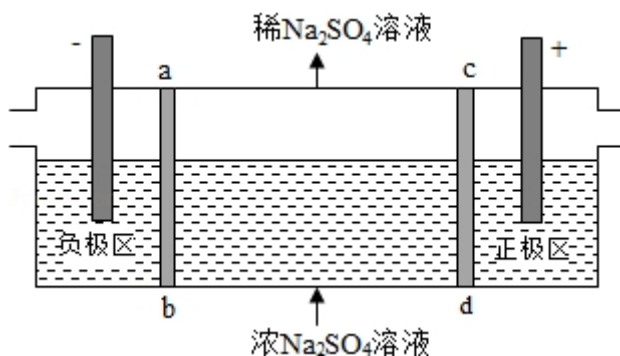


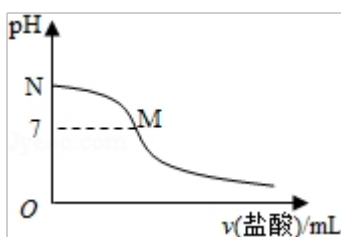
## 2016 年全国统一高考化学试卷（新课标 I）

### 一、选择题（共 7 小题，每小题 6 分，满分 42 分）

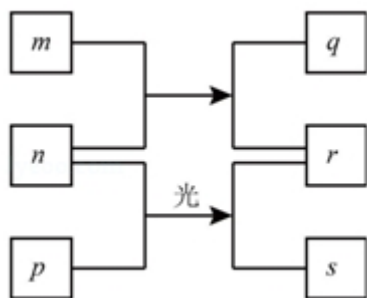
- （6 分）化学与生活密切相关，下列有关说法错误的是（ ）
  - 用灼烧的方法可以区分蚕丝和人造纤维
  - 食用油反复加热会产生稠环芳香烃等有害物质
  - 加热能杀死流感病毒是因为蛋白质受热变性
  - 医用消毒酒精中乙醇的浓度为 95%
- （6 分）设  $N_A$  为阿伏加德罗常数值。下列有关叙述正确的是（ ）
  - 14g 乙烯和丙烯混合气体中的氢原子数为  $2N_A$
  - 1mol  $N_2$  与 4mol  $H_2$  反应生成的  $NH_3$  分子数为  $2N_A$
  - 1mol Fe 溶于过量硝酸，电子转移数为  $2N_A$
  - 标准状况下，2.24L  $CCl_4$  含有的共价键数为  $0.4N_A$
- （6 分）下列关于有机化合物的说法正确的是（ ）
  - 2-甲基丁烷也称异丁烷
  - 由乙烯生成乙醇属于加成反应
  - $C_4H_9Cl$  有 3 种同分异构体
  - 油脂和蛋白质都属于高分子化合物
- （6 分）下列实验操作能达到实验目的是（ ）
  - 用长颈漏斗分离出乙酸与乙醇反应的产物
  - 用向上排空气法收集铜粉与稀硝酸反应产生的 NO
  - 配制氯化铁溶液时，将氯化铁溶解在较浓的盐酸中再加水稀释
  - 将  $Cl_2$  与 HCl 混合气体通过饱和食盐水可得到纯净的  $Cl_2$
- （6 分）三室式电渗析法处理含  $Na_2SO_4$  废水的原理如图所示，采用惰性电极，ab、cd 均为离子交换膜，在直流电场的作用下，两膜中间的  $Na^+$  和  $SO_4^{2-}$  可通过离子交换膜，而两端隔室中离子被阻挡不能进入中间隔室。下列叙述正确的是（ ）



- A. 通电后中间隔室的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子向正极迁移，正极区溶液 pH 增大
- B. 该法在处理含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  废水时可以得到  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  产品
- C. 负极反应为  $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ，负极区溶液 pH 降低
- D. 当电路中通过  $1\text{mol}$  电子的电量时，会有  $0.5\text{mol}$  的  $\text{O}_2$  生成
6. (6 分)  $298\text{K}$  时，在  $20.0\text{mL}$   $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水中滴入  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸，溶液的 pH 与所加盐酸的体积关系如图所示。已知  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水的电离度为  $1.32\%$ ，下列有关叙述正确的是 ( )



- A. 该滴定过程应该选择酚酞作为指示剂
- B. M 点对应的盐酸体积为  $20.0\text{mL}$
- C. M 点处的溶液中  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
- D. N 点处的溶液中  $\text{pH} < 12$
7. (6 分) 短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增加。m、p、r 是由这些元素组成的二元化合物，n 是元素 Z 的单质，通常为黄绿色气体，q 的水溶液具有漂白性，r 溶液是一种常见的强酸，s 通常是难溶于水的混合物。上述物质的转化关系如图所示。下列说法正确的是 ( )

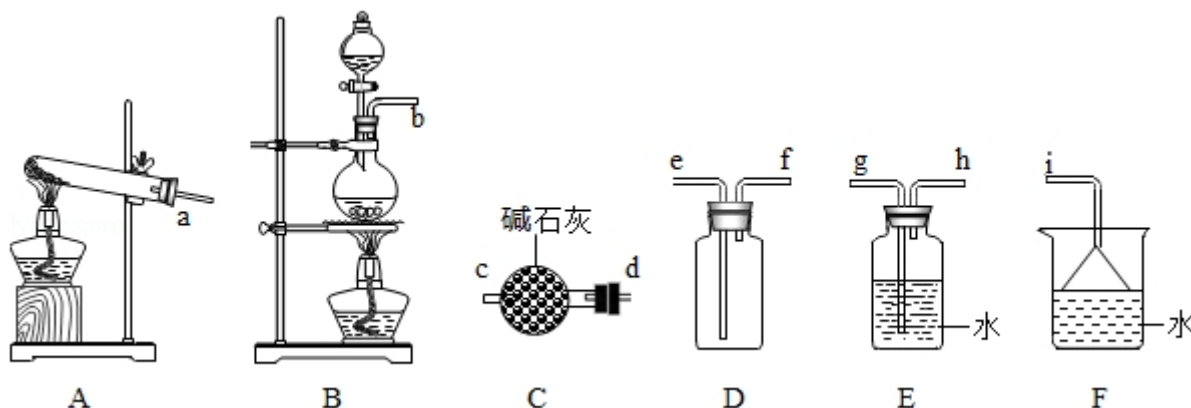


- A. 原子半径的大小  $W < X < Y$
- B. 元素的非金属性  $Z > X > Y$
- C. Y 的氢化物常温常压下为液态
- D. X 的最高价氧化物的水化物为强酸

## 二、解答题（共 3 小题，满分 43 分）

8. （14 分）氮的氧化物（ $\text{NO}_x$ ）是大气污染物之一，工业上在一定温度和催化剂条件下用  $\text{NH}_3$  将  $\text{NO}_x$  还原生成  $\text{N}_2$ 。某同学在实验室中对  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_2$  反应进行了探究。回答下列问题：

（1）氨气的制备

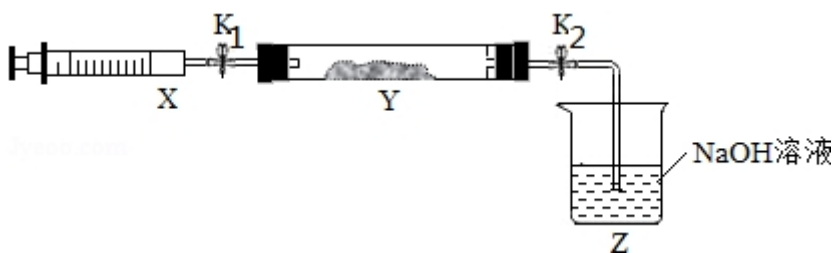


①氨气的发生装置可以选择上图中的\_\_\_\_\_，反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

②欲收集一瓶干燥的氨气，选择上图中的装置，其连接顺序为：发生装置→\_\_\_\_（按气流方向，用小写字母表示）。

（2）氨气与二氧化氮的反应

将上述收集到的  $\text{NH}_3$  充入注射器 X 中，硬质玻璃管 Y 中加入少量催化剂，充入  $\text{NO}_2$ （两端用夹子  $K_1$ 、 $K_2$  夹好）。在一定温度下按图示装置进行实验。



操作步骤	实验现象	解释原因
打开 $K_1$ ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中	①Y 管中_____	②反应的化学方程式 _____
将注射器活塞退回原处并固定，待装置恢复到室温	Y 管中有少量水珠	生成的气态水凝聚
打开 $K_2$	③_____	④_____

9. (15 分) 元素铬 (Cr) 在溶液中主要以  $\text{Cr}^{3+}$  (蓝紫色)、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (绿色)、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (橙红色)、 $\text{CrO}_4^{2-}$  (黄色) 等形式存在， $\text{Cr}(\text{OH})_3$  为难溶于水的灰蓝色固体，回答：

(1)  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  的化学性质相似，往  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中滴入  $\text{NaOH}$  溶液直至过量，可观察到的现象是\_\_\_\_\_。

(2)  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  在溶液中可相互转化。室温下，初始浓度为  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液中  $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  随  $c(\text{H}^+)$  的变化如图所示。

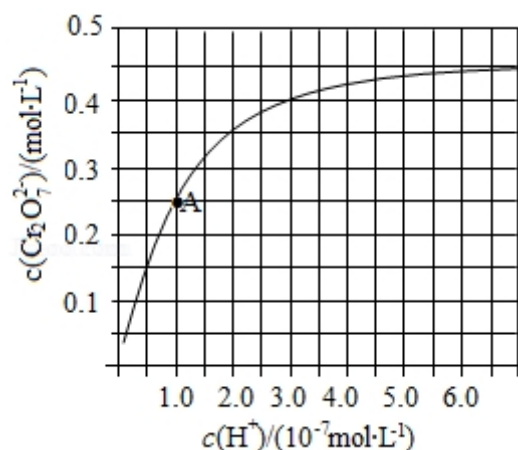
①用离子方程式表示  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液中的转化反应\_\_\_\_\_。

