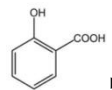
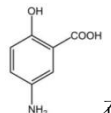


## 2025 年 6 月浙江省普通高校招生选考科目考试

1. **物质的分类** NaCl 是盐类, 但其中无氧元素, A 错误;  $K_2CO_3$  是盐类, 且带有含氧酸根  $CO_3^{2-}$ , B 正确;  $H_2SO_4$  属于酸类, C 错误;  $CH_3OH$  为有机物醇类, D 错误。
2. **化学用语**  $CH_3CH(CH_2CH_3)CH_2CH_3$  主链上有五个碳, 应为 3-甲基戊烷, D 错误;
3. **元素周期律的应用** 同周期元素半径从左至右依次减小,  $Mg < Na$ , A 错误; 同一主族从上至下电负性依次减小,  $C > Si$ , B 正确; 同一主族从上至下非金属性依次减小,  $Br > I$ , C 正确; 同一主族元素形成的氢化物热稳定性与非金属性变化一致, 则  $NH_3 > PH_3$ , D 正确。
4. **实验原理或方法判断** 用  $CCl_4$  萃取碘水中的  $I_2$  (选择性必修二 P59), A 正确; 用重结晶法提纯含有少量 NaCl 的苯甲酸 (选择性必修三 P14), B 正确; 用 NaOH 溶液除去乙酸乙酯中的乙酸时, 会使乙酸乙酯水解 (必修二 P80 和选择性必修三 P77), C 错误; 可用浓  $Na_2CO_3$  溶液将  $CaSO_4$  转化为  $CaCO_3$  (选择性必修一 P85, 去除锅炉水垢的原理, 202501.17 的试题复现), D 正确。
5. **物质的性质与用途对应关系** 金刚石硬度大 (选择性必修二 P89), 可用于制作切割刀具, A 正确; 氧化铝可以制作坩埚主要利用氧化铝的耐热性, B 错误;  $SiO_2$  作为原料生产光导纤维主要是因为其很高的折射率和透光性, 和熔点无直接关系, C 错误; 氨气转化为铵态氮肥的过程中价态并没有发生改变, 没有利用到其还原性。因为氨气有碱性 (一对孤对电子), 和酸反应生成铵盐, D 错误。
6. **物质的结构预测性质** 醇类物质的水溶性不仅和羟基有关, 也和烃基部分的长度有关, 正戊醇的溶解度比乙醇低 (选择性必修三 P60), A 错误; 金属钨金属键强, 熔点高 (选择性必修二 P86), B 正确; 聚乳酸中有酯基, 因此可降解 (选择性必修三 P139), C 正确; 油酸甘油酯中含有双键, 在空气中放置久了会被氧化, 产生过氧化物和醛类 (必修二 P87), D 正确。
7. **离子方程式的判断**  $HCO_3^-$  的水解反应为  $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ , A 错误; 醋酸为弱酸, 不能拆开, 离子方程式为  $CaCO_3 + 2CH_3COOH = Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$ , B 错误; 硝酸具有氧化性, 能够将  $Fe^{2+}$  进一步氧化, 若为浓硝酸会生成  $NO_2$ , 若为稀硝酸会生成  $NO$ , C 错误; 苯酚钠溶液中通入  $CO_2$  气体生成苯酚和  $NaHCO_3$ , D 正确。
8. **实验装置判断** 铁制镀件镀铜时, 铜片应在阳极, 镀件在阴极 (选择性必修一 P107), A 错误; 实验室快速制氨气时, 可利用 NaOH 固体溶于水放出热量从而获得浓氨水中的  $NH_3$ , B 正确; 实验室可以采用蒸馏的方法分离  $CCl_4$  (沸点  $76.5^\circ C$ ) 和  $CH_2Cl_2$  (沸点  $39.8^\circ C$ ) (必修二 P65), 但蒸馏操作时, 温度计位置应处于蒸馏烧瓶支管处, 才能测得相应馏分蒸汽的温度, C 错误;

用  $\text{KMnO}_4$  检验乙醇脱水生成乙烯时，需考虑反应过程挥发的乙醇、产生的副产物  $\text{SO}_2$  等气体的干扰，需要在中间加入  $\text{NaOH}$  溶液来排除其他物质的干扰，D 错误。

