

1. A 【命题点】二氧化碳的结构、性质与应用。

【解析】在 CO_2 分子中,中心原子 C 原子的 σ 键电子对数为 2,孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 2) = 0$,价层电子对数为 2, CO_2 为直线形分子,且正、负电荷中心重合,为非极性分子, **A 错误**; CO_2 中 C 元素化合价为 +4 价,甲酸 (HCOOH) 中 C 元素化合价为 +2 价,则 CO_2 可催化还原为甲酸, **B 正确**; CO_2 晶体即干冰,易升华,且升华时大量吸热,能使空气中的水蒸气迅速冷凝变成水滴,可用于人工增雨, **C 正确**;侯氏制碱法的原理为 $\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$, CO_2 是该工艺的原料之一, **D 正确**。

2. D 【命题点】传统工艺中的化学知识。

【解析】在金属活动性顺序表中,铜位于银之前,则铜的金属活动性大于银, **A 正确**;该工艺的原理是构成了原电池,铜作负极,被氧化,部分氧化的银作正极,被还原,在揉搓过程中,皮肤表面的水分和无机盐起到电解质溶液的作用, **B 正确**;将银丝镶嵌在铜器表面,属于牺牲阳极的阴极保护法,银作阴极被保护,可以长时间不被氧化而保持光亮, **C 正确**;铝的金属活动性比铜强,则铝与铜形成原电池时铝为负极,铜为正极,铜不会被氧化变黑, **D 错误**。

3. B 【命题点】有机物的结构与性质。

【解析】由该有机物的结构简式可知其分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$, **A 错误**;该有机物分子中含有碳碳双键,能与溴发生加成反应而使溴水褪色, **B 正确**;该有机物分子中含有酯基,能发生水解反应, **C 错误**;该有机物分子中含有醇羟基,且与醇羟基相连碳原子的邻位碳上有氢原子,能发生消去反应, **D 错误**。

4. D 【命题点】离子方程式的书写和正误判断。

【解析】氢氧化钡溶液与盐酸反应,属于酸碱中和反应,无气体、沉淀生成,离子方程式为 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, **A 正确**;向硝酸银溶液中滴加少量碘化钾溶液,生成黄色的碘化银沉淀,离子方程式为 $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow$, **B 正确**;向烧碱溶液中加入少量铝片,反应生成四羟基合铝酸钠和氢气,离子方程式为 $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2 \uparrow$, **C 正确**;向次氯酸钙溶液中通入少量二氧化碳气体,生成次氯酸的同时还生成碳酸钙沉淀,离子方程式为 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{ClO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{HClO}$, **D 错误**。

5. D 【命题点】实验操作和现象描述。

【解析】用红色激光笔照射 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,产生丁达尔效应,在与光束垂直的方向能看到一条光亮的“通路”, **A 正确**; NH_4Cl 溶液中存在 NH_4^+ 的水解: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀存在沉淀溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$,向盛有少量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的试管中加入适量饱和 NH_4Cl 溶液,使

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀溶解平衡正移,白色沉淀逐渐溶解,**B 正确**;乙醇分子中羟基上的氢原子较活泼,能与金属钠发生反应生成 H_2 ,则向无水乙醇中投入一小块金属钠有气泡产生,**C 正确**;甲苯分子可以与少量酸性 KMnO_4 溶液发生氧化还原反应,用力振荡后溶液的紫色褪去,**D 错误**。

6. A 【命题点】物质结构与性质以及阿伏加德罗常数的应用。

【解析】1 个 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子中 sp^3 杂化的原子为 2 个 C 原子和 1 个 O 原子,23 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的物质的量为 0.5 mol,则 sp^3 杂化的原子数为 $1.5N_A$,**A 错误**; XeF_4 分子中, Xe 原子的 σ 键电子对数为 4,孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (8 - 1 \times 4) = 2$,则价层电子对数为 6,因此 0.5 mol XeF_4 中氙的价层电子对数为 $3N_A$,**B 正确**;在 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中,每个配体 H_2O 分子与中心离子 Cu^{2+} 之间形成 1 个配位键,则 1 mol $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中配位键的个数为 $4N_A$,**C 正确**;标准状况下,11.2 L 任何气体的物质的量都是 0.5 mol,分子数为 $0.5N_A$,**D 正确**。

