

6. 物质微观结构决定宏观性质，下列结构或性质对应关系不正确的是

选项	组成或结构	性质
A	杯酚具有特定尺寸的空腔	特定空腔大小的杯酚可与 C_{60} 形成超分子，而不与 C_{70} 形成超分子
B	离子液体含体积很大的阴、阳离子	离子液体难挥发、导电性好
C	石墨晶体为层状结构	石墨沿层方向导电能力强于垂直层方向
D	O_3 为 V 形极性分子	O_3 在水中的溶解度高于在 CCl_4 中的溶解度

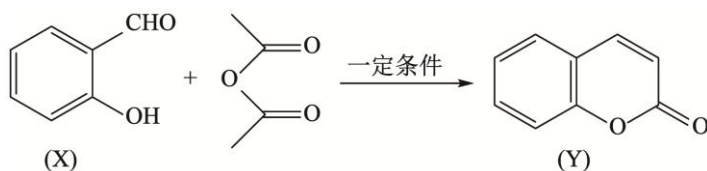
7. 下列说法不正确的是

- A. 焰色试验，应开启排风管道或排风扇
- B. 钠在空气中燃烧实验，需佩戴护目镜才能近距离俯视坩埚
- C. 中和滴定时，滴定管用标准液润洗 2~3 次，以减少误差
- D. 苯酚沾到皮肤上，应立即用乙醇冲洗，再用水冲洗

8. 下列离子方程式不正确的是

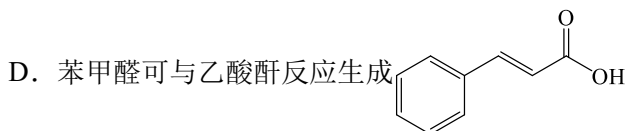
- A. 用酸化的 H_2O_2 从 KI 溶液中提取 I_2 : $2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$
- B. 向 $NaClO$ 溶液中通入少量 CO_2 增加漂白性: $2ClO^- + CO_2 + H_2O = 2HClO + CO_3^{2-}$
- C. 用 Na_2S 做沉淀剂除去废水中的 Cu^{2+} : $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS \downarrow$
- D. 以丙烯腈为原料电合成己二腈阴极反应: $2CH_2=CHCN + 2H^+ + 2e^- = NC(CH_2)_4CN$

9. 在一定条件下，水杨醛 (X) 与乙酸酐转化生成 Y:



下列说法不正确的是

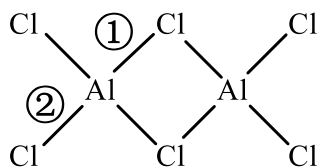
- A. 为提高 X 利用率和产物收率，乙酸酐应过量
- B. Y 的分子式为 $C_9H_6O_2$
- C. Y 与足量 H_2 发生加成反应的产物中含有 3 个手性碳原子



10. 下列说法不正确的是

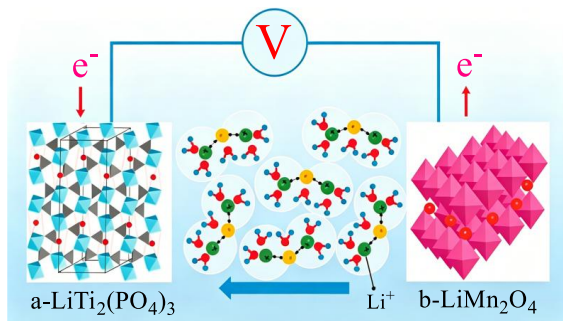
A. 实验室制备并收集乙酸乙酯	B. 实验室制备乙炔并检验乙炔的性质	C. 检验油脂中的不饱和和烃基	D. 赶出盛有 $KMnO_4$ 溶液的滴定管中的气泡

11. AlCl_3 常用于有机合成中的催化剂, 固态时以二聚体 Al_2Cl_6 存在, 结构如图。下列说法不正确的是



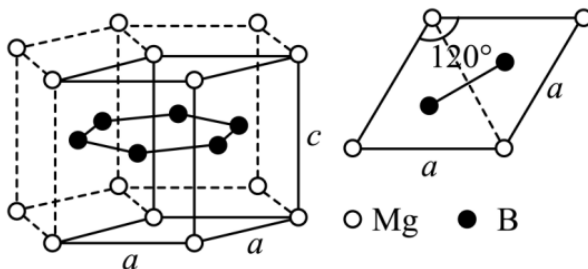
第 11 题图

- A. Al_2Cl_6 分子为平面结构
 B. 将 SOCl_2 与 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合加热, 可得无水 AlCl_3
 C. 二聚体中的 $\text{Al}-\text{Cl}$ 化学键键长①>②
 D. AlCl_3 可与 NaCl 反应生成 $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$
12. 科学家发明了一种水系锂离子电池, 其工作原理如图所示[电解质为双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 水溶液]。下列说法不正确的是



