


## 7. C 【命题点】化学与 STSE、氧化还原反应等。

【解析】明矾净水的原理是利用  $\text{Al}^{3+}$  水解生成的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体吸附水中的悬浮物,从而达到净水的目的,其反应过程不涉及氧化还原反应, **A 不符合题意**;盐水的凝固点比水低,雪上撒盐使雪周围的水转化成盐水,同样温度下盐水不会凝固,而雪会不断融化,故撒盐融雪不涉及氧化还原反应, **B 不符合题意**;暖贴中主要含铁粉、活性炭、无机盐和水等物质,使用时撕开外包装袋,氧气进入,会发生铁的吸氧腐蚀而放出热量,涉及氧化还原反应, **C 符合题意**;荧光指示牌表面有一层逆反射材料制成的薄膜,遇到光时,会发生光的反射,不涉及氧化还原反应, **D 不符合题意**。

## 8. C 【命题点】有机物的命名、结构与性质。

【解析】羧酸与醇在无机酸的催化下发生酯化反应生成酯和水,酯化反应属于取代反应, **A 正确**;反应②是通过羧酸与烯烃发生加成反应生成酯,是合成酯的方法之一, **B 正确**;产物

分子中酯基确定一个平面()易错点,连接两个甲基的碳原

子与其直接相连的 2 个碳原子、1 个 H 原子、1 个 O 原子呈四面体结构,故产物分子中所有碳原子不可能共平面, **C 错误**;产物由乙酸与异丙醇反应生成,依据酯的命名规则,其化学名称是乙酸异丙酯, **D 正确**。

## 9. D 【命题点】基本实验操作与物质性质。

【解析】 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  热稳定性好,受热不易分解,不能用加热  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的方法制备  $\text{CO}_2$ , **A 错误**;乙酸与乙醇均属于有机化合物,两者互溶,不能用分液的方法分离, **B 错误**;  $\text{SO}_2$  通入品红溶液中使其褪色,体现的是  $\text{SO}_2$  的漂白性,与酸性无关, **C 错误**;氧气不易溶于水,可以用排水法测量其体积, **D 正确**。

### 知识拓展 $\text{SO}_2$ 的四种性质

氧化性:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ; 还原性:  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; 酸性氧化物的性质:  $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; 漂白性:使品红等某些有色物质褪色。

## 10. A 【命题点】元素推断、元素周期律、物质性质。

信息梳理 已知 W、X、Y 属于短周期元素,且简单离子  $\text{X}^{2-}$  与  $\text{Y}^{2+}$  具有相同的电子结构, Y 的原子序数大于 X, 则 X、Y 分别为 O、Mg 元素; W、X、Y 组成的矿物溶于稀盐酸有无色无味气体生成,且 W 的原子序数小于 O, 则 W 为 C 元素,无色无味气体为  $\text{CO}_2$ 。

【解析】O 元素常见化合价有 0 价(单质)、-1 价(过氧化物)、-2 价(氧化物、含氧酸盐等), **A 正确**;一般,电子层数越多,原子半径越大,同周期主族元素,原子半径从左至右逐渐减小,所以原子半径大小顺序为  $\text{Y}(\text{Mg}) > \text{W}(\text{C}) >$

X(O), **B** 错误; YX 为 MgO, 其水合物为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 显碱性, **C** 错误; 碳单质的同素异形体有金刚石、石墨、 $\text{C}_{60}$ 、石墨烯、碳纳米管等, 不止四种, **D** 错误。

### 11. D 【命题点】化学方程式的正误判断。

【解析】 $\text{Fe}^{2+}$  具有还原性, 易被  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 出现棕黄色沉淀是因为产生了  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 化学方程式应为  $12\text{FeSO}_4 + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ , **A** 错误;  $\text{Na}_2\text{S}$  中的 S 元素为 -2 价, 具有还原性, 易被空气中的氧气氧化成硫单质, 因此溶液出现浑浊, 化学方程式应为  $2\text{Na}_2\text{S} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{S} \downarrow + 4\text{NaOH}$ , **B** 错误; 溴水久置褪色, 除因溴易挥发外, 还因溴水中存在类似  $\text{Cl}_2$  与水反应的平衡:  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{HBrO}$ ,  $\text{HBrO}$  见光分解, 促使上述平衡向正反应方向移动, 溴水中  $\text{Br}_2$  逐渐减少, 颜色逐渐褪去, **C** 错误; 胆矾 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 在受热或较干燥情况下, 易失去结晶水, 生成白色的  $\text{CuSO}_4$  粉末, **D** 正确。