②由图可知，溶液酸性增强， $\text{CrO}_4^{2-}$  的平衡转化率\_\_\_\_\_ (填“增大”“减小”或“不变”)。

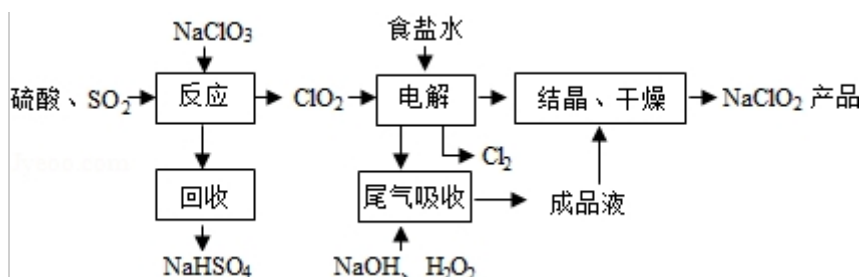
根据 A 点数据，计算出该转化反应的平衡常数为\_\_\_\_\_。

(3) 用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  为指示剂，以  $\text{AgNO}_3$  标准液滴定溶液中的  $\text{Cl}^-$ ， $\text{Ag}^+$  与  $\text{CrO}_4^{2-}$  生成砖红色沉淀时到达滴定终点。当溶液中  $\text{Cl}^-$  恰好完全沉淀 (浓度等于  $1.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时，溶液中  $c(\text{Ag}^+)$  为\_\_\_\_\_  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时溶液中  $c(\text{CrO}_4^{2-})$  等于\_\_\_\_\_  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 ( $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10}$ )。

(4) +6 价的铬的化合物毒性较大，常用  $\text{NaHSO}_3$  将废液中的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  还原成  $\text{Cr}^{3+}$ ，反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。



10. (14 分)  $\text{NaClO}_2$  是一种重要的杀菌消毒剂，也常用来漂白织物等，其一种生产工艺如下：



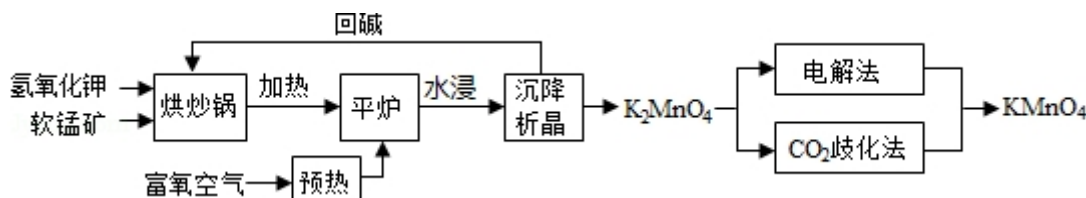
回答下列问题：

- (1)  $\text{NaClO}_2$  中 Cl 的化合价为\_\_\_\_\_。
- (2) 写出“反应”步骤中生成  $\text{ClO}_2$  的化学方程式\_\_\_\_\_。
- (3) “电解”所用食盐水由粗盐水精制而成，精制时，为除去  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，要加入的试剂分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。“电解”中阴极反应的主要产物是\_\_\_\_\_。
- (4) “尾气吸收”是吸收“电解”过程排出的少量  $\text{ClO}_2$ 。此吸收反应中，氧化剂与还原剂的物质的量之比为\_\_\_\_\_，该反应中氧化产物是\_\_\_\_\_。
- (5) “有效氯含量”可用来衡量含氯消毒剂的消毒能力，其定义是：每克含氯消毒剂的氧化能力相当于多少克  $\text{Cl}_2$  的氧化能力。 $\text{NaClO}_2$  的有效氯含量为\_\_\_\_\_。（计算结果保留两位小数）

(二) 选考题：共 45 分。请考生从给出的 3 道物理题、3 道化学题、2 道生物题中每科任选一题作答，并用 2B 铅笔在答题卡上把所选题目题号后的方框涂黑。注意所选题目的题号必须与所涂题目的题号一致，在答题卡选答区域

指定位置答题。如果多做，则每学科按所做的第一题计分。[化学--选修 2：化学与技术]

11. (15 分) 高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ ) 是一种常用氧化剂，主要用于化工、防腐及制药工业等。以软锰矿 (主要成分为  $\text{MnO}_2$ ) 为原料生产高锰酸钾的工艺路线如下：



回答下列问题：

- (1) 原料软锰矿与氢氧化钾按 1: 1 的比例在“烘炒锅”中混配，混配前应将软锰矿粉碎，其作用是\_\_\_\_\_。
- (2) “平炉”中发生的化学方程式为\_\_\_\_\_。
- (3) “平炉”中需要加压，其目的是\_\_\_\_\_。
- (4) 将  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  转化为  $\text{KMnO}_4$  的生产有两种工艺。
  - ①“ $\text{CO}_2$  歧化法”是传统工艺，即在  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体，使体系呈中性或弱酸性， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  发生歧化反应，反应中生成  $\text{KMnO}_4$ ， $\text{MnO}_2$  和\_\_\_\_\_ (写化学式)。
  - ②“电解法”为现代工艺，即电解  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  水溶液，电解槽中阳极发生的电极反应为\_\_\_\_\_，阴极逸出的气体是\_\_\_\_\_。
  - ③“电解法”和“ $\text{CO}_2$  歧化法”中， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  的理论利用率之比为\_\_\_\_\_。
- (5) 高锰酸钾纯度的测定：称取 1.0800g 样品，溶解后定容于 100mL 容量瓶中，摇匀。取浓度为  $0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液 20.00mL，加入稀硫酸酸化，用  $\text{KMnO}_4$  溶液平行滴定三次，平均消耗的体积为 24.48mL，该样品的纯度为\_\_\_\_\_ (列出计算式即可，已知  $2\text{MnO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ )。

[化学--选修 3：物质结构与性质]

12. (15 分) 锗 (Ge) 是典型的半导体元素，在电子、材料等领域应用广

泛。回答下列问题：

- (1) 基态 Ge 原子的核外电子排布式为 [Ar]\_\_\_\_\_, 有 \_\_\_\_\_ 个未成对电子。
- (2) Ge 与 C 是同族元素, C 原子之间可以形成双键、叁键, 但 Ge 原子之间难以形成双键或叁键。从原子结构角度分析, 原因是\_\_\_\_\_。
- (3) 比较下列锗卤化物的熔点和沸点, 分析其变化规律及原因\_\_\_\_\_。

	GeCl <sub>4</sub>	GeBr <sub>4</sub>	GeI <sub>4</sub>
熔点/°C	249.5	26	146
沸点/°C	83.1	186	约 400

- (4) 光催化还原 CO<sub>2</sub> 制备 CH<sub>4</sub> 反应中, 带状纳米 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 是该反应的良好催化剂。Zn、Ge、O 电负性由大至小的顺序是\_\_\_\_\_。
- (5) Ge 单晶具有金刚石型结构, 其中 Ge 原子的杂化方式为\_\_\_\_\_微粒之间存在的作用力是\_\_\_\_\_。
- (6) 晶胞有两个基本要素: ①原子坐标参数, 表示晶胞内部各原子的相对位置, 如图 (1、2) 为 Ge 单晶的晶胞, 其中原子坐标参数 A 为 (0, 0, 0); B 为 ( $\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$ ); C 为 ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0)。则 D 原子的坐标参数为\_\_\_\_\_。
- ②晶胞参数, 描述晶胞的大小和形状, 已知 Ge 单晶的晶胞参数 a=565.76pm, 其密度为\_\_\_\_\_g•cm<sup>-3</sup> (列出计算式即可)。

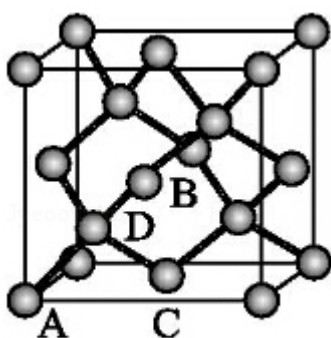


图1

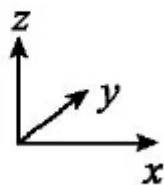
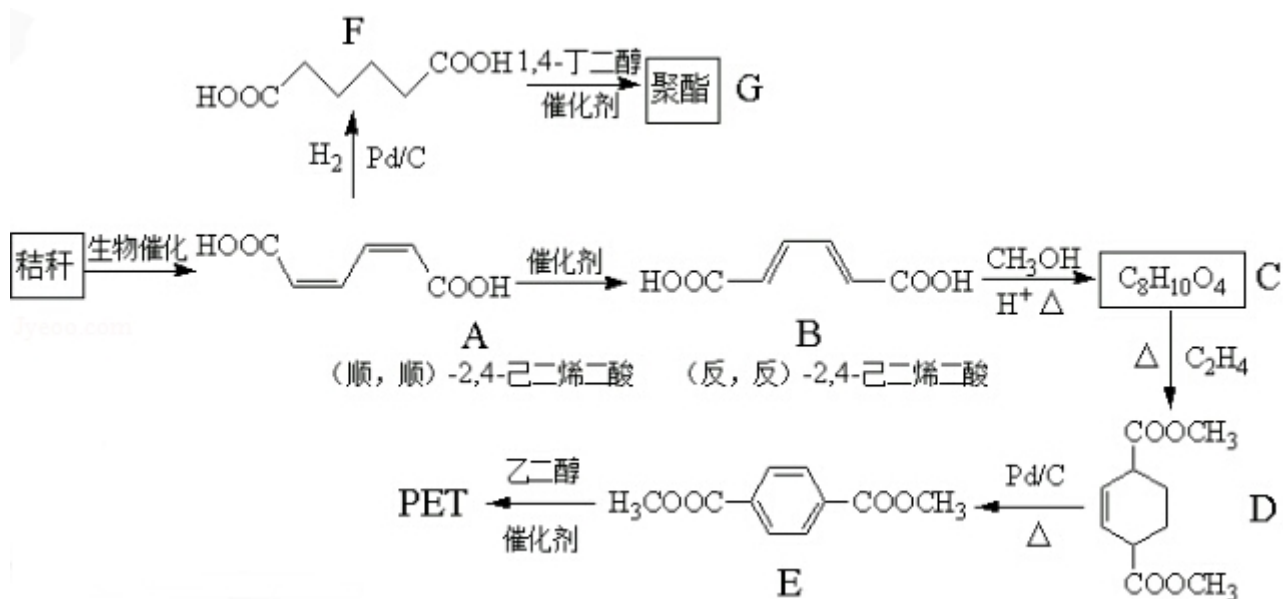


图2

### [化学--选修 5: 有机化学基础]

13. (15 分) 秸秆 (含多糖类物质) 的综合利用具有重要的意义。下面是以秸秆为原料合成聚酯类高分子化合物



回答下列问题：

(1) 下列关于糖类的说法正确的是\_\_\_\_\_。（填标号）

- a. 糖类都有甜味，具有  $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$  的通式
- b. 麦芽糖水解生成互为同分异构体的葡萄糖和果糖
- c. 用银镜反应不能判断淀粉水解是否完全
- d. 淀粉和纤维素都属于多糖类天然高分子化合物

(2) B 生成 C 的反应类型为\_\_\_\_\_。

(3) D 中的官能团名称为\_\_\_\_\_，D 生成 E 的反应类型为\_\_\_\_\_。

(4) F 的化学名称是\_\_\_\_\_，由 F 生成 G 的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(5) 具有一种官能团的二取代芳香化合物 W 是 E 的同分异构体， $0.5\text{mol W}$  与足量碳酸氢钠溶液反应生成  $44\text{gCO}_2$ ，W 共有\_\_\_\_\_种（不含立体异构），其中核磁共振氢谱为三组峰的结构简式为\_\_\_\_\_。

