

2012 年全国统一高考化学试卷（新课标）

一、选择题（每小题 6 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）

- （6 分）下列叙述中正确的是（ ）
 - 液溴易挥发，在存放液溴的试剂瓶中应加水封
 - 能使润湿的淀粉 KI 试纸变成蓝色的物质一定是 Cl_2
 - 某溶液中加入 CCl_4 ， CCl_4 层显紫色，证明原溶液中存在 I^-
 - 某溶液中加入 BaCl_2 溶液，产生不溶于稀硝酸的白色沉淀，该溶液一定含有 Ag^+
- （6 分）下列说法正确的是（ ）
 - 医用酒精的浓度通常是 95%
 - 单质硅是将太阳能转化为电能的常用材料
 - 淀粉、纤维素和油脂都属于天然高分子化合物
 - 合成纤维和光导纤维都是新型无机非金属材料
- （6 分）用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值，下列叙述中不正确的是（ ）
 - 分子总数为 N_A 的 NO_2 和 CO_2 混合气体中含有的氧原子数为 $2N_A$
 - 28 g 乙烯和环丁烷（ C_4H_8 ）的混合气体中含有的碳原子数为 $2N_A$
 - 常温常压下，92g 的 NO_2 和 N_2O_4 混合气体含有的原子数为 $6N_A$
 - 常温常压下，22.4 L 氯气与足量的镁粉充分反应，转移的电子数为 $2N_A$
- （6 分）分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 且可与金属钠反应放出氢气的有机物有（不考虑立体异构）（ ）
 - 5 种
 - 6 种
 - 7 种
 - 8 种
- （6 分）已知温度 T 时水的离子积常数为 K_w ，该温度下，将浓度为 $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的一元酸 HA 与 $b \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 一元碱 BOH 等体积混合，可判定该溶液呈中性的依据是（ ）
 - $a=b$
 - 混合溶液的 $\text{pH}=7$
 - 混合溶液中， $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_w} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 - 混合溶液中， $c(\text{H}^+) + c(\text{B}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$

6. (6分) 分析下表中各项的排布规律, 按此规律排布第 26 项应为 ()

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_2H_4	C_2H_6	C_2H_6O	$C_2H_6O_2$	C_3H_6	C_3H_8	C_3H_8O	$C_3H_8O_2$	C_4H_8	C_4H_{10}

A. C_7H_{16}

B. $C_7H_{14}O_2$

C. C_8H_{18}

D. $C_8H_{18}O$

7. (6分) 短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大, 其中 W 的阴离子的核外电子数与 X、Y、Z 原子的核外内层电子数相同. X 的一种核素在考古时常用来鉴定一些文物的年代, 工业上采用液态空气分馏方法来生产 Y 的单质, 而 Z 不能形成双原子分子. 根据以上叙述, 下列说法中正确的是 ()

A. 上述四种元素的原子半径大小为 $W < X < Y < Z$

B. W、X、Y、Z 原子的核外最外层电子数的总和为 20

C. W 与 Y 可形成既含极性共价键又含非极性共价键的化合物

D. 由 W 与 X 组成的化合物的沸点总低于由 W 与 Y 组成的化合物的沸点

二、必考题 (本题包括 26~28 三大题, 共 43 分. 每个试题考生都必须作答)

8. (14分) 铁是应用最广泛的金属, 铁的卤化物、氧化物以及高价铁的含氧酸盐均为重要化合物.

(1) 要确定铁的某氯化物 $FeCl_x$ 的化学式, 可用离子交换和滴定的方法. 实验中称取 0.54g $FeCl_x$ 样品, 溶解后先进行阳离子交换预处理, 再通过含有饱和 OH^- 的阴离子交换柱, 使 Cl^- 和 OH^- 发生交换. 交换完成后, 流出溶液的 OH^- 用 $0.40mol \cdot L^{-1}$ 的盐酸滴定, 滴至终点时消耗盐酸 25.0mL. 计算该样品中氯的物质的量, 并求出 $FeCl_x$ 中的 x 值: _____ (列出计算过程)

(2) 现有一含有 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的混合物的样品, 采用上述方法测得 $n(Fe) : n(Cl) = 1 : 2.1$, 则该样品中 $FeCl_3$ 的物质的量分数为 _____. 在实验室中, $FeCl_2$ 可用铁粉和 _____ 反应制备, $FeCl_3$ 可用铁粉和 _____ 反应制备;

(3) $FeCl_3$ 与氢碘酸反应时可生成棕色物质, 该反应的离子方程式为 _____.

(4) 高铁酸钾 (K_2FeO_4) 是一种强氧化剂, 可作为水处理剂和高容量电池材

料. FeCl_3 和 KClO 在强碱性条件下反应可生成 K_2FeO_4 , 其反应的离子方程式为_____. 与 $\text{MnO}_2 \square \text{Zn}$ 电池类似, $\text{K}_2\text{FeO}_4 \square \text{Zn}$ 也可以组成碱性电池, K_2FeO_4 在电池中作为正极材料, 其电极反应式为_____. 该电池总反应的离子方程式为_____.

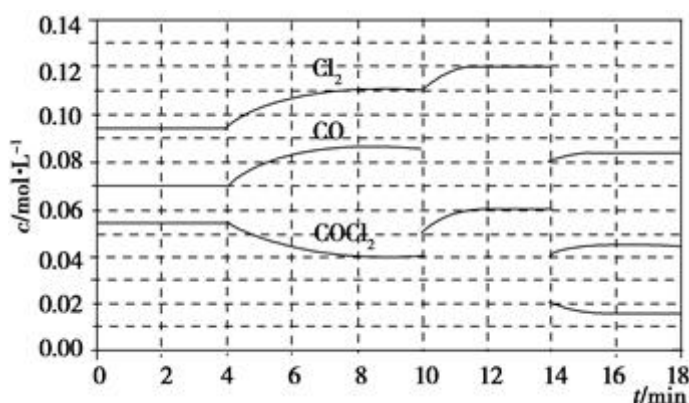
9. (15 分) 光气 (COCl_2) 在塑料、制革、制药等工业中有许多用途, 工业上采用 CO 与 Cl_2 在活性炭催化下合成。

(1) 实验室中常用来制备氯气的化学方程式为_____;

(2) 工业上利用天然气 (主要成分为 CH_4) 与 CO_2 进行高温重整制备 CO , 已知 CH_4 、 H_2 和 CO 的燃烧热 (ΔH) 分别为 $\square 890.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\square 285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\square 283.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则生成 1m^3 (标准状况) CO 所需热量为_____;

(3) 实验室中可用氯仿 (CHCl_3) 与双氧水直接反应制备光气, 其反应的化学方程式为_____;

(4) COCl_2 的分解反应为 $\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ $\Delta H = +108\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 反应体系达到平衡后, 各物质的浓度在不同条件下的变化状况如图所示 (第 10min 到 14min COCl_2 的浓度变化曲线未示出):



①计算反应在第 8min 时的平衡常数 $K =$ _____;

②比较第 2min 反应温度 $T(2)$ 与第 8min 反应温度 $T(8)$ 的高低: $T(2)$ _____ $T(8)$ (填“>”、“<”或“=”)

③若 12min 时反应于 $T(8)$ 下重新达到平衡, 则此时 $c(\text{COCl}_2) =$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

④比较产物 CO 在 2~3min、5~6min、12~13min 时平均反应速率 [平均反应速率分别以 $v(2\sim3)$ 、 $v(5\sim6)$ 、 $v(12\sim13)$ 表示] 的大小_____;

⑤比较反应物 COCl_2 在 5~6min、15~16min 时平均反应速率的大小： $v(5\sim 6)$ _____ $v(15\sim 16)$ （填“>”、“<”或“=”），原因是_____。

10. （14 分）溴苯是一种化工原料，实验室合成溴体的装置示意图及有关数据如下：

	苯	溴	溴苯
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	0.88	3.10	1.50
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	80	59	156
水中溶解度	微溶	微溶	微溶

按下列合成步骤回答问题：

（1）在 a 中加入 15mL 无水苯和少量铁屑。在 b 中小心加入 4.0mL 液态溴。向 a 中滴入几滴溴，有白雾产生，是因为生成了_____气体。继续滴加至液溴滴完。装置 d 的作用是_____；

（2）液溴滴完后，经过下列步骤分离提纯：

①向 a 中加入 10mL 水，然后过滤除去未反应的铁屑；

②滤液依次用 10mL 水、8mL 10% 的 NaOH 溶液、10mL 水洗涤。NaOH 溶液洗涤的作用是_____；

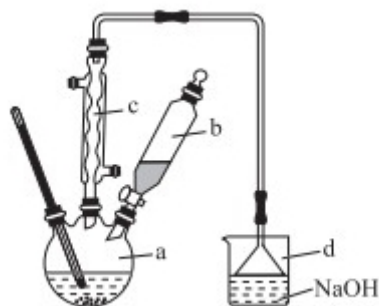
③向分出的粗溴苯中加入少量的无水氯化钙，静置、过滤。加入氯化钙的目的是_____；

（3）经以上分离操作后，粗溴苯中还含有的主要杂质为_____，要进一步提纯，下列操作中必须的是_____；（填入正确选项前的字母）

A. 重结晶 B. 过滤 C. 蒸馏 D. 萃取

（4）在该实验中，a 的容积最适合的是_____。（填入正确选项前的字母）

A.25mL B.50mL C.250mL D.500mL.