7. B 【命题点】实验操作与装置的选择。

【解析】A 为反应装置,配有机械搅拌器和冷凝回流装置,能让反应物尽可能被充分利用,**A 正确**;B 为尾气吸收装置,由于该反应有 HCl 生成, HCl 极易溶于水且极易与 NaOH 溶液反应,为了防止倒吸应使用安全瓶或其他防倒吸装置,**B 错误**;C 为分液操作,振荡分液漏斗时一只手握住分液漏斗颈部,另一只手按住玻璃塞,**C 正确**;D 为蒸馏装置,使用沸石防止暴沸,温度计的水银球位于支管口处,使用直形冷凝管冷凝,**D 正确**。

▶ 关键点拨 在中学化学实验中,直形冷凝管一般用于蒸馏,球形冷凝管一般用于有机实验中的冷凝回流。

8. D 【命题点】元素推断与元素周期律。

【解析】W、X、Y、Z、M 为原子序数依次增大的短周期非金属元素。W 是有机分子的骨架元素,则 W 为 C 元素;M 原子能形成 6 个共价键,则 M 为 S 元素;X、Y 原子分别形成 2 个共价键,Z 原子形成 1 个共价键,且 X、Y、Z 的原子序数在 6 和 16 之间,所以 X 为 N 元素,Y 为 O 元素,Z 为 F 元素。F 元素无正价,**A 错误**;基态 C 原子的价电子排布式为 $2s^2 2p^2$,2p 轨道有 2 个未成对电子,基态 O 原子的价电子排布式为 $2s^2 2p^4$,2p 轨道有 2 个未成对电子,则基态 C 原子和基态 O 原子的未成对电子数相同,**B 错误**;该阴离子中 N 原子形成 2 个共价键,且该阴离子带 1 个单位的负电荷,N 原子从外部得到 1 个电子,满足 8 电子稳定结构,**C 错误**;N 和 S 的最简单氢化物分别为 NH_3 和 H_2S ,前者水溶液呈碱性,后者水溶液呈酸性,则水溶液的 pH 前者大于后者,**D 正确**。

▶ 关键点拨 注意该阴离子带 1 个单位的负电荷,由于该离子中 C、O、F、S 原子均已经没有可以容纳外来电子的轨道,则外来电子被 N 原子获得,N 原子本身有 5 个价电子,形成 2 个共价键后剩余 3 个电子,加上 1 个外来电子后达到 8 电子稳定结构。

9. A 【命题点】物质结构与性质的关系。

【解析】 NCl_3 和 PCl_3 均为三角锥形的极性分子,结构相似,则共价键的极性越大,分子的极性越大,成键原子的电负性相差越大,共价键的极性越大,由于 N 和 Cl 的电负性都较大,而 P 的电负性相对较小,则 $\text{P}-\text{Cl}$ 键的极性比 $\text{N}-\text{Cl}$ 键的极性大,所以 PCl_3 分子的极性比 NCl_3 分子的极性大, **A 错误**;共价三键由 1 个 σ 键和 2 个 π 键构成,由于 N 原子之间形成的 π 键比 P 原子间形成的 π 键强,则 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的稳定性比 $\text{P}\equiv\text{P}$ 键的高, **B 正确**; NH_3 分子中成键电子对之间的排斥力更大,则 NH_3 的键角比 PH_3 的大, **C 正确**; HNO_3 和 H_3PO_4 均为分子晶体,熔点与分子间作用力有关,分子间作用力小的熔点低, **D 正确**。

关键点拨 孤电子对之间的排斥力 > 成键电子对与孤电子对之间的排斥力 > 成键电子对之间的排斥力,因此中心原子的孤电子对数越多,表现为键角越小,例如 CH_4 的键角 > NH_3 的键角 > H_2O 的键角;成键电子对之间的排斥力越大,它们之间的距离越大,即键角越大。

10. B 【命题点】晶胞的结构与相关计算。

【解析】该晶胞的棱长为 $a\text{ pm}$,即 $a\times 10^{-10}\text{ cm}$,则晶胞的体积为 $a^3\times 10^{-30}\text{ cm}^3$, **A 错误**;该晶胞中 K 原子位于棱上、体心以及 8 个小立方体的体心,个数为 $12\times\frac{1}{4}+1+8=12$,Sb 原子位于顶点和面心,个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$,K 和 Sb 原子数之比为 3:1, **B 正确**;在题图所示的小立方体中,位于顶点的 Sb 原子与位于小立方体体心的 K 原子距离最近,而每个 Sb 原子为 8 个小立方体共有,即与 Sb 最邻近的 K 原子数为 8, **C 错误**;由题图可知 K 与 Sb 之间的最短距离为小立方体的体对角线长度的一半,即 $\frac{\sqrt{3}}{4}a\text{ pm}$, **D 错误**。