(6) 参照上述合成路线，以（反，反）-2,4-己二烯和  $\text{C}_2\text{H}_4$  为原料（无机试剂任选），设计制备对苯二甲酸的合成路线\_\_\_\_\_。



# 2016 年全国统一高考化学试卷（新课标 I）

参考答案与试题解析

## 一、选择题（共 7 小题，每小题 6 分，满分 42 分）

1. （6 分）化学与生活密切相关，下列有关说法错误的是（ ）

- A. 用灼烧的方法可以区分蚕丝和人造纤维
- B. 食用油反复加热会产生稠环芳香烃等有害物质
- C. 加热能杀死流感病毒是因为蛋白质受热变性
- D. 医用消毒酒精中乙醇的浓度为 95%

【考点】11：化学的主要特点与意义；14：物质的组成、结构和性质的关系．

【专题】56：化学应用．

【分析】A. 蚕丝含有蛋白质，灼烧时具有烧焦的羽毛气味；

B. 食用油反复加热会生成苯并芘等物质；

C. 加热可导致蛋白质变性；

D. 医用消毒酒精中乙醇的浓度为 75%．

【解答】解：A. 蚕丝含有蛋白质，灼烧时具有烧焦的羽毛气味，为蛋白质的特有性质，可用于鉴别蛋白质类物质，故 A 正确；

B. 食用油反复加热会生成苯并芘等稠环芳香烃物质，可致癌，故 B 正确；

C. 加热可导致蛋白质变性，一般高温可杀菌，故 C 正确；

D. 医用消毒酒精中乙醇的浓度为 75%，故 D 错误。

故选：D。

【点评】本题综合考查元素化合物知识，为高频考点，侧重于化学与生活、生产的考查，有利于培养学生良好的科学素养，提高学习的积极性，注意相关基础知识的积累，难度不大。

2. （6 分）设  $N_A$  为阿伏加德罗常数值．下列有关叙述正确的是（ ）

- A. 14g 乙烯和丙烯混合气体中的氢原子数为  $2N_A$
- B. 1mol  $N_2$  与 4mol  $H_2$  反应生成的  $NH_3$  分子数为  $2N_A$
- C. 1mol Fe 溶于过量硝酸，电子转移数为  $2N_A$
- D. 标准状况下，2.24L  $CCl_4$  含有的共价键数为  $0.4N_A$

【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. 乙烯和丙烯最简式  $CH_2$ ，计算 14g $CH_2$  中的氢原子数；

B. 氮气和氢气反应生成氨气是可逆反应；

C. 1mol Fe 溶于过量硝酸生成硝酸铁，依据反应的铁计算电子转移；

D. 标准状况下四氯化碳不是气体.

【解答】解：A. 14g 乙烯和丙烯混合气体中含  $CH_2$  物质的量  $= \frac{14g}{14g/mol} = 1mol$ ，含

氢原子数为  $2N_A$ ，故 A 正确；

B. 1mol  $N_2$  与 4mol  $H_2$  反应生成的  $NH_3$ ，反应为可逆反应 1mol 氮气不能全部反应生成氨气，生成氨气分子数小于  $2N_A$ ，故 B 错误；

C. 1mol Fe 溶于过量硝酸生成硝酸铁，电子转移为 3mol，电子转移数为  $3N_A$ ，故 C 错误；

D. 标准状况下，四氯化碳不是气体，2.24L  $CCl_4$  含物质的量不是 0.1mol，故 D 错误；

故选：A。

【点评】本题考查了阿伏伽德罗常数的分析应用，主要是物质组成、氧化还原反应、可逆反应、气体摩尔体积等知识点的应用，掌握基础是解题关键，题目较简单.

3. (6 分) 下列关于有机化合物的说法正确的是 ( )

- A. 2-甲基丁烷也称异丁烷
- B. 由乙烯生成乙醇属于加成反应
- C.  $C_4H_9Cl$  有 3 种同分异构体
- D. 油脂和蛋白质都属于高分子化合物

【考点】HD：有机物的结构和性质。

【专题】531：同系物和同分异构体。

【分析】A. 异丁烷含有 4 个 C 原子，2-甲基丁烷含有 5 个 C 原子；

B. 乙烯与水在催化剂加热的条件下发生加成反应生成乙醇；

C. 同分异构体是化合物具有相同分子式，但具有不同结构的现象；

D. 油脂不是高分子化合物。

【解答】解：A. 异丁烷含有 4 个 C 原子，2-甲基丁烷含有 5 个 C 原子，故 A 错误；

B. 乙烯与水在催化剂加热的条件下发生加成反应生成乙醇，故 B 正确；

C. 同分异构体是化合物具有相同分子式，但具有不同结构的现象， $C_4H_{10}$  的同分异构体有： $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_3CH(CH_3)CH_3$  2 种， $CH_3CH_2CH_2CH_3$  分子中有 2 种化学环境不同的 H 原子，其一氯代物有 2 种； $CH_3CH(CH_3)CH_3$  分子中有 2 种化学环境不同的 H 原子，其一氯代物有 2 种；故  $C_4H_9Cl$  的同分异构体共有 4 种，故 C 错误；

D. 油脂不是高分子化合物，故 D 错误；

故选：B。

【点评】本题考查有机物的命名，有机物的反应类型，同分异构体书写及高分子化合物等知识，为高频考点，把握官能团与性质的关系为解答的关键，注意有机物的成分、性质及反应类型，注重基础知识的考查，题目难度不大。

4. （6 分）下列实验操作能达到实验目的是（ ）

A. 用长颈漏斗分离出乙酸与乙醇反应的产物

B. 用向上排空气法收集铜粉与稀硝酸反应产生的 NO

C. 配制氯化铁溶液时，将氯化铁溶解在较浓的盐酸中再加水稀释

D. 将  $Cl_2$  与 HCl 混合气体通过饱和食盐水可得到纯净的  $Cl_2$

【考点】U5：化学实验方案的评价。

【专题】542：化学实验基本操作。

【分析】A. 互不相溶的液体采用分液方法分离，用的仪器是分液漏斗；

B. NO 易和空气中  $O_2$  反应生成  $NO_2$ ；

C.  $FeCl_3$  属于强酸弱碱盐， $Fe^{3+}$  易水解生成  $Fe(OH)_3$  而产生浑浊；

D. 将  $Cl_2$  与  $HCl$  混合气体通过饱和食盐水会带出部分水蒸气。

【解答】解：A. 长颈漏斗不能用作分离操作，互不相溶的液体采用分液漏斗分离，乙酸、乙醇、乙酸乙酯互溶，不能采取分液法分离，应该采用蒸馏方法分离提纯，故 A 错误；

B. NO 易和空气中  $O_2$  反应生成  $NO_2$ ，所以不能用排空气法收集，NO 不易溶于水，应该用排水法收集，故 B 错误；

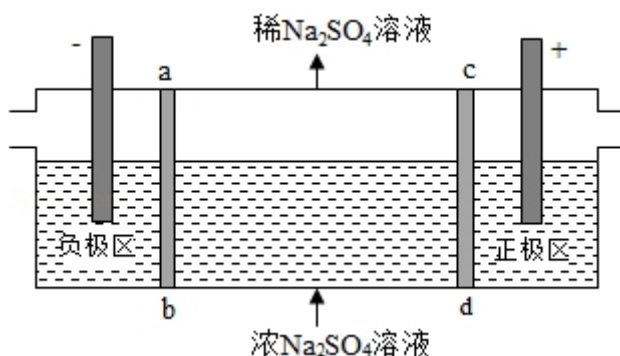
C.  $FeCl_3$  属于强酸弱碱盐， $Fe^{3+}$  易水解生成  $Fe(OH)_3$  而产生浑浊，为了防止氯化铁水解，应该将氯化铁溶解在较浓的盐酸中再加水稀释，故 C 正确；

D. 将  $Cl_2$  与  $HCl$  混合气体通过饱和食盐水会带出部分水蒸气，所以得不到纯净的氯气，应该将饱和食盐水出来的气体再用浓硫酸干燥，故 D 错误；

故选：C。

【点评】本题考查化学实验方案评价，为高频考点，涉及物质分离提纯、气体收集、盐类水解、洗气等知识点，明确实验原理、物质性质、实验操作基本方法及仪器的用途是解本题关键，注意：从水溶液中出来的气体中含有水蒸气，为易错点。

5. （6 分）三室式电渗析法处理含  $Na_2SO_4$  废水的原理如图所示，采用惰性电极，ab、cd 均为离子交换膜，在直流电场的作用下，两膜中间的  $Na^+$  和  $SO_4^{2-}$  可通过离子交换膜，而两端隔室中离子被阻挡不能进入中间隔室。下列叙述正确的是（ ）



- A. 通电后中间隔室的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子向正极迁移，正极区溶液 pH 增大
- B. 该法在处理含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  废水时可以得到  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  产品
- C. 负极反应为  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ，负极区溶液 pH 降低
- D. 当电路中通过 1mol 电子的电量时，会有 0.5mol 的  $\text{O}_2$  生成

【考点】DI：电解原理。

【专题】51I：电化学专题。

【分析】A、阴离子向阳极（即正极区）移动，氢氧根离子放电 pH 减小；

B、从两极的电极反应和溶液的电中性角度考虑；

C、负极即为阴极，发生还原反应，氢离子放电；

D、当电路中通过 1mol 电子的电量时，会有 0.25mol 的  $\text{O}_2$  生成。

【解答】解：A、阴离子向阳极（即正极区）移动，氢氧根离子放电 pH 减小，故 A 错误；

B、直流电场的作用下，两膜中间的  $\text{Na}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  可通过离子交换膜，而两端隔室中离子被阻挡不能进入中间隔室，通电时，氢氧根离子在阳极区放电生成水和氧气，考虑电荷守恒，两膜中间的硫酸根离子会进入正极区，与氢离子结合成硫酸；氢离子在阴极得电子生成氢气，考虑电荷守恒，两膜中间的钠离子会进入负极区，与氢氧根离子结合成氢氧化钠，故可以得到  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  产品，故 B 正确；

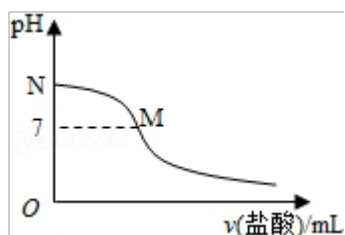
C、负极即为阴极，发生还原反应，氢离子得电子生成氢气，故 C 错误；

D、每生成 1mol 氧气转移 4mol 电子，当电路中通过 1mol 电子的电量时，会有 0.25mol 的  $\text{O}_2$  生成，故 D 错误。

