

绝密★启用前

2019年普通高等学校招生全国统一考试（天津卷）

理科综合 化学部分

第II卷

注意事项：

1. 用黑色墨水的钢笔或签字笔将答案写在答题卡上。

2. 本卷共4题，共64分。

7. (14分) 氮、磷、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)、镆(Mc)为元素周期表中原子序数依次增大的同族元素。回答下列问题：

(1) 砷在元素周期表中的位置_____。 ${}_{115}^{288}\text{Mc}$ 的中子数为_____。

已知：



由此推知，其中最稳定的磷单质是_____。

(2) 氮和磷氢化物性质的比较：

热稳定性： NH_3 _____ PH_3 (填“>”或“<”)。

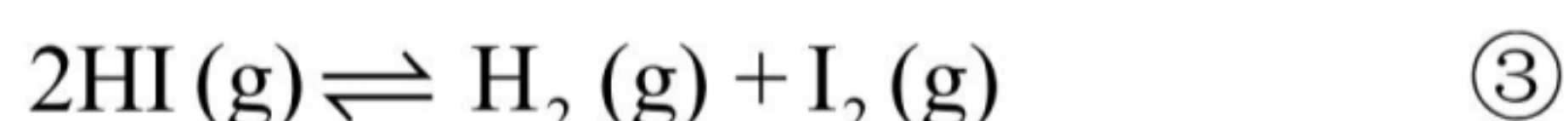
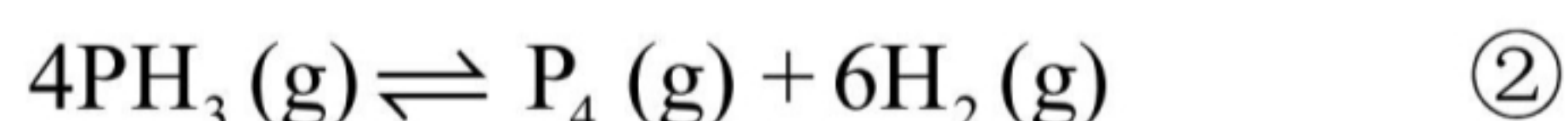
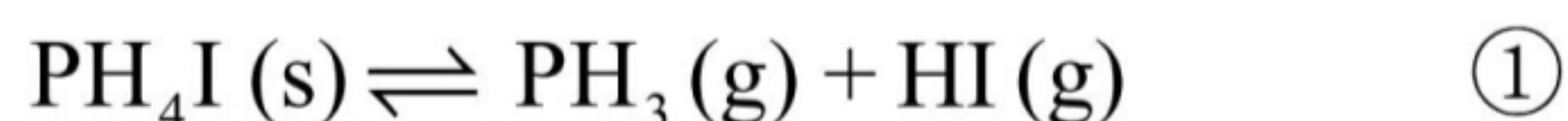
沸点： N_2H_4 _____ P_2H_4 (填“>”或“<”)，判断依据是_____。

