

2019 年普通高等学校招生全国统一考试·全国 I 卷

理科综合(化学部分)

可能用到的相对原子质量：H—1 C—12 N—14 O—16 Mg—24 S—32 Fe—56
Cu—64

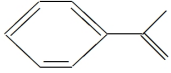
一、选择题：本题共 7 小题，每小题 6 分，共 42 分。在每小题给出的四个选项中，只有一项是符合题目要求的。

7. 陶瓷是火与土的结晶，是中华文明的象征之一，其形成、性质与化学有着密切的关系。下列说法错误的是()

- A. “雨过天晴云破处”所描述的瓷器青色，来自氧化铁
- B. 闻名世界的秦兵马俑是陶制品，由黏土经高温烧结而成
- C. 陶瓷是应用较早的人造材料，主要化学成分是硅酸盐
- D. 陶瓷化学性质稳定，具有耐酸碱侵蚀、抗氧化等优点

答案 A

解析 “雨过天晴云破处”所描述的瓷器青色与氧化亚铁有关，而氧化铁显红棕色，A 项错误；秦兵马俑是陶制品，由黏土经高温烧结而成，B 项正确；陶瓷以黏土为原料，经高温烧制而成，属于人造材料，主要成分是硅酸盐，C 项正确；陶瓷主要成分是硅酸盐，硅酸盐中硅元素化合价处于最高价，化学性质稳定，具有耐酸碱侵蚀、抗氧化等优点，D 项正确。

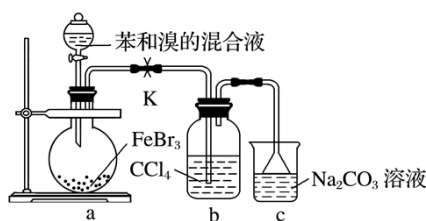
8. 关于化合物 2-苯基丙烯()，下列说法正确的是()

- A. 不能使稀高锰酸钾溶液褪色
- B. 可以发生加成聚合反应
- C. 分子中所有原子共平面
- D. 易溶于水及甲苯

答案 B

解析 2-苯基丙烯分子中苯环的侧链上含有碳碳双键，它能与稀高锰酸钾溶液发生氧化反应而使其褪色，A 项错误；类比乙烯，2-苯基丙烯能发生加成聚合反应，B 项正确；2-苯基丙烯分子中含有甲基，故该分子中不可能所有原子共平面，C 项错误；2-苯基丙烯属于烃，不易溶于水，D 项错误。

9. 实验室制备溴苯的反应装置如图所示，关于实验操作或叙述错误的是()



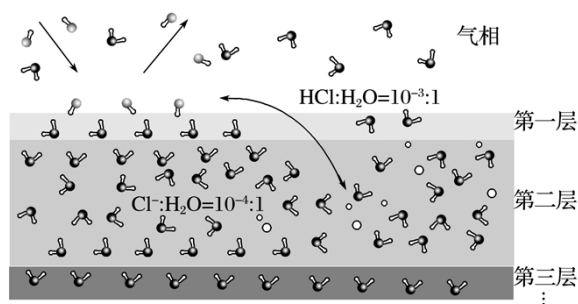
- A. 向圆底烧瓶中滴加苯和溴的混合液前需先打开 K
- B. 实验中装置 b 中的液体逐渐变为浅红色
- C. 装置 c 中碳酸钠溶液的作用是吸收溴化氢
- D. 反应后的混合液经稀碱溶液洗涤、结晶，得到溴苯

答案 D

解析 苯和溴均易挥发，苯与液溴在溴化铁作用下发生剧烈的放热反应，释放出溴化氢气体(含少量苯和溴蒸气)，先打开 K，后加入苯和液溴，避免因装置内气体压强过大而发生危险，A 项正确；四氯化碳用于吸收溴化氢气体中混有的溴单质，防止溴单质与碳酸钠溶液反应，四氯化碳呈无色，吸收红棕色溴蒸气后，液体呈浅红色，B 项正确；溴化氢极易溶于水，倒置漏斗防倒吸，碳酸钠溶液呈碱性，易吸收溴化氢，发生反应为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HBr} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaBr}$ ， $\text{NaHCO}_3 + \text{HBr} = \text{NaBr} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，C 项正确；反应后的混合液中混有苯、液溴、溴化铁和少量溴化氢等，提纯溴苯的正确操作是①用大量水洗涤，除去可溶性的溴化铁、溴化氢和少量溴；②用氢氧化钠溶液洗涤，除去剩余的溴等物质；③用水洗涤，除去残留的氢氧化钠；④加入干燥剂除去水，过滤；⑤对有机物进行蒸馏，除去杂质苯，从而提纯溴苯，分离溴苯，不用“结晶”的方法，D 项错误。

