

1. C 【命题点】化学与 STSE、物质组成与化学变化。

【解析】青铜属于铜的合金, **A 正确**; 竹木简牍主要成分是纤维素, **B 正确**; 碱液蒸煮制浆的过程中, 木材中的树脂等成分会与碱反应, 所以涉及化学变化, **C 错误**; 铜官窑彩瓷属于陶瓷, 陶瓷一般以黏土为主要原料, 经高温烧结而成, **D 正确**。

2. C 【命题点】电子式、分子结构和价层电子排布图等化学用语。

【解析】次氯酸中氯原子和氢原子分别与氧原子形成 1 个共价键, 则次氯酸的电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$, **A 正确**; 表示原子时, 将质子数写在元素符号左下方, 质量数写在左上方, 中子数为 10 的氧原子的质量数为 18, **B 正确**; NH_3 分子中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3}{2} = 4$, 有 1 个孤电子对, N 原子采取 sp^3 杂化, NH_3 的 VSEPR 模型为四面体形, 应体现出孤电子对, **C 错误**; N 为第二周期第 V A 族元素, 其价层电子排布式为 $2\text{s}^2 2\text{p}^3$, 根据洪特规则, 2p 轨道的 3 个电子分占 3 个轨道且自旋方向相同, **D 正确**。

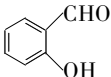
易错警示 NH_3 的 VSEPR 模型为四面体形, 由于中心原子 N 上存在一个孤电子对, 故分子的空间构型是三角锥形。

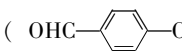
3. A 【命题点】化学实验基本操作和化学仪器的选择。

【解析】重结晶法提纯苯甲酸的步骤为加热溶解、趁热过滤、冷却结晶, 需要用到的玻璃仪器有酒精灯、玻璃棒、烧杯、漏斗, 不需要球形冷凝管和温度计, **A 错误**; 蒸馏法分离二氯甲烷和四氯化碳需要用到的玻璃仪器有温度计、蒸馏烧瓶、直形冷凝管、牛角管、锥形瓶等, **B 正确**; 浓硫酸催化乙醇制备乙烯需要的玻璃仪器有蒸馏烧瓶、酒精灯、温度计、集气瓶等, **C 正确**; 酸碱滴定法测定氢氧化钠溶液浓度需要的玻璃仪器有酸式滴定管、锥形瓶、胶头滴管(滴加指示剂)等, **D 正确**。

4. A 【命题点】手性碳原子、氢键对物质性质的影响、酰胺的性质、冠醚。

【解析】有手性异构体的分子叫手性分子, **A 错误**; 邻羟基苯

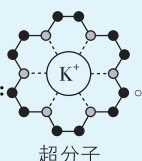
甲醛 () 能形成分子内氢键, 对羟基苯甲

醛 () 可形成分子间氢键, 分子间氢键可使物质熔、沸点升高, 所以邻羟基苯甲醛的沸点低于对羟基苯甲醛的沸点, **B 正确**; 酰胺是羧基中羟基被氨基(或取代的氨基— NRR' , R 和 R' 可以是氢原子或烃基)取代得到的化合物, 酰胺与酯类似, 可在酸或碱存在并加热的条件下水解, **C 正确**; 冠醚(18-冠-6)的空腔直径为 260~320 pm, 与 K^+ (直径 276 pm) 尺寸适配, 二者之间通过弱相互作用形成

超分子, **D** 正确。

知识拓展 冠醚是皇冠状的分子, 可有不同大小的空穴适配不同大小的碱金属离子, 用于识别碱金属离子。

18-冠-6 与钾离子形成的超分子结构如图所示:



超分子

易错警示 手性碳原子: 连有四个不同原子或原子团的碳原子, 描述的是一个 C 原子的性质。

手性分子: 不能与其镜像完全重合的分子, 其描述的是整个分子的性质。

具有手性碳并非手性分子的必要条件, 一些没有手性碳的



子如果具有对称中心或镜面对称性, 就没有手性, 如



5. B 【命题点】电极方程式、离子方程式的正误判断。

【解析】碱性锌锰电池的正极上二氧化锰得电子, 锰元素由 +4 价变为 +3 价, 正极反应为 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$, **A 正确**; 铅酸蓄电池充电时的阳极发生氧化反应, 硫酸铅失去电子生成二氧化铅和硫酸, 其中硫酸铅不能拆, 正确的离子方程式为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, **B 错误**; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液滴入氯化亚铁溶液中会生成蓝色沉淀, 反应的离子方程式为 $\text{K}^+ + \text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$, **C 正确**; 四氯化钛加入水中发生水解生成白色沉淀, 四氯化钛未在水中电离, 不能拆成离子形式, HCl 为强酸, 应拆成离子形式, **D 正确**。