### 12. A 【命题点】原电池和电解池原理的应用。

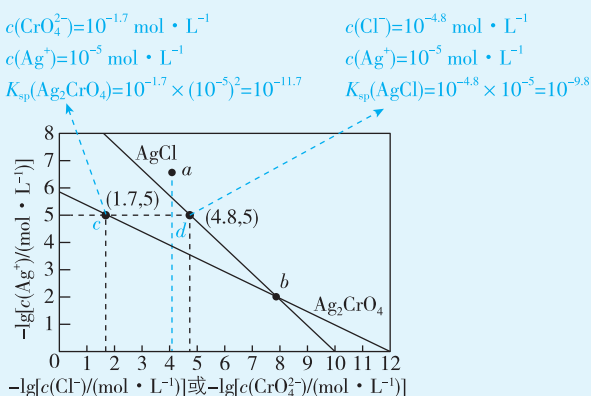
信息梳理 定位: 二次电池

	电极	电极反应式	反应类型	电极判定
原 电 池	钠	$\text{Na} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}^+$	氧化反应	负极
	硫	$2\text{Na}^+ + \frac{x}{8}\text{S}_8 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_x$	还原反应	正极 ( <b>C</b> 正确)
电 解 池	钠	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	还原反应	阴极
	硫	$\text{Na}_2\text{S}_x - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \frac{x}{8}\text{S}_8$	氧化反应	阳极

【解析】充电时为电解池, 阳离子 ( $\text{Na}^+$ ) 移向阴极 (钠电极), **A** 错误; 放电时为原电池, 外电路中电子由负极 (a) 移向正极 (b), **B** 正确; 硫单质不导电, 所以使用炭化纤维素纸可增强硫电极的导电性能, **D** 正确。

### 13. C 【命题点】沉淀溶解平衡的图像分析。

要点图解



【解析】a 点在沉淀溶解平衡曲线的上方, a 点对应的  $\text{Ag}^+$  浓度小于  $\text{Cl}^-$  (或  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 浓度相同时饱和溶液中  $\text{Ag}^+$  浓度, a 点条件下两种沉淀均不能生成, **A** 错误; b 点为两曲线交点, 对应的离子浓度相等, 即  $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CrO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Ag}^+)$ , 但  $\text{AgCl}$  和  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  是不同类型的沉淀,  $K_{\text{sp}}$  表达式

不同,所以  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \neq K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ , **B** 错误;  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{CrO}_4^{2-}$  的平衡常数  $K = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-9.8})^2} = 10^{7.9}$ , **C** 正确;  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CrO}_4$  溶液中开始生成  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀时,  $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{10^{-11.7}}{0.1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液中开始生成  $\text{AgCl}$  沉淀时,  $c(\text{Ag}^+) = \frac{10^{-9.8}}{0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 所以先产生  $\text{AgCl}$  沉淀, **D** 错误。

**方法点拨**  $-\lg c$  曲线中,  $-\lg c$  的数值越大, 对应的离子浓度越小, 则曲线上方的点对应不饱和溶液、曲线上的点对应饱和溶液、曲线下方的点对应过饱和溶液。

## 26. (14 分)

- (1) 通入  $\text{O}_2$  排尽石英管中的空气 装置气密性 b、a
- (2) 使有机物充分燃烧生成水和二氧化碳; 作为载气, 将产生的待测气体充分吹入后续测量装置中  $\text{CO} + \text{CuO} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu} + \text{CO}_2$
- (3) A C 调换后 c 将同时吸收  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 无法分别计算
- (4) 熄灭煤气灯, 继续通入一段时间  $\text{O}_2$  直至装置冷却至室温
- (5)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$