10. 固体界面上强酸的吸附和离解是多相化学在环境、催化、材料科学等领域研究的重要课题。如图为少量 HCl 气体分子在 253 K 冰表面吸附和溶解过程的示意图，下列叙述错误的是

()

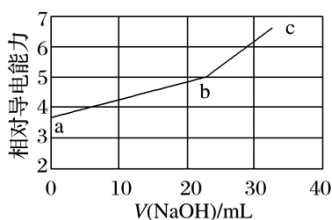


- A. 冰表面第一层中, HCl 以分子形式存在
- B. 冰表面第二层中, H^+ 浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (设冰的密度为 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- C. 冰表面第三层中, 冰的氢键网络结构保持不变
- D. 冰表面各层之间, 均存在可逆反应 $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

答案 D

解析 观察图示知, 第一层只存在 HCl 分子, HCl 没有电离, A 项正确, D 项错误; 在冰表面第二层中, 假设 H_2O 的物质的量为 1 mol, 则 $n(\text{Cl}^-) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $n(\text{Cl}^-) = n(\text{H}^+)$, 冰的体积 $V = \frac{1 \text{ mol} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 20.00 \text{ cm}^3$, $c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20 \times 10^{-3} \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 项正确; 第三层中水分子结构不变, 每个水分子与 4 个水分子形成氢键, 氢键网络结构保持不变, C 项正确。

11. NaOH 溶液滴定邻苯二甲酸氢钾(邻苯二甲酸 H_2A 的 $K_{\text{a}1} = 1.1 \times 10^{-3}$, $K_{\text{a}2} = 3.9 \times 10^{-6}$)溶液, 混合溶液的相对导电能力变化曲线如图所示, 其中 b 点为反应终点。下列叙述错误的是 ()



- A. 混合溶液的导电能力与离子浓度和种类有关
- B. Na^+ 与 A^{2-} 的导电能力之和大于 HA^- 的

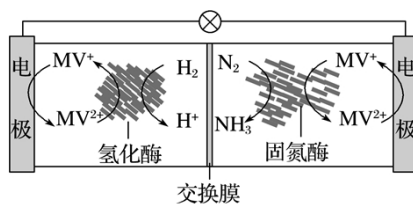
C. b 点的混合溶液 $\text{pH}=7$

D. c 点的混合溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$

答案 C

解析 滴定至终点时发生反应: $2\text{NaOH} + 2\text{KHA} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{A} + \text{Na}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。溶液导电能力与溶液中离子浓度、离子种类有关, 离子浓度越大、所带电荷越多, 其导电能力越强, A 项正确; 图像中纵轴表示“相对导电能力”, 随着 NaOH 溶液的滴加, 溶液中 $c(\text{K}^+)$ 、 $c(\text{HA}^-)$ 逐渐减小, 而 Na^+ 、 A^{2-} 的物质的量逐渐增大, 由题图可知, 溶液的相对导电能力逐渐增强, 说明 Na^+ 与 A^{2-} 的导电能力之和大于 HA^- 的, B 项正确; 本实验默认在常温下进行, 滴定终点时, 溶液中的溶质为邻苯二甲酸钠和邻苯二甲酸钾, 由于邻苯二甲酸是弱酸, 所以溶液呈碱性, $\text{pH} > 7$, C 项错误; 滴定终点时, $c(\text{K}^+) = c(\text{Na}^+)$, a 点到 b 点加入 NaOH 溶液的体积大于 b 点到 c 点的, 故 c 点时 $c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$, D 项正确。

12. 利用生物燃料电池原理研究室温下氨的合成, 电池工作时 $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$ 在电极与酶之间传递电子, 示意图如图所示。下列说法错误的是()