6. C 【命题点】元素推断、元素周期律、物质性质等。

信息梳理 基态 X 原子 s 轨道上的电子数和 p 轨道上

关键点

的电子数相等, X 可能为 O、Mg; 基态 X、Y、Z 原子的未成对电子数之比为 2:1:3, 前 20 号元素基态原子的未成对电子数最多为 3, 则基态 X、Y、Z 原子的未成对电子数分别为 2、1、3, X 为 O; 又知 X、Y、Z 和 W 为原子序数依次增大的前 20 号元素, 则 Y 为 F、Na 或 Al, Z 为 P; W 为金属元素, 结合题给物质化学式可知 Y 为非金属元素, 故 Y 为 F, 该物质中 W 的化合价为 +2 价, 则 W 为 Ca。

【解析】同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大, 同主族元素从上到下电负性逐渐减小, 则电负性: $\text{Y}(\text{F}) > \text{X}(\text{O}) > \text{Z}(\text{P}) > \text{W}(\text{Ca})$, **A 错误**; 一般地, 电子层数越多, 原子半径越大, 电子层数相同时, 核电荷数越大, 原子半径越小, 故原子

半径: $Y(F) < X(O) < Z(P) < W(Ca)$, **B 错误**; F_2 与 H_2O 反应可生成 O_2 , Ca 与 H_2O 反应可生成 H_2 , **C 正确**; P 的最高价氧化物对应的水化物为 H_3PO_4 , 不具有强氧化性, **D 错误**。

7. D 【命题点】试剂互滴时实验现象的异同。

【解析】氨水滴入 $AgNO_3$ 溶液中, 先产生沉淀, 继续滴加氨水沉淀会溶解, 而 $AgNO_3$ 溶液滴入氨水中, 开始没有沉淀产生, 两者实验现象有差别, **A 错误**; $NaOH$ 溶液滴入 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中, 先产生白色沉淀 $[Al(OH)_3]$, 继续滴加 $NaOH$ 溶液, 一段时间后沉淀溶解, 而 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液滴入 $NaOH$ 溶液中, 开始无沉淀, 一段时间后才产生沉淀, 两者实验现象有差别, **B 错误**; $H_2C_2O_4$ 溶液滴入酸性 $KMnO_4$ 溶液中, 开始有气泡(CO_2)产生, 一段时间后溶液颜色由紫色变为无色, 而酸性 $KMnO_4$ 溶液滴入 $H_2C_2O_4$ 溶液中, 开始有气泡(CO_2)产生, 一段时间后溶液颜色由无色变为紫色, 两者实验现象有差别, **C 错误**; $KSCN$ 溶液与 $FeCl_3$ 溶液反应, 不同滴加顺序的实验现象相同, 均是溶液颜色变红, **D 正确**。

8. B 【命题点】电解原理、有机物的结构与性质等。

【解析】 Br^- 在阳极失电子变成 Br_2 , Br_2 与 H_2O 反应生成 $HBrO$ 和 Br^- , $HBrO$ 氧化葡萄糖生成葡萄糖酸, 自身被还原为 Br^- , 故 Br^- 起催化作用, Na^+ 增强溶液导电性, 起导电作用, **A 正确**; 1 mol 葡萄糖被氧化成 1 mol 葡萄糖酸时, 消耗 1 mol $HBrO$, 生成 1 mol $HBrO$ 消耗 1 mol Br_2 , 生成 1 mol Br_2 电路中转移 2 mol 电子, 而生成 1 mol 葡萄糖酸钙需要 2 mol 葡萄糖酸, 理论上电路中转移了 4 mol 电子, **B 错误**; 葡萄糖酸的分子中含有羧基和多个羟基, 可以发生分子内酯化反应, 生成含有六元环状结构的产物, **C 正确**; 葡萄糖的分子中含有醛基, 可发生氧化(氧化成羧酸)、还原(还原成醇)、加成(加氢生成醇)反应, 含有羟基, 可发生取代(酯化反应)和消去(与羟基直接相连的邻位碳上有氢)反应, **D 正确**。