二、选考题（本题包括 36~38 三大题，每大题均为 15 分。考生任选一题作答，如果多做，则按所做的第一题计分）

11. （15 分）由黄铜矿（主要成分是 CuFeS_2 ）炼制精铜的工艺流程示意图如图 1 所示：



图 1

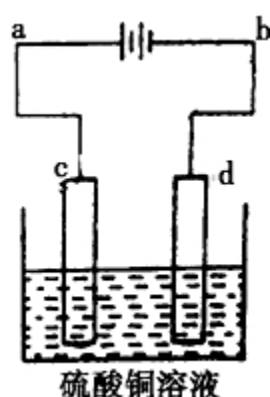


图 2

(1) 在反射炉中，把铜精矿砂和石英砂混合加热到 1000°C 左右，黄铜矿与空气反应生成 Cu 和 Fe 的低价硫化物，且部分 Fe 的硫化物转变为 Fe 的低价氧化物。该过程中两个主要反应的化学方程式分别是_____、_____，反射炉内生成炉渣的主要成分是_____；

(2) 冰铜 (Cu_2S 和 FeS 互相熔合而成) 含 Cu 量为 20%~50%。转炉中，将冰铜加熔剂（石英砂）在 1200°C 左右吹入空气进行吹炼。冰铜中的 Cu_2S 被氧化为 Cu_2O ，生成的 Cu_2O 与 Cu_2S 反应，生成含 Cu 量约为 98.5% 的粗铜，该过程中发生反应的化学方程式分别是_____、_____；

(3) 粗铜的电解精炼如图 2 所示。在粗铜的电解过程中，粗铜板应是图中电极_____（填图中的字母）；在电极 d 上发生的电极反应式为_____，若粗铜中还含有 Au、Ag、Fe，它们在电解槽中的存在形式和位置为_____。

12. （15 分）VIA 族的氧、硫、硒（Se）、碲（Te）等元素在化合物中常表现出多种氧化态，含 VIA 族元素的化合物在研究和生产中有许多重要用途。请回答下列问题：

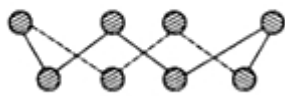


图 1

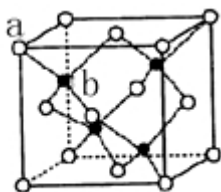


图 2

(1) S 单质的常见形式是 S_8 ，其环状结构如图 1 所示，S 原子采用的轨道杂化方式是_____；

(2) 原子的第一电离能是指气态电中性基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量，O、S、Se 原子的第一电离能由大到小的顺序为_____；

(3) Se 的原子序数为_____，其核外 M 层电子的排布式为_____；

(4) H_2Se 的酸性比 H_2S _____（填“强”或“弱”）。气态 SeO_3 分子的立体构型为_____， SO_3^{2-} 离子的立体构型为_____；

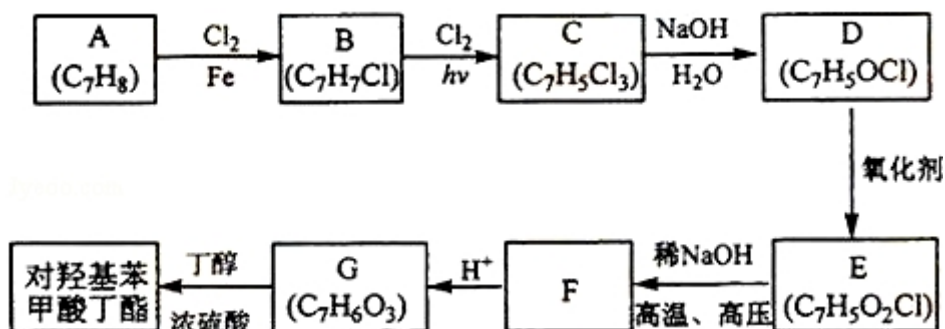
(5) H_2SeO_3 的 K_1 和 K_2 分别是 2.7×10^{-3} 和 2.5×10^{-8} ， H_2SeO_4 的第一步几乎完全电离， K_2 是 1.2×10^{-2} ，请根据结构与性质的关系解释：

① H_2SeO_3 和 H_2SeO_4 的第一步电离程度大于第二步电离的原因：_____；

② H_2SeO_4 比 H_2SeO_3 酸性强的原因：_____。

(6) ZnS 在荧光体、光导体材料、涂料、颜料等行业中应用广泛。立方 ZnS 晶体结构如图 2 所示，其晶胞边长为 540.0 pm，密度为_____ $g \cdot cm^{-3}$ （列式并计算），a 位置 S^{2-} 离子与 b 位置 Zn^{2+} 离子之间的距离为_____ pm（列式表示）

13. （15 分）对羟基苯甲酸丁酯（俗称尼泊金丁酯）可用作防腐剂，对酵母和霉菌有很强的抑制作用，工业上常用对羟基苯甲酸与丁醇在浓硫酸催化下进行酯化反应而制得。以下是某课题组开发的从廉价、易得的化工原料出发制备对羟基苯甲酸丁酯的合成路线：



已知以下信息：

①通常在同一个碳原子上连接两个羟基不稳定，易脱水形成羰基；

②D 可与银氨溶液反应生成银镜；

③F 的核磁共振氢谱表明有两种不同化学环境的氢，且峰面积比为 1：1。

回答下列问题：

(1) A 的化学名称为_____；

(2) 由 B 生成 C 的化学方程式为_____，该反应的类型为_____；

(3) F 的分子式为_____；

(4) G 的结构简式为_____；

(5) E 的同分异构体中含有苯环且能发生银镜反应的共有_____种，其中核磁共振氢谱有三种不同化学环境的氢，且峰面积比为 2：2：1 的是_____（写结构简式）。

2012 年全国统一高考化学试卷（新课标）

参考答案与试题解析

一、选择题（每小题 6 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. （6 分）下列叙述中正确的是（ ）

- A. 液溴易挥发，在存放液溴的试剂瓶中应加水封
- B. 能使润湿的淀粉 KI 试纸变成蓝色的物质一定是 Cl_2
- C. 某溶液中加入 CCl_4 ， CCl_4 层显紫色，证明原溶液中存在 I^-
- D. 某溶液中加入 BaCl_2 溶液，产生不溶于稀硝酸的白色沉淀，该溶液一定含有 Ag^+

【考点】PS：物质的检验和鉴别的基本方法选择及应用；PT：物质的检验和鉴别的实验方案设计．

【专题】542：化学实验基本操作．

【分析】A. 实验室保存液溴常用水封的方法；

B. 能使润湿的淀粉 KI 试纸变成蓝色的物质具有氧化性；

C. CCl_4 层显紫色，证明原溶液中存在 I_2 ；

D. 溶液中加入 BaCl_2 溶液，产生不溶于稀硝酸的白色沉淀，可能为 AgCl 或 BaSO_4 ．

【解答】解：A. 液溴易挥发，密度比水大，实验室常用水封的方法保存，故 A 正确；

B. 能使润湿的淀粉 KI 试纸变成蓝色的物质具有氧化性，可能为 NO_2 、 O_3 、 Cl_2 等物质，但不一定为 Cl_2 ，故 B 错误；

C. CCl_4 层显紫色，证明原溶液中存在 I_2 ， I^- 无色，故 C 错误；

D. 溶液中加入 BaCl_2 溶液，产生不溶于稀硝酸的白色沉淀，可能为 AgCl 或 BaSO_4 ，不一定含有 Ag^+ ，故 D 错误。

故选：A。

【点评】 本题考查物质的保存、检验等知识，题目难度不大，解答该类题目注意把握相关化学基本实验操作。

2. (6分) 下列说法正确的是 ()

- A. 医用酒精的浓度通常是 95%
- B. 单质硅是将太阳能转化为电能的常用材料
- C. 淀粉、纤维素和油脂都属于天然高分子化合物
- D. 合成纤维和光导纤维都是新型无机非金属材料