A. 相比现有工业合成氨, 该方法条件温和, 同时还可提供电能

B. 阴极区, 在氢化酶作用下发生反应 $\text{H}_2 + 2\text{MV}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{MV}^+$

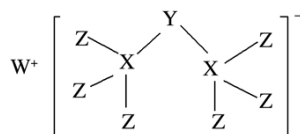
C. 正极区, 固氮酶为催化剂, N_2 发生还原反应生成 NH_3

D. 电池工作时质子通过交换膜由负极区向正极区移动

答案 B

解析 由题图和题意知, 电池总反应是 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 。该合成氨反应在常温下进行, 并形成原电池产生电能, 反应不需要高温、高压和催化剂, A 项正确; 观察题图知, 左边电极发生氧化反应 $\text{MV}^+ - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MV}^{2+}$, 为负极, 不是阴极, B 项错误; 正极区 N_2 在固氮酶作用下发生还原反应生成 NH_3 , C 项正确; 电池工作时, H^+ 通过交换膜, 由左侧(负极区)向右侧(正极区)迁移, D 项正确。

13. 科学家合成出了一种新化合物(如图所示), 其中 W、X、Y、Z 为同一短周期元素, Z 核外最外层电子数是 X 核外电子数的一半。下列叙述正确的是()



- A. WZ 的水溶液呈碱性
- B. 元素非金属性的顺序为 $X > Y > Z$
- C. Y 的最高价氧化物的水化物是中强酸
- D. 该新化合物中 Y 不满足 8 电子稳定结构

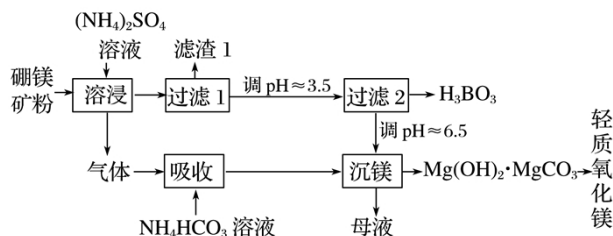
答案 C

解析 氯化钠是强酸强碱盐, 其水溶液呈中性, A 项错误; 元素非金属性顺序为 $Z(\text{Cl}) > Y(\text{P}) > X(\text{Si})$, B 项错误; 磷的最高价氧化物是 P_2O_5 , 其对应的水化物为 HPO_3 、 H_3PO_4 , 它们均是中强酸, C 项正确; 2 个硅原子和 1 个 P 原子形成 2 个共价键, 阴离子得到 1 个电子, 所以该化合物中磷原子最外层达到 8 电子稳定结构, D 项错误。

二、非选择题: 共 58 分。第 26~28 题为必考题, 每个试题考生都必须作答。第 35~36 题为选考题, 考生根据要求作答。

(一)必考题: 共 43 分。

26. 硼酸(H_3BO_3)是一种重要的化工原料, 广泛应用于玻璃、医药、肥料等工业。一种以硼镁矿(含 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 及少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3)为原料生产硼酸及轻质氧化镁的工艺流程如下:



回答下列问题:

(1)在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ “溶浸”硼镁矿粉, 产生的气体在“吸收”中反应的化学方程式为

_____。

(2)“滤渣 1”的主要成分有_____。为检验“过滤 1”后的滤液中是否含有 Fe^{3+} 离子，可选用的化学试剂是_____。

(3)根据 H_3BO_3 的解离反应： $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}(\text{OH})_3^-$ ， $K_a = 5.81 \times 10^{-10}$ ，可判断 H_3BO_3 是_____酸；在“过滤 2”前，将溶液 pH 调节到 3.5，目的是_____。

(4)在“沉镁”中生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ 沉淀的离子方程为_____，

母液经加热后可返回_____工序循环使用。由碱式碳酸镁制备轻质氧化镁的方法是_____。

答案 (1) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

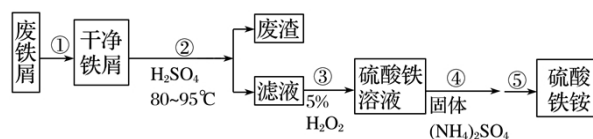
(2) SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 KSCN

(3)一元弱 转化为 H_3BO_3 ，促进析出

(4) $2\text{Mg}^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + 2\text{HCO}_3^-$ [或 $2\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$] 溶浸 高温焙烧

