

- 7. D** 【解析】蚕丝的主要成分是蛋白质,人造纤维的主要成分不是蛋白质,灼烧蚕丝有烧焦羽毛的气味,而灼烧人造纤维则没有, **A 正确**。食用油反复加热会发生聚合、分解、氧化等反应,产生稠环芳烃等有害物质, **B 正确**。加热能使流感病毒中的蛋白质发生变性,从而起到杀菌、消毒作用, **C 正确**。医用消毒酒精中乙醇的浓度为 75%, **D 错误**。

刷有所得 加热、强酸、强碱、重金属盐、紫外线等都能使蛋白质发生变性,变性后的蛋白质失去生理活性,该过程不可逆,属于化学变化。

- 8. A** 【解析】乙烯和丙烯的分子式分别为 C_2H_4 、 C_3H_6 ,二者的最简式均为 CH_2 , 14 g 乙烯和丙烯混合气体中含有“ CH_2 ”的物质的量为 $\frac{14 \text{ g}}{14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$, 故所含氢原子数为 $2N_A$, **A 正确**。 N_2 和 H_2 合成氨的反应为 $N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2NH_3$, 该反应为可逆反应, 1 mol N_2 与 4 mol H_2 反应生成的 NH_3 的物质的量小于 2 mol, 故 NH_3 分子数小于 $2N_A$, **B 错误**。 Fe 与过量硝酸反应生成 $Fe(NO_3)_3$, 故 1 mol Fe 参与反应时转移电子数目为 $3N_A$, **C 错误**。标准状况下, CCl_4 为液体, 2.24 L CCl_4 的物质的量远大于 0.1 mol, 故含有共价键数目远大于 $0.4N_A$, **D 错误**。

刷有所得 Fe 与少量稀硝酸发生的反应为 $3Fe + 8HNO_3(\text{稀}) = 3Fe(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O$; Fe 与足量稀硝酸发生的反应为 $Fe + 4HNO_3(\text{稀}) = Fe(NO_3)_3 + NO \uparrow + 2H_2O$ 。

- 9. B** 【解析】2-甲基丁烷的结构简式为 $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, 习惯命名为异戊烷, **A 错误**。乙烯($CH_2=CH_2$)分子中含有碳碳双键, 在一定条件下, 能与水发生加成反应生成乙醇(CH_3CH_2OH), **B 正确**。 C_4H_9Cl 由 $-C_4H_9$ 和 $-Cl$ 构成, 而 $-C_4H_9$ 有 4 种不同的结构, 分别为 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$, 故 C_4H_9Cl 有 4 种同分异构体, **C 错误**。蛋白质是有机高分子化合物, 油脂不是有机高分子化合物, **D 错误**。
- 10. C** 【解析】在浓硫酸、加热条件下, 乙醇和乙酸发生酯化反应生成乙酸乙酯, 产物用饱和 Na_2CO_3 溶液吸收, 由于乙酸乙酯难溶于饱和 Na_2CO_3 溶液, 吸收液中出现分层现象, 最后用分液漏斗进行分液, **A 错误**。 NO 易与空气中的 O_2 反应生成 NO_2 , 故不能用向上排空气法收集 NO , 应用排水法收集, **B 错误**。 $FeCl_3$ 易发生水解反应, 故配制 $FeCl_3$ 溶液时, 应将 $FeCl_3$ 固体溶于较浓的盐酸中再加水稀释, 以抑制 $FeCl_3$ 的水解, **C 正确**。 Cl_2 和 HCl 混合气体通过饱和食盐水除去其中的 HCl , 但同时混入水蒸气, 欲得到纯净的 Cl_2 , 应先通过饱和食盐水, 再通过盛有浓硫酸的洗气瓶进行洗气, **D 错误**。

刷有所得 配制 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 等易水解的盐的水溶液时, 常将这些盐先溶解在较浓的酸(盐水解得到的相应酸)中, 再加蒸馏水稀释。

- 11. B** 【解析】正极区发生的反应为 $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^-=\text{O}_2\uparrow+4\text{H}^+$, 由于生成 H^+ , 正极区溶液的 pH 减小, 中间隔室的 SO_4^{2-} 向正极区迁移, **A 错误**。负极区发生的反应为 $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=2\text{OH}^-+\text{H}_2\uparrow$, 中间隔室的 Na^+ 向负极区迁移, 故负极区产生 NaOH , 正极区产生 H_2SO_4 , **B 正确**。由 B 项分析可知, 负极区产生 OH^- , 负极区溶液的 pH 升高, **C 错误**。正极区发生的反应为 $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^-=\text{O}_2\uparrow+4\text{H}^+$, 电路中通过 1 mol 电子时, 生成 0.25 mol O_2 , **D 错误**。