11. B 【命题点】有机物的结构与性质。

【解析】聚醚砜分子中只有一端有 1 个羟基,此外没有亲水基团,因此不易溶于水, **A 错误**;根据对苯二酚和 4,4'-二氯二苯砜的结构可知,合成聚醚砜的反应为缩聚反应,有小分子 HCl 生成, **B 正确**;对苯二酚分子中有 2 条对称轴,羟基上的氢原子等效,苯环上的 4 个氢原子等效,其核磁共振氢谱有 2 组峰, **C 错误**;对苯二酚分子中含有酚羟基,能与 FeCl_3 溶液发生显色反应, **D 错误**。

关键点拨 判断有机物是否易溶于水,关键在于看分子中亲水基团(羟基、醛基、羧基等)和憎水基团(烃基、卤素原子等)所占的比例。一般来说分子中碳原子数不多于 3,且含有亲水基团的有机物都易溶于水,而碳原子数大于等于 4 的有机物一般要含有较多亲水基团时才易溶于水。酯基不是严格意义上的亲水或憎水基团。

12. C 【命题点】化学反应历程分析、电子排布式等。

【解析】Fe 是 26 号元素,基态 Fe 原子的核外电子排布式为

$[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2$, **A 正确**; 观察步骤③的反应物和生成物, 可知有 $\text{O}-\text{O}$ 非极性键的断裂和 $\text{O}-\text{Fe}$ 极性键的形成, **B 正确**; 步骤④和⑤中 O 元素化合价未变, 电子转移发生在 Fe 元素和 C 元素之间, **C 错误**; 观察总的反应历程, s-mmO 是该过程的催化剂, 则图中的总过程可表示为 $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{s-mmO}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, **D 正确**。

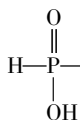
13. C 【命题点】微粒结构和元素性质。

【解析】 Na^+ 的电子层数为 3, F^- 的电子层数为 2, 则 Na^+ 的半径大于 F^- 的半径, **A 正确**; Na^+ 的还原性比 Na 的强, **B 正确**; Na^+ 与 H^- 的最外层电子数均为 2, 且 Na^+ 的半径更大, 根据元素周期律可知 Na^+ 的第一电离能更小, **C 错误**; 该实验事实说明 Na 在一定情况下可以得电子生成 Na^+ , 因此 Na 可以表现出非金属性, **D 正确**。

➤ **思路拓展** Na 与 H 为同族元素, H 在一定情况下可以表现为负价, 则理论上 Na 也可能在一定情况下表现为负价。含有 -1 价 H 元素的物质具有比 H_2 更强的还原性(例如 LiAlH_4 可将羧酸还原为醇), 则含有 -1 价 Na 元素的物质具有比 Na 更强的还原性。

14. D 【命题点】水溶液中微粒浓度的比较和相关计算及物质结构简式。

【解析】由于 H_3PO_3 溶液中有 3 种含磷微粒, 则 H_3PO_3 为二元弱酸, 其电离方程式为 $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_3^-$, $\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_3^{2-}$ 。根据勒夏特列原理, 当溶液酸性较强时, 含磷微粒主要的存在形式为 H_3PO_3 , 而当溶液碱性较强时, 含磷微粒的主要存在形式为 HPO_3^{2-} 。由于在常温下, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, 则当 $\text{pOH} = 14$ 时, $\text{pH} = 0$, 溶液酸性很强, 此时 $c(\text{H}_3\text{PO}_3)$ 远大于 $c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$ 和 $c(\text{HPO}_3^{2-})$, 则 $\text{pc}(\text{H}_3\text{PO}_3)$ 的值小于 $\text{pc}(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$ 和 $\text{pc}(\text{HPO}_3^{2-})$, 因此曲线③表示 $\text{pc}(\text{H}_3\text{PO}_3)$ 随 pOH 的变化, 同理可知曲线①和曲线②分别表示 $\text{pc}(\text{HPO}_3^{2-})$ 和 $\text{pc}(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$ 随 pOH 的变化, **A 错误**; H_3PO_3 为二元弱酸, 含有 2 个羟基, 其结构简式为