解析 (1)硫酸铵溶液中存在平衡： $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ，硼酸镁能与水解出的 H^+ 反应，促进平衡向右移动，生成的一水合氨浓度增大，因溶液中存在平衡 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ，一水合氨浓度增大，促进 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解产生 NH_3 。用 NH_4HCO_3 溶液吸收氨气，发生的反应为 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。(2)二氧化硅、氧化铁、氧化铝不溶于硫酸铵溶液，滤渣 1 的主要成分是二氧化硅、氧化铁、氧化铝。检验 Fe^{3+} 的试剂可选用 KSCN。(3)由题给硼酸的解离反应方程式知，硼酸是一元弱酸。“过滤 2”之前，调节 $\text{pH} \approx 3.5$ 的目的是将硼元素转化为硼酸，促进硼酸析出。(4)“沉镁”中，碳酸铵溶液与硫酸镁溶液发生双水解反应生成碱式碳酸镁： $2\text{MgSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$ ，或者反应生成碱式碳酸镁和碳酸氢盐。母液含硫酸铵，可以将母液返回“溶浸”工序循环使用，体现绿色化学理念和环境保护思想。碱式碳酸镁转化成轻质氧化镁，联系碳酸镁、氢氧化镁受热都能分解生成氧化镁，也可以联系碱式碳酸铜分解生成氧化铜、水和二氧化碳，可知采用的方法是高温焙烧法， $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 = \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。

27. 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 是一种重要铁盐。为充分利用资源，变废为宝，在实验室中探究采用废铁屑来制备硫酸铁铵，具体流程如下：

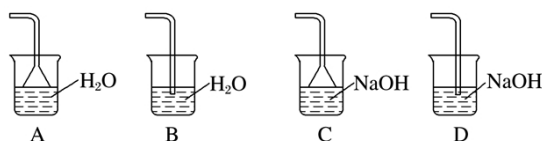


回答下列问题：

(1)步骤①的目的是去除废铁屑表面的油污，方法是_____

_____。

(2)步骤②需要加热的目的是_____，温度保持 $80\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，采用的合适加热方式是_____。铁屑中含有少量硫化物，反应产生的气体需要净化处理，合适的装置为_____ (填标号)。



(3)步骤③中选用足量的 H_2O_2 ，理由是_____。分批加入 H_2O_2 ，同时为了_____，溶液要保持 pH 小于 0.5。

(4)步骤⑤的具体实验操作有_____，

经干燥得到硫酸铁铵晶体样品。

(5)采用热重分析法测定硫酸铁铵晶体样品所含结晶水数，将样品加热到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失掉 1.5 个结晶水，失重 5.6%。硫酸铁铵晶体的化学式为_____。

答案 (1)碱煮水洗

(2)加快反应 热水浴 C

(3)将 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} ；不引入杂质 防止 Fe^{3+} 水解

(4)加热浓缩、冷却结晶、过滤(洗涤)

(5) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

解析 (1)除去铁屑表面油污的方法是：用热纯碱溶液清洗铁屑，再用水洗。(2)铁与稀硫酸反应时加热，可提高反应速率。温度低于水的沸点，可以用热水浴加热，受热均匀且便于控制。含少量硫化物的铁屑与稀硫酸反应有 H_2S 生成。氢气不与碱溶液反应，而硫化氢能与碱溶液反应，而 H_2S 在水中溶解度小，故氢气中混有的硫化氢用烧碱溶液除去，又因为硫化氢与碱反应较快，容易引起倒吸，C 装置倒置漏斗能防倒吸。故宜选择 C 装置吸收硫化氢。(3)铁与稀硫酸反应生成硫酸亚铁和氢气，加入足量双氧水的目的是将 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} ，发生反应为 $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，从生成物看，又不引入杂质。铁离子对双氧水分解起催化作用，分批加入双氧水，避免反应过快、放出热量较多，减少双氧水分解，以免造成氧化剂损失；铁离子易水解，保持溶液呈强酸性，避免铁离子发生水解反应生成氢氧化铁。(4)步骤⑤是要从溶液中得到硫酸铁铵晶体，故实验操作有加热浓缩、冷却结晶、过滤(洗涤)。(5)失重 5.6% 是质量分数，设结晶水合物的化学式为 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，由题意知 $\frac{1.5 \times 18}{266 + 18x} = \frac{5.6}{100}$ ，解得 $x \approx 12$ 。