9. D 【命题点】以污水处理为情境的工艺流程分析, 涉及 K_{sp} 计算、盐类水解等。

【解析】根据题目信息, Fe^{3+} 沉淀的 pH 范围为 1.9~3.2, Al^{3+} 沉淀的 pH 范围为 3.5~4.6, 加入石灰乳调节溶液的 pH=4, 溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 分别产生 $Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 沉淀, **A 正确**; Na_2S 是强碱弱酸盐, 其溶液呈碱性, 主要是因为 S^{2-} 水解, 离子方程式为 $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$, **B 正确**; Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 完全沉淀时, 该溶液为 CuS 和 ZnS 的饱和溶液, $\frac{c(Cu^{2+})}{c(Zn^{2+})} = \frac{c(Cu^{2+}) \cdot c(S^{2-})}{c(Zn^{2+}) \cdot c(S^{2-})} = \frac{K_{sp}(CuS)}{K_{sp}(ZnS)} = \frac{6.4 \times 10^{-36}}{1.6 \times 10^{-24}} = 4.0 \times 10^{-12}$, **C 正确**; “出水”中含有较多的 Ca^{2+} , 需经阳离子交换树脂软化处理, 否则容易产生水垢, 堵塞管道, **D 错误**。

10. D 【命题点】元素化合物的性质、分子的空间结构、氧化还原反应等。

【解析】 SO_4^{2-} 呈正四面体结构, S 位于正四面体体心, 4 个 O 位于正四面体四个顶点, $S_2O_3^{2-}$ 的结构与 SO_4^{2-} 相似, 但 $S-S$ 键与 $S-O$ 键的键长不同, 空间结构是四面体形, **A 错误**; 反应 I 中 As 的化合价不变, 反应前后均为 +3 价, S 被氧化, 反应

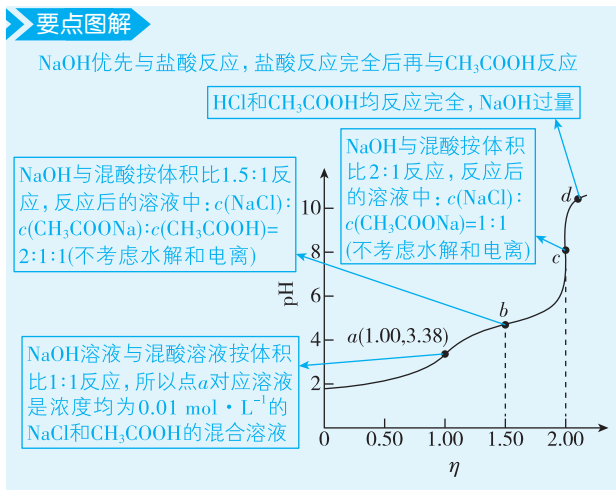
Ⅱ中As和S都被氧化,**B**错误;反应Ⅰ中,As元素的化合价不变,S元素的化合价由-2价升高到+2价,反应的化学方程式为 $2\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} = 2$,反应Ⅱ中,As元素的化合价由+3价升高到+5价,S元素的化合价由-2价升高到+6价,反应的化学方程式为 $\text{As}_2\text{S}_3 + 7\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$, $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{7}{6} < 2$,**C**错误;反应Ⅰ中,氧化1 mol As_2S_3 转移电子的物质的量为 $[+2 - (-2)] \times 3 \text{ mol} = 12 \text{ mol}$,反应Ⅱ中,氧化1 mol As_2S_3 转移电子的物质的量为 $[+5 - (+3)] \times 2 \text{ mol} + [+6 - (-2)] \times 3 \text{ mol} = 28 \text{ mol}$,故两反应中,氧化1 mol As_2S_3 转移的电子数之比为3:7,**D**正确。