(3) PH_3 和 NH_3 与卤化氢的反应相似，产物的结构和性质也相似。下列对 PH_3 与 HI 反应产物的推断正确的是_____ (填序号)。

a. 不能与 NaOH 反应 b. 含离子键、共价键 c. 能与水反应

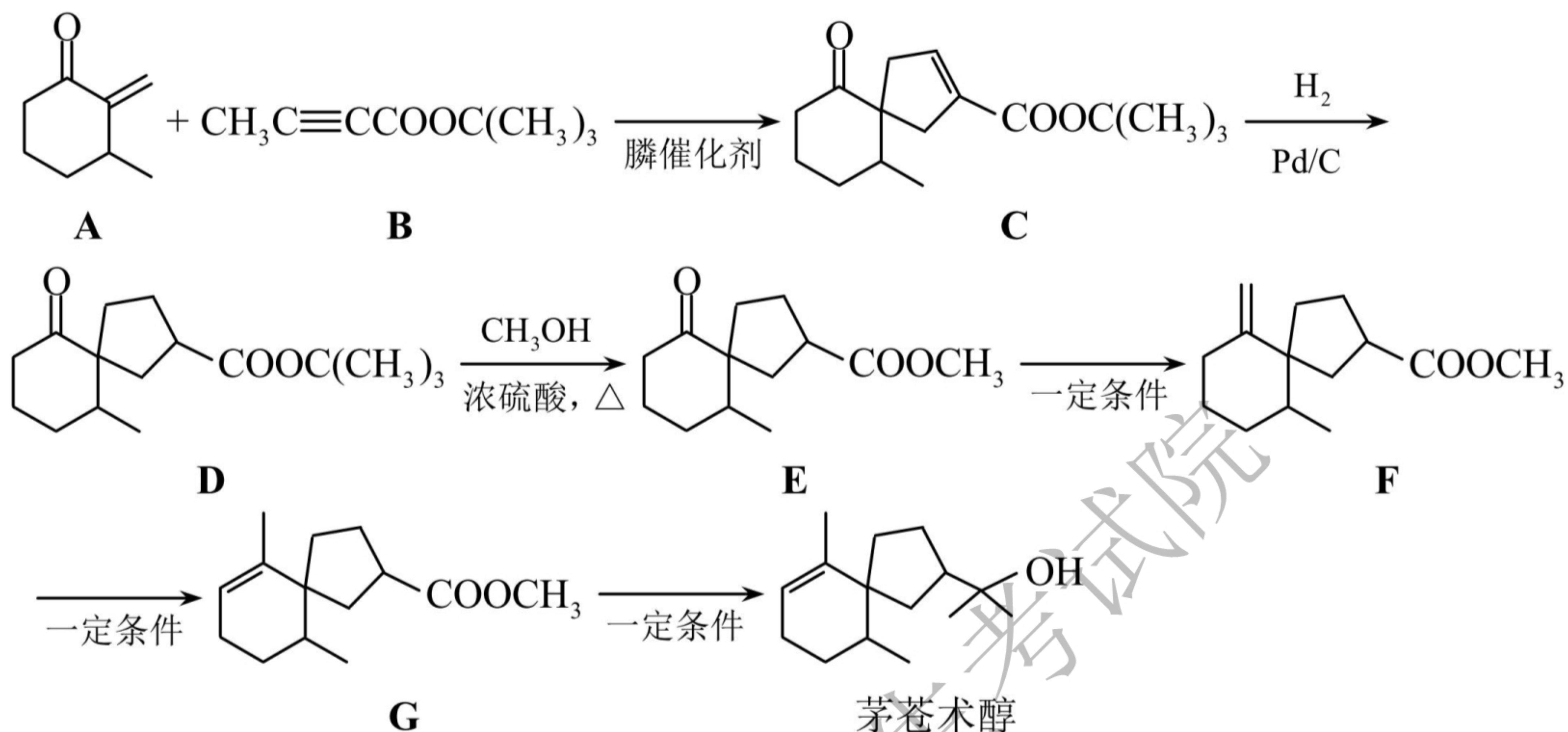
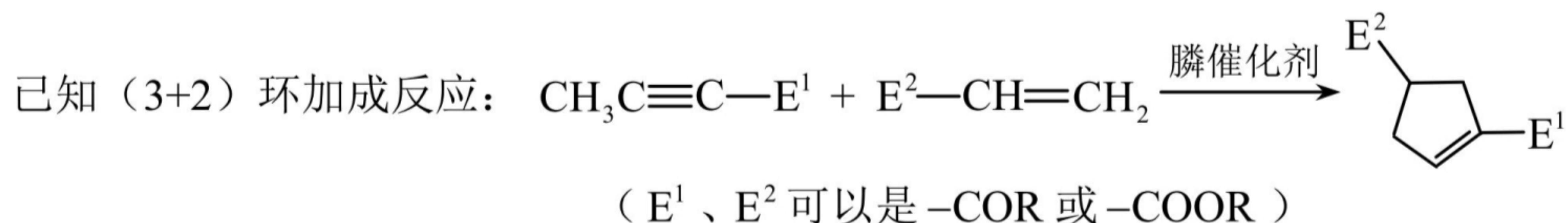
(4) SbCl_3 能发生较强烈的水解，生成难溶的 SbOCl ，写出该反应的化学方程式_____，因此，配制 SbCl_3 溶液应注意_____。

