因是：因为温度升高，Fe^{2+}易被体系中的 O_2 氧化，反应的离子方程式为：$12Fe^{2+}+3O_2+6H_2O=4Fe(OH)_3+8Fe^{3+}$；

（5）①水解过程中得到沉淀③的离子方程式为：$TiO^{2+}+2H_2O=2H^++H_2TiO_3\downarrow$；

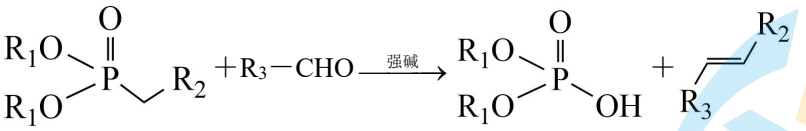
②实验室常用酸性高锰酸钾溶液进行滴定，用离子方程式表示其原理为：

$MnO_4^-+5Fe^{2+}+8H^+=Mn^{2+}+5Fe^{3+}+4H_2O$。

18．（15 分）某药物成分 I 具有抗炎、抗病毒、抗氧化等生物活性，其合成路线如下：



已知：



回答下列问题：

(1)A 中官能团名称为_____。

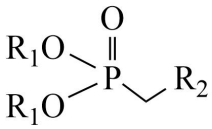
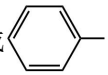
(2)在 NaOH 溶液中，C→D 的化学方程式为_____。

(3)D→E 的反应类型为_____。

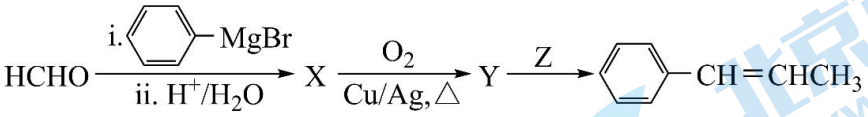
(4)G 的结构简式为_____。

(5)化合物 A 的同分异构体满足以下条件的有_____种(不考虑立体异构)；

i．含苯环　ii．含硝基，且硝基与碳原子相连。

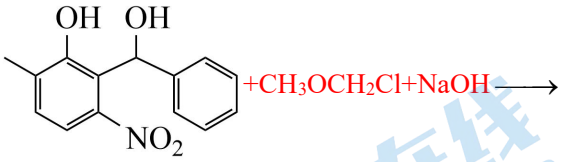
(6)参照上述流程，设计以 HCHO 和  (R 基自己确定)为原料合成  $-CH=CHCH_3$ 的路

线如下：



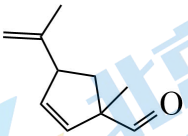
则 X 的结构简式为_____，Y 的结构简式为_____，Z 的结构简式为_____。

【答案】(1)硝基，羟基（2 分）

(2) 

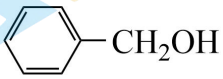
+NaCl+H_2O（2 分）

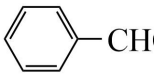
(3)氧化反应（1 分）

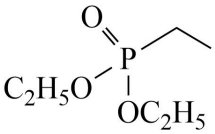
(4) 

（2 分）（写键线式或结构简式都可以）

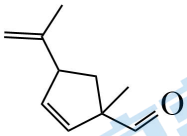
(5)20（2 分）

(6) 

（2 分） 

（2 分） 

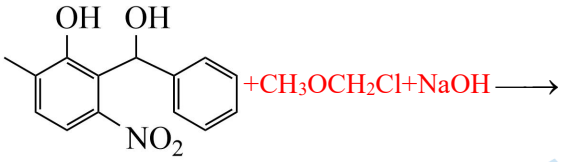
（2 分）（Z 中的乙氧基的乙基，也可以是其他烃基，合理即可。）

【分析】F 中含有磷酸酯基，且 F→H 中步骤i在强碱作用下进行，由此可推测 F→H 发生题给已知信息中的反应；由 F、H 的结构简式及化合物 G 的分子式可逆推得到 G 的结构简式为 

；

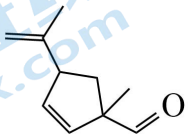
【解析】（1）根据 A 的结构简式，A 中含有的官能团为硝基，羟基；

（2）C→D 发生取代反应会生成 HCl，HCl 再与 NaOH 生成 NaCl，化学方程式为：

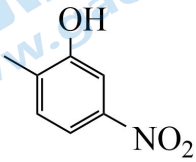


+NaCl+H_2O；

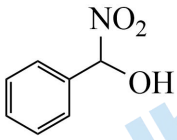
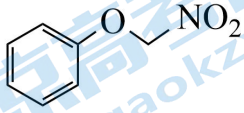
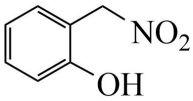
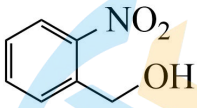
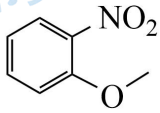
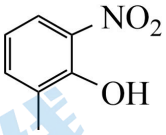
（3）D→E 的变化是醇羟基变成了羰基，故发生的是氧化反应；

（4）由上述分析可知，G 的结构简式为 

；

（5）A 的结构简式为 

，A 的同分异构体满足以下条件：i．含苯环，ii．含硝基，且硝基与

碳原子相连，按照由整到散的思路，如果只有 1 个取代基，结构有  、  ，如果有两个取代基，结构有：  (共 3 种位置)、  (共 3 种位置)、  (共 3 种位置)，如果有 3 个取代基，结构有  (共 10 种位置，除掉其本身还有 9 种)，故满足条件的 A 的同分异构体共有 20 种；

（6）结合题干中 B 到 C 的反应，可知 HCHO 经过 $\xrightarrow[\text{ii. } H^+/H_2O]{\text{i. } C_6H_5-MgBr}$ 后得到 $C_6H_5-CH_2OH$，继续催化氧化得到 C_6H_5-CHO，已知：$(R_1O)_2P(=O)-CH_2-R_2 + R_3-CHO \xrightarrow{\text{强碱}} (R_1O)_2P(=O)-OH + R_3-CH=CH-R_2$，由 C_6H_5-CHO 要得到 $C_6H_5-CH=CHCH_3$，可推知 R^2 为乙基，则 Z 可以为 $(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-OC_2H_5$（Z 中的乙氧基的乙基，也可以是其他烃基，合理即可）。