11. C 【命题点】晶体结构与性质,涉及均摊法的应用、晶胞结构分析及计算等。

【解析】由晶胞结构示意图可知: Ca^{2+} 位于晶胞的体心(1个)、 K^+ 位于晶胞的顶点(8个)、C和B都位于晶胞的面上(每个面2个,共12个)。由均摊法可知平均每个晶胞含有的 Ca^{2+} 数目为1、 K^+ 数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 、C和B数目都为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$,所以该晶体的最简化学式为 KCaB_6C_6 ,**A**正确;晶体中与 K^+ 最近且距离相等的 Ca^{2+} 位于共同占有该 K^+ 的8个晶胞的体心,所以有8个,**B**正确;由晶胞结构示意图可知,B和C原子构成的多面体有14个面,**C**错误;晶体的密度 $\rho =$

$$\frac{m}{V} = \frac{\frac{39+40+11 \times 6+12 \times 6}{N_A} \text{ g}}{(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3} = \frac{2.17 \times 10^{32}}{a^3 \cdot N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{D 正确。}$$

12. D 【命题点】酸碱中和滴定的图像分析。



【解析】氯化钠为强酸强碱盐,水溶液呈中性,则点a溶液相当于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液,由点a坐标可知 $\text{pH} = 3.38$,则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \approx c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3.38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx \frac{10^{-3.38} \times 10^{-3.38}}{0.01} = 10^{-4.76}$,**A**正确;点a时,盐酸恰好被完全中和,溶液中存在物料守恒 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$,**B**正确;点b时, $c(\text{CH}_3\text{COONa}):c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1:1$ (不考虑水解和电离),溶液 $\text{pH} < 7$,说明 CH_3COO^- 的水解程度小于 CH_3COOH 的电离程度,即 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$,**C**正确; CH_3COOH 、NaOH、HCl均抑制水的电离, CH_3COONa 促进水

的电离,NaCl 对水的电离无影响,点 c 为恰好中和点,溶液中的溶质为 NaCl 和 CH_3COONa ,所以点 c 水的电离程度最大, $a \rightarrow c$ 过程中,水的电离程度逐渐增大, $c \rightarrow d$ 过程中,水的电离程度减小,即水的电离程度: $a < b < c < d < c$,**D 错误**。

关键点拨 由于酸性: $\text{HCl} > \text{CH}_3\text{COOH}$,所以 NaOH 滴入混酸中先将与 HCl 反应,再与 CH_3COOH 反应;比较微粒浓度大小关系时要找出溶液中溶质的量的关系。

13. B 【命题点】化学平衡图像分析,涉及转化率、反应速率比较等。

思路分析 由题图可知,投料比不变时,随温度的升高 CH_4 的平衡转化率增大,所以该反应为吸热反应;在相同的温度下,投料比 $\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 减小,相当于在 CH_4 的投料量不变的情况下增大 H_2O 的投料量,当反应物不止一种时,其他条件不变,增大其中一种气态反应物的投料量会增大其他反应物的平衡转化率,同时降低自身平衡转化率,故投料比 x 越小, CH_4 的平衡转化率越大。

【解析】由题图可知,点 b 对应 CH_4 的平衡转化率大于点 c ,结合分析可知,点 b 对应投料比小于点 c ,故 $x_1 < x_2$,**A 正确**;点 b 、 c 均为平衡状态, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$,点 b CH_4 的平衡转化率大于点 c ,两点 CH_4 的投料量相同,则反应产物 CO 、 H_2 的平衡浓度:点 $b >$ 点 c ,两点温度相同,故 $v_{c\text{逆}} < v_{b\text{逆}}$, $v_{c\text{正}} < v_{b\text{正}}$,**B 错误**;由分析可知,该反应为吸热反应,随温度升高,平衡常数增大,又由点 b 、 c 温度相同,则平衡常数: $K_a < K_b = K_c$,**C 正确**;该反应为反应前后气体分子数改变的反应,恒温恒容条件下,随反应进行容器内压强改变,当压强不变时,反应达到平衡状态,**D 正确**。

14. B 【命题点】化学反应历程分析,涉及氧化还原反应、共价键等。

【解析】在 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^+ \rightarrow [\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^{2+}$ 过程中, $\text{Ru}(\text{II})$ 被氧化为 $\text{Ru}(\text{III})$,随后发生反应 $2[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_2]^+ + 2\text{NH}_4^+$,该反应实质为游离 NH_3 从 $\text{Ru}(\text{III})$ 的配体 NH_3 中夺取质子(即 H^+),由此可知 $\text{Ru}(\text{II})$ 被氧化至 $\text{Ru}(\text{III})$ 后,配体 NH_3 更易失去质子,**A 正确**;