B 错误; 常温下, 当 $\text{pH} = 4$ 时, $\text{pOH} = 10$, 对应

图像中的 y 点, 此时 $\text{pc}(\text{H}_3\text{PO}_3) = \text{pc}(\text{HPO}_3^{2-})$, 即 $c(\text{H}_3\text{PO}_3) = c(\text{HPO}_3^{2-})$, $c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - c(\text{H}_3\text{PO}_3) - c(\text{HPO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 2c(\text{HPO}_3^{2-})$, **C 错误**; 反应 $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HPO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{PO}_3^-$ 可以看作反应① $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_3^-$ 与反应② $\text{H}^+ + \text{HPO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^-$ 之和, 反应①的平衡常数

$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_3)}, z \text{ 点时, } c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) = c(\text{H}_3\text{PO}_3), \text{ 此}$$

时 $\text{pOH} = 12.6$, 则 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-1.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_1 = 1.0 \times$

$$10^{-1.4}, \text{ 反应②的平衡常数 } K_2 = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_3^{2-})}, x \text{ 点}$$

时, $c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) = c(\text{HPO}_3^{2-})$, 此时 $\text{pOH} = 7.3$, 则 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times$

$10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_2 = 1.0 \times 10^{6.7}$ 。所以反应 $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HPO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{PO}_3^-$ 的平衡常数 $K = K_1 \cdot K_2 = 1.0 \times 10^{5.3} > 1.0 \times 10^5$, **D 正确**。

关键点拨 在进行水溶液中微粒浓度的相关计算时,要特别注意曲线的交点。交点表示两种微粒浓度相等,在计算电离平衡常数或水解平衡常数时至关重要。

15. A 【命题点】电解原理。

【解析】根据图示可知,生成 H_2 的一侧为阴极,电极反应式为 $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2 \uparrow$,生成 O_2 的一侧为阳极,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$,由于生成 CrO_3 要求阳极室 H^+ 浓度较高,则 H^+ 不能通过离子交换膜,为了保持溶液的电中性,离子交换膜应仅允许 Na^+ 从阳极室移至阴极室,**A 错误**;根据电极反应式,每生成 1 mol O_2 的同时生成 2 mol H_2 ,它们的质量比为 $32:4 = 8:1$,**B 正确**;根据电极反应式可知电解一段时间后阴极区的 $c(\text{OH}^-)$ 增大,**C 正确**;当阳极室的 $c(\text{H}^+)$ 达到一定值时,将发生反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,**D 正确**。

刷有所得 对于离子交换膜,应根据目标产物的种类确定其应该允许哪些离子通过。在本题中,通过电解要使阳极室的 $c(\text{H}^+)$ 增大以得到 CrO_3 ,则使用的离子交换膜不能让阳极室的 H^+ 迁移至阴极室,也不能让阴极室的 OH^- 迁移到阳极室,所以可以确定通过离子交换膜的是 Na^+ 。

16. (14 分)

(1) 6 + 1

(2) $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

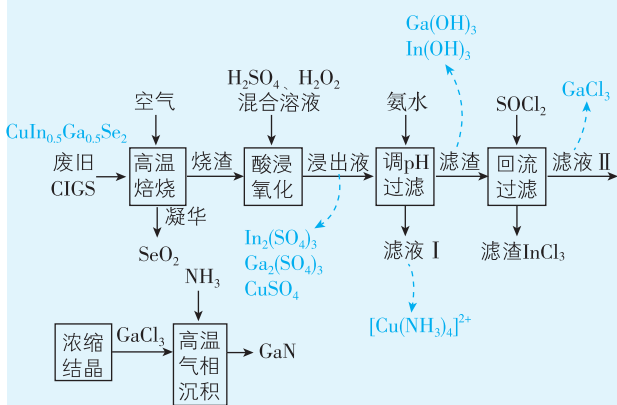
(3) 4.7 蓝色沉淀逐渐溶解,得到深蓝色溶液 2.0×10^{-6}

(4) 稀盐酸和 BaCl_2 溶液 作溶剂

(5) $\text{GaCl}_3 + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{GaN} + 3\text{HCl}$