第 12 题图

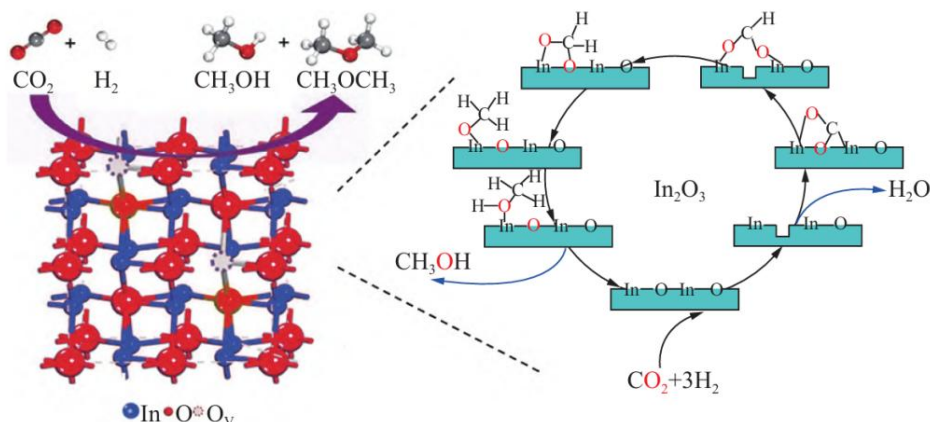
- A. 充电时, 电路中通过 2 mol 电子, a 电极质量减轻 14 g
 B. 放电时, b 的电极反应为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - x\text{e}^- = \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x\text{Li}^+$
 C. 维持较高 LiTFSI 浓度使水与离子形成水合离子, 抑制水参与电极反应
 D. 放电时, 应使 Li^+ 从电极中近乎完全脱出/嵌入, 以使电池能量利用最大化
13. 一种硼镁化合物具有超导性能, 其晶体结构、晶胞沿 c 轴的投影图如下所示。下列说法不正确的是



第 13 题图

- A. 晶胞中含有 1 个 Mg
 B. Mg 原子的配位数为 12
 C. B-B 的最近距离为 $\frac{\sqrt{3}}{3}a$
 D. 晶体中含共价键和离子键, 为离子晶体

14. 某研究小组提出在缺陷 In_2O_3 晶体表面实现 CO_2 加氢制甲醇的反应机理如下：



第 14 题图

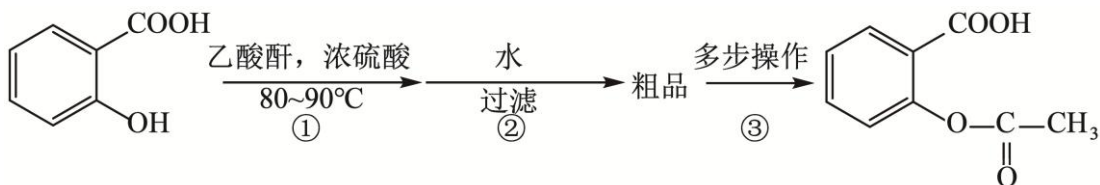
下列说法不正确的是

- A. 缺陷表面的空位形成，有助于提高催化活性
 - B. 该反应中可能会生成副产物 CO
 - C. 该反应历程中有极性键和非极性键的断裂和形成
 - D. 若使用 C^{18}O_2 ，生成的甲醇为 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$
15. 照相底片定影过程中，未曝光的 AgBr 常用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液溶解，反应为：
- $$\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr} \quad K$$
- 之后向废定影液中加入 Na_2S ，使 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 转化为 Ag_2S 沉淀，进而回收银。
- 已知： $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})=5.0 \times 10^{-13}$ ， $K([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})=2.9 \times 10^{13}$ ，

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S})=6.3 \times 10^{-50}, \sqrt{14.5}=3.8$$

下列说法不正确的是

- A. $K=14.5$
 - B. 处理 1L 含银量为 $4.32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的废定影液至少需 $0.02 \text{ mol Na}_2\text{S}$
 - C. S 电负性比 O 小，更易给出电子对， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中端基 S 与 Ag^+ 配位
 - D. 0.010 mol AgBr 可完全溶解于 $1 \text{ L } 0.021 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液
16. 阿司匹林（乙酰水杨酸）是一种重要的合成药物，实验室以水杨酸为原料合成阿司匹林的流程图如下：