9. 水杨酸分子及其反应 反应 1 的产物  和  中均含有酚羟基，遇到  $\text{FeCl}_3$  均会发生显色反应，A 正确；酚类物质容易被氧化，因此需控制反应条件，B 正确；反应 2 中硝

基转化为氨基，发生了还原反应，C 正确； 在盐酸中可以生成苯胺盐酸盐，从而提高溶解度，因此溶解度大于水杨酸，D 错误。


10. 含铁化合物的制备 蒸发浓缩氯化铁溶液时，由于  $\text{Fe}^{3+}$ ，产生  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，无法得到  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，A 错误；易水解红热的铁粉与水蒸气反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，B 错误； $\text{FeCl}_2$  在干燥的  $\text{HCl}$  气体中脱水时，可以避免  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化，同时  $\text{HCl}$  也能有效防止  $\text{Fe}^{2+}$  的水解，C 正确；制备  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，需保证在无氧气的条件下进行，在空气中过滤时，会导致产品和氧气接触被氧化，D 错误。

11. 化学反应能量变化与自发性的判断  $\Delta H_1 - \Delta H_2$  对应的反应为  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = \text{FeSO}_4(\text{s}) + 2\text{NaOH}(\text{s})$ ，该反应不能自发进行，则  $\Delta H_1 - \Delta H_2 > 0$ ，A 正确； $\Delta H_2 - \Delta H_3$  对应的反应为  $2\text{NaOH}(\text{s}) = \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，该反应不能自发进行，则  $\Delta H_2 - \Delta H_3 > 0$ ，B 正确； $\Delta H_3 - \Delta H_4$  对应的反应为  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) = \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，该反应不能自发进行，则  $\Delta H_3 - \Delta H_4 > 0$ ，C 错误； $\Delta H_4 - \Delta H_5$  对应的反应为  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) = \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，该反应能够自发进行，则  $\Delta H_4 - \Delta H_5 < 0$ ，D 正确。

12. 电化学合成有机物 根据图示可分析电极反应如下：

电极名称	发生反应	电极方程式
A 极（阳极）	氧化反应	$2\text{Br}^- - 2\text{e}^- = \text{Br}_2$
B 极（阴极）	还原反应	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$

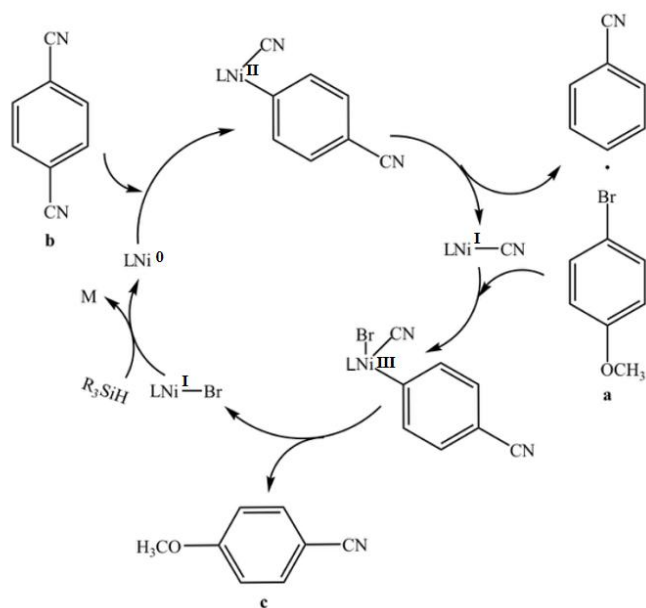
结合电极反应分析，可知 A、B 正确；电池中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  主要提供酸性环境，且溶液中本身含有  $\text{Br}^-$ ，因此可以改用氢溴酸，C 正确；根据电池反应分析，当电路中转移  $0.2\text{mol e}^-$ ，电极上生成的  $\text{Br}_2$  为  $0.1\text{mol}$ 。但阴极生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  也能够氧化溶液中的  $\text{Br}^-$ ，从而再得到  $0.1\text{mol Br}_2$ ，