(5) 在1 L真空密闭容器中加入a mol PH_4I 固体， $t^\circ\text{C}$ 时发生如下反应：



达平衡时，体系中 $n(\text{HI}) = b \text{ mol}$ ， $n(\text{I}_2) = c \text{ mol}$ ， $n(\text{H}_2) = d \text{ mol}$ ，则 $t^\circ\text{C}$ 时反应①的平衡常数 K 值为_____ (用字母表示)。

8. (18分) 我国化学家首次实现了磷催化的(3+2)环加成反应,并依据该反应,发展了一条合成中草药活性成分茅苍术醇的有效路线。

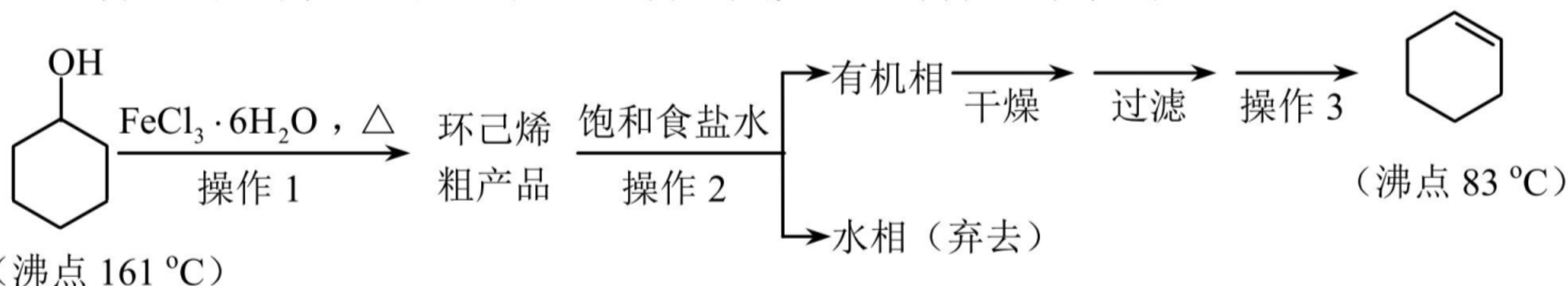


回答下列问题:

- 茅苍术醇的分子式为_____，所含官能团名称为_____，分子中手性碳原子(连有四个不同的原子或原子团)的数目为_____。
- 化合物 **B** 的核磁共振氢谱中有_____个吸收峰;其满足以下条件的同分异构体(不考虑手性异构)数目为_____。
 - 分子中含有碳碳三键和乙酯基($-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)
 - 分子中有连续四个碳原子在一条直线上
 写出其中碳碳三键和乙酯基直接相连的同分异构体的结构简式_____。
- C** \rightarrow **D** 的反应类型为_____。
- D** \rightarrow **E** 的化学方程式为_____，除 **E** 外该反应另一产物的系统命名为_____。
- 下列试剂分别与 **F** 和 **G** 反应,可生成相同环状产物的是_____ (填序号)。
 - Br_2
 - HBr
 - NaOH 溶液
- 参考以上合成路线及条件,选择两种链状不饱和酯,通过两步反应合成化合物 **M**,在方框中写出路线图(其他试剂任选)。



9. (18分) 环己烯是重要的化工原料。其实验室制备流程如下:



回答下列问题:

I. 环己烯的制备与提纯

(1) 原料环己醇中若含苯酚杂质, 检验试剂为_____, 现象为_____。

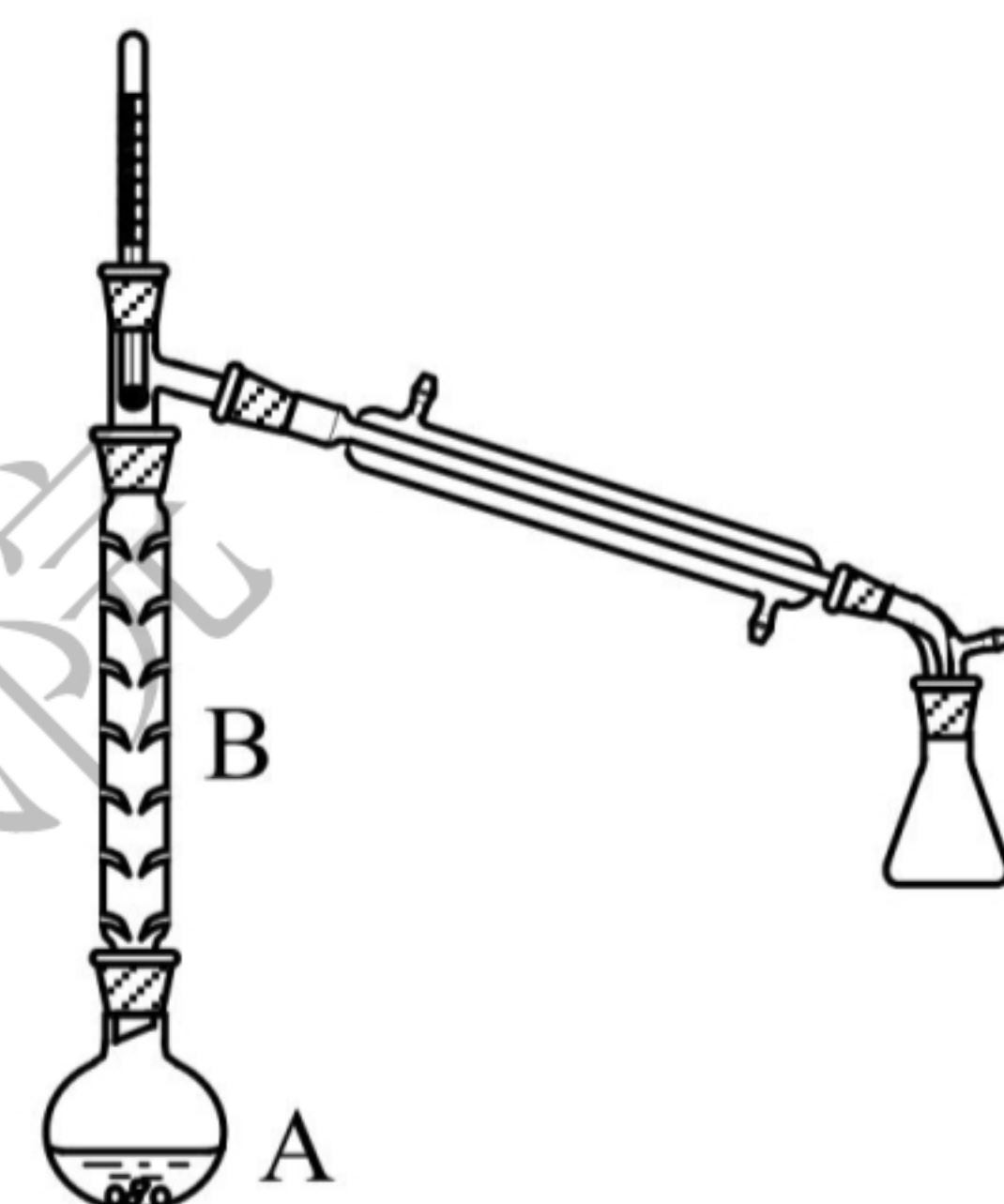
(2) 操作 1 的装置如图所示 (加热和夹持装置已略去)。

①烧瓶 A 中进行的可逆反应化学方程式为_____, 浓硫酸也可作该反应的催化剂, 选择 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 而不用浓硫酸的原因为_____ (填序号)。