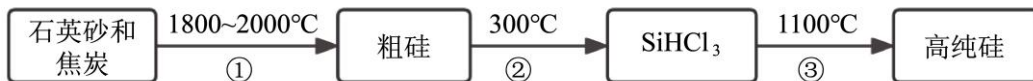
下列分析不合理的是

- A. 步骤①中，仪器需干燥无水，否则产品产率降低
- B. 步骤①所得混合液加水稀释，再冷却至室温、过滤得到粗品
- C. 步骤③用饱和 NaHCO_3 溶液溶解、过滤、酸化等步骤提纯阿司匹林
- D. 取少量产品溶于水，滴加 FeCl_3 溶液，若不显紫色，则产品中不含水杨酸

非选择题部分

二、非选择题（本大题共 4 小题，共 52 分）

17. （16 分）“中国芯”的主要原材料是高纯单晶硅，制备纯硅的反应流程：



已知： SiHCl_3 沸点为 33.0°C ， SiCl_4 沸点为 57.6°C ， HCl 沸点为 -84.7°C ；

(1) 下列说法不正确的是 （填字母）。

- A. SiO_2 属于共价晶体，熔化时需克服共价键
- B. 第一电离能 I_1 大小： $I_1(\text{Ge}) < I_1(\text{Si}) < I_1(\text{C})$
- C. 步骤②需与氯化氢反应，反应可以在空气中进行
- D. 单晶硅中每个 Si 原子与 4 个相邻 Si 原子形成正四面体结构，键角为 $109^\circ28'$

(2) 步骤②反应完全后，经冷凝得到的 SiHCl_3 中含有少量 SiCl_4 和 HCl ，提纯 SiHCl_3 的方法是 。

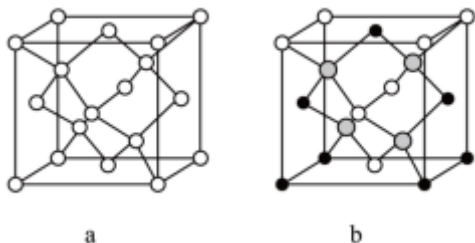
(3) SiHCl_3 分子中 Si 原子的杂化方式为 ，其分子的空间构型为 。

(4) SiHCl_3 遇水剧烈反应，产生白雾并生成一种单质。

写出该反应的化学方程式： 。

从物质结构角度解释 SiHCl_3 易水解的原因： 。

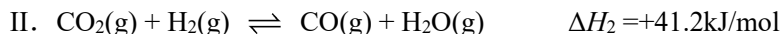
(5)



①图 a 为硅单质的晶胞，设晶胞边长为 $x \text{ nm}$ ，计算晶胞密度 $\rho =$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ （用含 x 的代数式表示，已知： $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ ， N_A 表示阿伏伽德罗常数的数值）。

②图 b 为 Ge 晶胞中部分 Ge 原子被 Hg 和 Sb 取代后形成的一种单元结构，它不是晶胞单元，理由是 。

18. （12 分）科学家开发催化剂实现 CO_2 催化还原制备附加值高的产品。利用 CO_2 制备甲醇的有关反应如下：



(1) 已知反应 I 可自发，则 ΔH_1 0（填“>”“=”或“<”）；

写出反应 I 的化学平衡常数的表达式 $K =$ 。

(2) 在 CO_2 加氢合成甲醇的体系中，下列说法正确的是 。

- A. 在绝热恒容容器中，反应 I 平衡常数 K 保持不变，说明反应 I、II 都已达平衡
- B. 若气体的平均相对分子质量不变，说明反应 I、II 都已达平衡
- C. 体系达平衡后，若压缩体积，反应 I 平衡正向移动，反应 II 平衡不移动
- D. 升温有利于提高反应 II 中 CO_2 的平衡转化率

- (3) 在恒容密闭容器中充入 1 mol CO₂ 和 3 mol H₂, 发生上述反应合成 CH₃OH, 测得 CH₃OH 的选择性和 CO₂ 平衡转化率与温度的关系如图所示。