**【命题点】**以有机化合物元素分析为情境, 涉及实验方案的设计、试剂的选择及作用、分子式的确定等。

**【解析】**(1) 由题图可知分析过程: 将有机物充分燃烧, 通过分别测定生成的水和  $\text{CO}_2$  的质量确定该有机物中 H、C 元素的质量, 进一步确定其分子式。为防止空气中的水蒸气和二氧化碳的干扰, 应先通入  $\text{O}_2$  排尽石英管中的空气, 再连接好 U 型管 c、d, 然后检查装置的气密性;  $\text{CuO}$  的作用是将有机化合物不完全燃烧生成的  $\text{CO}$  转化为  $\text{CO}_2$ , 所以应先点燃煤气灯 b, 再点燃 a。

(2)  $\text{O}_2$  的作用: 一是作为氧化剂, 保证有机化合物充分燃烧, 生成水和二氧化碳, 二是作为载气, 确保产生的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  充分进入吸收装置中;  $\text{CuO}$  的作用是将有机物不完全燃烧所产生的  $\text{CO}$  转化为  $\text{CO}_2$ 。

(3) c 用于吸收水蒸气, 而不吸收二氧化碳, 所装试剂应为  $\text{CaCl}_2$ , 故选 A; d 用于吸收  $\text{CO}_2$ , 所装试剂为碱石灰, 故选 C; 碱石灰既能吸收水蒸气又能吸收  $\text{CO}_2$ , 若 c、d 中试剂调换, 则无法分别测定二氧化碳和水蒸气的质量, 故不能调换。

(4) 样品反应完全后, 应先熄灭煤气灯, 继续通入一段时间  $\text{O}_2$ , 保证水蒸气和  $\text{CO}_2$  被 c、d 完全吸收, 待装置完全冷却后, 再进行后续操作。

(5)  $\text{H}_2\text{O}$  的质量为  $0.0108 \text{ g}$ , 则 H 元素的物质的量为  $\frac{0.0108 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 = 0.0012 \text{ mol}$ ,  $\text{CO}_2$  的质量为  $0.0352 \text{ g}$ , 则 C 元素的物质的量为  $\frac{0.0352 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0008 \text{ mol}$ , 根据

质量守恒,有机物中 O 元素的物质的量为  $\frac{0.023\ 6\ \text{g}-0.001\ 2\ \text{mol}\times 1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}-0.000\ 8\ \text{mol}\times 12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.000\ 8\ \text{mol}$ ,该有机物分子中 C、H、O 原子个数之比为  $0.000\ 8\ \text{mol}:0.001\ 2\ \text{mol}:0.000\ 8\ \text{mol}=2:3:2$ ,由该有机物相对分子量为 118,可知其分子式为  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ 。

## 27. (15 分)

(1)  $\text{MnCO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4=\text{MnSO}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$  粉碎菱锰矿、搅拌、适当增大硫酸浓度、适当提高反应温度等(任答 1 例)

(2) 将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  不稳定易分解,  $\text{Fe}^{3+}$  可催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解使其失效

(3)  $2.8\times 10^{-9}$   $\text{Al}^{3+}$  (4)  $\text{NiS}$ 、 $\text{BaSO}_4$

(5)  $\text{Mn}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{通电}}\text{MnO}_2\downarrow+\text{H}_2\uparrow+2\text{H}^+$  移走  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(6)  $8\text{MnO}_2+2\text{Li}_2\text{CO}_3\xrightarrow{\text{高温}}4\text{LiMn}_2\text{O}_4+2\text{CO}_2\uparrow+\text{O}_2\uparrow$