故选：B。

【点评】本题考查了电解原理的应用，明确电解池中的阴阳极以及阴阳极上离子的放电顺序是解题的关键，注意题干信息的分析应用，题目难度不大。

6. （6 分）298K 时，在 20.0mL  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水中滴入  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸，溶液的 pH 与所加盐酸的体积关系如图所示。已知  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水的电离度为 1.32%，下列有关叙述正确的是（ ）



- A. 该滴定过程应该选择酚酞作为指示剂
- B. M 点对应的盐酸体积为 20.0mL
- C. M 点处的溶液中  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
- D. N 点处的溶液中  $\text{pH} < 12$

【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】A. 强酸弱碱相互滴定时，由于生成强酸弱碱盐使溶液显酸性，所以应选择甲基橙作指示剂；

B. 如果 M 点盐酸体积为 20.0mL，则二者恰好完全反应生成氯化铵，溶液应该呈酸性；

C. M 处溶液呈中性，则存在  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，根据电荷守恒得  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ ，该点溶液中溶质为氯化铵和一水合氨，铵根离子水解而促进水电离、一水合氨抑制水电离，铵根离子水解和一水合氨电离相互抑制；

D. N 点为氨水溶液，氨水浓度为  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，该氨水电离度为 1.32%，则该溶

液中  $c(\text{OH}^-) = 0.10\text{mol/L} \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ， $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{1.32 \times 10^{-3}} \text{mol/L} = 7.6 \times 10^{-12} \text{mol/L}$ 。

【解答】解：A. 强酸弱碱相互滴定时，由于生成强酸弱碱盐使溶液显酸性，所以应选择甲基橙作指示剂，所以盐酸滴定氨水需要甲基橙作指示剂，故 A 错误；

B. 如果 M 点盐酸体积为 20.0mL，则二者恰好完全反应生成氯化铵，氯化铵中铵根离子水解导致该点溶液应该呈酸性，要使溶液呈中性，则氨水应该稍微过量，所以盐酸体积小于 20.0mL，故 B 错误；

C. M 处溶液呈中性，则存在  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，根据电荷守恒得  $c(\text{NH}_4^+) = c$

(Cl<sup>Ⓜ</sup>)，该点溶液中溶质为氯化铵和一水合氨，铵根离子水解而促进水电离、一水合氨抑制水电离，铵根离子水解和一水合氨电离相互抑制，水的电离程度很小，该点溶液中离子浓度大小顺序是  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^{\text{Ⓜ}}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^{\text{Ⓜ}})$ ，故 C 错误；

D. N 点为氨水溶液，氨水浓度为  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{\text{Ⓜ1}}$ ，该氨水电离度为 1.32%，则该溶

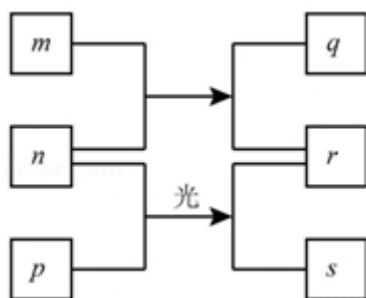
液中  $c(\text{OH}^{\text{Ⓜ}}) = 0.10\text{mol/L} \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{\text{Ⓜ3}} \text{mol/L}$ ， $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{1.32 \times 10^{-3}}$

$\text{mol/L} = 7.6 \times 10^{\text{Ⓜ12}} \text{mol/L}$ ，所以该点溶液  $\text{pH} < 12$ ，故 D 正确；

故选：D。

**【点评】** 本题考查酸碱混合溶液定性判断，为高频考点，侧重考查学生实验操作、试剂选取、识图及分析判断能力，明确实验操作、盐类水解、弱电解质的电离等知识点是解本题关键，注意 B 采用逆向思维方法分析解答，知道酸碱中和滴定中指示剂的选取方法，题目难度中等。

7. (6 分) 短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增加。m、p、r 是由这些元素组成的二元化合物，n 是元素 Z 的单质，通常为黄绿色气体，q 的水溶液具有漂白性，r 溶液是一种常见的强酸，s 通常是难溶于水的混合物。上述物质的转化关系如图所示。下列说法正确的是 ( )



- A. 原子半径的大小  $W < X < Y$
- B. 元素的非金属性  $Z > X > Y$
- C. Y 的氢化物常温常压下为液态
- D. X 的最高价氧化物的水化物为强酸

**【考点】** GS：无机物的推断。



【专题】111：无机推断.

【分析】短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增加. m、p、r 是由这些元素组成的二元化合物，n 是元素 Z 的单质，通常为黄绿色气体，则 n 为  $\text{Cl}_2$ ，Z 为 Cl，氯气与 p 在光照条件下生成 r 与 s，r 溶液是一种常见的强酸，则 r 为 HCl，s 通常是难溶于水的混合物，则 p 为  $\text{CH}_4$ ，氯气与 m 反应生成 HCl 与 q，q 的水溶液具有漂白性，则 m 为  $\text{H}_2\text{O}$ ，q 为 HClO，结合原子序数可知 W 为 H 元素，X 为 C 元素，Y 为 O 元素，然后结合元素周期律解答.

【解答】解：短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增加. m、p、r 是由这些元素组成的二元化合物，n 是元素 Z 的单质，通常为黄绿色气体，则 n 为  $\text{Cl}_2$ ，Z 为 Cl，氯气与 p 在光照条件下生成 r 与 s，r 溶液是一种常见的强酸，则 r 为 HCl，s 通常是难溶于水的混合物，则 p 为  $\text{CH}_4$ ，氯气与 m 反应生成 HCl 与 q，q 的水溶液具有漂白性，则 m 为  $\text{H}_2\text{O}$ ，q 为 HClO，结合原子序数可知 W 为 H 元素，X 为 C 元素，Y 为 O 元素，

- A. 所以元素中 H 原子半径最小，同周期自左而右原子半径减小，故原子半径  $W(\text{H}) < Y(\text{O}) < X(\text{C})$ ，故 A 错误；
- B. 氯的氧化物中氧元素表现负化合价，氧元素非金属性比氯的强，高氯酸为强酸，碳酸为弱酸，氯元素非金属性比碳的强，故非金属性  $Y(\text{O}) > Z(\text{Cl}) > X(\text{C})$ ，故 B 错误；
- C. 氧元素氢化物为水或双氧水，常温下为液态，故 C 正确；
- D. X 的最高价氧化物的水化物为碳酸，碳酸属于弱酸，故 D 错误。

故选：C。

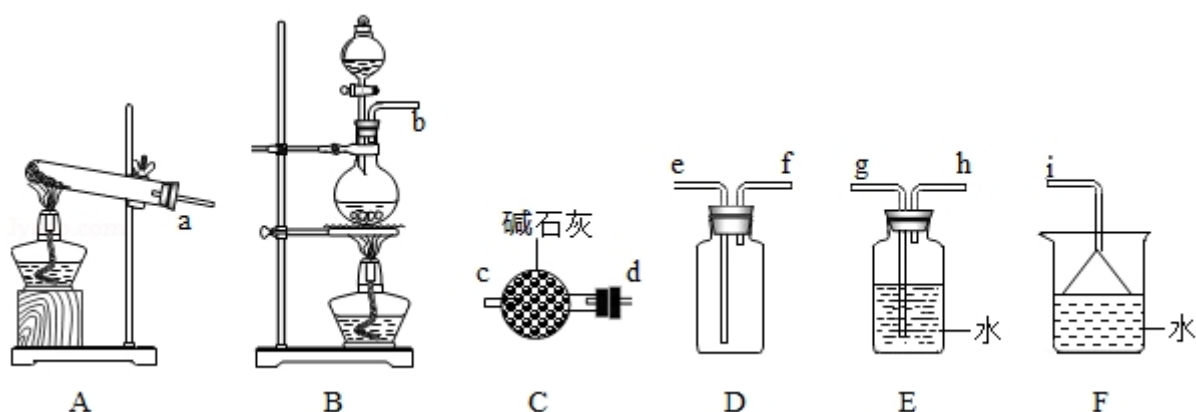
【点评】本题考查无机物的推断，为高频考点，把握物质的性质、发生的反应、元素周期律等为解答的关键，侧重分析与推断能力的考查，注意 n 为氯气及氯气性质为推断的突破口，题目难度不大。

## 二、解答题（共 3 小题，满分 43 分）

8. （14 分）氮的氧化物（ $\text{NO}_x$ ）是大气污染物之一，工业上在一定温度和催化剂条件下用  $\text{NH}_3$  将  $\text{NO}_x$  还原生成  $\text{N}_2$ 。某同学在实验室中对  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_2$  反应进行了探究。回答下列问题：



# ( 1 ) 氨 气 的 制 备

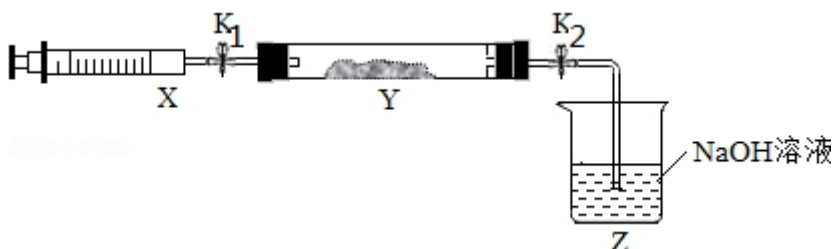


①氨气的发生装置可以选择上图中的 A，反应的化学方程式为  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

②欲收集一瓶干燥的氨气，选择上图中的装置，其连接顺序为：发生装置 → d → c → f → e → j（按气流方向，用小写字母表示）。

## (2) 氨气与二氧化氮的反应

将上述收集到的  $\text{NH}_3$  充入注射器 X 中，硬质玻璃管 Y 中加入少量催化剂，充入  $\text{NO}_2$ （两端用夹子  $\text{K}_1$ 、 $\text{K}_2$  夹好）。在一定温度下按图示装置进行实验。



操作步骤	实验现象	解释原因
打开 $\text{K}_1$ ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中	① Y 管中 <u>红棕色气体慢慢变浅</u>	② 反应的化学方程式 <u><math>8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}</math></u>
将注射器活塞退回原处并固定，待装置恢复到室温	Y 管中有少量水珠	生成的气态水凝聚
打开 $\text{K}_2$	③ <u>Z 中 NaOH 溶液产生倒吸现象</u>	④ <u>反应后气体分子数减少，Y 管压强小于外压</u>