刷有所得 用惰性电极进行电解时, 阳极上发生氧化反应, 阴极上发生还原反应, 但阳极区、阴极区溶液呈电中性, 结合两极反应式判断电解质溶液中阴、阳离子透过离子交换膜的移动情况。

- 12. D** 【解析】用 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸滴定 $20.0\text{ mL } 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水, 二者恰好完全反应时生成强酸弱碱盐 NH_4Cl , 溶液显酸性, 应选用甲基橙作指示剂, **A 错误**。当 $V(\text{盐酸})=20.0\text{ mL}$ 时, 二者恰好完全反应生成 NH_4Cl , 此时溶液呈酸性, M 点溶液的 $\text{pH}=7$, 故 M 点对应盐酸的体积应小于 20.0 mL , **B 错误**。 M 点溶液呈中性, 则有 $c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)$, 据电荷守恒可得 $c(\text{H}^+)+c(\text{NH}_4^+)=c(\text{OH}^-)+c(\text{Cl}^-)$, 则有 $c(\text{NH}_4^+)=c(\text{Cl}^-)$, 此时溶液中离子浓度关系为 $c(\text{NH}_4^+)=c(\text{Cl}^-)>c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)$, **C 错误**。 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为弱电解质, 部分电离, N 点对应的 $V(\text{盐酸})=0\text{ mL}$, 此时氨水的电离度为 1.32% , 则有 $c(\text{OH}^-)=0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 1.32\%=1.32\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+)=\frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}=\frac{1.0\times 10^{-14}}{1.32\times 10^{-3}}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\approx 7.58\times 10^{-12}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 故 N 点溶液的 $\text{pH}<12$, **D 正确**。

刷有所得 盐酸滴定氨水时, 滴定终点与溶液呈中性的点不一致: 达到滴定终点, 二者恰好完全反应生成 NH_4Cl , 此时溶液呈酸性; 若溶液呈中性, 则 $n(\text{HCl})<n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 。

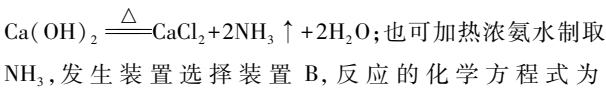
- 13. C** 【解析】 n 是元素 Z 的单质, 通常为黄绿色气体, 则 n 为 Cl_2 , Z 为 Cl 元素。 $\text{Cl}_2(n)$ 与二元化合物 p 在光照条件下反应生成 r 和 s , $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ r 溶液的 pH 为 2, s 通常是难溶于水的混合物, 则 p 为烃(如 CH_4), r 为 HCl , s 为氯代烃的混合物。二元化合物 m 与 $\text{Cl}_2(n)$ 反应生成 q 和 r , q 的水溶液具有漂白性, r 为 HCl , 从而推知 m 为 H_2O , q 为 HClO 。结合四种短周期元素的原子序数关系及形成二元化合物之间的转化推知, W 、 X 、 Y 、 Z 分别为 H 、 C 、 O 、 Cl 元素。同周期元素的原子半径随原子序数的递增而逐渐减小, 原子半径的大小关系为 $\text{H}<\text{O}<\text{C}$, **A 错误**。同周期主族元素的非金属性自左向右逐渐增强, 常见氯的氧化物中 Cl 显正价, O 显负价, 则元素的非金属性强弱关系为 $\text{O}>\text{Cl}>\text{C}$, **B 错误**。 $Y(\text{O})$ 的氢化物有 H_2O 、 H_2O_2 , 常温常压下均为液态, **C 正确**。 $X(\text{C})$ 的最高价氧化物的水化物为 H_2CO_3 , 是一种二元弱酸, **D 错误**。

关键点拨 解答本题的关键是根据题目提供的短周期元素 W 、 X 、 Y 、 Z 及其化合物的转化等信息推断各种元素及其化合物, 再结合元素周期律解题。



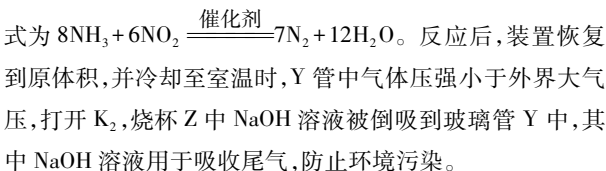
③Z 中 NaOH 溶液产生倒吸现象 ④反应后气体分子数减少, Y 管中气体压强小于外界大气压

