

参考答案、提示及评分细则

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
答案	B	D	C	D	D	B	B	B	C	C	A	D	D	C

【高三化学参考答案 第 1 页(共 4 页)】

C 错误;应先在洁净的试管中加入 1 mL 2% AgNO₃ 溶液,然后边振荡试管边逐滴加入 2% 氨水,直到最初产生的沉淀恰好溶解为止,即可制得银氨溶液,D 错误。

8.【答案】B

【解析】1 mol 抗坏血酸含有 4 mol 羟基,熔化状态下,1 mol 抗坏血酸与足量 Na 反应,最多可消耗 4 mol Na,A 正确;脱氢抗坏血酸分子比抗坏血酸分子少 2 个氢原子,两者分子式不相同,则两者不互为同分异构体,B 错误;碳碳双键、伯醇羟基、仲醇羟基均能使酸性 KMnO₄ 溶液褪色,抗坏血酸中含有碳碳双键、伯醇羟基、仲醇羟基,故抗坏血酸能使酸性 KMnO₄ 溶液褪色,脱氢抗坏血酸中含有伯醇羟基、仲醇羟基,故脱氢抗坏血酸也能使酸性 KMnO₄ 溶液褪色,C 正确;抗坏血酸中的羟基能发生酯化反应,抗坏血酸中的酯基能发生水解反应,抗坏血酸中的碳碳双键能发生加成反应,D 正确。

9.【答案】C

【解析】64 g SO₂ 的物质的量为 1 mol,SO₂ 与 O₂ 化合生成 SO₃ 的反应为可逆反应,反应生成的 SO₃ 的分子数小于 N_A,A 正确;132 g CrO₅ 的物质的量为 1 mol,含过氧键的数目为 2N_A,B 正确;HF 为弱电解质,因此 F⁻ 能够水解为 HF,1 L 0.1 mol·L⁻¹ NaF 溶液中 F⁻ 的数目小于 0.1N_A,C 错误;CH₄ 与 Cl₂ 在光照下发生的每一步取代反应都是反应前后分子数不变的反应,所以 11.2 L(即 0.5 mol)CH₄ 和 44.8 L(即 2 mol)Cl₂ 充分反应后的分子数为 2.5N_A,D 正确。

10.【答案】C

【解析】催化剂先被氧化,后被还原,催化剂参与了化学反应,使用催化剂能加快反应速率,但不改变焓变和平衡产率,A 错误;①过程中活化能为 181.1 kJ·mol⁻¹,②过程中活化能为 27.9 kJ·mol⁻¹,③过程中活化能为 20.2 kJ·mol⁻¹,所以①过程中活化能最大,③过程中活化能最小,B 错误;活化能越大,反应速率越慢,则①为反应的决速步,总反应的速率由①决定,C 正确;总反应为 $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$,D 错误。

11.【答案】A

【解析】H₂S 的中心原子上的价层电子对数为 4,中心原子 S 采取 sp³ 杂化轨道成键,中心原子上有 2 个孤电子对。PH₃ 的中心原子上的价层电子对数为 4,中心原子 P 采取 sp³ 杂化轨道成键,中心原子上有 1 个孤电子对。孤电子对与成键电子对间的斥力大于成键电子对与成键电子对间的斥力,而且孤电子对数越多,对成键电子对的斥力就越大,键角就越小,所以键角:PH₃>H₂S,A 错误;对羟基苯甲酸易形成分子间氢键,使沸点升高,邻羟基苯甲酸易形成分子内氢键,导致其分子间作用力比对羟基苯甲酸小,故沸点:对羟基苯甲酸>邻羟基苯甲酸,B 正确;F 的电负性大于 Cl 的电负性,F—C 的极性大于 Cl—C 的极性,使 F₃C—的极性大于 Cl₃C—的极性,导致 CF₃COOH 的羧基中的羟基的极性更大,更易电离出 H⁺,故酸性:CF₃COOH>CCl₃COOH,C 正确;MgCl₂ 为离子晶体,AlCl₃ 为分子晶体,离子晶体的熔点高于分子晶体的熔点,故熔点:MgCl₂>AlCl₃,D 正确。

12.【答案】D

【解析】根据题意和配合物的结构图以及原子轨道数目等于电子空间运动状态数目可知元素 M、W、X、Y、Z 分别为 H、C、N、O、Ni。同周期中电负性小于 N 的主族元素有 Li、Be、B、C,共 4 种;同周期中第一电离能小于 N 的主族元素有 Li、Be、B、C、O,共 5 种,A 正确;原子半径:C>N>O>H,B 正确;N 和 Ni 形成配位键,由图可知,1 mol 该配合物中含有 4 mol 配位键,配体中的氧原子的最外层均达到 8 电子稳定结构,可知 Ni 的化合价为+2,C 正确;氧无+6 价,D 错误。