【考点】ED：氨的实验室制法；S7：氨的制取和性质。

【专题】547：有机实验综合。

【分析】（1）①实验室用加热固体氯化铵和氢氧化钙的方法制备氨气，依据反应物状态和条件选择发生装置；

②气体制备一般顺序为：发生装置，净化装置，收集装置，尾气处理装置，结合氨气为碱性气体，密度小于空气密度，极易溶于水的性质解答；

（2）打开  $K_1$ ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中，则氨气与二氧化氮发生归中反应生成无色氮气，所以看到现象为：红棕色变浅；

依据  $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  以及气态水凝聚判断反应后气体分子数减少从而判断打开  $K_2$  发生的现象。

【解答】解：（1）①实验室用加热固体氯化铵和氢氧化钙的方法制备氨气，反应物状态为固体与固体，反应条件为加热，所以选择 A 为发生装置，反应方程式： $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

故答案为：A； $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

②实验室用加热固体氯化铵和氢氧化钙的方法制备氨气，制备的气体中含有水蒸气，氨气为碱性气体，应选择盛有碱石灰干燥管干燥气体，氨气极易溶于水，密度小于空气密度所以应选择向下排空气法收集气体，氨气极易溶于水，尾气可以用水吸收，注意防止倒吸的发生，所以正确的连接顺序为：发生装置  $\rightarrow d \rightarrow c \rightarrow f \rightarrow e \rightarrow j$ ；

故答案为： $d \rightarrow c \rightarrow f \rightarrow e \rightarrow j$ ；

（2）打开  $K_1$ ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中，则氨气与二氧化氮发生归中反应生成无色氮气，所以看到现象为：红棕色气体慢慢变浅；

根据反应  $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  以及装置恢复至室温后气态水凝聚可判断反应后气体分子数减少，装置内压强降低，所以打开  $K_2$  在大气压的作用下发生倒吸；

故答案为：

操作步骤	实验现象	解释原因
------	------	------

打开 $K_1$ ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中	①红棕色气体慢慢变浅	②反应的化学方程式 $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
将注射器活塞退回原处并固定，待装置恢复到室温	Y 管中有少量水珠	生成的气态水凝聚
打开 $K_2$	③Z 中 NaOH 溶液产生倒吸现象	④反应后气体分子数减少，Y 管中压强小于外压

【点评】本题考查了氨气的制备和性质的检验，明确氨气的制备原理及制备气体的一般程序是解题关键，题目难度不大。

9. (15 分) 元素铬 (Cr) 在溶液中主要以  $\text{Cr}^{3+}$  (蓝紫色)、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (绿色)、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (橙红色)、 $\text{CrO}_4^{2-}$  (黄色) 等形式存在， $\text{Cr}(\text{OH})_3$  为难溶于水的灰蓝色固体，回答：

(1)  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  的化学性质相似，往  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中滴入 NaOH 溶液直至过量，可观察到的现象是 溶液蓝紫色变浅，同时产生灰蓝色沉淀，然后沉淀逐渐溶解形成绿色溶液。

(2)  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  在溶液中可相互转化。室温下，初始浓度为  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液中  $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  随  $c(\text{H}^+)$  的变化如图所示。

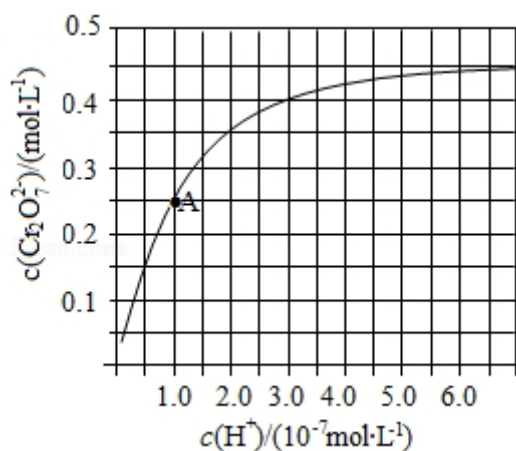
① 用离子方程式表示  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液中的转化反应  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。

② 由图可知，溶液酸性增强， $\text{CrO}_4^{2-}$  的平衡转化率 增大 (填“增大”“减小”或“不变”)。

根据 A 点数据，计算出该转化反应的平衡常数为  $1.0 \times 10^{14}$ 。

(3) 用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  为指示剂，以  $\text{AgNO}_3$  标准液滴定溶液中的  $\text{Cl}^-$ ， $\text{Ag}^+$  与  $\text{CrO}_4^{2-}$  生成砖红色沉淀时到达滴定终点。当溶液中  $\text{Cl}^-$  恰好完全沉淀 (浓度等于  $1.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时，溶液中  $c(\text{Ag}^+)$  为  $2.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时溶液中  $c(\text{CrO}_4^{2-})$  等于  $5.0 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 ( $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10}$ )。

(4) +6 价铬的化合物毒性较大，常用  $\text{NaHSO}_3$  将废液中的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  还原成  $\text{Cr}^{3+}$ ，反应的离子方程式为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。



【考点】CP：化学平衡的计算.

【专题】51E：化学平衡专题.

【分析】(1) 根据  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  的化学性质相似，可知  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  为两性氢氧化物，能溶解在氢氧化钠溶液中，往  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中滴入  $\text{NaOH}$  溶液直至过量，先生成沉淀，沉淀再溶解；

(2) ①  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  在溶液中转化的离子方程式为： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ；

② 图象分析可知随氢离子浓度增大，铬酸根离子转化为重铬酸根离子；A 点  $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.25 \text{ mol/L}$ ， $c(\text{H}^+) = 10^{17} \text{ mol/L}$ ， $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.5 \text{ mol/L}$ ，依据平衡常数概念计算；

(3) 当溶液中  $\text{Cl}^-$  完全沉淀时，即  $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{15} \text{ mol/L}$ ，依据  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{10}$ ，计算得到  $c(\text{Ag}^+)$ ；再依据计算得到的银离子浓度和溶度积常数计算此时溶液中  $c(\text{CrO}_4^{2-})$ ；

(4)  $\text{NaHSO}_3$  的还原性将废液中的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  还原成  $\text{Cr}^{3+}$ ， $\text{HSO}_3^-$  被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

【解答】解：(1)  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  的化学性质相似，可知  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  为两性氢氧化物，能溶解在氢氧化钠溶液中，往  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中滴入  $\text{NaOH}$  溶液直至过量，先生成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  灰蓝色沉淀，继续加入  $\text{NaOH}$  后沉淀溶解，生成绿色  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ；

故答案为：溶液蓝紫色变浅，同时产生灰蓝色沉淀，然后沉淀逐渐溶解形成绿

色溶液；

(2) ①  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  在溶液中转化的离子方程式为： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ；

故答案为： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ；

② 溶液酸性增大，平衡  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  正向进行， $\text{CrO}_4^{2-}$  的平衡转化率增大；A 点  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的浓度为  $0.25\text{mol/L}$ ，则消耗的  $\text{CrO}_4^{2-}$  的浓度为  $0.5\text{mol/L}$ ，则溶液中的  $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1.0\text{mol/L} - 0.5\text{mol/L} = 0.5\text{mol/L}$ ， $\text{H}^+$  浓度

$$\text{为 } 1 \times 10^{-7} \text{mol/L, 此时该转化反应的平衡常数为 } K = \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^2(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)} = \frac{0.25}{(10^{-7})^2 \times 0.5^2} = 1.0 \times 10^{14};$$

故答案为：增大； $1.0 \times 10^{14}$ ；

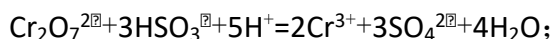
(3) 当溶液中  $\text{Cl}^-$  完全沉淀时，即  $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ ，依据  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$

$$= 2.0 \times 10^{-10}, \text{ 计算得到 } c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-5}; \text{ 此时}$$

$$\text{溶液中 } c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{(2.0 \times 10^{-5})^2} = 5.0 \times 10^{-3};$$

故答案为： $2.0 \times 10^{-5}$ ； $5.0 \times 10^{-3}$ ；

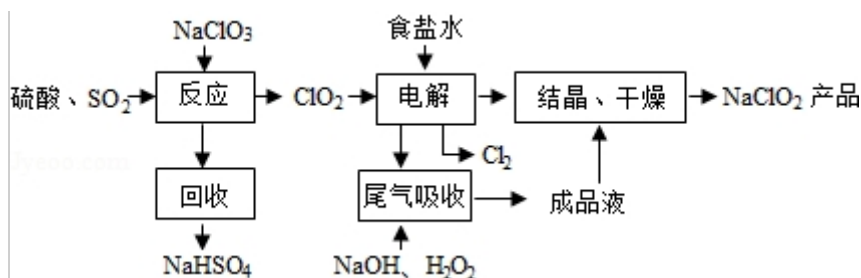
(4)  $\text{NaHSO}_3$  的还原性将废液中的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  还原成  $\text{Cr}^{3+}$ ， $\text{HSO}_3^-$  被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，反应的离子方程式为：



故答案为： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

**【点评】** 本题考查化学反应原理的分析与探究、化学平衡常数、溶度积常数的计算的知识，注意平衡常数的理解应用和两性物质的性质，题目难度中等。

10. (14 分)  $\text{NaClO}_2$  是一种重要的杀菌消毒剂，也常用来漂白织物等，其一种生产工艺如下：



回答下列问题：

- (1)  $\text{NaClO}_2$  中 Cl 的化合价为 +3 价。
- (2) 写出“反应”步骤中生成  $\text{ClO}_2$  的化学方程式  

$$2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{ClO}_2$$
。
- (3) “电解”所用食盐水由粗盐水精制而成，精制时，为除去  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，要加入的试剂分别为 NaOH 溶液、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。“电解”中阴极反应的主要产物是  $\text{ClO}_2^\ominus$  (或  $\text{NaClO}_2$ )。
- (4) “尾气吸收”是吸收“电解”过程排出的少量  $\text{ClO}_2$ 。此吸收反应中，氧化剂与还原剂的物质的量之比为 2: 1，该反应中氧化产物是  $\text{O}_2$ 。
- (5) “有效氯含量”可用来衡量含氯消毒剂的消毒能力，其定义是：每克含氯消毒剂的氧化能力相当于多少克  $\text{Cl}_2$  的氧化能力。 $\text{NaClO}_2$  的有效氯含量为 1.57。（计算结果保留两位小数）

**【考点】** B1：氧化还原反应.

**【专题】** 546：无机实验综合.

**【分析】** (1) 在  $\text{NaClO}_2$  中 Na 为 +1 价，O 为 -2 价，根据正负化合价的代数和为 0 计算得到；

(2)  $\text{NaClO}_3$  和  $\text{SO}_2$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化条件下生成  $\text{ClO}_2$ ，其中  $\text{NaClO}_2$  是氧化剂，还原产物为  $\text{NaCl}$ ，回收产物为  $\text{NaHSO}_4$ ，说明生成硫酸氢钠，且产生  $\text{ClO}_2$ ，根据电子守恒和原子守恒配平书写化学方程式；