【解析】(1) ①实验室利用 NH_4Cl 固体和熟石灰加热制取 NH_3 , 发生装置选择装置 A, 反应的化学方程式为 $2\text{NH}_4\text{Cl} +$

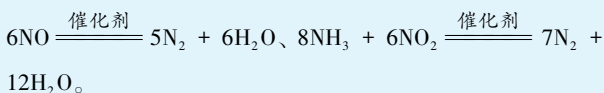
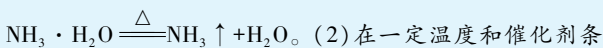
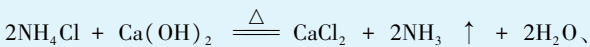


口出); 由于 NH_3 的密度小于空气的密度, 且易溶于水, 用向下排空气法收集 NH_3 , 故气体通入装置 D 时应“短进长出”; NH_3 有毒, 易污染环境, 要利用装置 F 进行尾气处理, 故仪器连接顺序: 发生装置→d→c→f→e→i。

(2) 将 X 中 NH_3 缓慢通入盛有少量催化剂和 NO_2 的 Y 管中, 在一定温度和催化剂条件下 NH_3 将 NO_2 还原生成 N_2 , 观察到 Y 管中气体的红棕色逐渐变浅, 反应的化学方程



刷有所得 (1) 实验室制取 NH_3 的两种常用方法:



27. (15 分)

(1) 蓝紫色溶液变浅, 同时有灰蓝色沉淀生成, 然后沉淀逐渐溶解形成绿色溶液 (2) ① $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

②增大 1.0×10^{14} ③小于 (3) 2.0×10^{-5} 5.0×10^{-3}



思路分析 根据 Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的化学性质相似, 推测 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中逐滴加入 NaOH 溶液发生的反应, 结合元素 Cr 在溶液中不同存在形式及呈现的颜色, 确定反应产生的现象。分析 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 与 $c(\text{H}^+)$ 的关系图, 确定 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之间转化的离子方程式, 再分析溶液的酸碱性、温度对 CrO_4^{2-} 转化率的影响, 并由 A 点的相关数据计算反应的平衡常数。结合 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 计算溶液中 Cl^- 恰好完全沉淀时的 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 。

【解析】(1) Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的化学性质相似, 据此推测向 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中逐滴加入 NaOH 溶液依次发生的反应为

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \rightleftharpoons 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCr}(\text{OH})_4$ ，观察到的现象是蓝紫色溶液变浅，同时有灰蓝色沉淀生成，然后沉淀逐渐溶解形成绿色溶液。

(2)① CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在溶液中可相互转化，由图可知， $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 随 $c(\text{H}^+)$ 的增大而逐渐增大，则 Na_2CrO_4 溶液中转化反应的离子方程式为 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。

②由图可知，随着溶液酸性增大， $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 逐渐增大，说明平衡 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 正向移动， CrO_4^{2-} 的平衡转化率增大。A 点溶液中， $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，而初始时 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则平衡时 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故该转化反应的平

衡常数 $K = \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^2(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)} = \frac{0.25}{0.5^2 \times (1.0 \times 10^{-7})^2} = 1.0 \times 10^{14}$ 。

③升高温度，溶液中 CrO_4^{2-} 的平衡转化率减小，说明平衡 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 逆向移动，则该反应的 $\Delta H < 0$ 。

(3) $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$ ，当溶液中 Cl^- 恰好沉淀完全时， $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则溶液中 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$ ，则溶液中 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{(2.0 \times 10^{-5})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) NaHSO_3 将废液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原成 Cr^{3+} ，则 HSO_3^- 被氧化为 SO_4^{2-} ，结合得失电子守恒、质量守恒和电荷守恒可知，反应的离子方程式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

刷有所得 Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的化学性质相似，与少量 NaOH 溶液反应生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀： $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ ，与足量 NaOH 溶液反应生成 $\text{NaCr}(\text{OH})_4$ ： $\text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ； CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在溶液中存在转化关系： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。

28. (14 分)

(1)+3

(2) $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaHSO}_4$

(3) NaOH 溶液 Na_2CO_3 溶液 ClO_2^- (或 NaClO_2)