【考点】 FH: 硅和二氧化硅; IO: 生活中的有机化合物; L1: 有机高分子化合物的结构和性质。

【专题】 55: 化学计算。

【分析】 A、医用酒精的浓度通常是 75%，此浓度杀菌消毒作用强；

B、单质硅可以制太阳能电池板，是将太阳能转化为电能；

C、油脂不是高分子化合物；

D、合成纤维是有机非金属材料，光导纤维是新型无机非金属材料；

【解答】 解：A、医用酒精的浓度通常是 75%，此浓度杀菌消毒作用强；故 A 错误；

B、单质硅可以制太阳能电池板，是将太阳能转化为电能；故 B 正确；

C、淀粉、纤维素都属于天然高分子化合物，油脂不是高分子化合物；故 C 错误；

D、合成纤维是有机非金属材料，光导纤维是新型无机非金属材料；故 D 错误；

故选：B。

【点评】 本题考查了硅性质的应用，高分子化合物的判断，生活中有机物的分类结构和性质应用判断，题目较简单。

3. (6分) 用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值，下列叙述中不正确的是 ()

- A. 分子总数为 N_A 的 NO_2 和 CO_2 混合气体中含有的氧原子数为 $2N_A$

- B. 28 g 乙烯和环丁烷 (C_4H_8) 的混合气体中含有的碳原子数为 $2N_A$
- C. 常温常压下, 92g 的 NO_2 和 N_2O_4 混合气体含有的原子数为 $6N_A$
- D. 常温常压下, 22.4 L 氯气与足量的镁粉充分反应, 转移的电子数为 $2N_A$

【考点】4F: 阿伏加德罗常数.

【专题】518: 阿伏加德罗常数和阿伏加德罗定律.

【分析】A、 NO_2 和 CO_2 分子中含有相同氧原子;

B、乙烯和环丁烷 (C_4H_8) 最简式相同为 CH_2 , 计算 28 g CH_2 中所含碳原子物质的量得到所含原子数;

C、 NO_2 和 N_2O_4 分子最简比相同为 NO_2 , 只需计算 92g NO_2 中所含原子数;

D、依据气体摩尔体积的应用条件分析;

【解答】解: A、 NO_2 和 CO_2 分子中含有相同氧原子, 分子总数为 N_A 的 NO_2 和 CO_2 混合气体含有的氧原子数为 $2N_A$, 故 A 正确;

B、28 g 乙烯和环丁烷 (C_4H_8) 的混合气体中, 乙烯和环丁烷 (C_4H_8) 最简式相同为 CH_2 , 计算 28 g CH_2 中所含碳原子物质的量 $= \frac{28\text{g}}{14\text{g/mol}} = 2\text{mol}$, 含有的碳原子数为 $2N_A$, 故 B 正确;

C、 NO_2 和 N_2O_4 分子最简比相同为 NO_2 计算 92g NO_2 中所含原子数 $= \frac{92\text{g}}{46\text{g/mol}} \times 3 \times N_A = 6N_A$, 故 C 正确;

D、常温常压下, 22.4 L 氯气物质的量不是 1mol, 故 D 错误;

故选: D。

【点评】本题考查了阿伏加德罗常数的应用, 主要是微粒数的计算, 气体摩尔体积的条件计算应用, 题目难度中等.

4. (6 分) 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 且可与金属钠反应放出氢气的有机物有 (不考虑立体异构) ()

- A. 5 种 B. 6 种 C. 7 种 D. 8 种

【考点】I4: 同分异构现象和同分异构体.

【专题】532：同分异构体的类型及其判定.

【分析】分子式为 $C_5H_{12}O$ 的有机物，能与金属钠反应放出氢气，说明分子中含有 $-OH$ ，该物质为戊醇，可以看作羟基取代戊烷形成的醇，戊烷有正戊烷、异戊烷、新戊烷，结合等效氢判断.

【解答】解：分子式为 $C_5H_{12}O$ 的有机物，能与金属钠反应放出氢气，说明分子中含有 $-OH$ ，该物质为戊醇，可以看作羟基取代戊烷形成的醇，戊烷有正戊烷、异戊烷、新戊烷，

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ 分子中有 3 种 H 原子，被 $-OH$ 取代得到 3 种醇；

$CH_3CH_2CH(CH_3)_2$ 分子中有 4 种 H 原子，被 $-OH$ 取代得到 4 种醇；

$C(CH_3)_4$ 分子中有 1 种 H 原子，被 $-OH$ 取代得到 1 种醇；

所以该有机物的可能结构有 8 种，

故选：D。

【点评】本题考查有机物的推断、同分异构体的书写等，难度中等，可以利用羟基异构判断，但相对羟基取代复杂.

5. (6 分) 已知温度 T 时水的离子积常数为 K_w ，该温度下，将浓度为 $a \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的一元酸 HA 与 $b \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 一元碱 BOH 等体积混合，可判定该溶液呈中性的依据是 ()

A. $a=b$

B. 混合溶液的 $pH=7$

C. 混合溶液中， $c(H^+) = \sqrt{K_w} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

D. 混合溶液中， $c(H^+) + c(B^+) = c(OH^-) + c(A^-)$

【考点】DO：酸碱混合时的定性判断及有关 pH 的计算.

【专题】51G：电离平衡与溶液的 pH 专题.

【分析】温度 T 时水的离子积常数为 K_w ，浓度为 $a \text{ mol/L}$ 的一元酸 HA 与 $b \text{ mol/L}$ 的一元碱 BOH 等体积混合，若溶液呈中性，反应后的溶液中应存在 $c(H^+) = c(OH^-) = \sqrt{K_w} \text{ mol/L}$.

【解答】解：A. 因酸碱的强弱未知， $a=b$ ，只能说明酸碱恰好完全反应，但如

为强酸弱碱盐或强碱弱酸盐，则溶液不呈中性，故 A 错误；

B. 因温度未知，则 $\text{pH}=7$ 不一定为中性，故 B 错误；

C. 混合溶液中， $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_w} \text{ mol/L}$ ，根据 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$ ，可知溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_w} \text{ mol/L}$ ，溶液呈中性，故 C 正确；

D. 任何溶液都存在电荷守恒，即 $c(\text{H}^+) + c(\text{B}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$ ，不能确定溶液的酸碱性，故 D 错误。

故选：C。

【点评】本题考查酸碱混合的定性判断，题目难度中等，注意溶液呈中性应存在 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，由于温度未知，且酸碱的强弱未知，不能根据 pH 以及酸碱的物质的量关系判断。

6. (6 分) 分析下表中各项的排布规律，按此规律排布第 26 项应为 ()

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_2H_4	C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	C_3H_6	C_3H_8	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	C_4H_8	C_4H_{10}

A. C_7H_{16}

B. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$

C. C_8H_{18}

D. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$

【考点】RE：探究化学规律。

【专题】16：压轴题；536：有机物分子组成通式的应用规律。

【分析】根据表中的化学式规律采用分组分类法推出：每 4 个化学式为一组，依次是烯烃、烷烃、饱和一元醇、饱和二元醇。第 26 项应在第 7 组第二位的烷烃，相邻组碳原子数相差 1，该组中碳原子数为 $2 + (7 - 1) \times 1 = 8$ 。

【解答】解：根据表中的化学式规律采用分组分类法推出：每 4 个化学式为一组，依次是烯烃、烷烃、饱和一元醇、饱和二元醇。把表中化学式分为 4 循环， $26 = 4 \times 6 + 2$ ，即第 26 项应在第 7 组第二位的烷烃，相邻组碳原子数相差 1，该组中碳原子数为 $2 + (7 - 1) \times 1 = 8$ ，故第 26 项则为 C_8H_{18} 。

故选：C。

【点评】考查分子式的判断，难度中等，实际是一道数学题，不需要过多的化学知识，细心分析表中化学式的有关数据，找出规律，即可解题，寻找规律是关键。

7. (6分) 短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，其中 W 的阴离子的核外电子数与 X、Y、Z 原子的核外内层电子数相同。X 的一种核素在考古时常用来鉴定一些文物的年代，工业上采用液态空气分馏方法来生产 Y 的单质，而 Z 不能形成双原子分子。根据以上叙述，下列说法中正确的是 ()
- A. 上述四种元素的原子半径大小为 $W < X < Y < Z$
- B. W、X、Y、Z 原子的核外最外层电子数的总和为 20
- C. W 与 Y 可形成既含极性共价键又含非极性共价键的化合物
- D. 由 W 与 X 组成的化合物的沸点总低于由 W 与 Y 组成的化合物的沸点

【考点】8F：原子结构与元素周期律的关系。

【专题】16：压轴题；51C：元素周期律与元素周期表专题。

【分析】X 的一种核素在考古时常用来鉴定一些文物的年代，用的是 C^{14} ，采用的是断代法；工业上采用液态空气分馏方法来生产 Y 的单质，这是工业上生产氮的方法，Z 的原子序数大于 X、Y，且不能形成双原子，所以可能是稀有气体 Ne，X、Y、Z 核外内层电子是 2 个，所以 W 是 H，结合元素周期律的递变规律解答该题。