因此最多能得到  $0.2\text{mol}$   (不考虑反应限度的影响)，D 错误。

【评析】该结果对应了题干中“为提高电流应用效率”，何为提高电流效率——用最少的外加能量合成最多的目标产物。类似的背景设计辽宁卷 2024.12——高效制氢。

13. **陌生物质结构分析** 从物质的化学式和图示分析, 该化合物中  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  的 N 原子上存在孤对电子, 可与  $\text{Zn}^{2+}$  形成配位键, 同时  $\text{SO}_4^{2-}$  中的 O 原子与  $\text{Zn}^{2+}$  成键形成长链状结构。其中  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  的结构为  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$ , 球①可表示  $\text{NH}_2$ , A 正确; 该化合物中存在 N-H 键, 其上面的 H 原子可与水分子中的 O 原子形成氢键, 该化合物易溶于水, B 正确;  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  是肼( $\text{N}_2\text{H}_4$ )的共轭酸,  $\text{N}_2\text{H}_4$  是该物质还原性的主要来源, 所以作还原剂时会释放出  $\text{H}^+$ , C 正确; N 原子上无孤对电子, 但硫酸根中的 O 仍然具有孤对电子, 所以具备形成  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  氢键的条件, D 错误。

#### 14. 有机物合成反应历程循环图



根据反应图可知该反应需要将 a 中的 -Br 取代为 -CN, 传统方法中采用 NaCN 进行取代, 而在本题中则通过 b 和 LNi 结合的产物作为 -CN 的引入来源, 所以 b 是 NaCN 的替代品, A 正

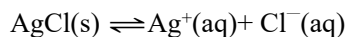
确; 而过程中会产生自由基  $\cdot$ , 两个分子结合生成  $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ , B 正确;  $\text{R}_3\text{SiH}$  和  $\text{LNi}^{\text{I}}-\text{Br}$  反应, 根据原子守恒、电荷守恒来判断, 若产物中含有  $\text{R}_3\text{SiBr}$ , 则另一产物只能为 H 原子, C 错误; 根据含镍化合物的价态来判断, 含镍化合物共发生两次氧化反应(0 价 $\rightarrow$ 2 价、2 价 $\rightarrow$ 3 价), D 正确。

#### 15. 沉淀溶解平衡与配位平衡

**【题目背景】** 本题围绕 AgCl 在 NaCl 溶液中溶解度的变化展开讨论, 结合 AgCl 的形成和  $\text{Cl}^-$  的配位过程给出数据, 进行定量讨论。将已知的方程式结合可得到  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^- (\text{aq})$   $K = K_{\text{sp}} \times K_{\text{稳}} = 1.98 \times 10^{-5}$ , 该反应的平衡常数大于 AgCl 的溶解平衡常数, 这也说明了在 NaCl 溶液中 AgCl 具有一定的溶解性。在低浓度的 NaCl 溶液中由于同

离子效应,  $\text{AgCl}$  的溶解度会降低, 但当  $\text{NaCl}$  溶液浓度增加增高, 由于能够形成络合离子,  $\text{AgCl}$  的溶解度会增加。【类比】书本银氨溶液的配制。也是先产生沉淀而后沉淀恰好溶解。

过量  $\text{AgCl}$  在  $1.0 \text{ mol/L}$   $\text{NaCl}$  溶液中, 此时假设溶解了  $x \text{ mol}$  的  $\text{AgCl}$ , 列出下列计算式:



平衡时/mol  $x$   $1+x$

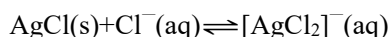
此时即便存在反应  $\text{AgCl(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-(\text{aq})$ , 对  $c(\text{Cl}^-)$  影响也很小, 则  $1+x \approx 1$ ,

$c(\text{Ag}^+) = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})/c(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ , A 正确; 过量的  $\text{AgCl}$  在水中所得的饱和溶液可理解为上层清液, 上层清液中满足  $c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ , 估算可得  $c(\text{Ag}^+)$

$= \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} \approx 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (忽略  $c(\text{Ag}^+)$  的水解), 此时加入  $0.001 \text{ mol/L}$  的  $\text{Ag}^+$ , 使得浓度

商  $Q$  大于  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ , 则平衡逆移, 生成  $\text{AgCl}$ , B 正确; B 选项中已求得在水中溶解度,

在  $3 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaCl}$  溶液中  $\text{AgCl}$  溶解度依然可以列计算式:



平衡时/mol  $3-x$   $x$

$\frac{x}{3-x} = 1.98 \times 10^{-5}$ ,  $x = 5.94 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 此时  $\text{AgCl}$  的溶解度大于在同体积水中的溶解度, C

错误; 同理可求得在  $1 \text{ L}$   $10 \text{ mol/L}$  的  $\text{HCl}$  中, 能溶解的  $\text{AgCl}$  约为  $1.98 \times 10^{-4} \text{ mol}$ , 无法溶解  $0.01 \text{ mol}$  的  $\text{AgCl}$ , D 正确。

【实验数据】参考文献: 王玲, 邢东阳, 曾仲献, 等. 基于“证据推理”建构沉淀溶解平衡的深度认识路径——从 2021 年广东学业水平选择性考试 (化学) 17 题说起 [J]. 化学教与学, 2022, (13): 73-76.