**【命题点】**制备  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的工艺流程分析,涉及方程式的书写、化学反应速率的调控、氧化还原反应、溶度积常数的应用、电解原理的应用等。

### 思路分析

原料:菱锰矿

目标产物: $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

除杂元素:Si、Fe、Ni、Al 等

**反应器:**原料中的主要成分  $\text{MnCO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  发生反应  $\text{MnCO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4=\text{MnSO}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  还能将 Fe、Ni、Al 等元素转化为离子形式,加入的  $\text{MnO}_2$  可将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,再通过调节溶液 pH 形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀将铁元素除去;……………第(1)(2)问  
加石灰乳调  $\text{pH}\approx 7$ ;  $\text{pH}=7$  时  $c(\text{OH}^-)=10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,由  $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]=1.3\times 10^{-33}$  可知溶液中  $c(\text{Al}^{3+})=\frac{1.3\times 10^{-33}}{(10^{-7})^3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=1.3\times 10^{-12}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}<1\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (离子浓度小于  $1\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时认为该离子完全沉淀),  $\text{Al}^{3+}$  被除去,由  $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]=5.5\times 10^{-16}$  可知溶液中  $c(\text{Ni}^{2+})=\frac{5.5\times 10^{-16}}{(10^{-7})^2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=5.5\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}>1\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,所以此时溶液中存在的金属离子主要是  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ ;……………第(3)问  
加入  $\text{BaS}$ :溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  都会与  $\text{BaS}$  反应,分别生成  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{NiS}$ ;……………第(4)问  
**分离器:**分离可溶物与不溶物,溶液中的溶质主要是  $\text{MnSO}_4$ ;  
**电解槽:**由流程图知,电解  $\text{MnSO}_4$  溶液生成  $\text{MnO}_2$ ,即 Mn 元素化合价升高,则 H 元素化合价降低,即电解反应为  $\text{Mn}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{通电}}\text{MnO}_2\downarrow+\text{H}_2\uparrow+2\text{H}^+$ ;……………第(5)问  
**煅烧窑:**电解生成的  $\text{MnO}_2$  与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在高温下反应生成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$ :  $8\text{MnO}_2+2\text{Li}_2\text{CO}_3\xrightarrow{\text{高温}}4\text{LiMn}_2\text{O}_4+2\text{CO}_2\uparrow+\text{O}_2\uparrow$ 。……………第(6)问

【解析】(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{MnO}_2$  都具有氧化性, 可将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 但  $\text{H}_2\text{O}_2$  不稳定易分解,  $\text{Fe}^{3+}$  能催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解使其失效, 而使用  $\text{MnO}_2$  可提高 Mn 元素含量从而提高  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的产量。

(3) 当溶液  $\text{pH} = 4$  时,  $c(\text{OH}^-) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 由  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$  可知  $c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{2.8 \times 10^{-39}}{(10^{-10})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即此时  $\text{Fe}^{3+}$  已沉淀完全; 由  $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1.3 \times 10^{-33}$  可知,  $\text{pH} = 4$  时  $c(\text{Al}^{3+}) = \frac{1.3 \times 10^{-33}}{(10^{-10})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  未沉淀完全, 结合思路分析知  $\text{pH} = 7$  时  $\text{Al}^{3+}$  沉淀完全, 所以用石灰乳调节至  $\text{pH} \approx 7$  时除去的金属离子是  $\text{Al}^{3+}$ 。

(5) 由于电解  $\text{MnSO}_4$  溶液后生成了  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 为了保持电解液成分稳定, 应不断移走  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 且移走的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可用于溶解菱锰矿, 达到电解废液在反应器中循环利用的目的。

## 28. (14 分)

(1) 4 1 (2)  $a+c-2b$

(3) 3.0 2.25 增大

(4)  $\frac{1}{4}(p_{\text{SO}_2} - p_{\text{SO}_3})$  46.26  $\frac{46.26^2 \times 2.64}{35.7^2}$

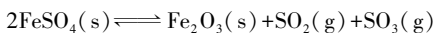
【命题点】以  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的分解为情境, 考查热重曲线分析、盖斯定律、平衡移动、平衡常数的计算等。