28. 水煤气变换 [$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$] 是重要的化工过程，主要用于合成氨、制氢以及合成气加工等工业领域中。回答下列问题：

(1) Shibata 曾做过下列实验：①使纯 H_2 缓慢地通过处于 $721\text{ }^\circ\text{C}$ 下的过量氧化钴 $\text{CoO}(\text{s})$ ，氧化钴部分被还原为金属钴 $\text{Co}(\text{s})$ ，平衡后气体中 H_2 的物质的量分数为 0.025 0。

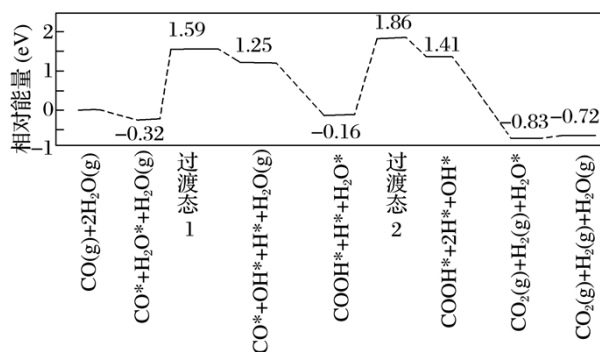
②在同一温度下用 CO 还原 $\text{CoO}(\text{s})$ ，平衡后气体中 CO 的物质的量分数为 0.019 2。

根据上述实验结果判断，还原 $\text{CoO}(\text{s})$ 为 $\text{Co}(\text{s})$ 的倾向是 CO _____ H_2 (填“大于”或“小于”)。

(2) $721\text{ }^\circ\text{C}$ 时，在密闭容器中将等物质的量的 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 混合，采用适当的催化剂进行反应，则平衡时体系中 H_2 的物质的量分数为 _____ (填标号)。

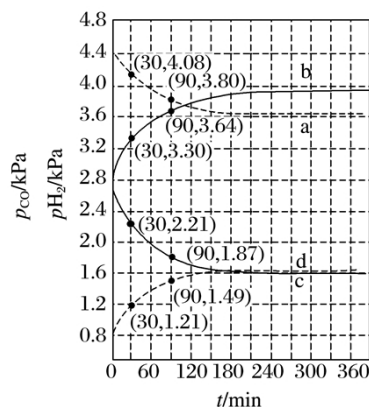
A. <0.25 B. 0.25 C. $0.25 \sim 0.50$ D. 0.50 E. >0.50

(3) 我国学者结合实验与计算机模拟结果，研究了在金催化剂表面上水煤气变换的反应历程，如图所示，其中吸附在金催化剂表面上的物种用*标注。



可知水煤气变换的 ΔH _____ 0 (填“大于”“等于”或“小于”)。该历程中最大能垒(活化能) $E_{\text{正}} =$ _____ eV, 写出该步骤的化学方程式 _____。

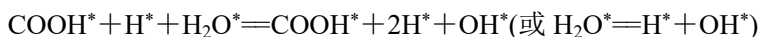
(4) Shoichi 研究了 467 °C、489 °C 时水煤气变换中 CO 和 H_2 分压随时间变化关系(如图所示), 催化剂为氧化铁, 实验初始时体系中的 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 p_{CO} 相等、 p_{CO_2} 和 p_{H_2} 相等。



计算曲线 a 的反应在 30~90 min 内的平均速率 $\bar{v}(\text{a}) =$ _____ $\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。467 °C 时 p_{H_2} 和 p_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是 _____、_____。489 °C 时 p_{H_2} 和 p_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是 _____、_____。

答案 (1) 大于 (2) C

(3) 小于 2.02



(4) 0.004 7 b c a d

解析 (1) 由题给信息①可知, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CoO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (i)

$$K_1 = \frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{H}_2)} = \frac{1-0.025}{0.025} = 39, \text{ 由题给信息②可知, } \text{CO(g)} + \text{CoO(s)} \rightleftharpoons \text{Co(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \text{ (ii)}$$

$$K_2 = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})} = \frac{1-0.019}{0.019} \approx 51.08. \text{ 相同温度下, 平衡常数越大, 反应倾向越大, 故 CO 还原}$$