表 2 不同浓度  $\text{NaCl}$  中  $\text{AgCl}$  浊液的电导率

$\text{NaCl}$ 浓度/(mol/L)	$3.2 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-2}$	0.1
$\kappa(\text{NaCl})/(\text{mS/cm})$	0.046	0.057	0.142	0.588	2.506	11.577
$\kappa(\text{NaCl} + \text{AgCl(aq)})/(\text{mS/cm})$	0.067	0.074	0.155	0.599	2.515	11.582
$\kappa(\text{AgCl})/(\text{mS/cm})$	0.021	0.017	0.013	0.011	0.010	0.012

可以发现  $\text{AgCl}$  的溶解度随  $\text{NaCl}$  溶液浓度变化呈现先减小后增大的趋势。

## 16. 利用苯甲酸标定 $\text{NaOH}$ 标准溶液

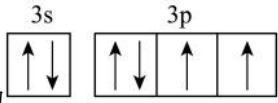
【题目背景】实验室中很多试剂标不符合基准物质的要求( $\text{HCl}/\text{NaOH}/\text{KMnO}_4$ ), 需要采用标定法来获得。

步骤 I 中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  析出的主要原因是  $c(\text{Na}^+)$  浓度较高, 使得  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

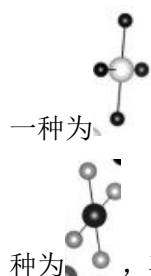
的平衡过程逆移,从而使  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  析出, A 错误;在步骤 II 中量取上层清液,实际就是取一定浓度的  $\text{NaOH}$  溶液(类比于书本实验配制一定浓度的硫酸过程), B 正确;利用苯甲酸来滴定  $\text{NaOH}$ ,到达反应终点时溶质为苯甲酸钠(经计算  $\text{pH}$  约为 8),水解呈碱性,不能采用甲基橙作为指示剂, C 错误;该实验中苯甲酸和  $\text{NaOH}$  及苯甲酸钠均难以被氧化,所以无需对蒸馏水煮沸处理。


【补充】通常实验室用于标定  $\text{NaOH}$  标准溶液的为邻苯二甲酸氢钾溶液,优点在于:性质稳定易提纯,相比于草酸或者苯甲酸其摩尔质量大,可减小称量误差


### 17. 铜/硫元素及其化合物相关知识 (16 分)

(1)硫原子核外电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ,其中价层电子轨道为 ,成对电子共有 7 对, A 正确;铜的焰色试验呈绿色,原理为基态原子核外电子跃迁至高能级形成激发态铜原子,随后自发跃迁回低能级放出能量, B 正确;基态铜原子核外电子排布式为【Ar】 $3d^{10} 4s^1$ ,失去 2 个电子后,为【Ar】 $3d^9$ , C 错误;比较配位键强度,当配体相同时,比较中心原子的差异,中心原子的电荷数影响了配位键的强度,则正电荷数越高,对于配体中孤对电子的吸引能力越强,配位键越强。【半径角度】 $\text{Cu}^{2+}$ 相比于  $\text{Cu}^+$ 半径更小,则电子云重叠程度更大, D 正确。

(2)先找到组成晶胞的微粒,再通过整体法来确定晶胞的化学式。该晶胞中共有两种微粒,第

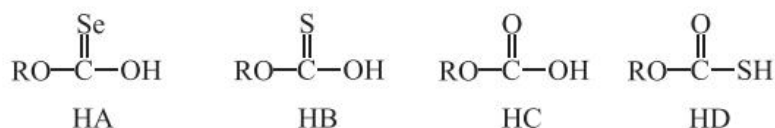


一种为 ,其组成为  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,位于晶胞的两个面上以及四条棱上,共计为 2 个;第二

种为 ,其组成为  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,位于晶胞的体心与顶点,共计为 2 个,再结合 Cu 和 Pt 的元素性质以及常见价态,可知该物质为  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 。