【解析】(1) 令  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的物质的量为 1 mol, 则质量为 278 g, 失重比为 19.4% 时, 失去水的质量为  $278 \text{ g} \times 19.4\% \approx 54 \text{ g}$ , 则失去水的物质的量为 3 mol, 故  $x = 7 - 3 = 4$ ; 同理, 当失重比为 38.8% 时, 失水的物质的量为 6 mol, 故  $y = 7 - 6 = 1$ 。

(2) 按题给热化学方程式顺序设其代号分别为①、②、③, 则目标方程式 = ① + ③ - 2 × ②, 根据盖斯定律,  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_3 - 2\Delta H_2 = (a + c - 2b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

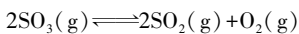
(3) 由化学方程式知, 反应 I 生成的  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  的量相等, 则  $p_{\text{SO}_2} = p_{\text{SO}_3}$ , 即 660 K 时,  $p_{\text{总}} = 2p_{\text{SO}_3} = 3.0 \text{ kPa}$ ,  $K_p(\text{I}) = p_{\text{SO}_2} \times p_{\text{SO}_3} = 1.5 \text{ kPa} \times 1.5 \text{ kPa} = 2.25 (\text{kPa})^2$ 。由题图知, 随温度升高, 平衡时  $p_{\text{SO}_3}$  增大, 即  $p_{\text{SO}_2} \times p_{\text{SO}_3}$  增大,  $K_p(\text{I})$  增大。

(4) 设平衡时反应 I 中生成的  $\text{SO}_2$  的分压为  $m$ , 反应 II 中生成的  $\text{O}_2$  的分压为  $n$ , 可列关系式:



转化量

$m$   $m$



转化量

$2n$   $2n$   $n$

则  $m + 2n = p_{\text{SO}_2}$ ,  $m - 2n = p_{\text{SO}_3}$ ,  $p_{\text{O}_2} = n = \frac{1}{4}(p_{\text{SO}_2} - p_{\text{SO}_3})$ ; 929 K 时,

$p_{\text{总}} = p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_3} + p_{\text{O}_2} = 2m + n = 84.6 \text{ kPa}$ ,  $p_{\text{SO}_3} = m - 2n = 35.7 \text{ kPa}$ , 解得  $m = 40.98 \text{ kPa}$ ,  $n = 2.64 \text{ kPa}$ , 则  $p_{\text{SO}_2} = m + 2n = 46.26 \text{ kPa}$ 。

$$K_p(\text{II}) = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \times p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{46.26^2 \times 2.64}{35.7^2} \text{ kPa}。$$

## 35. (15 分)

(1)  $3\text{d}^6 4\text{s}^2$   $\text{O} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Mg}$  +2

(2) NaCl 为离子晶体, 熔化时克服离子键,  $\text{SiCl}_4$  为分子晶体, 熔化时克服分子间作用力, 离子键的强度远高于分子间作用力  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$  的熔点逐渐升高, 原因是它们均属于分子晶体, 其相对分子质量越大, 分子间作用力越强, 熔点越高 正四面体形  $\text{sp}^3$  杂化



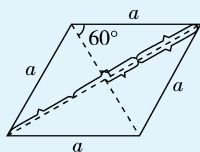
**【命题点】**物质结构与性质, 涉及基态原子的价电子排布、电负性、晶体熔点的比较、物质空间结构、杂化类型、晶胞的结构分析及相关计算等。

**【解析】**(1) 基态 Fe 原子的电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ , 则其价电子排布式为  $3d^6 4s^2$ ; 一般非金属元素的电负性大于金属元素, 金属元素的金属性越强, 其电负性越小, 非金属元素的非金属性越强, 其电负性越大, 则电负性:  $\text{O} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Mg}$ ; 橄榄石矿物中 Mg 元素的化合价为 +2 价, Si 元素的化合价为 +4 价, O 元素的化合价为 -2 价, 设铁元素的化合价为  $a$ , 根据化合物中各元素正、负化合价代数和为 0, 有  $2x + a(2-x) + 4 + (-2) \times 4 = 0$ , 则  $a = +2$ 。