(4) 2:1 O_2 (5) 1.57

思路分析 分析制取 NaClO_2 的工艺流程图，结合元素化合价、氧化还原反应、食盐的精制等知识，分析、解答问题。

【解析】(1) NaClO_2 中 Na 元素显 +1 价， O 元素显 -2 价，结合化合物中各元素化合价的代数和为 0 推知， Cl 元素显 +3 价。

(2) 由流程图可知，“反应”步骤中， NaClO_3 与硫酸、 SO_2 反应生成 ClO_2 ，同时回收 NaHSO_4 ，结合得失电子守恒和元素守恒可知，反应的化学方程式为 $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 +$



(3)粗盐精制时,应选用 NaOH 溶液除去 Mg^{2+} ,选用 Na_2CO_3 溶液除去 Ca^{2+} 。电解食盐水时通入 ClO_2 ,同时产生 Cl_2 ,且电解液经结晶、干燥得到 NaClO_2 产品,据此推测阳极上 Cl^- 放电生成 Cl_2 ,电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \xrightarrow{\quad} \text{Cl}_2 \uparrow$;阴极上 ClO_2 得电子被还原生成 ClO_2^- ,电极反应式为 $\text{ClO}_2 + \text{e}^- \xrightarrow{\quad} \text{ClO}_2^-$,故阴极反应的主要产物为 ClO_2^- (或 NaClO_2)。

(4)由图可知,“尾气吸收”过程中用 NaOH 、 H_2O_2 吸收少量 ClO_2 ,同时得到成品液,即反应生成 NaClO_2 ,其中 Cl 元素由 +4 价降低到 +3 价,根据氧化还原反应规律推知, H_2O_2 中 -1 价 O 元素应被氧化为 0 价,即生成 O_2 ,反应的化学方程式为 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{ClO}_2 \xrightarrow{\quad} 2\text{NaClO}_2 + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。该反应中,氧化剂为 ClO_2 ,还原剂为 H_2O_2 ,二者的物质的量之比为 2:1;该反应中氧化产物为 O_2 ,还原产物为 NaClO_2 。

(5)含氯消毒剂在消毒过程中均被还原为 Cl^- ,1 g NaClO_2 得电子的物质的量为 $\frac{1 \text{ g}}{90.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 4 = \frac{4}{90.5} \text{ mol}$,1 g Cl_2 得

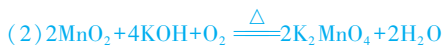
电子的物质的量为 $\frac{1 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 = \frac{2}{71} \text{ mol}$,故 NaClO_2 的有

$$\text{效氯含量} = \frac{\frac{4}{90.5} \text{ mol}}{\frac{2}{71} \text{ mol}} \approx 1.57。$$

刷有所得 粗盐水中含有 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等杂质,精制过程中,要加入过量 BaCl_2 溶液除去 SO_4^{2-} ,加入过量 NaOH 溶液除去 Mg^{2+} ,加入过量 Na_2CO_3 溶液除去 Ca^{2+} 及剩余 Ba^{2+} ,加入稀盐酸中和 NaOH 和 Na_2CO_3 ,加入试剂时要考虑加入的量及先后顺序。

36. (15 分)

(1)增大反应物接触面积,加快反应速率,提高原料利用率



(3)提高氧气的压强,加快反应速率,增加软锰矿转化率



$$(5) \frac{20.00 \times 10^{-3} \times 0.200 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.080 \text{ O}} \times 100\%$$

【解析】(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的接触面积,从而加快反应速率,提高原料的利用率。

(2)由流程图可知, KOH 、软锰矿在烘炒锅中加热后进入“平炉”,富氧空气经预热后通入“平炉”,充分反应后,经水浸、沉降析晶得到 K_2MnO_4 ,据此推测“平炉”中反应生成 K_2MnO_4 ,软锰矿的主要成分为 MnO_2 ,故“平炉”中发生反应的



(3)“平炉”中需要加压,其目的是提高氧气的压强,从而提高氧气的浓度,加快反应速率,增加软锰矿转化率。

(4)①“ CO_2 歧化法”即在 K_2MnO_4 溶液中通入 CO_2 气体,使

体系呈中性或弱酸性, K_2MnO_4 发生歧化反应, 反应中生成 KMnO_4 、 MnO_2 , 根据元素守恒及溶液呈弱酸性推知, 还生成 KHCO_3 。

②“电解法”电解 K_2MnO_4 水溶液, MnO_4^{2-} 在阳极上失电子被氧化生成 MnO_4^- , 故阳极发生的电极反应为 $\text{MnO}_4^{2-} - \text{e}^- = \text{MnO}_4^-$; 阴极上 H^+ 得电子被还原生成 H_2 , 电极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 。