【解答】解：X 的一种核素在考古时常用来鉴定一些文物的年代，用的是 C^{14} ，采用的是断代法；工业上采用液态空气分馏方法来生产 Y 的单质，这是工业上生产氮的方法，Z 的原子序数大于 X、Y，且不能形成双原子，所以可只能是稀有气体 Ne，X、Y、Z 核外内层电子是 2 个，所以 W 是 H，则

- A. X 为 C，Y 为 N，同周期元素从左到右元素的原子半径逐渐减小，则原子半径 $C > N$ ，Z 为 Ne，原子半径测定依据不同，一般不与主族元素的原子半径相比较，故 A 错误；
- B. W、X、Y、Z 原子的核外最外层电子数的总和为 $1+4+5+8=18$ ，故 B 错误；
- C. W 与 Y 可形成 N_2H_4 的化合物，既含极性共价键又含非极性共价键，故 C 正确；

D. W 为 H 元素, X 为 C 元素, Y 为 N 元素, C 和 H 可形成多种烃类化合物, 当相对分子质量较大时, 形成的烃在常温下为液体或固体, 沸点较高, 故 D 错误。

故选: C。

【点评】本题考查原子结构与元素周期律的关系, 题目难度中等, 本题注意正确推断元素的种类为解答该题的关键, 易错点为 C, 注意碳氢化合物的种类以及性质。

二、必考题 (本题包括 26~28 三大题, 共 43 分。每个试题考生都必须作答)

8. (14 分) 铁是应用最广泛的金属, 铁的卤化物、氧化物以及高价铁的含氧酸盐均为重要化合物。

(1) 要确定铁的某氯化物 FeCl_x 的化学式, 可用离子交换和滴定的方法。实验中称取 0.54g FeCl_x 样品, 溶解后先进行阳离子交换预处理, 再通过含有饱和 OH^- 的阴离子交换柱, 使 Cl^- 和 OH^- 发生交换。交换完成后, 流出溶液的 OH^- 用 $0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸滴定, 滴至终点时消耗盐酸 25.0mL。计算该样品中氯的物质的量, 并求出 FeCl_x 中的 x 值: $\underline{n(\text{OH}^-) = n(\text{H}^+) = n(\text{Cl}^-)}$
 $\underline{= 0.0250\text{L} \times 0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.010\text{mol}, \frac{0.54\text{g}}{56 + 35.5x} \times x = 0.010\text{mol}, x = 3}$ (列出计算过程)

(2) 现有一含有 FeCl_2 和 FeCl_3 的混合物的样品, 采用上述方法测得 $n(\text{Fe})$ $\square n(\text{Cl}) = 1 \square 2.1$, 则该样品中 FeCl_3 的物质的量分数为 10%。在实验室中, FeCl_2 可用铁粉和 盐酸 反应制备, FeCl_3 可用铁粉和 氯气 反应制备;

(3) FeCl_3 与氢碘酸反应时可生成棕色物质, 该反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 。

(4) 高铁酸钾 (K_2FeO_4) 是一种强氧化剂, 可作为水处理剂和高容量电池材料。 FeCl_3 和 KClO 在强碱性条件下反应可生成 K_2FeO_4 , 其反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{ClO}^- + 10\text{OH}^- = 2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$ 。与 $\text{MnO}_2 \square \text{Zn}$ 电池类似, $\text{K}_2\text{FeO}_4 \square \text{Zn}$ 也可以组成碱性电池, K_2FeO_4 在电池中作为正极材料, 其电极反应式为 $\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ 。该电池总反应的离

子方程式为 $3\text{Zn}+2\text{FeO}_4^{2-}+8\text{H}_2\text{O}=3\text{Zn}(\text{OH})_2+2\text{Fe}(\text{OH})_3+4\text{OH}^-$ 。

【考点】5A：化学方程式的有关计算；BH：原电池和电解池的工作原理。

【专题】527：几种重要的金属及其化合物。

【分析】（1）依据离子交换关系氢氧根离子物质的量等于氯离子物质的量等于氢离子物质的量，依据 0.54g FeCl_x 中氯离子物质的量计算 x 值；

（2）依据元素守恒计算氯化亚铁和氯化铁物质的量之比，进一步计算氯化铁质量分数；氯化亚铁用铁和稀酸反应生成，氯化铁可以直接用铁和氯气反应得到；

（3）氯化铁具有氧化性碘化氢具有还原性，二者发生氧化还原反应生成氯化亚铁和碘单质；

（4）用 FeCl_3 与 KClO 在强碱性条件下反应制取 K_2FeO_4 ，反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+}+3\text{ClO}^-+10\text{OH}^-=2\text{FeO}_4^{2-}+3\text{Cl}^-+5\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{K}_2\text{FeO}_4\text{-Zn}$ 也可以组成碱性电池， K_2FeO_4 在电池中作为正极材料，负极为锌失电子发生氧化反应，电极反应 $\text{Zn}-2\text{e}^-+2\text{OH}^-=\text{Zn}(\text{OH})_2$ ；依据产物和电子守恒写出正极反应： $\text{FeO}_4^{2-}+3\text{e}^-+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}(\text{OH})_3+5\text{OH}^-$ ；有正极反应和负极反应合并得到电池反应。

【解答】解：（1） $n(\text{Cl})=n(\text{H}^+)=n(\text{OH}^-)=0.0250\text{L}\times 0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.010\text{mol}$ ， 0.54g FeCl_x 样品中含有氯离子物质的量为 $\frac{0.54\text{g}}{56+35.5x}\times x=0.010\text{mol}$ ，解得 $x=3$ ，

故答案为： $n(\text{Cl})=n(\text{H}^+)=n(\text{OH}^-)=0.0250\text{L}\times 0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.010\text{mol}$ ，

$$\frac{0.54\text{g}}{56+35.5x}\times x=0.010\text{mol}, x=3;$$

（2） FeCl_2 和 FeCl_3 的混合物的样品中 FeCl_2 物质的量为 x ， FeCl_3 的物质的量为 y ，则 $(x+y):(2x+3y)=1:2.1$ ，得到 $x:y=9:1$ ，氯化铁物质的量分数= $\frac{1}{9+1}\times 100\%=10\%$ ；

在实验室中， FeCl_2 可用铁粉和盐酸反应得到， FeCl_3 可用铁粉和氯气反应生成，故答案为：10%；盐酸；氯气；

（3）氯化铁具有氧化性碘化氢具有还原性，二者发生氧化还原反应生成氯化亚

铁和碘单质，反应离子方程式为： $2\text{Fe}^{3+}+2\text{I}^{-}=2\text{Fe}^{2+}+\text{I}_2$ ，故答案为：
 $2\text{Fe}^{3+}+2\text{I}^{-}=2\text{Fe}^{2+}+\text{I}_2$ ；

(4) 用 FeCl_3 与 KClO 在强碱性条件下反应制取 K_2FeO_4 ，反应的离子方程式为
 $2\text{Fe}(\text{OH})_3+3\text{ClO}^{-}+4\text{OH}^{-}=2\text{FeO}_4^{2-}+3\text{Cl}^{-}+5\text{H}_2\text{O}$ ，原电池的负极发生氧化反应，正极电极反应式为：① $\text{FeO}_4^{2-}+3\text{e}^{-}+4\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}(\text{OH})_3+5\text{OH}^{-}$ ；负极电极反应为：② $\text{Zn}-2\text{e}^{-}+2\text{OH}^{-}=\text{Zn}(\text{OH})_2$ ；依据电极反应的电子守恒，① $\times 2+$ ② $\times 3$ 合并得到电池反应为： $3\text{Zn}+2\text{FeO}_4^{2-}+8\text{H}_2\text{O}=3\text{Zn}(\text{OH})_2+2\text{Fe}(\text{OH})_3+4\text{OH}^{-}$ ，

故 答 案 为 ： $2\text{Fe}(\text{OH})_3+3\text{ClO}^{-}+4\text{OH}^{-}=2\text{FeO}_4^{2-}+3\text{Cl}^{-}+5\text{H}_2\text{O}$ ；
 $\text{FeO}_4^{2-}+3\text{e}^{-}+4\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}(\text{OH})_3+5\text{OH}^{-}$ ； $3\text{Zn}+2\text{FeO}_4^{2-}+8\text{H}_2\text{O}=3\text{Zn}(\text{OH})_2+2\text{Fe}(\text{OH})_3+4\text{OH}^{-}$ 。

【点评】本题考查学生阅读题目获取信息的能力、氧化还原反应，原电池的工作原理的应用，电极反应，电极产物的判断等，混合物质量分数计算，难度中等，要求学生要有扎实的基础知识和灵活运用知识解决问题的能力。注意基础知识的全面掌握。