氧化钴的倾向大于 H_2 。(2)第(1)问和第(2)问的温度相同, 利用盖斯定律, 由(ii)-(i)得

$$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \quad K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{51.08}{39} \approx 1.31. \text{ 设起始时 CO(g)、H}_2\text{O(g) 的物质的}$$

量都为 1 mol, 容器体积为 1 L, 在 721 °C 下, 反应达平衡时 H_2 的物质的量为 x mol。



起始/mol 1 1 0 0

转化/mol x x x x

平衡/mol $1-x$ $1-x$ x x

$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 1.31, \text{ 若 } K \text{ 取 } 1, \text{ 则 } x = 0.5, \varphi(\text{H}_2) = 0.25; \text{ 若 } K \text{ 取 } 4, \text{ 则 } x \approx 0.67,$$

$\varphi(\text{H}_2) \approx 0.34$ 。氢气的物质的量分数介于 0.25 与 0.34 之间, 故选 C。(3)观察起始态物质的相

对能量与终态物质的相对能量知, 终态物质相对能量低于始态物质相对能量, 说明该反应是放热反应, ΔH 小于 0。过渡态物质相对能量与起始态物质相对能量相差越大, 活化能越

大, 由题图知, 最大活化能 $E_{\text{正}} = 1.86 \text{ eV} - (-0.16 \text{ eV}) = 2.02 \text{ eV}$, 该步起始物质为 $\text{COOH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}^*$, 产物为 $\text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$ 。(4)由题图可知, 30~90 min 内, $\frac{\Delta p}{\Delta t} =$

$$\frac{(4.08 - 3.80) \text{ kPa}}{90 \text{ min} - 30 \text{ min}} \approx 0.0047 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}. \text{ 水煤气变换中 CO 是反应物, H}_2 \text{ 是产物, 又该反应是}$$

放热反应, 升高温度, 平衡向左移动, 重新达到平衡时, H_2 的压强减小, CO 的压强增大。

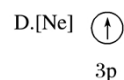
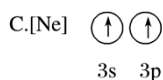
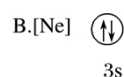
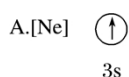
故 a 曲线代表 489 °C 时 p_{H_2} 随时间变化关系的曲线, d 曲线代表 489 °C 时 p_{CO} 随时间变化关系的曲线, b 曲线代表 467 °C 时 p_{H_2} 随时间变化关系的曲线, c 曲线代表 467 °C 时 p_{CO} 随时间变化关系的曲线。

(二)选考题: 共 15 分。请考生从 2 道化学题中任选一题作答。如果多做, 则按所做的第一题计分。

35. [化学——选修 3: 物质结构与性质]

在普通铝中加入少量 Cu 和 Mg 后, 形成一种称为拉维斯相的 MgCu_2 微小晶粒, 其分散在 Al 中可使得铝材的硬度增加、延展性减小, 形成所谓“坚铝”, 是制造飞机的主要材料。回答下列问题:

(1)下列状态的镁中，电离最外层一个电子所需能量最大的是_____ (填标号)。



(2)乙二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)是一种有机化合物，分子中氮、碳的杂化类型分别是_____、_____。乙二胺能与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子形成稳定环状离子，其原因是_____，

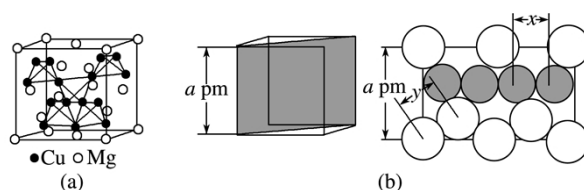
其中与乙二胺形成的化合物稳定性相对较高的是_____ (填 “ Mg^{2+} ” 或 “ Cu^{2+} ”)。

(3)一些氧化物的熔点如表所示：

氧化物	Li_2O	MgO	P_4O_6	SO_2
熔点/ $^\circ\text{C}$	1 570	2 800	23.8	-75.5

解释表中氧化物之间熔点差异的原因_____。

(4)图(a)是 MgCu_2 的拉维斯结构，Mg 以金刚石方式堆积，八面体空隙和半数的四面体空隙中，填入以四面体方式排列的 Cu。图(b)是沿立方格子对角面取得的截图。可见，Cu 原子之间最短距离 $x=$ _____pm，Mg 原子之间最短距离 $y=$ _____pm。设阿伏加德罗常数的值为 N_A ，则 MgCu_2 的密度是_____ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (列出计算表达式)。