(3)①【键的角度】通过比较两种物质的结构,发现 S 和 O 的电负性差导致 N-H 的极性产生差异,因为 O 的电负性更大,导致化合物 B 中的 N-H 极性更大。

【202406.17】



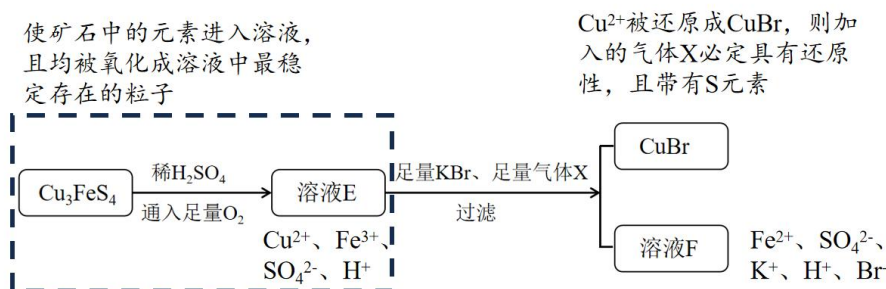
【共轭碱的稳定性】当失去一个氢后,由于 O 的电负性更强,  $\text{P}=\text{O}$  吸电子能力更强,有利

于负电荷更分散，更稳定（类似于吸电子基团对于碳负离子来说有利于其稳定）。

②磷酸结构  $\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2$ ，可看作 A 中  $\text{NH}_2-\text{P}(\text{NH}_2)_2$  发生水解反应， $-\text{NH}_2$  被  $-\text{OH}$  取代，S 原子被 O 原子取代，则相应生成  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$ 。而后因为是硫酸溶液，生成的  $\text{NH}_3$  会和硫酸反应生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  或  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ，则反应方程式为  $2(\text{H}_2\text{N})_3\text{PS}+3\text{H}_2\text{SO}_4+8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{PO}_4+2\text{H}_2\text{S}\uparrow+3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  或  $(\text{H}_2\text{N})_3\text{PS}+3\text{H}_2\text{SO}_4+4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4+\text{H}_2\text{S}\uparrow+3\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 。【类比】硫脲  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$  的水解，生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$ ，该题中还需考虑环境介质为酸性。

③设计实验检验气体 C( $\text{H}_2\text{S}$ )，则可利用  $\text{H}_2\text{S}$  的还原性。该将气体通入硫酸酸化的  $\text{KMnO}_4$  溶液，若溶液颜色褪去且有黄色浑浊出现(此处若产生少量 S 的悬浊液，实际观察到应为乳白色沉淀)，说明气体为  $\text{H}_2\text{S}$ 。

(4)流程图分析如下



①步骤 I 中化学方程式通过流程图分析可知 Cu 元素转化为  $\text{CuSO}_4$ ，Fe 元素转化为  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，该方程式为  $4\text{Cu}_3\text{FeS}_4+33\text{O}_2+2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 12\text{CuSO}_4+2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+2\text{H}_2\text{O}$ 。

②根据流程图分析，加入的为还原性含有 S 元素的气体，则可选  $\text{SO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$ ，但  $\text{H}_2\text{S}$  加入会产生  $\text{CuS}$  沉淀，不符合流程图，则该气体为  $\text{SO}_2$ ，又因为为足量  $\text{SO}_2$ ，会使溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{SO}_2$  则被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，因此除了  $\text{K}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Br}^-$  外，浓度最高的为  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ 。

## 18. $\text{Cl}_2/\text{Cl}_2\text{O}$ 在水中的反应原理问题 (12 分)

(1) 围绕可逆反应  $\text{Cl}_2+\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}+\text{H}^++\text{Cl}^-$  进行分析。加  $\text{NaCl}$  固体使得溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度增加，平衡逆移，A 错误；加水，导致的直接结果为  $\text{HClO}$  浓度降低，即使平衡正移也只是减弱  $\text{HClO}$  浓度的减小，B 错误；加  $\text{CaCO}_3$  粉末，消耗溶液中的  $\text{H}^+$ 。平衡正移，生成更多的  $\text{HClO}$ ，其浓度增大，C 正确；加足量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，同样会消耗溶液中的  $\text{HClO}$ ，D 错误。