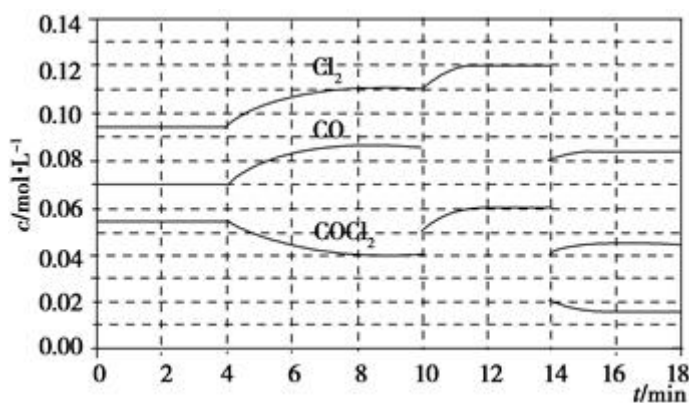
9. (15 分) 光气 (COCl_2) 在塑料、制革、制药等工业中有许多用途，工业上采用 CO 与 Cl_2 在活性炭催化下合成。

(1) 实验室中常用来制备氯气的化学方程式为 $\text{MnO}_2+4\text{HCl}(\text{浓})\xrightarrow{\Delta}\text{MnCl}_2+\text{Cl}_2\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ ；

(2) 工业上利用天然气（主要成分为 CH_4 ）与 CO_2 进行高温重整制备 CO ，已知 CH_4 、 H_2 和 CO 的燃烧热 (ΔH) 分别为 $-890.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-283.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则生成 1m^3 （标准状况） CO 所需热量为 $5.52\times 10^3\text{KJ}$ ；

(3) 实验室中可用氯仿 (CHCl_3) 与双氧水直接反应制备光气，其反应的化学方程式为 $\text{CHCl}_3+\text{H}_2\text{O}_2=\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{COCl}_2$ ；

(4) COCl_2 的分解反应为 $\text{COCl}_2(\text{g})=\text{Cl}_2(\text{g})+\text{CO}(\text{g})$ $\Delta H=+108\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。反应体系达到平衡后，各物质的浓度在不同条件下的变化状况如图所示（第 10min 到 14min COCl_2 的浓度变化曲线未示出）：



- ①计算反应在第 8min 时的平衡常数 $K = \underline{0.234 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ ；
- ②比较第 2min 反应温度 $T(2)$ 与第 8min 反应温度 $T(8)$ 的高低： $T(2) < T(8)$ （填“>”、“<”或“=”）
- ③若 12min 时反应于 $T(8)$ 下重新达到平衡，则此时 $c(\text{COCl}_2) = \underline{0.031 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
- ④比较产物 CO 在 2~3min、5~6min、12~13min 时平均反应速率[平均反应速率分别以 $v(2\sim3)$ 、 $v(5\sim6)$ 、 $v(12\sim13)$ 表示]的大小 $\underline{v(5\sim6) > v(2\sim3) = v(12\sim13)}$ ；
- ⑤比较反应物 COCl_2 在 5~6min、15~16min 时平均反应速率的大小： $v(5\sim6) > v(15\sim16)$ （填“>”、“<”或“=”），原因是 在相同温度时，该反应的反应物的浓度越高，反应速率越大。

【考点】 CK：物质的量或浓度随时间的变化曲线；CP：化学平衡的计算。

【专题】 16：压轴题；51E：化学平衡专题。

【分析】（1）实验室通常用二氧化锰与浓盐酸共热的方法制备氯气；

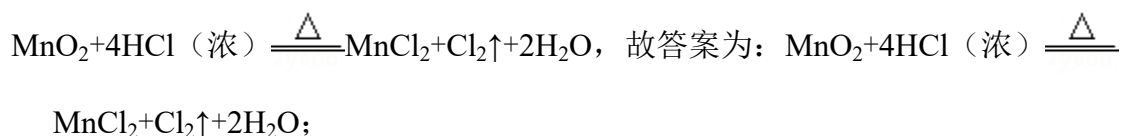
（2）根据 CH_4 、 H_2 、和 CO 的燃烧热分别写出燃烧的热化学方程式，利用盖斯定律书写该反应的热化学方程式，据此计算；

（3） CHCl_3 中碳为+2 价， COCl_2 中碳为+4 价，故 H_2O_2 中氧元素化合价由 $\square 1$ 价降低为 $\square 2$ 价，生成 H_2O ，由电子转移守恒与原子守恒可知可知， CHCl_3 、 H_2O_2 、 COCl_2 、 H_2O 的化学计量数为 1：1：1：1，根据原子守恒故含有 HCl 生成；

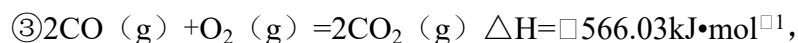
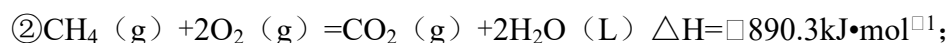
（4）①由图可知，8min 时 COCl_2 的平衡浓度为 0.04 mol/L ， Cl_2 的平衡浓度为 0.11 mol/L ， CO 的平衡浓度为 0.085 mol/L ，代入平衡常数表达式计算；

- ②第 8min 时反应物的浓度比第 2min 时减小，生成物浓度增大，平衡向正反应方向移动，4min 瞬间浓度不变，不可能为改变压强、浓度，应是改变温度，据此结合温度对平衡影响判断；
- ③由图可知，10min 瞬间 Cl_2 浓度不变，CO 的浓度降低，故改变条件为移走 CO，降低 CO 的浓度，平衡常数不变，与 8min 到达平衡时的平衡常数相同，由图可知，12min 时到达平衡时 Cl_2 的平衡浓度为 0.12mol/L ，CO 的平衡浓度为 0.06mol/L ，根据平衡常数计算 $c(\text{COCl}_2)$ ；
- ④根据化学反应速率的定义，可知反应在 2~3 min 和 12~13 min 处于平衡状态，CO 的平均反应速率为 0，据此判断；
- ⑤在 5~6 min 和 15~16 min 时反应温度相同，在相同温度时，该反应的反应物浓度越高，反应速率越大，但 15~16 min 时各组分的浓度都小，因此反应速率小。

【解答】解：（1）二氧化锰与浓盐酸在加热条件下生成氯化锰、氯气与水制取氯气，反应方程式为：



（2）根据 CH_4 、 H_2 、和 CO 的燃烧热分别写出燃烧的热化学方程式：



利用盖斯定律将②-①-③可得： $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ ；
 $\Delta H = +247.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，

即生成 2molCO ，需要吸热 247.3KJ ，那么要得到 1 立方米的 CO，吸热为

$$\frac{1000\text{L}}{22.4\text{L/mol}} \times \frac{247.3\text{kJ}}{2\text{mol}} = 5.52 \times 10^3\text{KJ};$$

故答案为： $5.52 \times 10^3\text{KJ}$ ；

（3） CHCl_3 中碳为+2 价， COCl_2 中碳为+4 价，故 H_2O_2 中氧元素化合价由-1 价降低为-2 价，生成 H_2O ，由电子转移守恒与原子守恒可知可知， CHCl_3 、 H_2O_2 、 COCl_2 、 H_2O 的化学计量数为 1：1：1：1，根据原子守恒故含有 HCl 生成，故反应方程式为 $\text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{COCl}_2$ ，故答案为：



(4) ①由图可知，8min 时 COCl_2 的平衡浓度为 0.04mol/L ， Cl_2 的平衡浓度为 0.11mol/L ， CO 的平衡浓度为 0.085mol/L ，故该温度下化学平衡常数 $k = \frac{0.11\text{mol/L} \times 0.085\text{mol/L}}{0.04\text{mol/L}} = 0.234 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故答案为： $0.234 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

②第 8min 时反应物的浓度比第 2min 时减小，生成物浓度增大，平衡向正反应方向移动。4min 瞬间浓度不变，不可能为改变压强、浓度，应是改变温度，又因为正反应为吸热反应，所以 $T(2) < T(8)$ ，故答案为： $<$ ；

③由图可知，10min 瞬间 Cl_2 浓度不变， CO 的浓度降低，故改变条件为移走 CO ，降低 CO 的浓度，平衡常数不变，与 8min 到达平衡时的平衡常数相同，由图可知，12min 时到达平衡时 Cl_2 的平衡浓度为 0.12mol/L ， CO 的平衡浓度为 0.06mol/L ，故： $\frac{0.06\text{mol/L} \times 0.12\text{mol/L}}{c(\text{COCl}_2)} = 0.234\text{mol/L}$ ，解得 $c(\text{COCl}_2) = 0.031\text{mol/L}$ ，故答案为： 0.031 ；