$[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^{2+}$ 可表示为 $\left[\text{L}-\text{Ru} : \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}} : \text{H} \right]^{2+}$,其失去 1 个

质子后变为 $\left[\text{L}-\text{Ru} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}} : \text{H} \right]^+$ (设该物质为 X),根据反应历程

图可知 X 与 M 之间可相互转化,M 的 N 原子上有单电子,则 M 可表示为 $\left[\text{L}-\text{Ru} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}} : \text{H} \right]^+$,由题图知,X 与 M 转化过程中没有从外界获得电子或向外界提供电子,则 X 转化为 M 时 N 原子失去的 1 个电子转移到了 Ru 上,使 Ru 的化合价从 +3 降为 +2,即 M 中 Ru 的化合价为 +2,**B 错误**;产物为 N_2H_4 , N_2H_4 中含有氮氮非极性键,**C 正确**;在整个反应历程中,输入的物质为 4 mol NH_3 ,输出的物质为 1 mol N_2H_4 和 2 mol NH_4^+ ,且向外界提供了 2 mol 电子,因此总反应式可表示为 $4\text{NH}_3 - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{NH}_4^+$,**D 正确**。

关键点拨 配位键的形成与断裂对于元素的化合价没有影响。在本题中,配体 NH_3 提供孤电子对,Ru 原子提供空轨道形成配位键,N 和 Ru 的化合价都不会因此改变;配体 NH_3 失去 H^+ 时,N 原子周围电子总数没有变化,即氮原子周围剩余 1 个孤电子对,N 和 H 的化合价在该步骤也没有改变。

15. (14 分)



(2) 取少量最后一次洗涤液于试管中,加入几滴酚酞,若无明显现象,证明已洗净

(3) C (4) B (5) 恒压滴液漏斗

(6) 排出装置内空气,避免雷尼 Ni 自燃 (7) 发生倒吸

(8) 调节水准瓶时,集气管内的液面高度不变

【命题点】制备和探究实验综合,涉及常见有机物的性质、基本实验操作、实验原理分析等。


【解析】(1) 该步骤的实质是用 NaOH 溶液除去 Ni/Al 合金中的 Al,得到雷尼 Ni 混合物,因此该反应的离子方程式为 $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{AlO}_2^- + 3\text{H}_2 \uparrow$ 。

(2) 操作(a)(b)(c)的目的是用碱溶液充分除去 Al,则操作(d)的目的是洗去多余的碱溶液,若最后一次的洗涤液已不呈碱性,证明已洗净。


(3) 由“已知②”可知,操作(e)中应使用极性有机溶剂,四氯化碳和正己烷均为非极性溶剂,故排除 B、D;由题干信息可

知,金属 Ni 可催化羰基的氢化反应,丙酮($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$)分子中含有羰基,在雷尼 Ni 存在的情况下会被 H_2 还原,该副反应会使溶剂被消耗且浪费 H_2 ,因此最有利于步骤 2 中氢化反应的有机溶剂为乙醇。

(4) 向集气管中充入 H_2 时,气体入口与集气管相通,不与右

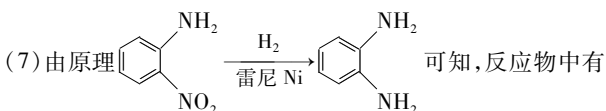
侧橡胶软管相通,氢气流向如图 。当集气管向装

置 II 供气时,集气管应与右侧橡胶软管相通,且不能与外界

环境相通,因此孔路位置应调节为 B,氢气流向如图 。

(5) 根据 M 的结构特点可知其名称为恒压滴液漏斗。

(6) 由“已知①”可知雷尼 Ni 在空气中可以自燃,因此反应前应通入 N_2 排出装置内的空气。



气体而生成物中没有气体,反应前后气体的体积发生了变化,体系产生负压,若把导气管口插入液面以下可能会发生倒吸。

(8) 当氢化反应完全时,装置 II 中无邻硝基苯胺剩余,此时 H_2 不再发生反应,因此整个反应体系中的压强已恒定,此时调节水准瓶的位置将不能使集气管中的 H_2 再进入装置 II,即集气管中的液面高度不再变化。

16. (14 分)

