

1. A 【命题点】物质的组成、性质和转化。

【解析】传统陶瓷主要成分为硅酸盐,是绝缘材料,**A 正确**,**B 错误**;陶瓷是以黏土及天然矿物为原料,经高温烧结而成,烧制过程中有新物质硅酸盐生成,为化学变化,**C 错误**;白瓷中铁元素含量较少,一般铁元素含量越多,瓷器颜色越深,**D 错误**。

2. D 【命题点】有机物的结构与性质。

【解析】茯苓新酸 DM 分子中含有碳碳双键、羟基、羧基、酯基 4 种官能团,**D 错误**;碳碳双键和其中一个羟基均可以与酸性 KMnO_4 溶液发生氧化反应而使其褪色,**A 正确**;碳碳双键可发生加成反应,羟基和羧基均可发生取代反应,**B 正确**;羟基和羧基均可与金属钠反应放出氢气,**C 正确**。

3. B 【命题点】材料科学中涉及的化学知识。

【解析】氮化铝是一种新型无机非金属材料,**A 正确**;制造阻燃或防火线缆的橡胶属于合成橡胶,可通过加聚反应合成,**B 错误**;芳纶纤维主要成分为芳香族聚酰胺,是新型合成纤维,属于有机高分子材料,**C 正确**;聚乳酸塑料由乳酸(2-羟基丙酸)聚合而成,由于其可降解,故推广使用能减少“白色污染”,**D 正确**。

4. B 【命题点】阿伏加德罗常数的应用。

【解析】 Na_2O_2 与 H_2O 的反应中 Na_2O_2 既是氧化剂又是还原剂,当有 1 mol Na_2O_2 参与反应时转移 1 mol 电子,所以 3.9 g (即 0.05 mol) Na_2O_2 参与反应时转移电子个数为 $0.05N_A$,**A 错误**;Mg 无论转化为 MgO 或 Mg_3N_2 ,Mg 元素化合价均由 0 价升高到 +2 价,所以当有 1.2 g (即 0.05 mol) Mg 参与反应时转移电子数为 $0.1N_A$,**B 正确**;Al 与 NaOH 溶液发生反应: $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$, 当有 2.7 g (即 0.1 mol) Al 参与反应时生成 H_2 的个数为 $0.15N_A$,**C 错误**;6.0 g (即 0.1 mol) SiO_2 与足量 NaOH 溶液反应时生成 0.1 mol Na_2SiO_3 , SiO_3^{2-} 会发生水解,所以溶液中的 SiO_3^{2-} 数小于 $0.1N_A$,**D 错误**。

快解 对于元素发生单一变价的氧化还原反应,可直接根据元素化合价的变化进行计算,如 B 项;而对于可逆过程(包括弱电解质的电离和盐类的水解),则无法得知微粒的具体数目,如 D 项。

5. D 【命题点】化学实验设计及评价。

【解析】用 CCl_4 可以萃取溴水中的 Br_2 ,液体分层后,有机层在下层,**A 不符合题意**;HCl 易溶于饱和食盐水而 Cl_2 在饱和食盐水中溶解度很小,所以可用饱和食盐水来除去 Cl_2 中混有的 HCl,浓硫酸用来干燥 Cl_2 ,**B 不符合题意**;铁发生吸氧腐蚀后试管内气体压强减小,导管中液面上升,**C 不符合题意**; NH_3 的密度比空气小,所以采用向下排空气法收集,导气管口要尽量接近试管底部,为防止与空气对流,需在试管口放置棉花,不能使用塞子将试管塞住,**D 符合题意**。

6. C 【命题点】元素周期律等。

【解析】 $^{14}_6\text{C}$ 常用于测定文物年代,则 Y 是 C 元素、 $M=6$ 、 $R=14$;根据质量守恒可知: $Z=M+1=7$,则 X 是 N 元素。同周期主族元素由左向右原子半径依次减小,则原子半径: $\text{C}>\text{N}$,**A**

正确; CH_3^+ 的电子式为 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \end{array} \right]^+$,**B** 正确;非金属性:

$\text{C}<\text{N}$,所以酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3<\text{HNO}_3$,**C** 错误; C 与 H 可形成多种烃, N 和 H 可形成 NH_3 、 N_2H_4 等,**D** 正确。

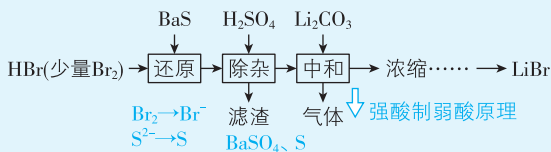
7. B 【命题点】元素化合物的性质、溶液的酸碱性、氧化还原反应等知识。

【解析】 CaF_2 与浓硫酸反应生成 CaSO_4 和 HF ,而生成的 HF 能与玻璃中 SiO_2 反应,从而达到刻蚀玻璃的目的,**A** 正确; NaHSO_4 、 NaHSO_3 、 NaH_2PO_4 等溶液均呈酸性,**B** 错误; CO_2 与 H_2O 反应生成的 H_2CO_3 可促进岩石的溶蚀,**C** 正确; KMnO_4 在与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应中作氧化剂,其生成的 Mn^{2+} 是还原产物,且生成的 Mn^{2+} 对该反应有催化作用,**D** 正确。

易错警示 钠盐中的 Na^+ 不能水解,而酸根离子可能不水解(溶液呈中性)、仅水解(溶液呈碱性)、仅电离(溶液呈酸性)、既水解又电离(酸式酸根离子:看电离和水解程度的相对大小,电离程度大溶液显酸性、水解程度大溶液显碱性)。

8. A 【命题点】制备 LiBr 的工艺流程分析。

要点图解



【解析】还原工序发生的反应为 $\text{Br}_2 + \text{BaS} = \text{BaBr}_2 + \text{S} \downarrow$,逸出的 Br_2 用 NaOH 溶液吸收后不能直接返回还原工序,否则会引入 Na^+ ,在后续工序中 Na^+ 不容易被除去,导致产品不纯,**A** 错误;加入 H_2SO_4 后,会生成 BaSO_4 沉淀,还原工序中还有 S 单质生成,则滤渣为 S 和 BaSO_4 ,单质 S 易溶于有机溶剂煤油,而 BaSO_4 不溶于煤油,可用煤油进行组分分离,**B** 正确;经过除杂工序后,滤液中主要溶质为 HBr , Li_2CO_3 与 HBr 反应生成 LiBr 、 CO_2 和 H_2O ,**C** 正确;由得失电子守恒可得 $n(\text{Br}_2) : n(\text{BaS}) = 1 : 1$,由 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 的反应关系可得 $n(\text{BaS}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1$,**D** 正确。

9. C 【命题点】酸碱滴定。

【解析】由题图可知, a 点为第一个突跃点, CO_3^{2-} 恰好完全转化为 HCO_3^- : $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$,所以原水样中 $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{20.00 \text{ mL} \times 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10.00 \text{ mL}} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,**A** 错误;由 A 项分析可知, a 点溶液中存在质子守恒: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$,**B** 错误; b 点为第二个突跃点, HCO_3^- 恰好完全转化为 H_2CO_3 ,可知水样中: $n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{HCO}_3^-) \approx (50.00 \text{ mL} - 20.00 \text{ mL}) \times 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0003 \text{ mol}$,水

样中 $n(\text{CO}_3^{2-}) = 20.00 \text{ mL} \times 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0002 \text{ mol}$, 所以水样中 $n(\text{HCO}_3^-) = 0.0003 \text{ mol} - 0.0002 \text{ mol} = 0.0001 \text{ mol}$, $V(\text{HCl}) \leq 20.00 \text{ mL}$ 时, 消耗 HCl 的物质的量等于生成的 HCO_3^- 的物质的量, 溶液中 $n(\text{HCO}_3^-) = 0.0001 \text{ mol} + 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V(\text{HCl}) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}$, $c(\text{HCO}_3^-) = \frac{0.0001 \text{ mol} + 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V(\text{HCl}) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}}{10.00 \times 10^{-3} \text{ L} + V(\text{HCl}) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}} =$

$$\frac{10^{-5} [10 + V(\text{HCl})]}{10^{-3} [10 + V(\text{HCl})]} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 即当 } V(\text{HCl}) \leq$$