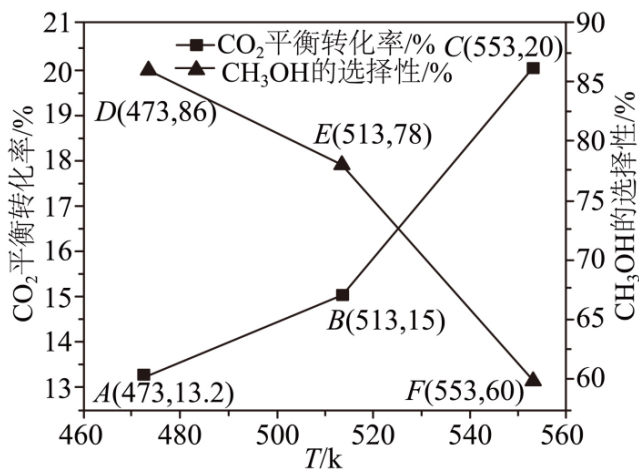


图 17-1

D、E、F 三点中, CH₃OH 的物质的量最大的是 ▲ (填字母)。温度高于 513K 时, CO₂ 平衡转化率增大程度加快, 其主要原因是 ▲。

(提示: $\text{CH}_3\text{OH 的选择性} = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CH}_3\text{OH}) + n(\text{CO})} \times 100\%$)

- (4) 一种基于铜基金属簇催化剂电催化还原 CO₂ 制备甲醇的装置如图 17-2 所示。控制其他条件相同, 将一定量的 CO₂ 通入该电催化装置中, 阴极所得产物及其物质的量与电压的关系如图 17-3 所示。

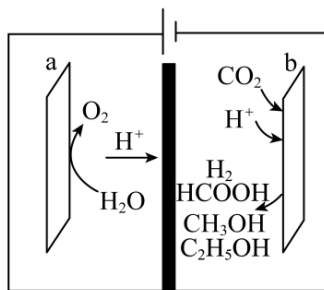


图 17-2

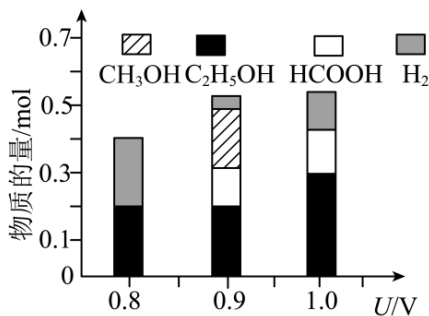


图 17-3

①b 电极生成 CH₃OH 的电极反应式为 ▲。

②控制电压为 0.8V, 电解时转移电子的物质的量为 ▲ mol。

19. (12 分) 聚合硫酸铁{PFS, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_a(\text{SO}_4)_b]_m$, $a>2$ }是一种无机高分子净水剂, 有很强的絮凝和沉降能力, 可作为饮用水和工业污水的净化处理剂。某实验小组按照下列步骤制备 PFS:

步骤I: 称取 30 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于 50 mL 蒸馏水(滴加 2 滴浓硫酸)。

步骤II: 测量并调整 I 所得溶液 $c(\text{H}^+)/c(\text{Fe}^{2+})$ 在 0.35~0.45 范围内。

步骤III: 将 II 中溶液转入右图装置中, 向其中滴加 15% H_2O_2 溶液。

滴加完毕后, 继续反应 15 min, 得液态 PFS。

步骤 IV: 处理液态 PFS, 得灰黄色固体 PFS。

已知: 盐基度 B 是衡量絮凝剂絮凝效果的重要指标, 定义式为 $B=3n(\text{OH}^-)/n(\text{Fe})$ 。

请回答:

(1) 实验装置中, 盛放硫酸亚铁溶液的仪器名称 ▲。

(2) 滴加 H_2O_2 溶液的操作 ▲ (描述 a、b 处活塞调节)。

(3) 下列说法正确的是 ▲。

A. 步骤I, 硫酸浓度不宜太低, 以有效抑制 Fe^{2+} 水解, 同时便于后续蒸发溶剂

B. 步骤II, 测酸度: 用玻璃棒蘸取溶液点在 pH 试纸上, 与标准比色卡对照读出 pH

C. 步骤III, 为避免药品浪费, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 投料比控制为 1:2

D. 步骤 IV, 液态 PFS 蒸发溶剂所得粘稠固体转入烘箱烘干时温度不宜过高

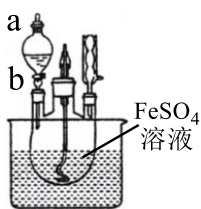
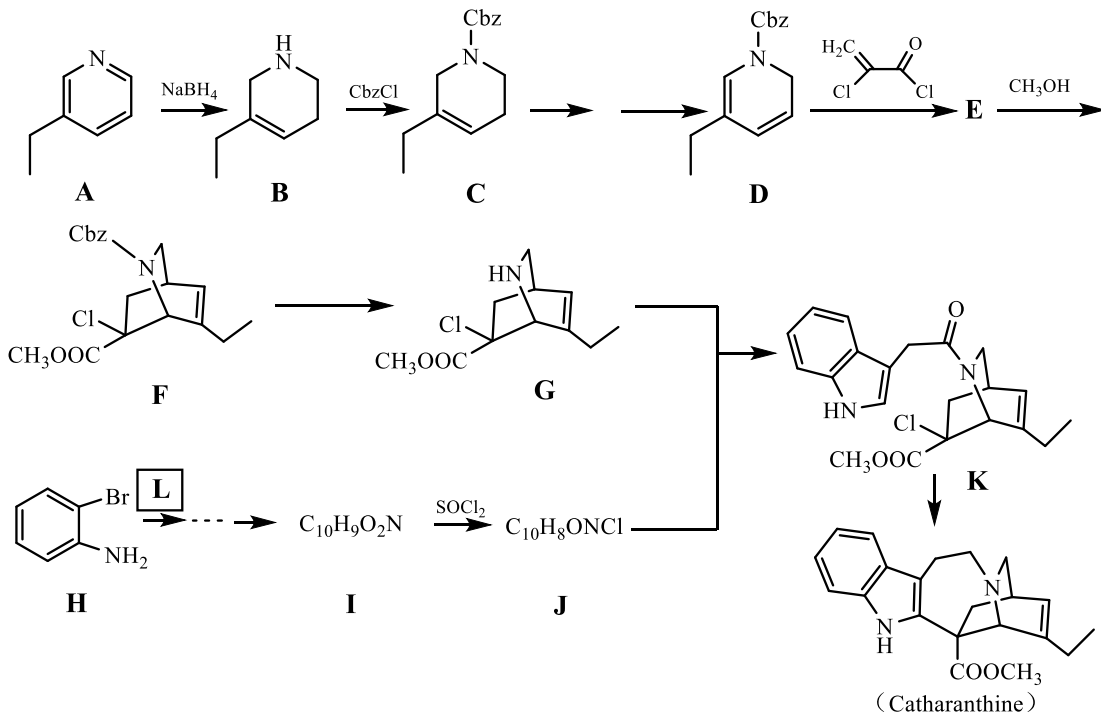
(4) 步骤II中调节溶液 $c(\text{H}^+)/c(\text{Fe}^{2+})$ 在 0.35~0.45 范围内的原因 ▲。

(5) 为测量样品的 B 值, 取样品 m g, 准确加入过量盐酸, 充分反应, 再加入煮沸后冷却的蒸馏水, 以酚酞为指示剂, 用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准 NaOH 溶液进行中和滴定(部分操作略去, 已排除铁离子干扰), 到终点时消耗 NaOH 溶液 V mL。按上述步骤做空白对照试验, 消耗 NaOH 溶液 V_0 mL, 已知该样品中 Fe 的质量分数为 w 。

①滴定终点的实验现象为 ▲。

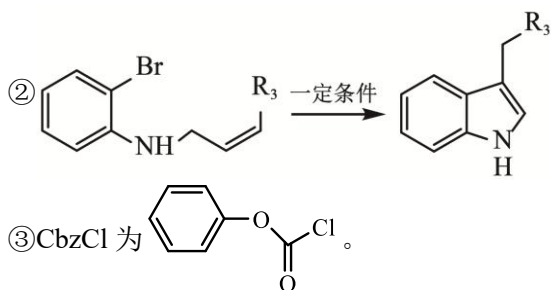
②B 的表达式为 ▲ (用含 m 、 c 、 V 、 V_0 、 w 的代数式表示)。

20. (12 分) 长春质碱(Catharanthine)是抗癌药物的重要结构片段。某研究小组按以下路线合成该化合物(部分反应条件及试剂已简化):



第 19 题图

已知：① $R_1-NH_2 + X-R_2 \longrightarrow R_1-NH-R_2$ ；



请回答：

- (1) 化合物 K 中含氧官能团的名称是_____▲_____。
- (2) 下列说法正确的是_____▲_____。
 - A. 化合物 A 的碱性强于 B
 - B. B→C, F→G 的作用分别为保护氨基和脱保护
 - C. 化合物 G 既可以与酸反应，也可以与碱反应
 - D. 化合物 I 的沸点高于化合物 J
- (3) J 的结构简式为_____▲_____。
- (4) E→F 的化学方程式是_____▲_____。
- (5) D→E 的过程中有副产物生成，请写出一种与 E 互为同分异构体的可能副产物的结构简式_____▲_____。
- (6) 以乙醛为有机原料，设计化合物 L ($Br-CH_2-CH=CH-COOH$) 的合成路线（用流程图表示，无机试剂任选）_____▲_____。