(3) 食盐溶液中混有  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，可以利用过量  $\text{NaOH}$  溶液除去  $\text{Mg}^{2+}$ ，利用过量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液除去  $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{ClO}_2$  氧化能力强，根据结晶干燥后的产物可知  $\text{ClO}_2$  的还原产物为  $\text{NaClO}_2$ ；

(4) 依据图示可知，利用含过氧化氢的氢氧化钠溶液吸收  $\text{ClO}_2$ ，产物为  $\text{ClO}_2^\ominus$ ，则此反应中  $\text{ClO}_2$  为氧化剂，还原产物为  $\text{ClO}_2^\ominus$ ，化合价从 +4 价降为 +3

价， $\text{H}_2\text{O}_2$  为还原剂，氧化产物为  $\text{O}_2$ ，每摩尔  $\text{H}_2\text{O}_2$  得到  $2\text{mol}$  电子，依据电子守恒可知氧化剂和还原剂的物质的量之比；

(5) 每克  $\text{NaClO}_2$  的物质的量  $\frac{1\text{g}}{90.5\text{g/mol}} = \frac{1}{90.5}\text{mol}$ ，依据电子转移数目相等，可知氯气的物质的量为  $\frac{1}{90.5}\text{mol} \times 4 \times \frac{1}{2} = \frac{2}{90.5}\text{mol}$ ，计算得到氯气的质量。

【解答】解：(1) 在  $\text{NaClO}_2$  中  $\text{Na}$  为  $+1$  价， $\text{O}$  为  $-2$  价，根据正负化合价的代数和为  $0$ ，可得  $\text{Cl}$  的化合价为  $+3$  价，

故答案为： $+3$ ；

(2)  $\text{NaClO}_3$  和  $\text{SO}_2$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化条件下生成  $\text{ClO}_2$ ，其中  $\text{NaClO}_3$  是氧化剂，还原产物为  $\text{ClO}_2$ ，回收产物为  $\text{NaHSO}_4$ ，说明生成硫酸氢钠，且产生  $\text{ClO}_2$ ，根据电子守恒可知，此反应的化学方程式为：



故答案为： $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{ClO}_2$ ；

(3) 食盐溶液中混有  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，可以利用过量  $\text{NaOH}$  溶液除去  $\text{Mg}^{2+}$ ，利用过量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液除去  $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{ClO}_2$  氧化能力强，根据结晶干燥后的产物可知  $\text{ClO}_2$  的还原产物为  $\text{NaClO}_2$ ，因此电解装置中阴极  $\text{ClO}_2$  得电子生成  $\text{ClO}_2^-$ ，阳极  $\text{Cl}^-$  失电子生成  $\text{Cl}_2$ 。

故答案为： $\text{NaOH}$  溶液； $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液； $\text{ClO}_2^-$ （或  $\text{NaClO}_2$ ）；

(4) 依据图示可知，利用含过氧化氢的氢氧化钠溶液吸收  $\text{ClO}_2$ ，产物为  $\text{ClO}_2^-$ ，则此反应中  $\text{ClO}_2$  为氧化剂，还原产物为  $\text{ClO}_2^-$ ，化合价从  $+4$  价降为  $+3$  价， $\text{H}_2\text{O}_2$  为还原剂，氧化产物为  $\text{O}_2$ ，每摩尔  $\text{H}_2\text{O}_2$  得到  $2\text{mol}$  电子，依据电子守恒可知氧化剂和还原剂的物质的量之比为  $2:1$ ，

故答案为： $2:1$ ； $\text{O}_2$ ；

(5)  $1\text{gNaClO}_2$  的物质的量  $\frac{1\text{g}}{90.5\text{g/mol}} = \frac{1}{90.5}\text{mol}$ ，依据电子转移数目相等， $\text{NaClO}_2 \sim \text{Cl}^- \sim 4\text{e}^-$ ， $\text{Cl}_2 \sim 2\text{Cl}^- \sim 2\text{e}^-$ ，可知氯气的物质的量为  $\frac{1}{90.5}\text{mol} \times 4 \times \frac{1}{2} = \frac{2}{90.5}\text{mol}$ ，则氯气的质量为  $\frac{2}{90.5}\text{mol} \times 71\text{g/mol} = 1.57\text{g}$ ，

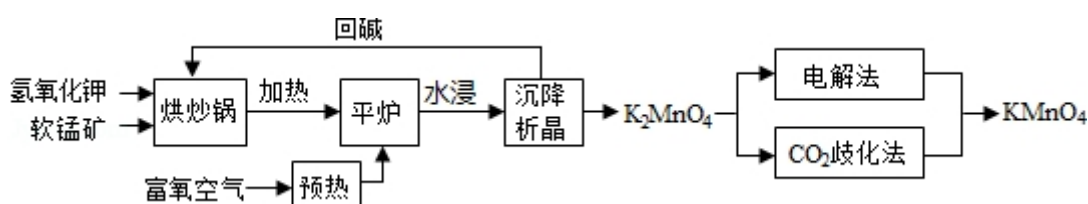
故答案为： $1.57\text{g}$ 。

【点评】本题考查了物质制备的实验方法分析、氧化还原反应概念分析和电子转移的计算、注意物质性质的理解应用，题目难度中等。



(二) 选考题：共 45 分。请考生从给出的 3 道物理题、3 道化学题、2 道生物题中每科任选一题作答，并用 2B 铅笔在答题卡上把所选题目题号后的方框涂黑。注意所选题目的题号必须与所涂题目的题号一致，在答题卡选答区域指定位置答题。如果多做，则每学科按所做的第一题计分。[化学--选修 2：化学与技术]

11. (15 分) 高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ ) 是一种常用氧化剂，主要用于化工、防腐及制药工业等。以软锰矿 (主要成分为  $\text{MnO}_2$ ) 为原料生产高锰酸钾的工艺路线如下：



回答下列问题：

- (1) 原料软锰矿与氢氧化钾按 1: 1 的比例在“烘炒锅”中混配，混配前应将软锰矿粉碎，其作用是 增大反应物接触面积，加快反应速率，提高原料利用率。
- (2) “平炉”中发生的化学方程式为  $2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。
- (3) “平炉”中需要加压，其目的是 提高氧气的压强，加快反应速率，增加软锰矿转化率。
- (4) 将  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  转化为  $\text{KMnO}_4$  的生产有两种工艺。
  - ①“ $\text{CO}_2$  歧化法”是传统工艺，即在  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体，使体系呈中性或弱酸性， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  发生歧化反应，反应中生成  $\text{KMnO}_4$ ， $\text{MnO}_2$  和  $\text{KHCO}_3$  (写化学式)。
  - ②“电解法”为现代工艺，即电解  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  水溶液，电解槽中阳极发生的电极反应为  $\text{MnO}_4^{2-} - \text{e}^- = \text{MnO}_4^-$ ，阴极逸出的气体是  $\text{H}_2$ 。
  - ③“电解法”和“ $\text{CO}_2$  歧化法”中， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  的理论利用率之比为 3: 2。
- (5) 高锰酸钾纯度的测定：称取 1.0800g 样品，溶解后定容于 100mL 容量瓶



中，摇匀。取浓度为  $0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液  $20.00\text{mL}$ ，加入稀硫酸酸化，用  $\text{KMnO}_4$  溶液平行滴定三次，平均消耗的体积为  $24.48\text{mL}$ ，该样品的

纯度为  $\frac{20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.0800} \times 100\%$ （列出计算

式即可，已知  $2\text{MnO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ）。

【考点】U3：制备实验方案的设计。

【专题】546：无机实验综合。

【分析】（1）固体混合粉碎目的是增大接触面积加快反应速率；

（2）流程分析可知平炉中发生的反应是氢氧化钾、二氧化锰和氧气加热反应生成锰酸钾和水；

（3）“平炉”中加压能提高氧气的压强，加快反应速率，增加软锰矿转化率；

（4）①在  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体，使体系呈中性或弱酸性， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  发生歧化反应，根据元素守恒以及二氧化碳过量推测反应生成  $\text{KMnO}_4$ ， $\text{MnO}_2$  和  $\text{KHCO}_3$ ；

②“电解法”为现代工艺，即电解  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  水溶液，在电解槽中阳极， $\text{MnO}_4^{2-}$  失去电子，发生氧化反应，产生  $\text{MnO}_4^-$ ；在阴极，水电离产生的  $\text{H}^+$  获得电子变为氢气逸出，电极反应式是： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ；

③依据电解法方程式  $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{KOH}$ ，可知  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  的理论利用率是 100%，而在二氧化碳歧化法反应中  $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$  中  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  的理论利用率是  $\frac{2}{3}$ ；

（5）依据离子方程式  $2\text{MnO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$  可由  $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  计算出  $n(\text{KMnO}_4)$ ，进而计算出样品中的  $n(\text{KMnO}_4)$ ，然后可计算样品的纯度。

【解答】解：（1）原料软锰矿与氢氧化钾按 1：1 的比例在“烘炒锅”中混配，混配前应将软锰矿粉碎，其作用是增大接触面积加快反应速率，提高原料利用率。

故答案为：增大反应物接触面积，加快反应速率，提高原料利用率；

（2）流程分析可知平炉中发生的反应是氢氧化钾、二氧化锰和氧气加热反应生

成锰酸钾和水，反应的化学方程式为： $2\text{MnO}_2+4\text{KOH}+\text{O}_2=2\text{K}_2\text{MnO}_4+2\text{H}_2\text{O}$ ，

故答案为： $2\text{MnO}_2+4\text{KOH}+\text{O}_2=2\text{K}_2\text{MnO}_4+2\text{H}_2\text{O}$ ；

(3) “平炉”中加压能提高氧气的压强，加快反应速率，增加软锰矿转化率。

故答案为：提高氧气的压强，加快反应速率，增加软锰矿转化率；

(4) ①在  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体，使体系呈中性或弱酸性， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  发生歧化反应，根据元素守恒以及二氧化碳过量推测反应生成  $\text{KMnO}_4$ ， $\text{MnO}_2$  和  $\text{KHCO}_3$ ；

故答案为： $\text{KHCO}_3$ ；

②“电解法”为现代工艺，即电解  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  水溶液，在电解槽中阳极， $\text{MnO}_4^{2-}$  失去电子，发生氧化反应，产生  $\text{MnO}_4^-$ 。电极反应式是： $\text{MnO}_4^{2-}-\text{e}^-=\text{MnO}_4^-$ ；在阴极，水电离产生的  $\text{H}^+$  获得电子变为氢气逸出，电极反应式是： $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=\text{H}_2\uparrow+2\text{OH}^-$ ；所以阴极逸出的气体是  $\text{H}_2$ ；总反应方程式是： $2\text{K}_2\text{MnO}_4+2\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{通电}}2\text{KMnO}_4+2\text{H}_2\uparrow+2\text{KOH}$ ，