④根据化学反应速率的定义，可知反应在 2~3 min 和 12~13 min 处于平衡状态， CO 的平均反应速率为 0，在 5~6min 时，反应向正反应进行，故 CO 的平均反应速率为： $v(5 \sim 6) > v(2 \sim 3) = v(12 \sim 13)$ ，故答案为： $v(5 \sim 6) > v(2 \sim 3) = v(12 \sim 13)$ ；

⑤在 5~6 min 和 15~16 min 时反应温度相同，在相同温度时，该反应的反应物浓度越高，反应速率越大，但 15~16 min 时各组分的浓度都小，因此反应速率小，即 $v(5 \sim 6) > v(15 \sim 16)$ ，故答案为： $>$ ；在相同温度时，该反应的反应物的浓度越高，反应速率越大。

【点评】 本题涉及化学方程式、热化学方程式的书写和化学平衡图象的有关计算，意在考查考生对反应热、化学平衡等化学反应原理掌握的情况，难度中等。

10. (14 分) 溴苯是一种化工原料，实验室合成溴体的装置示意图及有关数据如下：

	苯	溴	溴苯
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.88	3.10	1.50

沸点/ $^{\circ}\text{C}$	80	59	156
水中溶解度	微溶	微溶	微溶

按下列合成步骤回答问题：

(1) 在 a 中加入 15mL 无水苯和少量铁屑。在 b 中小心加入 4.0mL 液态溴。向 a 中滴入几滴溴，有白雾产生，是因为生成了 HBr 气体。继续滴加至液溴滴完。装置 d 的作用是 吸收 HBr 和 Br_2 ；

(2) 液溴滴完后，经过下列步骤分离提纯：

①向 a 中加入 10mL 水，然后过滤除去未反应的铁屑；

②滤液依次用 10mL 水、8mL 10% 的 NaOH 溶液、10mL 水洗涤。NaOH 溶液洗涤的作用是 除去 HBr 和未反应的 Br_2 ；

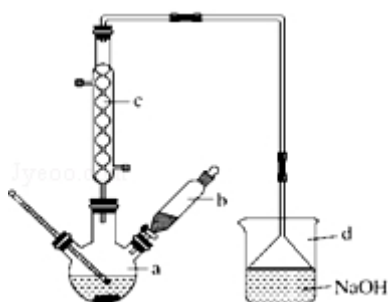
③向分出的粗溴苯中加入少量的无水氯化钙，静置、过滤。加入氯化钙的目的是 干燥；

(3) 经以上分离操作后，粗溴苯中还含有的主要杂质为 苯，要进一步提纯，下列操作中必须的是 C；（填入正确选项前的字母）

A. 重结晶 B. 过滤 C. 蒸馏 D. 萃取

(4) 在该实验中，a 的容积最适合的是 B。（填入正确选项前的字母）

A. 25mL B. 50mL C. 250mL D. 500mL.



【考点】U3：制备实验方案的设计。

【专题】16：压轴题；534：有机物的化学性质及推断。

【分析】(1) 苯与液溴反应生成 HBr，HBr 与水蒸气结合呈白雾；

液溴都易挥发，而苯的卤代反应是放热的，尾气中有 HBr 及挥发出的 Br_2 ，用氢氧化钠溶液吸收，防止污染大气；

(2 溴苯中含有溴，加 NaOH 溶液，把未反应的 Br_2 变成 NaBr 和 NaBrO 洗到

水中，然后加干燥剂，据此解答；

(3) 由分离操作可知，分离出的粗溴苯中含有未反应的苯，分离互溶的液体，根据沸点不同，利用蒸馏的方法进行分离；

(4) 根据制取溴苯所加的液体的体积进行解答，溶液的体积一般不超 $2/3$ ，不少于 $1/3$ 。

【解答】解：(1) 苯与液溴反应生成 HBr ， HBr 与水蒸气结合呈白雾；

液溴都易挥发，而苯的卤代反应是放热的，尾气中有 HBr 及挥发出的 Br_2 ，用氢氧化钠溶液吸收，防止污染大气，

故答案为： HBr ；吸收 HBr 和 Br_2 ；

(2) 溴苯提纯的方法是：先水洗，把可溶物溶解在水中，然后过滤除去未反应的铁屑，再加 NaOH 溶液，把未反应的 Br_2 变成 NaBr 和 NaBrO 洗到水中。然后加干燥剂，无水氯化钙能干燥溴苯，

故答案为：除去 HBr 和未反应的 Br_2 ；干燥；

(3) 反应后得到的溴苯中溶有少量未反应的苯。利用沸点不同，苯的沸点小，被蒸馏出，溴苯留在母液中，所以采取蒸馏的方法分离溴苯与苯，故答案为：苯；C；

(4) 操作过程中，在 a 中加入 15mL 无水苯，向 a 中加入 10mL 水，在 b 中小心加入 4.0mL 液态溴，所以 a 的容积最适合的是 50mL，故答案为：B。

【点评】本题主要考查了溴苯的制取实验、物质的分离提纯等，清楚制备的原理是解答的关键，题目难度中等。

二、选考题（本题包括 36~38 三大题，每大题均为 15 分。考生任选一题作答，如果多做，则按所做的第一题计分）

11. （15 分）由黄铜矿（主要成分是 CuFeS_2 ）炼制精铜的工艺流程示意图如图 1 所示：

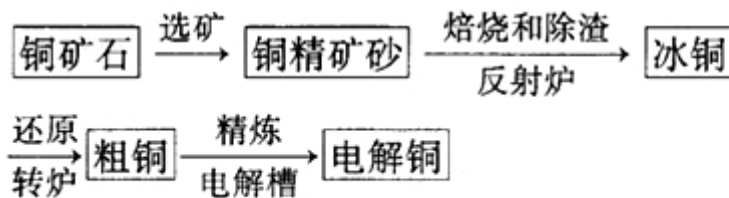


图 1

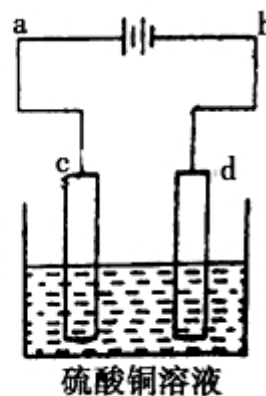


图 2

(1) 在反射炉中，把铜精矿砂和石英砂混合加热到 1000°C 左右，黄铜矿与空气反应生成 Cu 和 Fe 的低价硫化物，且部分 Fe 的硫化物转变为 Fe 的低价氧化物。该过程中两个主要反应的化学方程式分别是 $\underline{2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2}$ 、 $\underline{\text{FeS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{FeO} + 2\text{SO}_2}$ ，反射炉内生成炉渣的主要成分是 $\underline{\text{FeSiO}_3}$ ；

(2) 冰铜 (Cu_2S 和 FeS 互相熔合而成) 含 Cu 量为 $20\% \sim 50\%$ 。转炉中，将冰铜加熔剂 (石英砂) 在 1200°C 左右吹入空气进行吹炼。冰铜中的 Cu_2S 被氧化为 Cu_2O ，生成的 Cu_2O 与 Cu_2S 反应，生成含 Cu 量约为 98.5% 的粗铜，该过程中发生反应的化学方程式分别是 $\underline{2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2}$ 、 $\underline{2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \xrightarrow{\text{高温}} 6\text{Cu} + \text{SO}_2\uparrow}$ ；

(3) 粗铜的电解精炼如图 2 所示。在粗铜的电解过程中，粗铜板应是图中电极 c (填图中的字母)；在电极 d 上发生的电极反应式为 $\underline{\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}}$ ，若粗铜中还含有 Au、Ag、Fe，它们在电解槽中的存在形式和位置为 Au、Ag 以单质形式沉积在 c (阳极) 下方，Fe 以 Fe^{2+} 的形式进入电解液中。

【考点】 GP：铜金属及其重要化合物的主要性质；P8：物质分离和提纯的方法和基本操作综合应用；U3：制备实验方案的设计。

【专题】 527：几种重要的金属及其化合物。

【分析】 (1) 黄铜矿与空气反应生成 Cu 和 Fe 的低价硫化物：产物为 Cu_2S 、 FeS ；部分 Fe 的硫化物转变为 Fe 的低价氧化物：产物为 FeO ；反射炉内生

成炉渣的主要成分是 FeSiO_3 ;

(2) Cu_2S 被氧化为 Cu_2O : $2\text{Cu}_2\text{S}+3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Cu}_2\text{O}+2\text{SO}_2$; Cu_2O 与 Cu_2S 反应: $2\text{Cu}_2\text{O}+\text{Cu}_2\text{S} \xrightarrow{\text{高温}} 6\text{Cu}+2\text{SO}_2\uparrow$;

(3) 粗铜应该放在阳极, c 是阳极; d 是阴极, 发生还原反应 $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Cu}$; 粗铜中的 Au 、 Ag 、, 它们在电解槽中的下方, 以单质形式沉积在 c (阳极) 下方; Fe 以 Fe^{2+} 的形式进入电解液中.