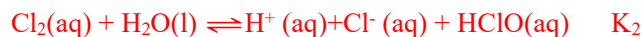
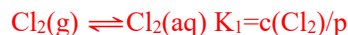
(2) ①根据 VSEPR 理论， $\text{Cl}_2\text{O}$  中有两对成键电子，两对孤对电子，为 V 型。

②观察图 1，发现  $c(\text{HClO})$  从  $10^{-4.5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相比之下  $c(\text{Cl}_2)$  为  $10^{-9.5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，浓度较小，即使有降低但不可能作为  $\text{ClO}^-$  的主要来源。



③根据反应 I 可知  $\text{Cl}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成等浓度的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{HClO}$ ，但  $\text{HClO}$  仍会发生反应 II 和 III，因此根据元素守恒可知  $c(\text{HClO})_{\text{I 生成}} = c(\text{HClO})_{\text{平衡}} + 2c(\text{Cl}_2\text{O}) + c(\text{ClO}^-) = c(\text{Cl}^-)$ 。

【202101.29】在一定温度下，氯气溶于水的过程及其平衡常数为：



其中  $p$  为  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的平衡压强， $c(\text{Cl}_2)$  为  $\text{Cl}_2$  在水溶液中的平衡浓度。

①  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq})$  的焓变  $\Delta H_1$  \_\_\_\_\_ 0。(填“>”、“=”或“<”)

②平衡常数  $K_2$  的表达式为  $K_2 =$  \_\_\_\_\_。

③氯气在水中的溶解度(以物质的量浓度表示)为  $c$ ，则  $c =$  \_\_\_\_\_。(用平衡压强  $p$  和上述平衡常数表示，忽略  $\text{HClO}$  的电离)

④根据反应 II 可得到  $c(\text{Cl}_2\text{O})$  与  $c(\text{HClO})$  的浓度对应关系为  $K = \frac{c(\text{Cl}_2\text{O})}{c^2(\text{HClO})} = 10^{-2}$ ，则  $\lg c(\text{Cl}_2\text{O}) - 2\lg c(\text{HClO}) = -2$ 。则  $\text{pH} = 4$  时  $\lg c(\text{Cl}_2\text{O}) = -11$ ， $\text{pH} = 9$  时  $\lg c(\text{Cl}_2\text{O}) = -14$ ，且总体变化趋势和  $\lg c(\text{HClO})$  应一致。

(3) 【解析】观察图 2，若未加入  $\text{Cl}_2$ ，则  $v_{\text{初始}}(\text{ClO}_2)$  随  $\text{pH}$  无明显变化；加入  $\text{Cl}_2$  后随  $\text{pH}$  增加， $v_{\text{初始}}(\text{ClO}_2)$  明显加快，且  $c(\text{Cl}_2)$  越高， $v_{\text{初始}}(\text{ClO}_2)$  加快的越明显。分析影响反应速率的因素，排除温度、催化剂等各方面因素，在本题中会直接影响反应速率的只可能为反应物的浓度，结合  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  和  $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ ，得到的结论为  $\text{Cl}_2$  的加入增大了  $c(\text{ClO}^-)$ ，使得反应速率变快。

①根据分析可知  $\text{Cl}_2$  的存在主要加快了反应 V；

②观察图 2，发现在  $\text{Cl}_2$  存在时， $\text{pH}$  增大也会影响反应因素，结合方程可知， $\text{pH}$  增大也会使  $\text{HClO}$  向  $\text{ClO}^-$  转化。因此  $\text{Cl}_2$  浓度增大， $\text{pH}$  增大，均使溶液中  $\text{ClO}^-$  浓度增大，反应物 V 的反应浓度增大，反应速率增大。

### 19. 二草酸合铜(II)酸钾 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 的制备与分析 (12 分)

【题目背景】《无机化学实验(第 5 版)》(高等教育出版社)

#### 实验三十八 两种水合草酸合铜(II)酸钾晶体的制备及表征

实验目的：1. 掌握草酸合铜(II)酸钾晶体的制备原理和方法；

2. 学习无机晶体生长的控制因素和方法；

3. 学习使用热重分析法(TG)表征结晶水合物。

实验目的放在本题的设计思路上基本就是常规大学实验从合成至表征的流程。从实验到分

离产品，而后可通过热重分析法(TG)区分两种化合物，同时补充了可以通过 XRD 分析来区分两种化合物。

(1)根据配位键形成的原因， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 中的 O 具有孤对电子，可以形成配位键。