【命题点】无机工艺流程,涉及原子结构、氧化还原反应、配位化合物、沉淀溶解平衡的相关计算、离子检验等。

思路分析



【解析】(1) Se 与 S 为同族元素,则 Se 位于元素周期表第 VIA 族,其基态原子最外层电子数为 6;Ga 和 In 同为第 III A 族元素,在化合物中均呈 +3 价,而 Se 呈 -2 价,则根据化合

物中各元素正负化合价代数和为 0, 可得 $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ 中 Cu 的化合价为 +1 价。

(2) 根据流程图可知, 在“高温焙烧”过程中各元素均转化为氧化物, 其中 SeO_2 在凝华时分离, 则“酸浸氧化”过程中化合价升高的元素为 Cu 元素, 该过程发生的主要氧化还原反应的化学方程式为 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 25 °C 时, 当 In^{3+} 恰好完全沉淀时, $c(\text{In}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $K_{\text{sp}}[\text{In}(\text{OH})_3] \approx 1.0 \times 10^{-33}$ 可知, $c^3(\text{OH}^-) \approx 1.0 \times 10^{-28} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^3$, 因此 $c(\text{OH}^-) \approx 1.0 \times 10^{-\frac{28}{3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) \approx \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-\frac{28}{3}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-\frac{14}{3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = \frac{14}{3} \approx 4.7$ 。蓝色沉淀为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 继续加入较浓的氨水至过量, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解并得到含 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的溶液, 因此现象为蓝色沉淀逐渐溶解, 得到深蓝色溶液。

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离方程式为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ①, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 的沉淀溶解平衡方程式为 $\text{Ga}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ga}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$ ②, 将①、②与已知反应相加, 得到方程式 $\text{Ga}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ga}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$, 因此该反应的平衡常数 $K = K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot K_{\text{sp}}[\text{Ga}(\text{OH})_3] \cdot K' = 2.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-35} \times 1.0 \times 10^{34} = 2.0 \times 10^{-6}$ 。

(4) 实验室一般用稀盐酸和 BaCl_2 溶液检验 SO_4^{2-} 。根据流程图, 固体的滤渣与 SOCl_2 混合后回流过滤得到滤液Ⅱ和滤渣 InCl_3 , 则 SOCl_2 在该过程中还有作为溶剂溶解滤渣的作用。

(5) 在高温条件下, GaCl_3 与 NH_3 发生反应的化学方程式为 $\text{GaCl}_3 + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{GaN} + 3\text{HCl}$ 。

易错警示 第(5)问的方程式中生成物不应出现 NH_4Cl , 因为铵盐受热易分解。

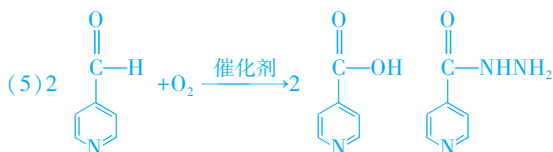
17. (13 分)

(1) 醚键 醛基

(2) 取代反应(或酯化反应) CH_3OH

(3) 2

(4) 10



【命题点】有机合成与推断, 涉及官能团识别、有机反应类型、物质推断、手性碳原子查找、同分异构体数目确定、有机方程式的书写等。

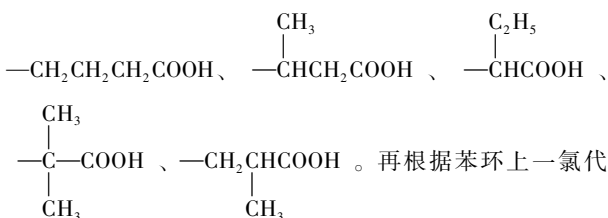
【解析】(1) 根据 E 的结构简式可知 E 含有的官能团名称为醚键和醛基。

(2) $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 发生羧基与羟基的酯化反应, 属于取代反应, 该反应是 B 与甲醇酯化生成 C, 因此试剂 X 为 CH_3OH 。

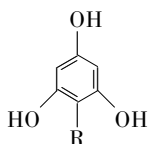
(3) 若每分子 F 的碳碳双键上加上了一分子 Br_2 , 则原来的 2 个双键碳原子都与 4 个不同的原子或原子团相连, 为手性碳原子, 甲基、亚甲基、苯环和氰基上的碳原子一定不是手

性碳原子,则产物中手性碳个数为2。

(4)属于A的同系物,则应含有3个酚羟基和1个羧基,再根据苯环上有4个取代基,可知除了3个酚羟基外,其他4个碳原子在同一个取代基中(设为R),R有5种结构:

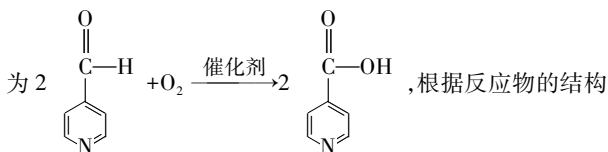


再根据苯环上一氯代物只有1种,可知4个取代基对称分布,有

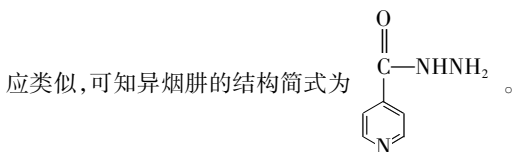


和 两种可能,因此满足条件的同分异构体数目为 $5 \times 2 = 10$ 种。

(5)生成Y的反应为醛基的催化氧化反应,其化学方程式



特点可知,生成异烟肼的反应与题目所给流程中C→D的反



关键点拨 在第(4)问中,注意互为同系物的物质一定具有相同种类和数量的官能团,而醇羟基与酚羟基是两种不同的官能团,所以可以确定符合条件的同分异构体中苯环上4个取代基必有3个是酚羟基。

18. (14分)

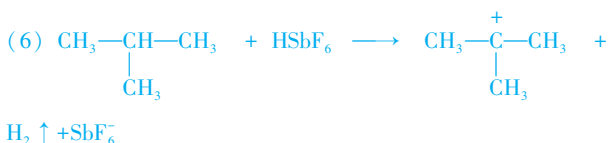
(1)不能

(2)吸收未反应的 Cl_2 ,防止污染空气 防止空气中的水蒸气进入反应器使 SbCl_3 和 SbCl_5 水解

(3)三口烧瓶(或三颈烧瓶) b 降低 SbCl_5 的沸点,防止蒸馏时温度过高使得 SbCl_5 分解

(4) $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(5) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HSbF}_6 = [\text{H}_3\text{SO}_4]^+ [\text{SbF}_6]^-$ ($[\text{H}_3\text{SO}_4]^+$ 也可写作 $[\text{SO}(\text{OH})_3]^+$)



【命题点】物质制备类化学实验,涉及仪器使用、实验方案设计、常见无机物的性质、物质性质类比等。

【解析】(1)与直形冷凝管相比,球形冷凝管的冷凝面积大,适用于反应体系中物质的冷凝回流,但如果用于蒸馏时

冷凝馏分,其球形部分会堆积一部分不易流下的液体,则蒸馏时一般使用直形冷凝管,两个冷凝管不能交换使用。

(2)氯气有毒,故需要使用试剂 X 吸收未反应的氯气以防止污染空气,且 SbCl_3 、 SbCl_5 极易水解,试剂 X 的另一个作用是防止空气中的水蒸气进入反应器使 SbCl_3 和 SbCl_5 水解。

(3)根据实验装置图可知 SbCl_5 在三口烧瓶(或三颈烧瓶)中生成。在用真空泵抽气前,必须保持体系密闭,若只关闭活塞 a 而打开活塞 b,则体系仍可以通过三口烧瓶上方的干燥管与外界大气相通,因此必须关闭活塞 b。 SbCl_5 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解,使用减压蒸馏可以降低其沸点,避免蒸馏时温度过高造成 SbCl_5 分解。

(4)制备 HSbF_6 时使用的原料 HF 能与玻璃的主要成分 SiO_2 发生反应,其化学方程式为 $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(5)根据已知反应可知冰醋酸与纯硫酸反应时,纯硫酸给出的 H^+ 加在了冰醋酸的双键氧原子上形成了另一个羟基,由

于纯硫酸的结构简式为 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{OH}$, 故其与超酸 HSbF_6

反应可生成 $\left[\text{HO}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{OH} \right]^+$, 反应的化学方程式为

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HSbF}_6 = [\text{H}_3\text{SO}_4]^+ [\text{SbF}_6]^-$, 其中 $[\text{H}_3\text{SO}_4]^+$ 也可写作 $[\text{SO}(\text{OH})_3]^+$ 。

(6)根据烷烃分子中碳氢键的活性大小顺序可知,最易断裂的是次甲基中的碳氢键,因此可以写出该反应的离子方程

式: $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{HSbF}_6 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{+}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \uparrow + \text{SbF}_6^-$ 。