【解答】解: (1) 黄铜矿与空气反应生成 Cu_2S 、 FeS , 根据化合价升降相等配平, 反应方程式为: $2\text{CuFeS}_2+\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Cu}_2\text{S}+2\text{FeS}+\text{SO}_2$; FeS 和氧气反应生成 FeO , 根据化合价升降相等, 配平方程式为: $\text{FeS}+3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{FeO}+2\text{SO}_2$, 生成炉渣的主要成分为: FeSiO_3 ,

故答案是: $2\text{CuFeS}_2+\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Cu}_2\text{S}+2\text{FeS}+\text{SO}_2$; $\text{FeS}+3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{FeO}+2\text{SO}_2$; FeSiO_3 ;

(2) Cu_2S 被氧化为 Cu_2O 的反应方程式为: $2\text{Cu}_2\text{S}+3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Cu}_2\text{O}+2\text{SO}_2$;

Cu_2O 与 Cu_2S 发生反应的方程式为: $2\text{Cu}_2\text{O}+\text{Cu}_2\text{S} \xrightarrow{\text{高温}} 6\text{Cu}+\text{SO}_2\uparrow$,

故答案是: $2\text{Cu}_2\text{S}+3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Cu}_2\text{O}+2\text{SO}_2$; $2\text{Cu}_2\text{O}+\text{Cu}_2\text{S} \xrightarrow{\text{高温}} 6\text{Cu}+\text{SO}_2\uparrow$;

(3) c 连电源正极, d 连电源的负极; 故 c 为阳极, d 为阴极; 粗铜板应放在阳极, 即 c; d 阴极发生还原反应, 方程式为: $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Cu}$; Au 、 Ag 比较稳定, 不反应, 以单质形式沉积在 c (阳极) 下方, Fe 失去电子变成 Fe^{2+} 的形式进入电解液中,

故答案是: c; $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Cu}$; Au 、 Ag 以单质形式沉积在 c (阳极) 下方, Fe 以 Fe^{2+} 的形式进入电解液中.

【点评】本题考查铜及其化合物的性质, 特别是阅读信息、处理信息的能力, 难度稍大.

12. (15 分) VIA 族的氧、硫、硒 (Se)、碲 (Te) 等元素在化合物中常表现出多种氧化态, 含 VIA 族元素的化合物在研究和生产中有许多重要用途. 请回答下列问题:

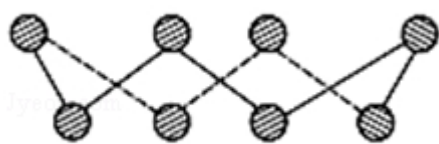


图 1

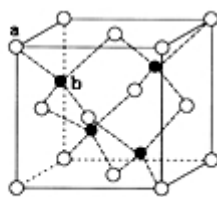


图 2

(1) S 单质的常见形式是 S_8 ，其环状结构如图 1 所示，S 原子采用的轨道杂化方式是 sp^3 ；

(2) 原子的第一电离能是指气态电中性基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量，O、S、Se 原子的第一电离能由大到小的顺序为 $O > S > Se$ ；

(3) Se 的原子序数为 34，其核外 M 层电子的排布式为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$ ；

(4) H_2Se 的酸性比 H_2S 强（填“强”或“弱”）。气态 SeO_3 分子的立体构型为 平面三角形， SO_3^{2-} 离子的立体构型为 三角锥形；

(5) H_2SeO_3 的 K_1 和 K_2 分别是 2.7×10^{-3} 和 2.5×10^{-8} ， H_2SeO_4 的第一步几乎完全电离， K_2 是 1.2×10^{-2} ，请根据结构与性质的关系解释：

① H_2SeO_3 和 H_2SeO_4 的第一步电离程度大于第二步电离的原因：第一步电离后生成的负离子较难再进一步电离出带正电荷的氢离子；

② H_2SeO_4 比 H_2SeO_3 酸性强的原因： H_2SeO_3 和 H_2SeO_4 可表示为 $(HO)SeO$ 和 $(HO)SeO_2$ 。 H_2SeO_3 中 Se 为 +4 价，而 H_2SeO_4 中 Se 为 +6 价，正电性更高。导致 $Se-O-H$ 中的 O 原子更向 Se 偏移，越易电离出 H^+ 。

(6) ZnS 在荧光体、光导体材料、涂料、颜料等行业中应用广泛。立方 ZnS 晶体结构如图 2 所示，其晶胞边长为 540.0 pm，密度为

$$\frac{4 \times (65 + 32) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \div (540.0 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = 4.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ (列式并计算)}，a \text{ 位置 } S^{2-} \text{ 离子与 b 位置 } Zn^{2+} \text{ 离子之间的距离为 } \frac{270.0}{\sqrt{1 - \cos 109^\circ 28'}} \text{ 或 } \frac{135.0 \times \sqrt{2}}{\sin \frac{109^\circ 28'}{2}} \text{ 或 } \frac{135\sqrt{3}}{2} \text{ pm (列式表示)}$$

【考点】8B：元素电离能、电负性的含义及应用；98：判断简单分子或离子的

构型；9I：晶胞的计算；9S：原子轨道杂化方式及杂化类型判断。

【专题】16：压轴题；51B：原子组成与结构专题；51D：化学键与晶体结构。

【分析】（1）由 S_8 分子结构可知，在 S_8 分子中 S 原子成键电子对数为 2，孤电子对数为 2，即价层电子对数为 4；

（2）同主族元素从上到下元素的第一电离能逐渐减小；

（3）Se 位于元素周期表第四周期第 VIA 族，以此可确定原子序数，根据核外电子排布规律书写 Se 的价层电子的电子排布式；

（4）根据中心原子形成的价层电子对判断杂化类型和分子的立体构型；

（5）①酸第一步电离产生的酸根阴离子带有负电荷，由于异种电荷相互吸引，第一步产生的 H^+ 抑制第二步电离；

② H_2SeO_3 的分子结构为 $H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-O-H$ ，Se 为 +4 价，而 H_2SeO_4 的分子结构为 $H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}}-O-H$ ，Se 为 +6 价，后者 Se 原子吸电子能力强；

（6）第一问我们常碰到，后面一问要注意四个 Zn^{2+} 在体内的四个小立方体的中心，不在同一平面上，过 b 向上面作垂线，构成直角三角形，两边分别为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ ； $\frac{1}{4}a$ ，即可求出斜边为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ （a 为晶胞边长）。

【解答】解：（1）由 S_8 分子结构可知，在 S_8 分子中 S 原子成键电子对数为 2，孤电子对数为 2，即价层电子对数为 4，因此 S 原子采用的杂化轨道方式为 sp^3 ，故答案为： sp^3 ；

（2）同主族元素从上到下元素的第一电离能逐渐减小，则有 $O > S > Se$ ，故答案为： $O > S > Se$ ；

（3）Se 位于元素周期表第四周期第 VIA 族，原子序数为 34，其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ ，则核外 M 层电子的排布式为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$ ，故答案为：34； $3s^2 3p^6 3d^{10}$ ；

（4）同主族元素对应的氢化物中，元素的非金属性越强，对应的氢化物的酸性越弱，则 H_2Se 的酸性比 H_2S 强，

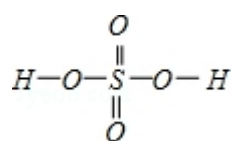
气态 SeO_3 分子中 Se 形成 3 个 δ 键，没有孤电子对，为平面三角形分子， SO_3^{2-} 中 S 形成 3 个 δ 键，孤电子对数为 $\frac{6+2-2 \times 3}{2}=1$ ，则为三角锥形，

故答案为：强；平面三角形；三角锥形；

(5) ①酸第一步电离产生的酸根阴离子带有负电荷，吸引 H^+ ，同时产生的 H^+ 抑制第二步电离，所以 H_2SeO_4 和 H_2SeO_3 第一步电离程度大于第二步电离程度，导致第一步电离后生成的负离子较难再进一步电离出带正电荷的氢离子，

故答案为：第一步电离后生成的负离子较难再进一步电离出带正电荷的氢离子；

② H_2SeO_3 的分子结构为 $H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-O-H$ ，Se 为 +4 价，而 H_2SeO_4 的分子结构为



，Se 为 +6 价，后者 Se 原子吸电子能力强，导致 $Se \square O \square H$ 中的 O 原子更向 Se 偏移，则羟基上氢原子更容易电离出 H^+ ，