13.【答案】D

【解析】根据均摊法,每个晶胞中 Ca²⁺ 的数目为 $4 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,Mg²⁺ 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$,S²⁻ 的数目为 8,该物质的化学式为 CaMgS₂,A 正确;晶胞中 1 号 S²⁻ 的分数坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$,则 2 号 S²⁻ 的分数坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8})$,B 正确;由晶胞图可知,晶体中距离 Ca²⁺ 最近的 S²⁻ 的数目为 4,C 正确;该物质的密度 $= \frac{\frac{4}{N_A} \times 128}{a^2 b \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{5.12 \times 10^{32}}{a^2 b N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D 错误。

14.【答案】C

【解析】在柠檬酸(H₃R)和硝酸镉[Cd(NO₃)₂]的混合液中滴加 NaOH 溶液,c(Cd²⁺)减小,因此 -lg c(Cd²⁺)增大,即 pc(Cd²⁺)增大,纵坐标 pX 从上到下逐渐增大,故 L₄ 直线表示 pc(Cd²⁺)与 pH 的关系。因为 $K_{a_1}(\text{H}_3\text{R}) = \frac{c(\text{H}_2\text{R}^-)}{c(\text{H}_3\text{R})} \cdot c(\text{H}^+)$,所以 $\text{p} \frac{c(\text{H}_2\text{R}^-)}{c(\text{H}_3\text{R})} = \text{p}K_{a_1} - \text{pH}$,柠檬酸(H₃R)的电离平衡常数:K_{a₁}>K_{a₂}>K_{a₃},K_a 与 pK_a 成反比,因此当 pH 相等时,pK_a 越大(即 K_a 越小),纵坐标 pX 就越大,因为纵坐标 pX 从上到下逐渐增大,故 L₁、L₂、L₃ 直线分别表示 $\text{p} \frac{c(\text{H}_2\text{R}^-)}{c(\text{H}_3\text{R})}$ 、 $\text{p} \frac{c(\text{HR}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{R}^-)}$ 、 $\text{p} \frac{c(\text{R}^{3-})}{c(\text{HR}^{2-})}$ 随 pH 的变化曲线,A 错误;将 b 点(4,-0.9)代入计算,得到 $K_{a_1}(\text{H}_3\text{R}) = \frac{c(\text{H}_2\text{R}^-)}{c(\text{H}_3\text{R})} \cdot c(\text{H}^+)$

$=10^{0.9} \times 10^{-4} = 10^{-3.1}$, 同理, 将点(2.7, 2)代入计算, 得到 $K_{a_2}(\text{H}_3\text{R}) = \frac{c(\text{HR}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{R}^-)} \cdot c(\text{H}^+) = 10^{-2} \times 10^{-2.7} = 10^{-4.7}$, 将

c点(8, -1.6)代入计算, 得到 $K_{a_3}(\text{H}_3\text{R}) = \frac{c(\text{R}^{3-})}{c(\text{HR}^{2-})} \cdot c(\text{H}^+) = 10^{1.6} \times 10^{-8} = 10^{-6.4}$, NaH_2R 的水解常数 $K_{b_3} = \frac{K_w}{K_{a_1}} =$

$\frac{10^{-14}}{10^{-3.1}} = 10^{-10.9} < K_{a_2} = 10^{-4.7}$, 即 H_2R^- 的水解能力小于电离能力, NaH_2R 溶液呈酸性; Na_2HR 的水解常数 $K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_2}} =$

$\frac{10^{-14}}{10^{-4.7}} = 10^{-9.3} < K_{a_3} = 10^{-6.4}$, 即 HR^{2-} 的水解能力小于电离能力, Na_2HR 溶液呈酸性, B 错误; 常温下 $\text{H}_3\text{R} + \text{R}^{3-} \rightleftharpoons$

$\text{H}_2\text{R}^- + \text{HR}^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{R}^-) \cdot c(\text{HR}^{2-})}{c(\text{H}_3\text{R}) \cdot c(\text{R}^{3-})} = \frac{c(\text{H}_2\text{R}^-) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HR}^{2-})}{c(\text{H}_3\text{R}) \cdot c(\text{R}^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_3}} = \frac{10^{-3.1}}{10^{-6.4}} = 10^{3.3}$, C 正确;