答案 (1)A (2) sp^3 sp^3 乙二胺的两个 N 提供孤对电子与金属离子形成配位键 Cu^{2+}

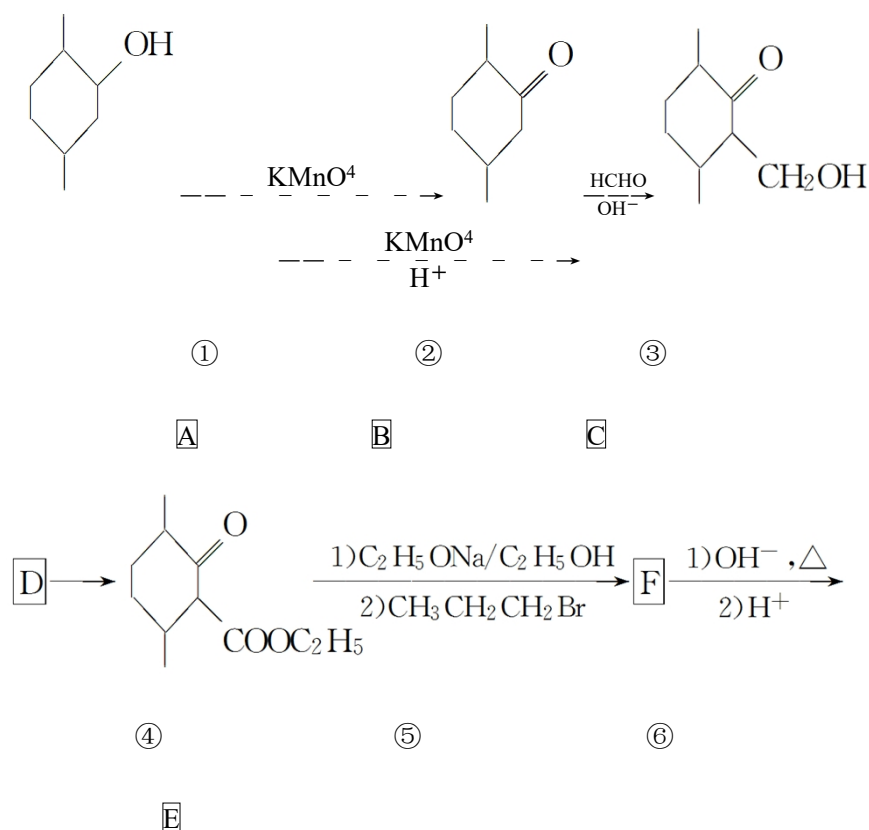
(3) Li_2O 、 MgO 为离子晶体， P_4O_6 、 SO_2 为分子晶体。晶格能： $\text{MgO} > \text{Li}_2\text{O}$ 。分子间作用力 (分子量)： $\text{P}_4\text{O}_6 > \text{SO}_2$

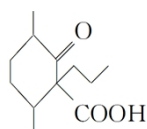
(4) $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ $\frac{8 \times 24 + 16 \times 64}{N_A a^3 \times 10^{-30}}$

解析 (1)由题给信息知, A 项和 D 项代表 Mg^+ , B 项和 C 项代表 Mg。A 项, Mg^+ 再失去一个电子较难, 即第二电离能大于第一电离能, 所以电离最外层一个电子所需能量 A 大于 B; 3p 能级的能量高于 3s, 3p 能级上电子较 3s 上易失去, 故电离最外层一个电子所需能量: $A > C$ 、 $A > D$, 选 A。(2)乙二胺分子中, 1 个 N 原子形成 3 个单键, 还有一个孤电子对, 故 N 原子价层电子对数为 4, N 原子采取 sp^3 杂化; 1 个 C 原子形成 4 个单键, 没有孤电子对, 价层电子对数为 4, 采取 sp^3 杂化。乙二胺中 2 个 N 原子提供孤电子对与金属镁离子或铜离子形成稳定的配位键, 故能形成稳定环状离子。由于铜离子半径大于镁离子, 形成配位键时头碰头重叠程度较大, 其与乙二胺形成的化合物较稳定。(3)氧化锂、氧化镁是离子晶体, 六氧化四磷和二氧化硫是分子晶体, 离子键比分子间作用力强。(4)观察图(a)和图(b)知, 4 个铜原子相切并与面对角线平行, 有 $(4x)^2 = 2a^2$, $x = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ 。镁原子堆积方式类似金刚石, 有 $y = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ 。已知 $1 \text{ cm} = 10^{10} \text{ pm}$, 晶胞体积为 $(a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$, 代入密度公式计算即可。