易错警示 虽然 HSbF_6 是比硫酸更强的酸,但第(6)问中涉及的反应是 2-甲基丙烷与 HSbF_6 直接反应,并没有能使 HSbF_6 电离的溶剂,因此在反应物中 HSbF_6 应写成分子形式,不能拆写成离子。

19. (14 分)

(1) 271

(2)使体系中所有与反应有关的物质的浓度等比例减小,使平衡正移 16.7

(3) 2O_2 还会与反应生成的 C_3H_6 、 H_2 等物质反应

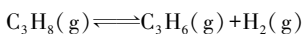
(4)先增大后减小 初始时 $p(\text{C}_3\text{H}_8)$ 最大, $p(\text{C}_3\text{H}_6) = 0$, 则 $v(\text{C}_3\text{H}_6)$ 最大,随着反应进行, $p(\text{C}_3\text{H}_8)$ 减小, $p(\text{C}_3\text{H}_6)$ 增大, $v(\text{C}_3\text{H}_6)$ 逐渐减小,但 C_3H_6 的浓度继续增大,当 $v(\text{C}_3\text{H}_6)$ 减小到等于 0 时, C_3H_6 的浓度开始减小

【命题点】 化学反应原理,涉及键能的计算、平衡的移动、平衡常数和反应速率的相关计算、速率方程的分析等。

【解析】 (1) 根据反应 I 可知,每反应 $1\text{ mol C}_3\text{H}_8(\text{g})$, 断裂 2 mol C-H 键,形成 1 mol H-H 键和 1 mol 碳碳 π 键。设

生成 1 mol 碳碳 π 键放出的能量为 x kJ, 则有 $416 \times 2 - 436 - x = 125$, 可解得 $x = 271$ 。

(2) 反应 I 的浓度商 $Q = \frac{c(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{C}_3\text{H}_8)}$, 平衡时 $Q = K$, 总压恒定, 此时若充入 N_2 , 则与反应有关的物质的浓度按相同的比例减小, 使 $Q < K$, 有利于平衡正向移动。设初始时充入的气体总物质的量为 x mol, 则 C_3H_8 的物质的量为 $0.4x$ mol, N_2 的物质的量为 $0.6x$ mol, 根据题图可列出如下三段式:



起始量/mol 0.4x 0 0

转化量/mol 0.2x 0.2x 0.2x

平衡量/mol 0.2x 0.2x 0.2x

平衡时, $p(\text{C}_3\text{H}_8) = p(\text{C}_3\text{H}_6) = p(\text{H}_2) = \frac{0.2x}{0.2x+0.2x+0.2x+0.6x} \times 100 \text{ kPa} = \frac{50}{3} \text{ kPa}$, 平衡常数 $K_p =$

$$\frac{p(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{\frac{50}{3} \times \frac{50}{3}}{\frac{50}{3}} \text{ kPa} = \frac{50}{3} \text{ kPa} \approx 16.7 \text{ kPa}。$$

(3) 根据题图可知 $0 \sim 1.2 \text{ s}$ 生成 C_3H_6 的平均速率为 $\frac{2.4 \text{ kPa}}{1.2 \text{ s}} = 2 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由于反应 I 生成的 H_2 和反应 I、II 生成的 C_3H_6 也能与 O_2 反应, 所以在反应一段时间后, C_3H_8 和 O_2 的消耗速率比小于 $2:1$ 。

(4) 反应开始时, $p(\text{C}_3\text{H}_8)$ 最大, 而 $p(\text{C}_3\text{H}_6)$ 为 0, 随着反应的进行, $p(\text{C}_3\text{H}_8)$ 逐渐减小, $p(\text{C}_3\text{H}_6)$ 逐渐增大, 由于速率常数 k, k' 均为正值, 所以丙烯的净生成速率 $v(\text{C}_3\text{H}_6)$ 随 $p(\text{C}_3\text{H}_8)$ 的减小和 $p(\text{C}_3\text{H}_6)$ 的增大而减小, 但只要 $v(\text{C}_3\text{H}_6) > 0$, 丙烯的浓度就会随时间的推移而增大。在某一时刻, 将出现 $v(\text{C}_3\text{H}_6) = 0$, 此后丙烯的浓度会随时间的推移而减小。所以丙烯的浓度随时间变化的趋势为先增大后减小。