(2) NaCl 为离子晶体, 熔化时克服离子键,  $\text{SiCl}_4$  为分子晶体, 熔化时克服分子间作用力, 离子键的强度远高于分子间作用力, 所以 NaCl 熔点明显高于  $\text{SiCl}_4$ ; 由熔点数据可知, 同族元素的氯化物  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$  的熔点逐渐升高, 原因是它们均属于分子晶体, 相对分子质量越大, 分子间作用力越强, 熔点越高;  $\text{SiCl}_4$  分子中 Si 原子的价层电子对数为  $4 + \frac{4-4}{2} = 4$ , 无孤电子对, 则其空间结构为正四面体形; 其中心原子 Si 的轨道杂化形式为  $\text{sp}^3$  杂化。

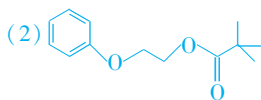
(3) 根据均摊法, 由晶体结构和晶胞投影图可知, 在题给晶体结构中 B 原子位于内部, Mg 原子位于顶点和上下底面的面心, 则该晶体结构中 B 原子数为 6, Mg 原子数为  $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$ ; 根据晶胞投影图可知, 该六棱柱晶体结构由 3 个晶胞组成, 则 1 个晶胞中含有 1 个 Mg、2 个 B, 该物质的化学式为  $\text{MgB}_2$ ; 由晶体结构与晶胞投影图可知, B 原子与周围 6 个 Mg 原子等距且最近, 则在投影图中, 两个 B 原子分别位于周围 3 个 Mg 原子形成的等边三角形的中心, 则 B—B 最近距离为投影图中菱形较长对角线长的  $\frac{1}{3}$ , 菱形的边长为  $a$ , 夹角分别为  $60^\circ$  和  $120^\circ$ , 则较长对角线的长度为  $\sqrt{3}a$ , B—B 最近距离为  $\frac{\sqrt{3}}{3}a$ 。