(1) +118.0 (2) 5

(3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 随乙苯转化率增大,主反应产生更多 H_2 ,体

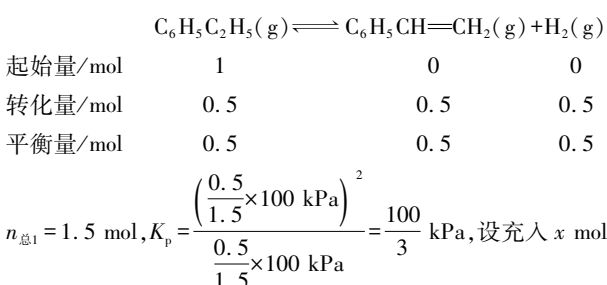
系中 $n(\text{H}_2)$ 增多,有利于反应⑥正向进行,甲苯选择性增大

(4)BD (5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$ (6) $K \cdot K_{\text{sp}}$

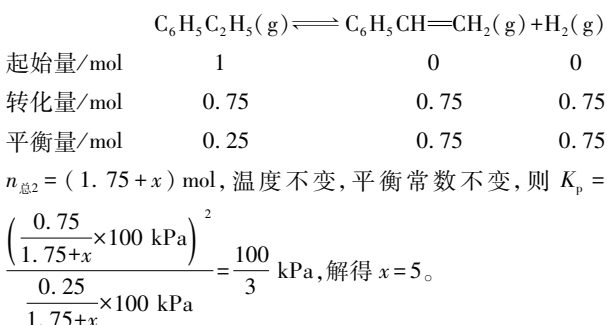
【命题点】化学反应原理综合,涉及盖斯定律、化学平衡常数计算、化学平衡移动、催化剂、活化能、键能等。

【解析】(1)由盖斯定律可知,反应④=反应①-反应②-反应③, $\Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = +118.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)根据题给数据,可列三段式:



$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 后平衡转化率提高至 75%,则有



(4)X 射线衍射技术可测定 Fe_2O_3 晶体结构, **A 正确**; 催化剂不能改变平衡转化率, **B 错误**; 催化剂通过降低反应活化能加快反应速率, **C 正确**; 增大催化剂的表面积可加快反应速率, **D 错误**。

(5)Cl、Br、I 为同主族元素,非金属性依次减弱,原子半径依次增大, C—X 键键能依次减小,键能越小越易断裂,则 C—I 键最容易断裂, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$ 的活性最高。

(6)已知反应①: $\text{Cu}^+(\text{aq}) + 2\text{L}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{L})_2]^+(\text{aq})$
 K ; 反应②: $\text{CuBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \quad K_{\text{sp}}$, 反应①+②
可得 $\text{CuBr}(\text{s}) + 2\text{L}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{L})_2]^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$
 $K' = K \cdot K_{\text{sp}}$ 。

17. (15 分)

(1)分子晶体

(2)让生成的 Ga 液化,易得到纯净的 Ga $\text{GaO}_2^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ga} + 4\text{OH}^-$

(3) $\text{Ga}_2\text{Mg}_5 + 8\text{CH}_3\text{I} + 2\text{Et}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O}) + 3\text{MgI}_2 + 2\text{CH}_3\text{MgI}$

(4) CH_4 (5)D

(6) $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 与 Et_2O 沸点相差较小, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 直接分解得到的 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 纯度较低; 经过配体交换得到 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{NR}_3)$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 与 NR_3 沸点相差较大,解配后得到的 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 纯度较高

(7)> $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 分子中的中心原子 Ga 与 3 个 C 形成平面三角形, C—Ga—C 键角为 120° ; $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 分子中的中心原子 Ga 与 3 个 C 和 1 个 O 形成四面体, C—Ga—C 键角小于 120°

【命题点】以粗镓为原料制备 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的工艺流程分析,涉及晶体类型、电解原理、键角等。

【解析】(1) $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 沸点较低,符合分子晶体的特点。

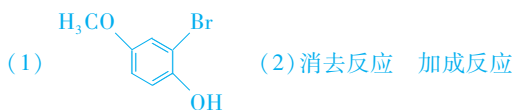
(2) Ga 的熔点为 29.8°C ,当电解池温度保持在 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 时,生成的 Ga 呈液态,可以顺利从出料口流出,易得到纯净的 Ga 。 Ga 与 Al 性质相似,在强碱性环境中以 GaO_2^- 的形式存在, GaO_2^- 在阴极得电子生成 Ga ,可得电极反应式为 $\text{GaO}_2^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$ 。