(2)根据具体的物质的量写方程式(或理解为  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  向  $\text{CO}_3^{2-}$  转移质子)，得到 M 的成分为  $0.16\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KHC}_2\text{O}_4$  和  $0.08\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

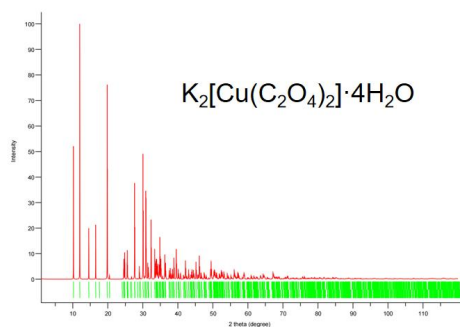
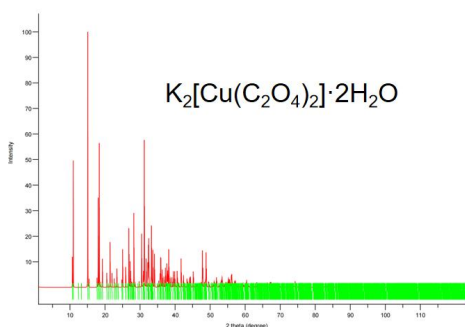
【缓冲溶液】此时联系  $K_{a2}=\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}=5.4\times 10^{-5}$ ，则  $\lg K_{a2}=\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})+\lg c(\text{H}^+)-\lg c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ ，所以  $\text{pH}=-\lg K_{a2}+\lg \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}=-\lg 5.4+5-\lg 2\approx 5-1=4$ 。(缓冲溶液 pH 计算公式  $\text{pH}=\text{p}K_a+\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ )

【分析法】此时溶液的 pH 主要由  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  的电离来决定，根据方程  $\text{HC}_2\text{O}_4^-=\text{H}^++\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  列出三段式，设  $c(\text{H}^+)=x\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则  $\frac{x(0.08+x)}{(0.16-x)}=5.4\times 10^{-5}$ ，其中因为  $x$  相比于 0.08 和 0.16 较小，可作近似处理，得到  $c(\text{H}^+)\approx 10^{-4}$ 。

(3)根据已知 ii， $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  易溶于热水，微溶于冷水(类比于书本苯甲酸的分离提纯实验)。所以趁热过滤是避免遇冷后产物析出。

(4)步骤 I 制备时分步加入  $\text{K}_2\text{CO}_3$  可以避免反应过于剧烈，A 错误；步骤 IV 在  $200^\circ\text{C}$  下脱去结晶水，水浴加热无法达到该温度，B 错误；通过物质的化学式可列式子  $\frac{18x}{318+18x}=10.17\%$ ，解得  $x\approx 2$ ，C 错误；粉末状的 P 和 Q 因为结晶水数目不同因此晶体结构上会有差异，则 X 射线衍射结果也会不同。

【X 射线衍射图】



(5) 基于混合物的物质的量分数的计算，在此可以假设化合物 P 的物质的量为  $a\text{mol}$ ，化合物 Q 的物质的量为  $b\text{mol}$ ，根据已知的量列出二元一次方程，判断能否求解。若已知样品质量  $c$ ，钾的物质的量为  $m\text{mol}$ ，则列出方程①  $390a+354b=c$  ②  $2a+2b=m$ ，可求得解，A 正确；设铜的物质的量为  $n\text{mol}$ ，列出方程①  $2a+2b=m$  ②  $a+b=n$ ，无法求解，B 错误；设草酸根的物质的量为  $d\text{mol}$ ，列出方程①  $a+b=n$  ②  $2a+2b=d$ ，无法求解，C 错误；设  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量为  $e\text{mol}$ ，



列出方程① $2a+2b=d$ ② $4a+2b=e$ ，可求得解，D 正确。

**【必修一 P43】评价实验方案测  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  混合物中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量分数**

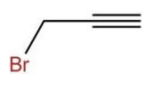

(6) 从步骤III中可知，滤液被分成两份，且浓缩的最终体积不同，因此该实验中产生了两个变量为初始浓度和降温速率，所以根据目前实验探究结果，不能得到由该结论。

**【事实结论】**参考文献：袁秋萍，张丽霞.探究两种水合草酸合铜(II)酸钾晶体的合成[J].大学教育.2017(3).82-84

实验结果表明：当溶液浓缩程度不同时，若冷却速度相同，则溶液析出的配合物晶型一样；在冰水混合物中溶液析出的是  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  针状晶体；在常温下冷却时溶液析出的是  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  片状晶体。