故答案为： $\text{MnO}_4^{2-}-\text{e}^-=\text{MnO}_4^-$ ； $\text{H}_2$ ；

③ 依据电解法方程式  $2\text{K}_2\text{MnO}_4+2\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{通电}}2\text{KMnO}_4+2\text{H}_2\uparrow+2\text{KOH}$ ，可知  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  的理论利用率是 100%，而在二氧化碳歧化法反应中  $3\text{K}_2\text{MnO}_4+2\text{CO}_2=2\text{KMnO}_4+\text{MnO}_2+\text{K}_2\text{CO}_3$  中  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  的理论利用率是  $\frac{2}{3}$ ，所以二者的理论利用率之比为 3：2，

故答案为：3：2；

(5) 依据离子方程式  $2\text{MnO}_4^-+5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4+6\text{H}^+=2\text{Mn}^{2+}+10\text{CO}_2\uparrow+8\text{H}_2\text{O}$

可知  $\text{KMnO}_4$  与草酸反应的定量关系是  $2\text{KMnO}_4\sim 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=20.00\times 10^{-3}\text{L}\times 0.2000\text{mol/L}=20.00\times 10^{-3}\times 0.2000\text{mol}$$

$$n(\text{KMnO}_4)=20.00\times 10^{-3}\times 0.2000\times \frac{2}{5}\text{mol},$$

$$1.0800\text{g 样品中 } n(\text{KMnO}_4)=20.00\times 10^{-3}\times 0.2000\times \frac{2}{5}\times \frac{100}{24.48}\text{mol},$$

$$1.0800\text{g 样品中 } m(\text{KMnO}_4)=20.00\times 10^{-3}\times 0.2000\times \frac{2}{5}\times \frac{100}{24.48}\times 158\text{g},$$

$$\text{样品的纯度}=\frac{20.00\times 10^{-3}\times 0.2000\times \frac{2}{5}\times \frac{100}{24.48}\times 158}{1.0800}\times 100\%.$$

故答案为：
$$\frac{20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.0800} \times 100\%.$$

【点评】本题考查了物质制备工艺流程的知识。制备方案的过程分析和物质性质的理解应用，特别是电解原理、滴定实验的熟练掌握和计算应用，掌握基础是解题关键，题目难度中等。

### [化学--选修3：物质结构与性质]

12. (15分) 锗(Ge)是典型的半导体元素，在电子、材料等领域应用广泛。回答下列问题：

- (1) 基态 Ge 原子的核外电子排布式为  $[\text{Ar}] \underline{3d^{10}4s^24p^2}$ ，有 2 个未成对电子。
- (2) Ge 与 C 是同族元素，C 原子之间可以形成双键、叁键，但 Ge 原子之间难以形成双键或叁键。从原子结构角度分析，原因是 锗的原子半径大，原子之间形成的  $\sigma$  单键较长， $p\pi p$  轨道肩并肩重叠程度很小或几乎不能重叠，难以形成  $\pi$  键。
- (3) 比较下列锗卤化物的熔点和沸点，分析其变化规律及原因  $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{GeBr}_4$ 、 $\text{GeI}_4$  熔、沸点依次增高；原因是分子结构相似，相对分子质量依次增大，分子间相互作用力逐渐增强。

	$\text{GeCl}_4$	$\text{GeBr}_4$	$\text{GeI}_4$
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	<u>249.5</u>	26	146
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	83.1	186	约 400

- (4) 光催化还原  $\text{CO}_2$  制备  $\text{CH}_4$  反应中，带状纳米  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  是该反应的良好催化剂。Zn、Ge、O 电负性由大至小的顺序是  $\text{O} > \text{Ge} > \text{Zn}$ 。
- (5) Ge 单晶具有金刚石型结构，其中 Ge 原子的杂化方式为  $\text{sp}^3$  微粒之间存在的作用力是 共价键。
- (6) 晶胞有两个基本要素：①原子坐标参数，表示晶胞内部各原子的相对位置，如图(1、2)为 Ge 单晶的晶胞，其中原子坐标参数 A 为  $(0, 0, 0)$ ；B 为  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ；C 为  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 。则 D 原子的坐标参数为  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 。

$$, \frac{1}{4})$$

②晶胞参数，描述晶胞的大小和形状，已知 Ge 单晶的晶胞参数  $a=565.76\text{pm}$ ，

$$\text{其密度为 } \frac{8 \times 73}{6.02 \times 565.76^3} \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ (列出计算式即可)}.$$

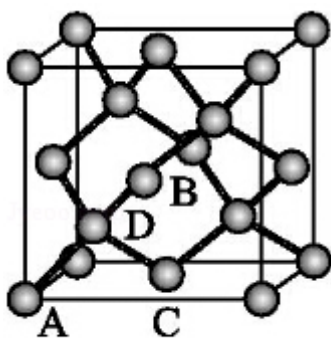


图1

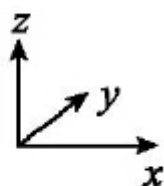


图2

【考点】86：原子核外电子排布；9I：晶胞的计算；9S：原子轨道杂化方式及杂化类型判断。

【专题】51D：化学键与晶体结构。

【分析】（1）Ge 是 32 号元素，位于第四周期第 IVA 族，基态 Ge 原子核外电子排布式为  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$ ；

（2）Ge 原子半径大，难以通过“肩并肩”方式形成  $\pi$  键；

（3）锗的卤化物都是分子晶体，相对分子质量越大，分子间作用力越强，熔沸点越高；

（4）元素的非金属性越强，吸引电子的能力越强，元素的电负性越大；

（5）Ge 单晶具有金刚石型结构，Ge 原子与周围 4 个 Ge 原子形成正四面体结构，向空间延伸的立体网状结构，属于原子晶体；

（6）①D 与周围 4 个原子形成正四面体结构，D 与顶点 A 的连线处于晶胞体对角线上，过面心 B、C 及上底面面心原子的平面且平行侧面将晶胞 2 等分，同理过 D 原子的且平衡侧面的平面将半个晶胞 2 等等份可知 D 处于到各个面的  $\frac{1}{4}$  处；

②根据均摊法计算晶胞中 Ge 原子数目，结合阿伏伽德罗常数表示出晶胞的质量，再根据  $\rho = \frac{m}{V}$  计算晶胞密度。

【解答】解：（1）Ge 是 32 号元素，位于第四周期第 IVA 族，基态 Ge 原子核外电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$  或  $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ ，在最外层的 4s 能级上 2 个电子为成对电子，4p 轨道中 2 个电子分别处于不同的轨道内，有 2 轨道未成对电子，

故答案为： $3d^{10} 4s^2 4p^2$ ；2；

（2）虽然 Ge 与 C 是同族元素，C 原子之间可以形成双键、叁键，但考虑 Ge 的原子半径大，难以通过“肩并肩”方式形成  $\pi$  键，所以 Ge 原子之间难以形成双键或叁键，

故答案为：Ge 原子半径大，原子间形成的  $\sigma$  单键较长， $p-p$  轨道肩并肩重叠程度很小或几乎不能重叠，难以形成  $\pi$  键；

（3）锗的卤化物都是分子晶体，分子间通过分子间作用力结合，对于组成与结构相似的分子晶体，相对分子质量越大，分子间作用力越强，熔沸点越高，由于相对分子质量： $GeCl_4 < GeBr_4 < GeI_4$ ，故沸点： $GeCl_4 < GeBr_4 < GeI_4$ ，

故答案为： $GeCl_4$ 、 $GeBr_4$ 、 $GeI_4$  的熔、沸点依次增高；原因是分子结构相似，分子量依次增大，分子间相互作用力逐渐增强；

（4）元素非金属性： $Zn < Ge < O$ ，元素的非金属性越强，吸引电子的能力越强，元素的电负性越大，故电负性： $O > Ge > Zn$ ，

故答案为： $O > Ge > Zn$ ；

（5）Ge 单晶具有金刚石型结构，Ge 原子与周围 4 个 Ge 原子形成正四面体结构，向空间延伸的立体网状结构，属于原子晶体，Ge 原子之间形成共价键，Ge 原子杂化轨道数目为 4，采取  $sp^3$  杂化，

故答案为： $sp^3$ ；共价键；

（6）①D 与周围 4 个原子形成正四面体结构，D 与顶点 A 的连线处于晶胞体对角线上，过面心 B、C 及上底面面心原子的平面且平行侧面将晶胞 2 等分，同理过 D 原子的且平衡侧面的平面将半个晶胞再 2 等份，可知 D 处于到各个面的  $\frac{1}{4}$  处，则 D 原子的坐标参数为  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ，

故答案为： $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ；

②晶胞中 Ge 原子数目为  $4 + 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 8$ ，结合阿伏伽德罗常数，可知出晶胞

的质量为  $\frac{8 \times 73 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$ , 晶胞参数  $a=565.76 \text{ pm}$ ,

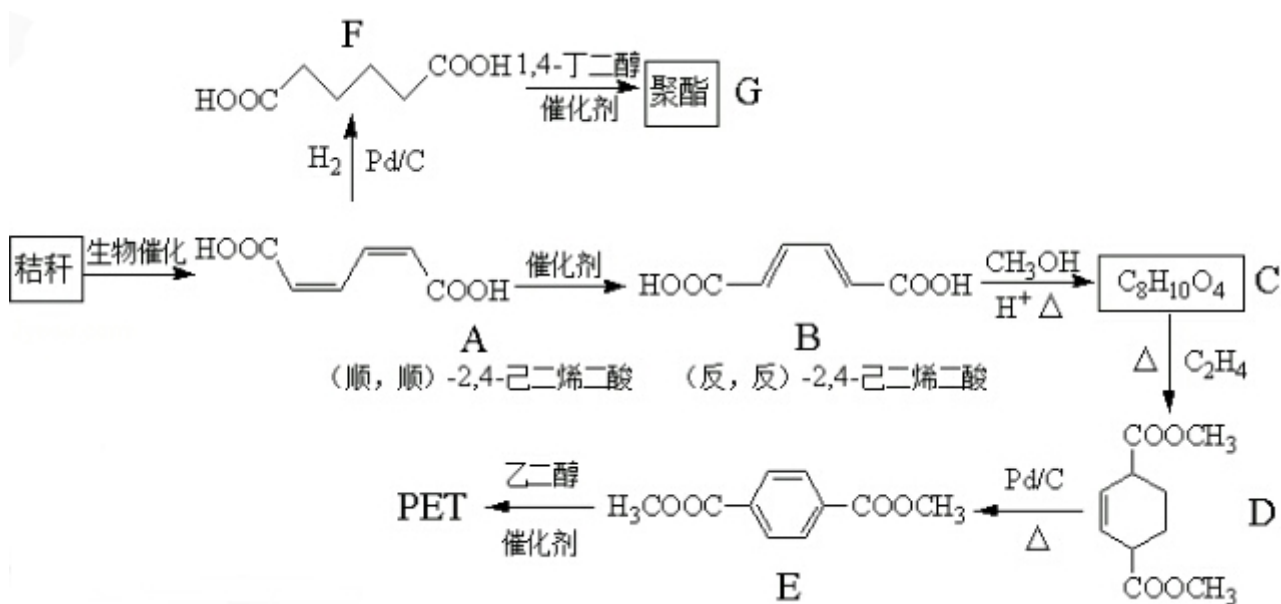
其密度为  $\frac{8 \times 73 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \div (565.76 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = \frac{8 \times 73}{6.02 \times 565.76^3} \times 10^7$ ,

故答案为:  $\frac{8 \times 73}{6.02 \times 565.76^3} \times 10^7$ .