**关键点拨** 等边三角形的顶点到中心的距离是中心到对边距离的 2 倍, 且 Mg 原子构成的两个等边三角形大小相等, 故投影图中 B—B 的距离为菱形较长对角线长的  $\frac{1}{3}$ , 如图所示。

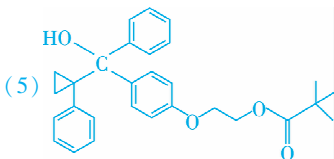


**36. (15 分)**

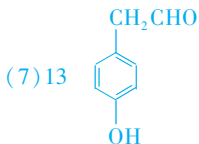
### (1) 醚键、羟基



(3) 苯乙酸    (4)  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$

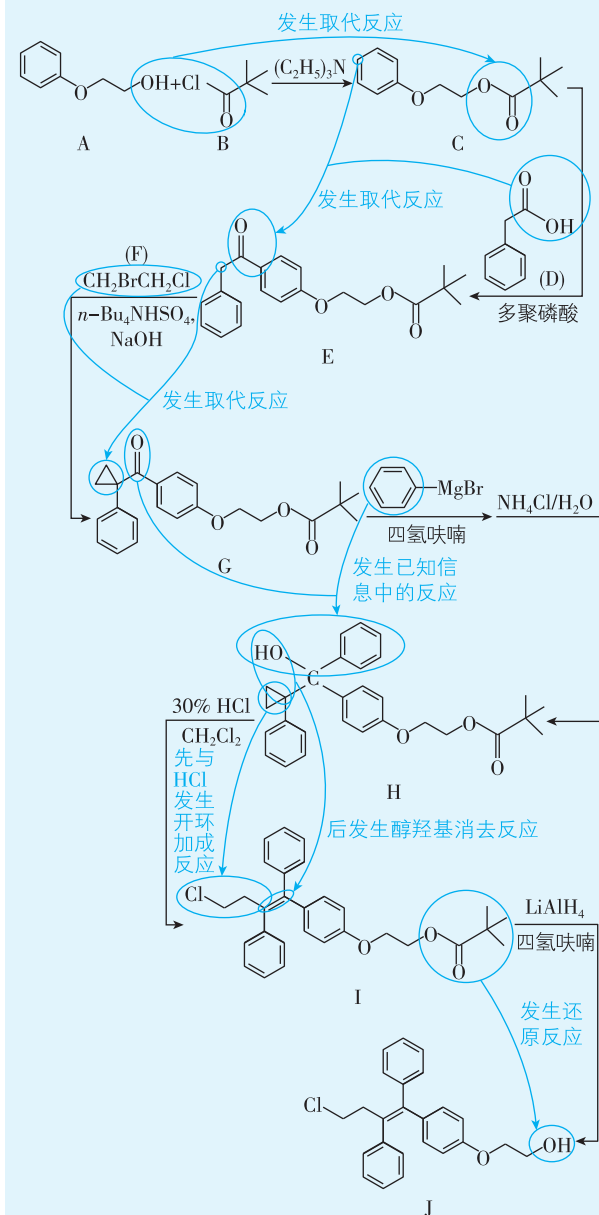


### (6)还原反应



【命题点】有机合成与推断,涉及官能团的名称与性质、反应类型、同分异构体等。

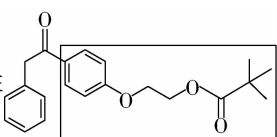
### 思路分析



**【解析】**(1)由 A 的结构简式可知, A 中含氧官能团的名称为醚键和羟基。

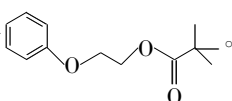
(2) 分析合成路线中 A、B、E 的结构简式可知, E 的结构右

半部分来源于 C, 如图标注




, 结合

C 的分子式知, C 的结构简式为



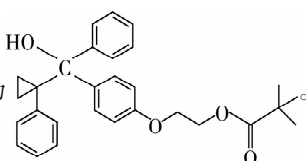
(3) 观察 C 和 E 的结构, 再结合 D 的分子式可推知, D 的结

构简式为 , 其化学名称为苯乙酸。

(4) 已知 F 的核磁共振氢谱显示为两组峰, 峰面积比为 1:1, 则 F 分子中含有两种不同化学环境的氢原子且数目相同, 结合 F 的分子式知, F 的结构简式为  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$ 。

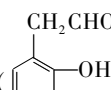
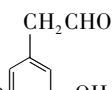
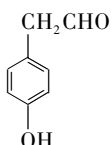
(5)  $\text{G} \rightarrow \text{H}$  发生已知信息中的反应, 再观察 I 的结构可推

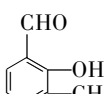
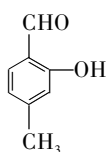
知, H 的结构简式为

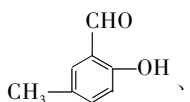
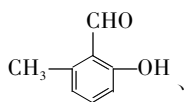
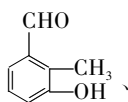


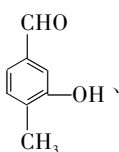
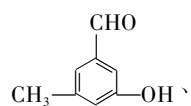
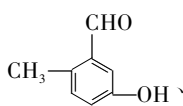
(6) 由  $\text{I} \rightarrow \text{J}$  的基团变化及反应条件可知, I 中的酯基发生还原反应变为羟基。

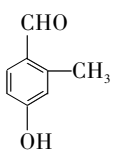
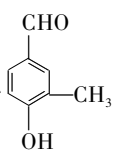
(7) D 的结构简式为 , D 的同分异构体需要满足①能发生银镜反应, 说明含有一  $\text{CHO}$ ; ②遇氯化铁溶液显紫色, 说明含有酚羟基; ③含有苯环。若苯环上有两个取代基, 则为  $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ , 有邻、间、对 3 种位置关系

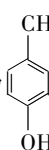
(、、); 若苯环上有三个取代基, 则为  $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CHO}$ , 根据“定二移一”法, 共有

10 种 同 分 异 构 体 (、、

、、、

、、、

、), 其中核磁共振氢谱显示为五组峰、且峰面积比为 2:2:2:1:1 的同分异构体的结构简

式为 。