20.00 mL 时, 溶液中 $c(\text{HCO}_3^-)$ 基本不变, **C 正确**; 溶液中含碳微粒总量不变, 但随着盐酸体积的增加, 溶液的体积在不断增大, 所以 $c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 在不断减小, **D 错误**。

10. A 【命题点】元素推断、元素周期律等知识。

思路分析 由结构图可知 X 形成 4 个共价键、Q 形成 5 个共价键, 而 X 原子序数最小、Q 原子序数最大, 且都是短周期元素, 则 X 是 C 元素、Q 是 P 元素;

Y 形成 3 个共价键, 原子序数: $\text{C} < \text{Y} < \text{P}$, 则 Y 是 N 元素;

R 形成 1 个共价键, 原子序数: $\text{N} < \text{R} < \text{P}$, 则 R 是 F 元素;

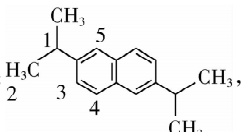
Z 形成 2 个共价键, 原子序数: $\text{N} < \text{Z} < \text{F}$, 则 Z 是 O 元素。

【解析】 由结构可知 P 形成 5 个共价键, 最外层有 10 个 e^- , **A 符合题意**; 元素周期表中 F 元素的非金属性最强、简单氢化物中 HF 最稳定, **B 不符合题意**; 红棕色的 NO_2 可转化为无色的 N_2O_4 : $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, 该转化过程正向放热, 所以将反应容器浸入冷水会使平衡正向移动, 则气体颜色变浅, **C 不符合题意**; 一些环境污染物会破坏臭氧分子, 使大气中臭氧含量减少, **D 不符合题意**。

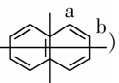
思维建模 由成键数目可推断原子最外层电子数: 形成 1 个共价键的原子最外层电子数是 1 (H) 或 7, 形成 2 个共价键的原子最外层电子数一般是 6, 形成 3 个共价键的原子最外层电子数一般是 5, 形成 4 个共价键的原子最外层电子数是 4, 形成 5 个共价键的原子最外层电子数是 5。

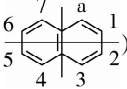
11. CD 【命题点】有机化合物的结构与性质。

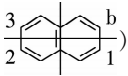
【解析】 M 和 N 具有相同的分子式, 但结构不同, 二者互为同分异构体, **A 错误**; M 分子中萘环上的 10 个碳原子和与萘环直接相连的碳原子一定共面, 甲基碳原子通过碳碳单键的旋转, 最多有 2 个在萘环平面内, 最多有 14 个碳原子共面, **B 错误**; N 分子为中心对称, 所以 N 分子中等效氢原

子只考虑一侧即可, 如图所示: , 有 5

种氢原子, 则一溴代物有 5 种, **C 正确**; 采用“定一移一”法确定萘的二溴代物数目, 萘分子有两个对称轴, 则一溴代物

有两种 () , 当一个溴原子在 a 位时, 另一个溴原

子位置有 7 种()，当一个溴原子在 b 位时，另一

个溴原子的位置有 3 种()，共 10 种，**D 正确**。

12. BD 【命题点】电解原理的应用。

【解析】由图示可知在电极 a 上发生了氧化反应： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，所以电极 a 是阳极，则电极 b 是阴极，**A 错误**；阳极区 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 转化为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，为平衡电荷， OH^- 通过隔膜进入阳极区，即隔膜是阴离子交换膜，**B 正确**；反应器 I 中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ，由氧化还原反应规律可知反应器 I 中有元素被氧化，即 M 是 O_2 ，N 是 H_2 ，由得失电子守恒可知 $n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 2$ ，**C 错误**；反应器 I 发生的是 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在碱性条件下生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 O_2 的反应： $4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 4\text{OH}^- \xrightarrow{\text{催化剂}} 4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，**D 正确**。