a. 浓硫酸易使原料炭化并产生 SO_2

b. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 污染小、可循环使用, 符合绿色化学理念

c. 同等条件下, 用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 比浓硫酸的平衡转化率高



②仪器 B 的作用为_____。

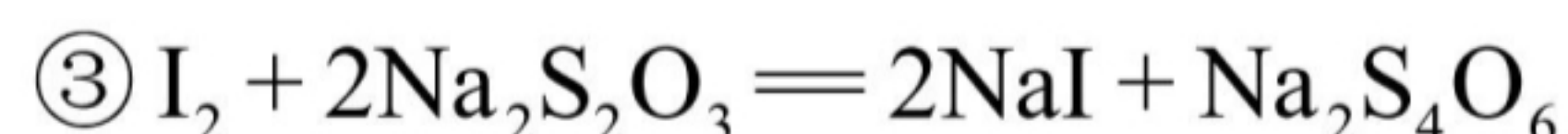
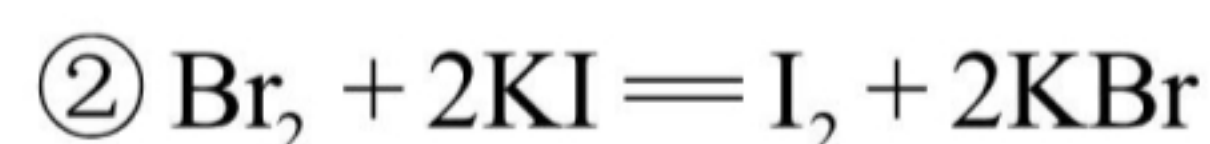
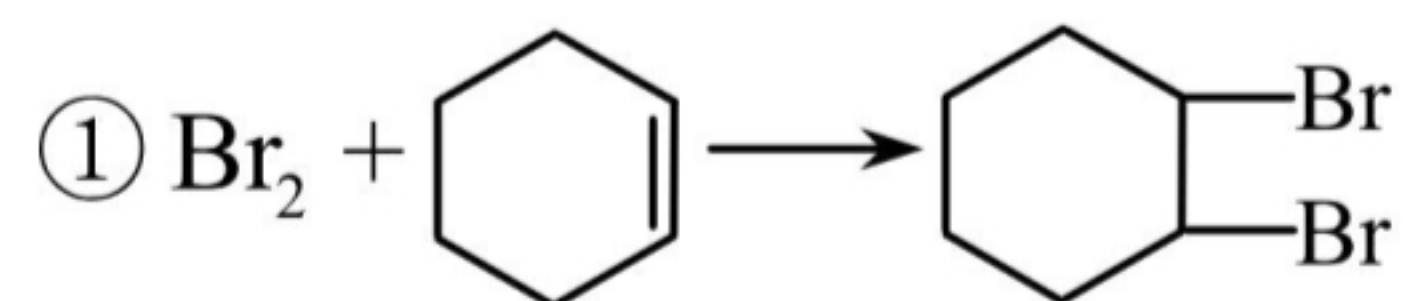
(3) 操作 2 用到的玻璃仪器是_____。

(4) 将操作 3 (蒸馏) 的步骤补齐: 安装蒸馏装置, 加入待蒸馏的物质和沸石, _____, 弃去前馏分, 收集 83 °C 的馏分。

II. 环己烯含量的测定

在一定条件下, 向 $a \text{ g}$ 环己烯样品中加入定量制得的 $b \text{ mol Br}_2$, 与环己烯充分反应后, 剩余的 Br_2 与足量 KI 作用生成 I_2 , 用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 终点时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 $v \text{ mL}$ (以上数据均已扣除干扰因素)。

测定过程中, 发生的反应如下:



(5) 滴定所用指示剂为_____。样品中环己烯的质量分数为_____ (用字母表示)。

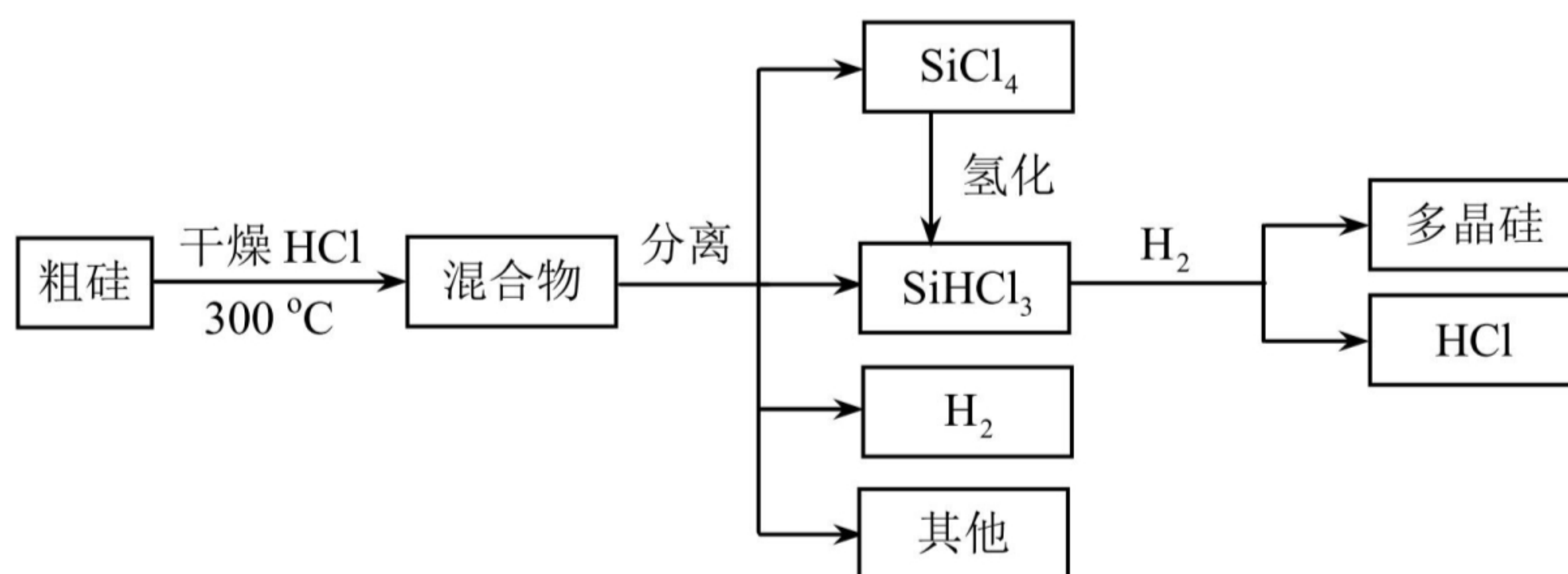
(6) 下列情况会导致测定结果偏低的是_____ (填序号)。

a. 样品中含有苯酚杂质

b. 在测定过程中部分环己烯挥发

c. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液部分被氧化

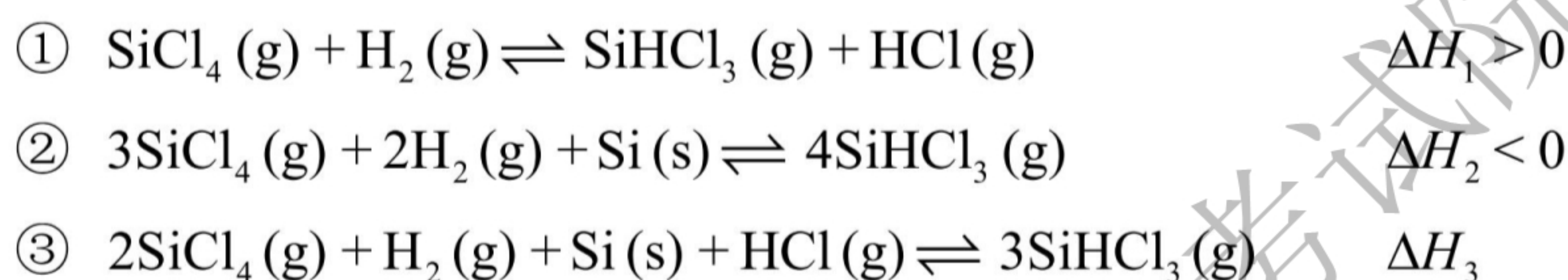
10. (14分) 多晶硅是制作光伏电池的关键材料。以下是由粗硅制备多晶硅的简易过程。



回答下列问题：

I. 硅粉与 HCl 在 300 °C 时反应生成 1 mol SiHCl_3 气体和 H_2 ，放出 225 kJ 热量，该反应的热化学方程式为_____。 SiHCl_3 的电子式为_____。

II. 将 SiCl_4 氢化为 SiHCl_3 有三种方法，对应的反应依次为：



(1) 氢化过程中所需的高纯度 H_2 可用惰性电极电解 KOH 溶液制备，写出产生 H_2 的电极名称_____（填“阳极”或“阴极”），该电极反应方程式为_____。