③理论上“电解法”中 MnO_4^{2-} 完全转化为 MnO_4^- , 则 K_2MnO_4 的理论利用率为 100%; “ CO_2 歧化法”中, K_2MnO_4 发生歧化反应生成 KMnO_4 、 MnO_2 , 反应的化学方程式为 $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KHCO}_3$, K_2MnO_4 的理论利用率为 $\frac{2}{3}$, 故“电解法”和“ CO_2 歧化法”的理论利用率之比为 3:2。

(5) 由反应 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 可得, $n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5} n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 故样品中 $m(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} \times 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{100 \text{ mL}}{24.48 \text{ mL}} \times 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该样品的纯度为 $\frac{20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.0800} \times 100\%$ 。

37. (15 分)

(1) $3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^2$ 2

(2) 锗的原子半径大, 原子间形成的 σ 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 π 键

(3) GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 的熔、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, 分子间作用力逐渐增强

(4) $\text{O} > \text{Ge} > \text{Zn}$ (5) sp^3 共价键

(6) ① $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ② $\frac{8 \times 73}{N_A \times (565.76 \times 10^{-10})^3}$

思路分析 根据核外电子排布规律写出基态 Ge 原子核外电子排布式, 并确定未成对电子数; 分析 Ge 和 C 原子结构差异, 确定成键不同的原因; 分析锗卤化物的熔点和沸点, 确定存在的变化规律, 结合所属晶体类型及存在作用力分析变化原因; 根据元素电负性的变化规律, 比较 Zn、Ge 和 O 元素的电负性大小; 类比金刚石的结构及碳原子成键方式, 推测 Ge 单晶中 Ge 原子的杂化方式及存在的作用力; 根据晶胞结构及各原子坐标参数、晶胞参数, 分析、解决相关问题。

【解析】(1) 基态 Ge 原子核外有 32 个电子, 根据原子核外电子排布规律可知其核外电子排布式: $[\text{Ar}] 3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^2$, 而 Ge 原子 4p 轨道上的 2 个电子分别占有不同的轨道, 故有 2 个未成对电子。

(2) Ge 与 C 同处于第 IV A 族, 但比 C 多 2 个电子层, 则 Ge 的原子半径大于 C 原子, Ge 原子之间形成的 σ 键较长, p-p 轨道肩并肩重叠程度较小, 故难以形成 π 键。

(3) 分析锗卤化物的熔点和沸点数据可知, GeCl_4 、 GeBr_4 和 GeI_4 的熔、沸点均呈增大的趋势; 由 GeCl_4 、 GeBr_4 和 GeI_4 的熔、沸点较低可判断三者为分子晶体, 而相同类型的分子晶体, 其熔、沸点高低取决于分子间作用力的大小, 相对分子质量越大, 分子间作用力就越大, 物质的熔、沸点就越高。

(4) Zn 和 Ge 为同周期元素, Ge 在 Zn 的右边, 因此 Ge 的电负性比 Zn 的强; O 为活泼的非金属元素, 电负性强于 Ge 和 Zn , 因此三者电负性由大至小的顺序为 $\text{O} > \text{Ge} > \text{Zn}$ 。

(5) Ge 单晶具有金刚石型结构, 而金刚石属于原子晶体, 碳原子采取 sp^3 杂化, 据此推知 Ge 单晶中 Ge 原子也采取 sp^3 杂化, 微粒之间存在的作用力为共价键。

(6) ①根据题给图示可知, 与 D 相连的 4 个原子形成正四面体结构, 且 D 位于正四面体的体心。由 B 在 x 轴的坐标为 $\frac{1}{2}$ 知, D 在 x 轴的坐标为 $\frac{1}{4}$ 。同理得出 D 在 y 、 z 轴的坐标均为 $\frac{1}{4}$, 则 D 的坐标参数为 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$;