L_4 直线表示 $\text{pc}(\text{Cd}^{2+})$ 与 pH 关系, d 点溶液中 $c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) < K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2]$, 即是 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的不饱和溶液, 故 d 点溶液中无 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀; 将 a 点(7.0, 3)代入计算, 得到 $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cd}^{2+}) = 10^{-0.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2] = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{-0.3} \times (10^{-7})^2 = 10^{-14.3}$, D 错误。

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 58 分。

15. 【答案及评分细则】(14 分)

(1) $3s^2 3p^6 3d^{10}$ (1 分)

(2) $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{SO}_2 \uparrow$ (2 分)

(3) $\text{SiO}_2, \text{PbSO}_4$ (2 分)

(4) 1, 1/1 (1 分) 60 g · L⁻¹ (2 分。未写单位, 给 1 分)

(5) 增大 Cl^- 浓度, 使 PbSO_4 转化成 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, 与不溶杂质分离 (2 分)

(6) 溶液中存在化学平衡: $[\text{PbCl}_4]^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H < 0$, 冷却、稀释, 使平衡正向移动, 有利于生成更多的 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ (或其他正确答案) (2 分)

(7) $\frac{1}{75} \times 10^6$ (或 1.3×10^4 或其他正确答案) (2 分)

【解析】(7) 步骤⑤中, 当 Cl^- 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{2.0 \times 10^{-5}}{(0.1)^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

则 $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1.5 \times 10^{-8}}{2.0 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{0.1}{7.5 \times 10^{-6}} = \frac{1}{75} \times 10^6 \approx 1.3 \times 10^4$ 。

16. 【答案及评分细则】(15 分)

(1) B (2 分)

(2) C (2 分)

(3) Na_2CO_3 在水溶液中存在水解平衡: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, 升高温度, 能促进 CO_3^{2-} 的水解, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 去污效果增强 (2 分)

(4) $\text{SO}_2 + 3\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + 2\text{HClO}$ (2 分)

(5) AB (2 分。少选且正确的, 给 1 分; 选错或多选的, 不给分)

(6) $4.7 \times 10^{-3.7}$ (2 分) $<$ (1 分)

(7) $a > b > d > c$ (2 分)

【解析】(1) 电离常数越大, 酸性越强, 由表中数据可知, $K_{a_2}(\text{H}_2\text{SO}_3) > K_a(\text{HClO}) > K_{a_2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 则酸性: $\text{HSO}_3^- > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$ 。酸性越弱, 对应的钠盐的水解程度越大, 溶液碱性越强, 所以三种弱酸钠盐(正盐)溶液的碱性由强到弱的顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaClO} > \text{Na}_2\text{SO}_3$, B 正确。

(2) 氯水中存在平衡: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, 若要增强氯水的漂白性, 则需要使平衡正向移动, 且不消耗 HClO 。 NaHSO_3 能与 HClO 发生氧化还原反应, 消耗 HClO , 漂白性减弱, A 不符合题意; 酸性: $\text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, Na_2CO_3 能与 HClO 反应生成 NaHCO_3 , 消耗 HClO , 漂白性减弱, B 不符合题意; 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO}$, NaHCO_3 不与 HClO 反应, 但 NaHCO_3 会消耗 HCl , 使平衡正向移动, HClO 浓度增大, 漂白性增强, C 符合题意; Na_2SO_3 能与 HClO 发生氧化还原反应, 消耗 HClO , 漂白性减弱, D 不符合题意。

(5) 溶液 $\text{pH} > 4.4$ 时, 遇甲基橙呈黄色, 故加入 3 滴甲基橙试液后, 溶液均呈黄色, A 正确; NaHCO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$, B 正确; NaHCO_3 溶液存在物料守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$, C 错误。

(6) 25 °C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液的 $\text{pH} = 8.30$, 即 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-8.30} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-5.70} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由 $K_{a_2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)}$ 可知, $4.7 \times 10^{-11} \approx \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \times 1 \times 10^{-8.30}}{0.1}$, 则 $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{4.7 \times 10^{-11} \times 0.1}{1 \times 10^{-8.30}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.7 \times 10^{-3.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。0.1 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液中 $c(\text{OH}^-) < c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