故答案为： H_2SeO_3 和 H_2SeO_4 可表示为 $(HO)SeO_2$ 和 $(HO)_2SeO_2$ 。 H_2SeO_3 中 Se 为 +4 价，而 H_2SeO_4 中 Se 为 +6 价，正电性更高。导致 $Se \square O \square H$ 中的 O 原子更向 Se 偏移，越易电离出 H^+ ；

(6) 晶胞中含有 S 离子位于顶点和面心，共含有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，Zn 离子位于

体心，共 4 个，则晶胞中平均含有 4 个 ZnS ，质量为 $\frac{4 \times (65+32)g/mol}{6.02 \times 10^{23}/mol}$ ，晶

胞的体积为 $(540.0 \times 10^{-10}cm)^3$ ，则密度为 $\frac{\frac{4 \times (65+32)g \cdot mol^{-1}}{6.02 \times 10^{23}mol^{-1}}}{(540.0 \times 10^{-10}cm)^3} = 4.1$

$g \cdot cm^{-3}$ ，

四个 Zn^{2+} 在体内的四个小立方体的中心，不在同一平面上，过 b 向上面作垂

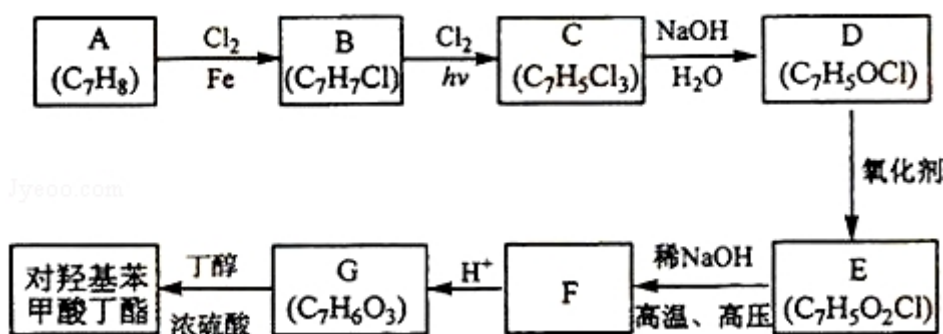
线，构成直角三角形，两边分别为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ ； $\frac{1}{4}a$ ，即可求出斜边为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ (a 为晶胞边长)，则 a 位置 S^{2-} 离子与 b 位置 Zn^{2+} 离子之间的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times$

$540.0pm = 135\sqrt{3}pm$ 或 $\frac{270.0}{\sqrt{1-\cos 109^\circ 28'}} \text{ 或 } \frac{135.0 \times \sqrt{2}}{\sin \frac{109^\circ 28'}{2}}$ ，

故答案为: $\frac{4 \times (65+32) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4.1$; $\frac{270.0}{\sqrt{1-\cos 109^\circ 28'}} \text{ 或 } \frac{135.0 \times \sqrt{2}}{\sin \frac{109^\circ 28'}{2}} \text{ 或 } 135\sqrt{3}$

【点评】本题综合考查物质结构与性质相关知识，涉及杂化轨道、第一电离能、电负性、电子排布式、分子的立体构型、晶胞的计算等，难度较大，需要学生具有扎实的基础与灵活运用能力。

13. (15 分) 对羟基苯甲酸丁酯（俗称尼泊金丁酯）可用作防腐剂，对酵母和霉菌有很强的抑制作用，工业上常用对羟基苯甲酸与丁醇在浓硫酸催化下进行酯化反应而制得。以下是某课题组开发的从廉价、易得的化工原料出发制备对羟基苯甲酸丁酯的合成路线：



已知以下信息：

- ① 通常在同一个碳原子上连接两个羟基不稳定，易脱水形成羰基；
- ② D 可与银氨溶液反应生成银镜；
- ③ F 的核磁共振氢谱表明有两种不同化学环境的氢，且峰面积比为 1：1。

回答下列问题：

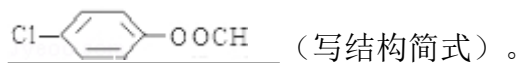
(1) A 的化学名称为 甲苯；

(2) 由 B 生成 C 的化学方程式为 ，该反应的类型为 取代反应；

(3) F 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Na}_2$ ；

(4) G 的结构简式为 ；

(5) E 的同分异构体中含有苯环且能发生银镜反应的共有 13 种，其中核磁共振氢谱有三种不同化学环境的氢，且峰面积比为 2: 2: 1 的是

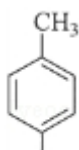



【考点】HB: 有机物的推断。

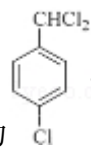
【分析】由 A 的分子式为 C_7H_8 ，最终合成对羟基苯甲酸丁酯可知，A 为甲苯




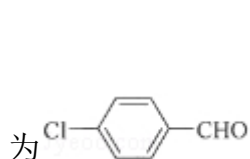

，甲苯在铁作催化剂条件下，苯环甲基对位上的 H 原子与氯气发生取代

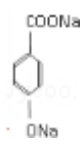
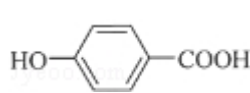


反应生成 B，B 为 ，结合信息②可知，D 中含有醛基，B 在光照条件

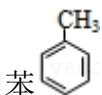


下，甲基上的 H 原子与氯气发生取代反应生成 C，C 为 ，C 在氢氧化钠水溶液中，甲基上的氯原子发生取代反应，生成 D，结合信息①可知，D

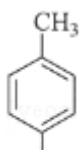
为 ，D 在催化剂条件下醛基被氧化生成 E，E 为 ，E 在碱性高温高压条件下，结合信息③可知，苯环上的 Cl 原子被取代生成 F，同

时发生酯化反应，F 为 ，F 酸化生成对羟基苯甲酸 G ()，据此解答。

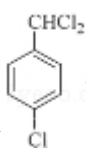
【解答】解：由 A 的分子式为 C_7H_8 ，最终合成对羟基苯甲酸丁酯可知，A 为甲

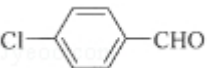
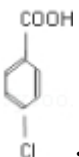


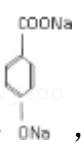
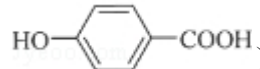
，甲苯在铁作催化剂条件下，苯环甲基对位上的 H 原子与氯气发生取

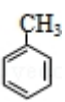


代反应生成 B，B 为 ，结合信息②可知，D 中含有醛基，B 在光照条件

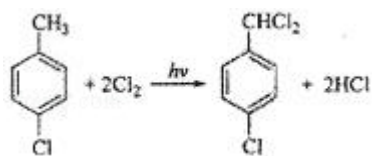
下，甲基上的 H 原子与氯气发生取代反应生成 C，C 为 ，C 在氢氧化钠水溶液中，甲基上的氯原子发生取代反应，生成 D，结合信息①可知，D

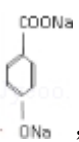
为 ，D 在催化剂条件下醛基被氧化生成 E，E 为 ，E 在碱性高温高压条件下，结合信息③可知，苯环上的 Cl 原子被取代生成 F，同

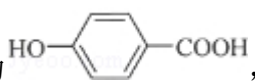
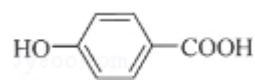
时发生酯化反应，F 为 ，F 酸化生成对羟基苯甲酸 G ()，

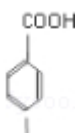
(1) 通过以上分析知，A 为 ，其名称是甲苯，故答案为：甲苯；

(2) B 为  C 为 ，B 发生取代反应生成 C，反应方程式为，反应类型

是取代反应 ，故答案为：
；取代

(3) F 为 ，分子式为 $C_7H_4O_3Na_2$ ，故答案为： $C_7H_4O_3Na_2$ ；

(4) 通过以上分析知，G 为 ，故答案为：；

(5) E 为 ，E 的同分异构体中含有苯环且能发生银镜反应，说明含有醛基，

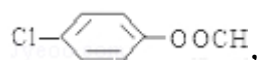
侧链为 OOCH 、 Cl ，有邻、间、对 3 种；

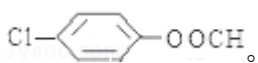
侧链为 CHO 、 OH 、 Cl 时，

当 CHO 、 OH 处于邻位时， Cl 有 4 种位置；当 CHO 、 OH 处于间位时， Cl 有 4 种位置；

当 CHO 、 OH 处于对位时， Cl 有 2 种位置；故共有 $3+4+4+2=13$ 种，

其中核磁共振氢谱有三种不同化学环境的氢，且峰面积比为 2: 2: 1 的是



故答案为：13；.

【点评】 本题考查有机物推断，为高频考点，侧重考查学生分析判断能力及利用信息解答问题能力，根据反应条件结合题给信息进行推断，难点是同分异构体种类判断，注意苯环上、支链上发生取代反应条件差别，题目难度不大。