36. [化学——选修 5: 有机化学基础]

化合物 G 是一种药物合成中间体, 其合成路线如下:





G

回答下列问题:

(1)A 中的官能团名称是_____。

(2)碳原子上连有 4 个不同的原子或基团时, 该碳称为手性碳。写出 B 的结构简式, 用星号 (*) 标出 B 中的手性碳_____。

(3)写出具有六元环结构、并能发生银镜反应的 B 的同分异构体的结构简式_____。(不考虑立体异构, 只需写出 3 个)

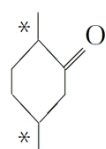
(4)反应④所需的试剂和条件是_____。

(5)⑤的反应类型是_____。

(6)写出 F 到 G 的反应方程式_____

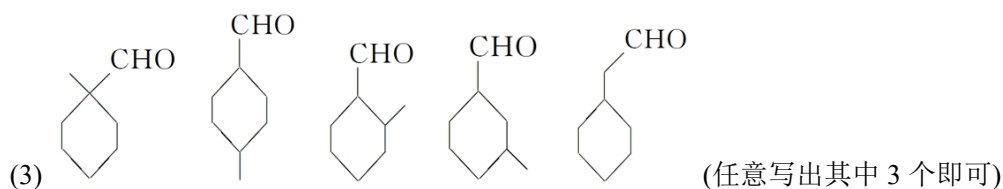
_____。

(7)设计由甲苯和乙酰乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) 制备 OOHC_6H_5 的合成路线_____ (无机试剂任选)。

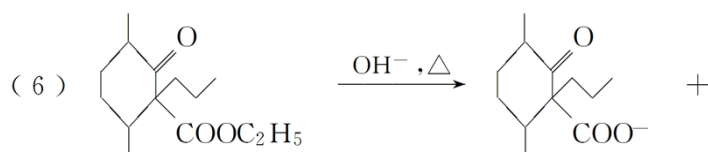


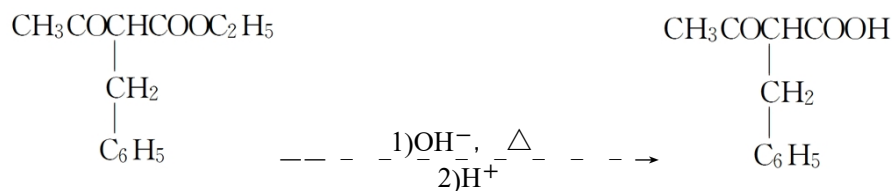
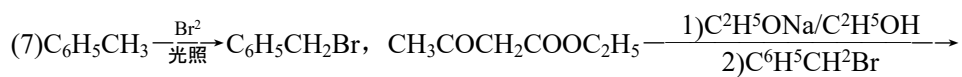
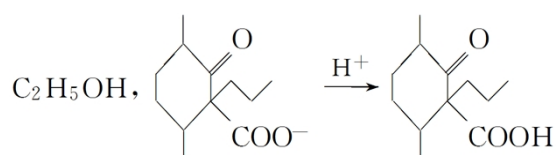
答案 (1)羟基

(2)

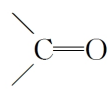


(4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /浓 H_2SO_4 、加热 (5)取代反应





解析 (1)A 中的官能团为羟基。(2)根据手性碳原子的定义, B 中 CH_2 上没有手性碳,



上没有手性碳, 故 B 分子中只有 2 个手性碳原子。(3)B 的同分异构体能发生银镜反应, 说明含有醛基, 所以可以看成环己烷分子中 2 个氢原子分别被甲基、醛基取代, 或一个氢原子被 CH_2CHO 取代。(4)反应④所需的试剂和条件是乙醇/浓硫酸、加热。(5)反应⑤中, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 与 E 发生取代反应。(6)F 在碱溶液中水解生成羧酸盐, 再酸化得到 G。