(7)①5 mL 水、②10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液、③20 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液、④40 mL $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液四种溶液中, $c(\text{Cl}^-)$ 依次为 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $c(\text{Cl}^-)$ 越大, 加入 AgCl 晶体溶解至溶液饱和时, 溶液中的 $c(\text{Ag}^+)$ 就越小, 故上述四种溶液溶解 AgCl 至溶液饱和时, 溶液中的 $c(\text{Ag}^+)$ 由大到小的顺序为 $a > b > d > c$ 。

17.【答案及评分细则】(14 分)

(1)恒压滴液漏斗(1 分)

(2)使生成的 NO 部分转化为 NO_2 , 有利于提高 NaNO_2 的纯度和产率(2 分)

(3)1.5(2 分)

(4)酚酞试液(1 分)

(5)① $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{NO} \uparrow + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

②取 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 溶液于试管中, 滴入 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液(含淀粉)和 3 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液, 振荡试管, 溶液中无明显现象(2 分)

(6)平面三角形(1 分) 69%(2 分)

(7)偏高(1 分)

【解析】(3)只有当 $n(\text{NO}) : n(\text{NO}_2) = 1 : 1$ 时, 混合气(NO_x)被纯碱溶液吸收只生成 NaNO_2 , 所以应使 x 等于 1.5。

(6)根据关系式 $2\text{NaNO}_2 \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 可知, 该粗产品中 NaNO_2 的纯度为 $\frac{0.1000 \times 17.50 \times 10^{-3} \times \frac{250}{25} \times 69}{1.7500} \times 100\% = 69\%$ 。

(7)若未通入 N_2 , 过量 KI 将被空气氧化生成 I_2 , 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液偏多, 测得的产品纯度偏高。

18.【答案及评分细则】(15 分)

(1)-573.5(2 分) $E_{\text{正}} + 573.5$ (1 分)

(2)① $>$ (1 分)

② $0.05 p_0$ (2 分)

③ $\frac{(p-p_0)^2}{2p_0-p}$ (2 分)

(3) $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 6\text{NO} = 4\text{CO}_2 + 7\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(4)机理 2(1 分) 机理 2 认为, 反应速率与 O 吸附量和 NO 吸附量均有关。当 O_2 浓度较小时, 增大 $c(\text{O}_2)$, O 吸附量增大, 反应速率加快; 当 O_2 浓度较大时, 增大 $c(\text{O}_2)$, 导致 O 吸附量增大, NO 吸附量减小, 反应速率减慢(2 分)。其他合理答案, 同样给分

(5) NH_3 与 O_2 反应生成了 NO (2 分)

【解析】(1) $\Delta H = E_{\text{正}} - E_{\text{逆}}$, 则 $E_{\text{逆}} = E_{\text{正}} - \Delta H = (E_{\text{正}} + 573.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)② $\text{C(s)} + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{S(g)}$

$n(\text{起始})/\text{mol}$	2	1	0	0
$n(\text{转化})/\text{mol}$	x	x	x	x
$n(5 \text{ min})/\text{mol}$	$2-x$	$1-x$	x	x

5 min 时, 混合气体的物质的量为 $1-x+x+x=1+x$, 5 min 时容器中 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的体积分数 $= \frac{x}{1+x} \times 100\% = 20\%$, 解得

$x=0.25$ 。恒温恒容条件下, $\frac{p_0}{1} = \frac{p(5 \text{ min})}{1+0.25}$, 解得 $p(5 \text{ min}) = 1.25 p_0 \text{ kPa}$ 。5 min 时容器中 S(g) 的压强为 $1.25 p_0 \text{ kPa}$

$\times \frac{0.25}{1+0.25} = 0.25 p_0 \text{ kPa}$, 则 SO_2 减少的压强也为 $0.25 p_0 \text{ kPa}$, 0~5 min 内平均反应速率 $v(\text{SO}_2) = \frac{0.25 p_0}{5} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1} = 0.05 p_0 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

③若达到平衡时容器内气体压强为 $p \text{ kPa}$, 则气体压强转化如下:

	$\text{C(s)} + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{S(g)}$	Δp
$p(\text{转化})/\text{kPa}$	$p-p_0$ $p-p_0$ $p-p_0$ $p-p_0$	

达到平衡时容器内 SO_2 的压强为 $[p_0 - (p-p_0)] \text{ kPa} = (2p_0 - p) \text{ kPa}$, CO_2 的压强 = S 的压强 = $(p-p_0) \text{ kPa}$, 该温度

下反应的压强平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{S})}{p(\text{SO}_2)} = \frac{(p-p_0)^2}{2p_0-p} \text{ kPa}$ 。