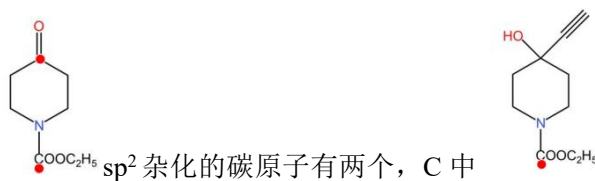
20. 有机物合成路线分析及应用（12 分）

**【物质合成路线分析】**本路线中先采用  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$  对氨基进行保护，避免合成过程中与

 发生取代反应，而后利用羰基合成醚键，再通过类似  $3\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow$   的反应引入苯环。

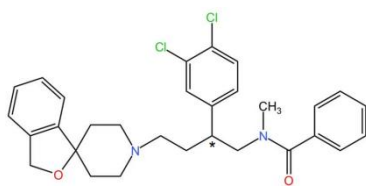
(1)A 中含氧官能团名称为酮羰基；从整个过程来看， $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的作用为保护氨基。

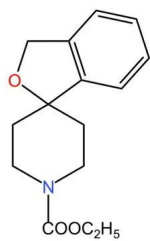
(2)A 中有氨基，可以和水分子互相形成氢键，增大水溶性，B 中氨基转化为酰胺基，同时引入了酯基，水溶性下降，A 正确； $\text{C} \rightarrow \text{D}$  过程中， $-\text{OH}$  上的 H 被取代，同时采用了 NaH 作为反应原料之一，NaH 的 H 为-1 价具有还原性，和  $-\text{OH}$  上的 H 结合成  $\text{H}_2$ ，B 正确；B 中



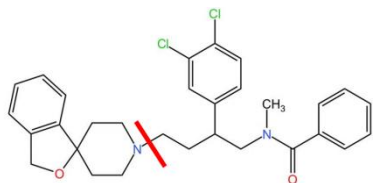
$\text{sp}^2$  杂化的碳原子有两个，C 中

$\text{sp}^2$  杂化的碳原子有一个，C 错误；D 中

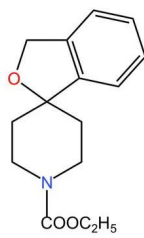
所示分子仅有一个手性碳 ，D 错误。



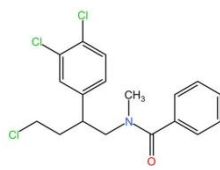
【分析】E 中含有酰胺基和酯基，在 NaOH 作用下能水解生成 和  $\text{HOCOOC}_2\text{H}_5$ ， $\text{HOCOOC}_2\text{H}_5$  在 NaOH 中继续水解得到  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。



中右边部分来源于 X，且有小分子 HCl 生成，为取代反应，可推出 X 结构简式。

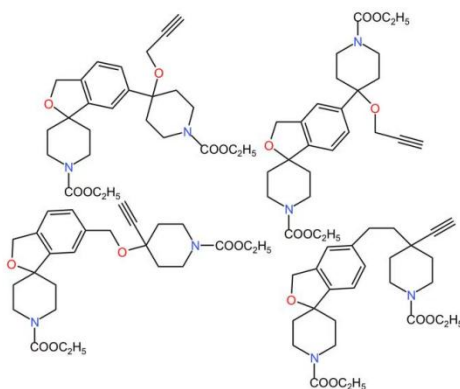


(3) 根据以上分析，E→F 方程式为  $\text{E} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{F} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



(4) 根据以上分析，X 的结构简式为 。

(5) D→E 的过程是通过碳碳三键引入苯环，结合分子式可知其中碳原子数是 D 的两倍，且 D 中也含有碳碳三键，所以副产物为 2 分子 D 通过碳碳三键形成苯环。因此有四种可能。



(6) 目标化合物结构与题目中结构类似，可参考 B→E 的过程添加试剂引入相应结构，其中 D 原子可通过  $\text{CaC}_2/\text{D}_2\text{O}$  引入。余下需分析的即如何将苯酚转化为环己酮，则可以先催化加氢，再氧化。

作者：钱奕航