(3) 根据题给反应物和产物,设该反应化学方程式为 $\text{Ga}_2\text{Mg}_5 + z\text{CH}_3\text{I} + 2\text{Et}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O}) + x\text{MgI}_2 + y\text{CH}_3\text{MgI}$,根据原子守恒,可得 $x+y=5$ 、 $2x+y=z$ 、 $6+y=z$,解得 $x=3$ 、 $y=2$ 、 $z=8$,代入 x 、 y 、 z 的值即可得到化学方程式。

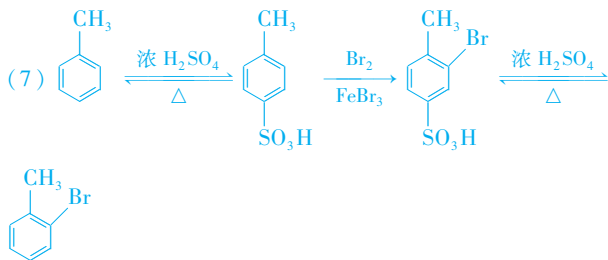
(4) 残渣为 CH_3MgI 和 MgI_2 固体, CH_3MgI 与水的反应可以类比格氏试剂与水的反应: $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 \uparrow + \text{Mg}(\text{OH})\text{I}$,即生成的可燃性气体为 CH_4 。

(5) 在“溶剂蒸发”和“配体交换”环节均可得到 Et_2O ,然后 Et_2O 可返回“合成 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ ”环节循环利用, **A 正确**; Ga 、 Mg 遇水和氧气会发生反应, Et_2O 遇氧气可能会爆炸,因此“合成 Ga_2Mg_5 ”至“工序 X”应在无水、无氧的条件下进行, **B 正确**;“配体交换”环节是用 NR_3 交换 Et_2O ，“工序 X”是解配 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{NR}_3)$,进而蒸出 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, **C 正确**;二者的核磁共振氢谱中,峰面积不一样, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的峰面积较大,故能用核磁共振氢谱区分两者, **D 错误**。

18. (15 分)



(5) ③>①>② (6) 4



【命题点】有机合成与推断,涉及反应类型、官能团名称、结构简式、同分异构体数目判断、合成路线设计等。

思路分析 A→B:对比 A、F 的结构可知,A 与 Br_2 发生的是 $-\text{OH}$ 邻位氢原子的溴代反应,则 B 的结构简式为




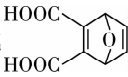
B+E→F:观察 E、F 的结构简式知,B 中酚羟基与 E 中 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 的氯原子发生取代反应生成磺酸酯类物质 F;

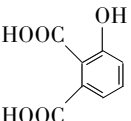
F→G:F 发生消去反应转化为中间体,中间体再与吡喃发生加成反应生成 G; 第(2)问

G→H→I:在酸性条件下,G 中的醚键发生断裂后重整生成 H,H 再经过一系列反应后合成目标产物 I。

【解析】(3) 观察 G 的结构可知, 其所含官能团的名称为醚键、碳碳双键。

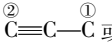
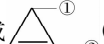
(4) 根据中间体 $\rightarrow G \rightarrow H$ 的反应可知, $\text{HOOC}-\equiv-\text{COOH}$

与  在加热条件下反应先生成 , 然后在 HCl

作用下转化为 J ()。

(5) 磺酸基对位连接吸电子基团会使磺酸基更容易电离 H^+ , 酸性增强; 磺酸基对位连接推电子基团会使磺酸基更难电离 H^+ , 酸性减弱, 因 $-\text{CF}_3$ 为吸电子基团, 而 $-\text{CH}_3$ 为推电子基团, 则酸性: ③ > ① > ②。

(6) 呋喃分子不饱和度为 3, 含有 4 个 C、1 个 O, 能发生银镜反应, 则要求一定含有 $-\text{CHO}$, 并且已排除 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$, 所以相当于 $-\text{CHO}$ 只能连到

 或  (数字为 $-\text{CHO}$ 所在位置) 结构上, 故

符合要求的同分异构体有 4 种。

(7) 结合题意并依据 $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 的可逆反应可知, 选择性合成邻溴甲苯可先用磺酸基占据甲基对位, 以防止对位被溴取代, 再发生甲基邻位的溴代反应, 最后再去掉磺酸基, 合成路线见答案。