【点评】本题是对物质结构与性质的考查, 涉及核外电子排布、化学键、晶体类型与性质、电负性、杂化方式、晶胞计算等, (6) 中晶胞计算为易错点、难点, 需要学生具备一定的空间想象与数学计算能力, 难度较大.

### [化学--选修 5: 有机化学基础]

13. (15 分) 秸秆 (含多糖类物质) 的综合利用具有重要的意义. 下面是以秸秆为原料合成聚酯类高分子化合物的路线



回答下列问题:

(1) 下列关于糖类的说法正确的是 cd. (填标号)

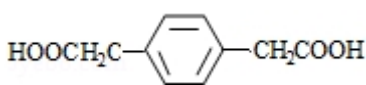
- a. 糖类都有甜味, 具有  $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$  的通式
- b. 麦芽糖水解生成互为同分异构体的葡萄糖和果糖
- c. 用银镜反应不能判断淀粉水解是否完全
- d. 淀粉和纤维素都属于多糖类天然高分子化合物

(2) B 生成 C 的反应类型为 酯化反应或取代反应.

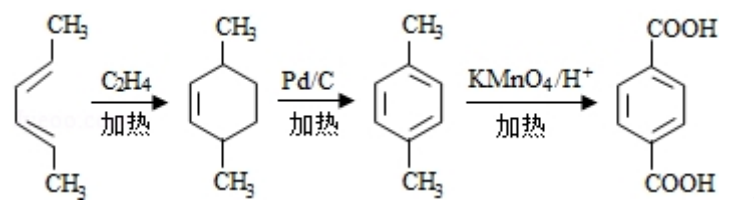
(3) D 中的官能团名称为 酯基、碳碳双键，D 生成 E 的反应类型为 消去反应。

(4) F 的化学名称是 己二酸，由 F 生成 G 的化学方程式为  $n \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + n \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HO}[\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{H} + (2n-1) \text{H}_2\text{O}$ 。

(5) 具有一种官能团的二取代芳香化合物 W 是 E 的同分异构体，0.5mol W 与足量碳酸氢钠溶液反应生成 44gCO<sub>2</sub>，W 共有 12 种（不含立体异构），

其中核磁共振氢谱为三组峰的结构简式为 。

(6) 参照上述合成路线，以（反，反）-2,4-己二烯和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 为原料（无机试剂任选），设计制备对苯二甲酸的合成路线



**【考点】** HC：有机物的合成。

**【专题】** 112：有机推断；32：结构决定性质思想；43：演绎推理法；534：有机物的化学性质及推断。

**【分析】**（1）a. 糖类不一定有甜味，如纤维素等，组成通式不一定是 C<sub>n</sub>H<sub>2m</sub>O<sub>m</sub> 形式，如脱氧核糖（C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>）；

b. 麦芽糖水解生成葡萄糖；

c. 淀粉水解生成葡萄糖，能发生银镜反应说明含有葡萄糖，说明淀粉水解了，不能说明淀粉完全水解；

d. 淀粉和纤维素都属于多糖类，是天然高分子化合物；

（2）B 与甲醇发生酯化反应生成 C；

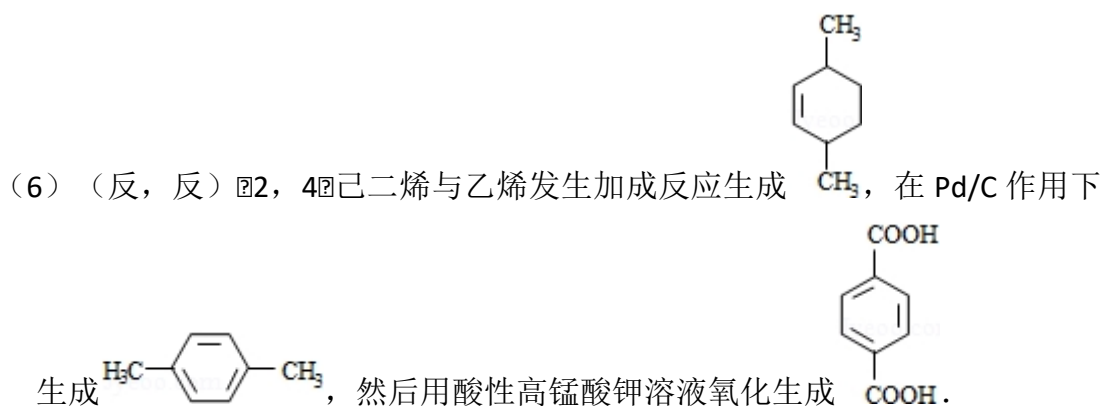
（3）由 D 的结构简式可知，含有的官能团有酯基、碳碳双键；D 脱去 2 分子氢气形成苯环得到 E，属于消去反应；

（4）己二酸与 1,4-丁二醇发生缩聚反应生成  $\text{HO}[\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{H}$ ；

（5）具有一种官能团的二取代芳香化合物 W 是 E 的同分异构体，0.5mol W 与



足量碳酸氢钠溶液反应生成  $44\text{gCO}_2$ ，生成二氧化碳为  $1\text{mol}$ ，说明 W 含有 2 个羧基，2 个取代基为  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，或者为  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ，或者为  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ，或者  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{COOH})_2$ ，各有邻、间、对三种；



【解答】解：(1) a. 糖类不一定有甜味，如纤维素等，组成通式不一定是  $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$  形式，如脱氧核糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ )，故 a 错误；

b. 葡萄糖与果糖互为同分异构体，但麦芽糖水解生成葡萄糖，故 b 错误；

c. 淀粉水解生成葡萄糖，能发生银镜反应说明含有葡萄糖，说明淀粉水解了，不能说明淀粉完全水解，故 c 正确；

d. 淀粉和纤维素都属于多糖类，是天然高分子化合物，故 d 正确，

故选：cd；

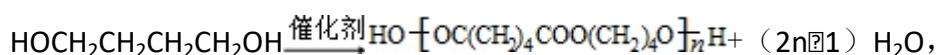
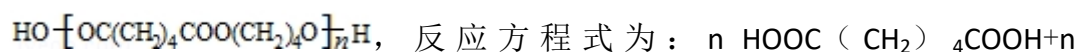
(2) B 与甲醇发生酯化反应生成 C，属于取代反应，

故答案为：酯化反应或取代反应；

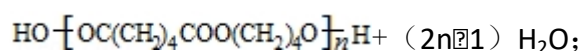
(3) 由 D 的结构简式可知，含有的官能团有酯基、碳碳双键，D 脱去 2 分子氢气形成苯环得到 E，属于消去反应，

故答案为：酯基、碳碳双键；消去反应；

(4) F 的名称为己二酸，己二酸与 1, 4-丁二醇发生缩聚反应生成

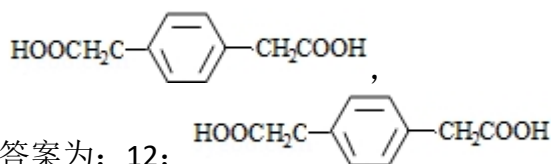


故答案为：己二酸； $n \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + n \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{催化剂}}$



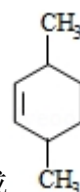


(5) 具有一种官能团的二取代芳香化合物 W 是 E 的同分异构体, 0.5mol W 与足量碳酸氢钠溶液反应生成 44gCO<sub>2</sub>, 生成二氧化碳为 1mol, 说明 W 含有 2 个羧基, 2 个取代基为 -COOH、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 或者为 -COOH、-CH(CH<sub>3</sub>)COOH, 或者为 -CH<sub>2</sub>COOH、-CH<sub>2</sub>COOH, 或者 -CH<sub>3</sub>、-CH(COOH)<sub>2</sub>, 各有邻、间、对三种, 共有 12 种, 其中核磁共振氢谱为三组峰的结构简式为:

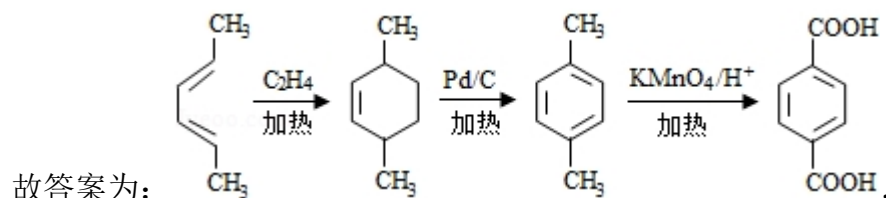
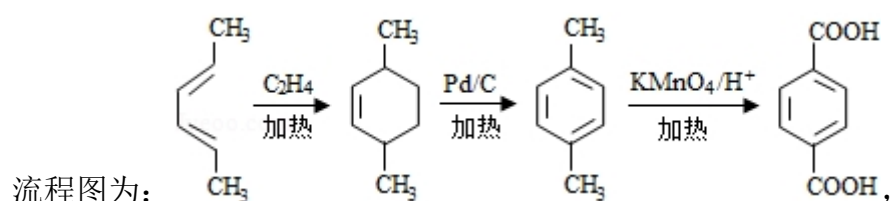


故答案为: 12;

(6) (反, 反)-2, 4-己二烯与乙烯发生加成反应生成



生成 CC1=CC=CC=C1C, 然后用酸性高锰酸钾溶液氧化生成 OC(=O)C1=CC=CC=C1C(=O)O, 合成路线



**【点评】** 本题考查有机物的合成、官能团的结构与性质、有机反应类型、限制条件同分异构体书写等, 是对有机化学基础的综合考查, (6) 中注意根据题目中转化关系涉及合成路线, 较好的考查学生知识迁移运用能力.