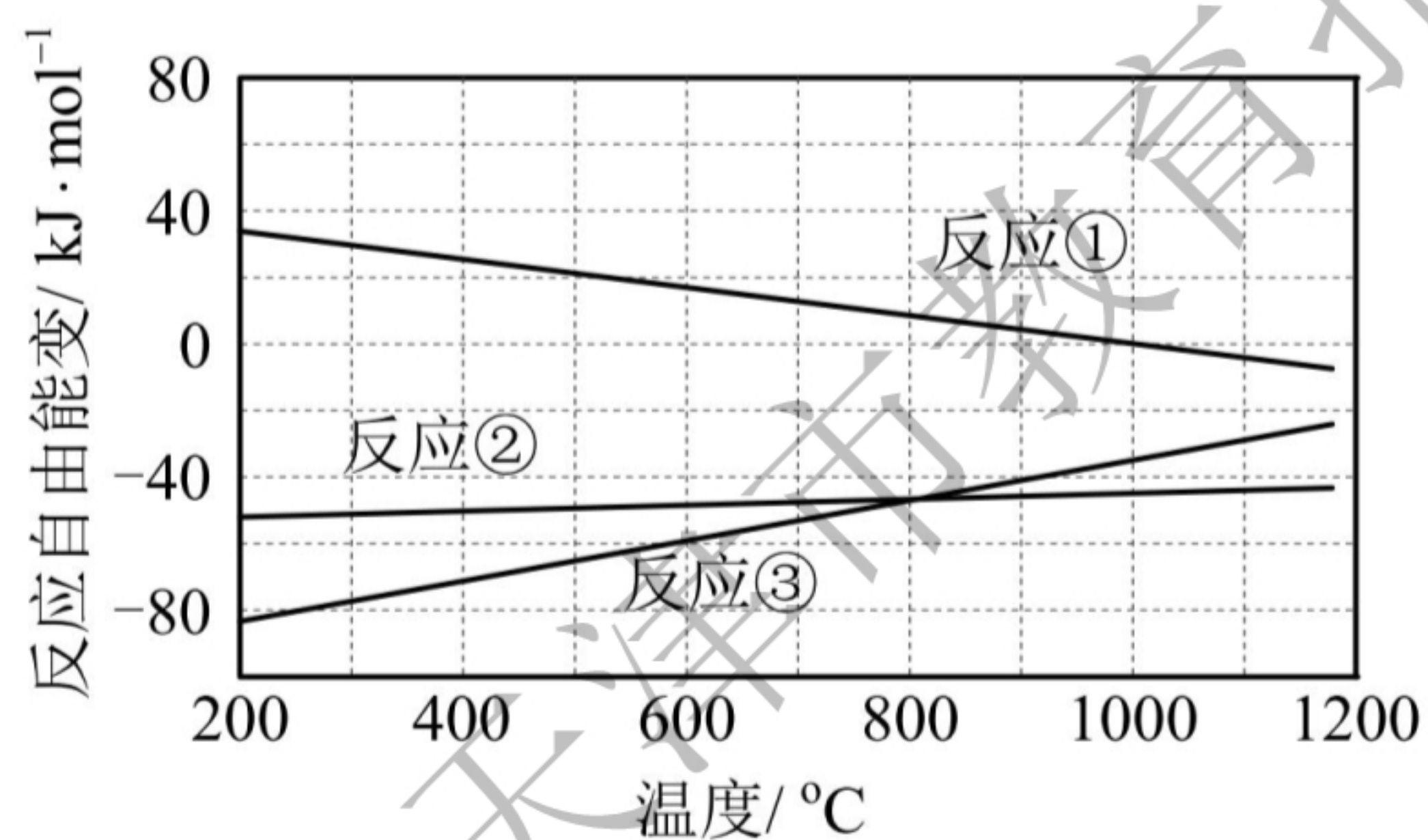


图 1

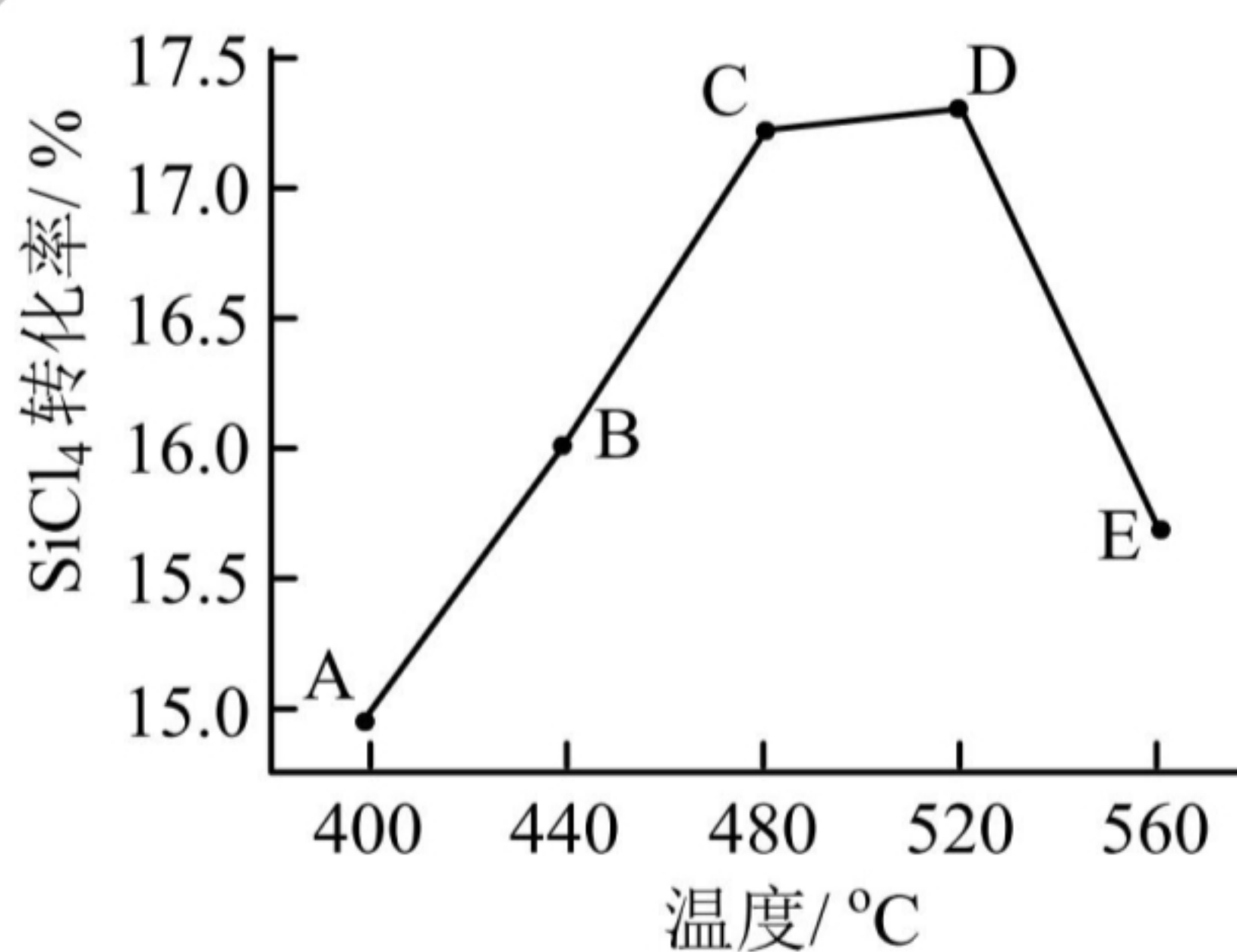


图 2

(2) 已知体系自由能变 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ， $\Delta G < 0$ 时反应自发进行。三个氢化反应的 ΔG 与温度的关系如图 1 所示，可知：反应①能自发进行的最低温度是_____；相同温度下，反应②比反应①的 ΔG 小，主要原因是_____。

(3) 不同温度下反应②中 SiCl_4 转化率如图 2 所示。下列叙述正确的是_____（填序号）。

- a. B 点： $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ b. $v_{\text{正}}$ ：A 点 > E 点 c. 反应适宜温度：480 ~ 520 °C

(4) 反应③的 $\Delta H_3 =$ _____（用 ΔH_1 ， ΔH_2 表示）。温度升高，反应③的平衡常数 K _____（填“增大”、“减小”或“不变”）。

(5) 由粗硅制备多晶硅过程中循环使用的物质除 SiCl_4 、 SiHCl_3 和 Si 外，还有_____（填分子式）。