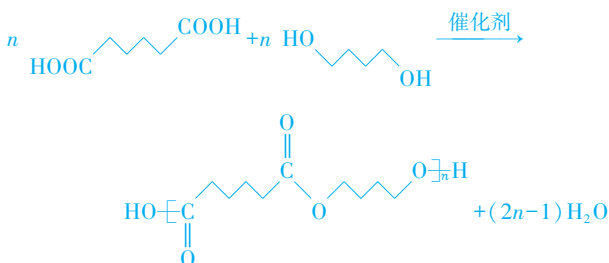
②每个晶胞中含有锗原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ 个, 每个晶胞的质量为 $\frac{8 \times 73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}}$, 晶胞的体积为 $(565.76 \times 10^{-10} \text{ cm})^3$, 所以晶胞的密度为 $\frac{8 \times 73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1} \times (565.76 \times 10^{-10} \text{ cm})^3}$ 。

刷有所得 同主族元素, 随着电子层数的增多, 原子半径逐渐增大, 原子之间形成共价键的重叠程度减小, 故形成 σ 键和 π 键的难度逐渐增大。

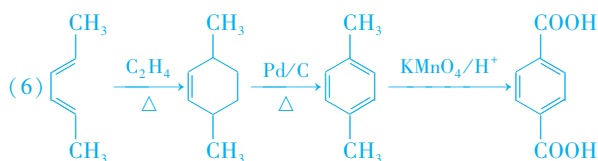
38. (15 分)

(1) cd (2) 取代反应(酯化反应)

(3) 酯基、碳碳双键 消去反应 (4) 己二酸



(5) 12 $\text{HOOCCH}_2\text{—}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{—CH}_2\text{COOH}$



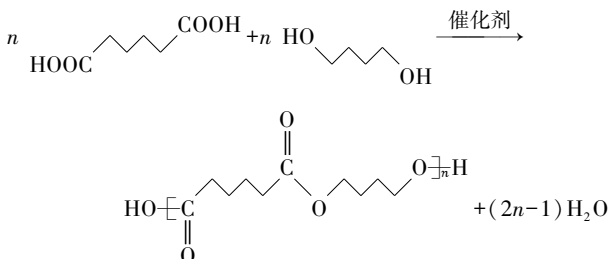
【解析】(1) 并非所有的糖都有甜味, 如纤维素等多糖没有甜味, 也不是所有的糖都具有 $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$ 通式, 如脱氧核糖的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, **a** 错误。麦芽糖水解只生成葡萄糖, **b** 错误。若淀粉部分水解生成葡萄糖, 也可以发生银镜反应, 即银镜反应不能判断溶液中是否还含有淀粉, 应用碘水判断淀粉水解是否完全, **c** 正确。淀粉和纤维素都属于多糖类天

然高分子化合物, **d** 正确。

(2) B($\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$) 与 CH_3OH 在酸性条件下反应生成 C($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$), 结合 C 原子守恒推知, 该反应是酸和醇生成酯的反应, 属于取代反应(或酯化反应)。

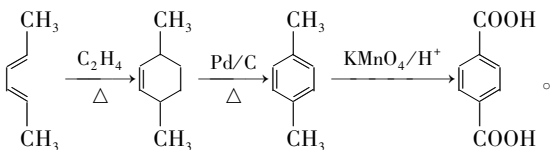
(3) 通过观察 D 分子的结构简式可判断, D 分子中含有酯基和碳碳双键; 由 D 生成 E 的反应为消去反应。

(4) F 为含有 6 个碳原子的二元酸, 化学名称为己二酸; 己二酸与 1,4-丁二醇发生缩聚反应, 其反应的化学方程式为



(5) W 为二取代芳香化合物, 是 E($\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$) 的同分异构体, 则苯环上有两个取代基, 0.5 mol W 与足量碳酸氢钠溶液反应生成 44 g CO_2 , 说明 W 分子结构中含有 2 个 $-\text{COOH}$, 而取代基可能有 4 种不同结构, 分别为 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}(\text{COOH})_2$, 这些取代基在苯环上都可能存在邻、间、对位关系, 故 W 可能的结构种类数为 $4 \times 3 = 12$ 种, 其中核磁共振氢谱为三组峰的结构简式为 $\text{HOOCCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

(6) 由题给路线图可知, (反, 反)-2,4-己二烯与乙烯可生成环状烯, 环状烯可转化为对二甲苯, 用高锰酸钾可将对二甲苯氧化为对苯二甲酸, 故合成路线为



刷有所得 判断淀粉水解程度常用银氨溶液和碘水, 具体如下表:

试剂及现象		银氨溶液	碘水
淀粉的水解程度	未水解	无明显现象	溶液变成蓝色
	部分水解	产生光亮的银镜	溶液变成蓝色
	完全水解	产生光亮的银镜	无明显现象