13. AB 【命题点】速率的影响因素及大小比较。

【解析】恒温条件下， k_1 、 k_2 不变，则速率 v 与反应物浓度有关，图甲中一直下降的曲线代表 $c(\text{X})$ 随时间的变化，一直上升的曲线代表 $c(\text{Z})$ 随时间的变化，先上升后下降的曲线代表 $c(\text{Y})$ 随时间的变化，反应开始后，随着 $c(\text{X})$ 的减小， $c(\text{Y})$ 增大，反应①的速率降低、反应②的速率增大，**A 错误**；题中未指明所列速率关系是平均反应速率还是瞬时反应速率，图甲中不同时刻的曲线斜率代表对应物质的瞬时反应速率，则由图甲可知，三者瞬时反应速率不总符合此关系，**B 错误**；由图乙可知，随着温度降低， k 减小，则提高温度可以增大反应速率，再结合图甲，Y 的浓度在某一时刻达到最大，则在提高温度的前提下控制反应时间可提高 Y 的产率，**C 正确**；温度为 T_1 时 $k_1 = k_2$ ，降低温度时， $k_2 < k_1$ ， v_2 减慢程度大，**反应②成为总反应的决速步，D 正确**。

关键点拨 图乙的横坐标是 $\frac{1}{T}$ ，当 $\frac{1}{T}$ 增大时，对应的温度是降低的，随着温度降低， $\ln k$ 减小，曲线越陡，说明 $\ln k$ 减小的程度越大。速率常数 k 与浓度无关，受温度、催化剂、固体表面性质等因素的影响，通常速率常数越大，反应进行越快。

14. (14 分)

- (1)球形冷凝管 酸式滴定管 (2)C (3) $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 与 $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 相差不大， H_3PO_4 与亚硫酸盐反应存在平衡： $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_3$ ， $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ，加热使 SO_2 不断逸出，促进反应向生成 SO_2 的方向进行
(4)检漏 蓝色 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-}$
(5)偏低 (6)80.8

【命题点】物质的制备及含量测定实验，涉及仪器名称、仪器规格选用、反应原理、仪器使用、实验现象、误差分析及含量计算等。

【解析】(1)装置图中 a 是用于冷凝回流的球形冷凝管, b 带玻璃旋塞, 为酸式滴定管。

(2)三颈烧瓶中加入 400 mL 水, 由于三颈烧瓶盛放的溶液体积不能超过其容积的 $\frac{2}{3}$, 故选用 1 000 mL, C 正确。

(3) $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 与 $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 相差不大, H_3PO_4 与亚硫酸盐反应存在平衡: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, 加热使 SO_2 不断逸出, 促进反应向生成 SO_2 的方向进行。

关键信息

向进行。

(4)滴定管使用前需检漏, 在确认不漏液的情况下方可使用; 淀粉遇碘变蓝, 则滴定终点时, 溶液呈蓝色; 滴定过程中 SO_2 被氧化为 SO_4^{2-} , I_2 被还原为 I^- , 根据得失电子守恒、电荷守恒、原子守恒得反应的离子方程式为 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 。

(5)若先加磷酸, 生成的少量 SO_2 会随氮气一块被赶出, 使测定结果偏低。

(6)由离子方程式 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 可得 $n(\text{SO}_2) = n(\text{I}_2)$, 而 $V(\text{I}_2) = V_{\text{消耗}} + V_{\text{预加}} - V_{\text{空白}} = 1.20 \text{ mL}$, 则样品中亚硫酸盐含量为 $\frac{0.010 \times 1.2 \times 10^{-3} \times 64 \times 10^3}{95\% \times 10 \times 10^{-3}} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 80.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

15. (14 分)

(1) Fe_2O_3 、 SiO_2 SiO_2

(2)增大反应物的接触面积, 加快反应速率

(3) $7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 15\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$

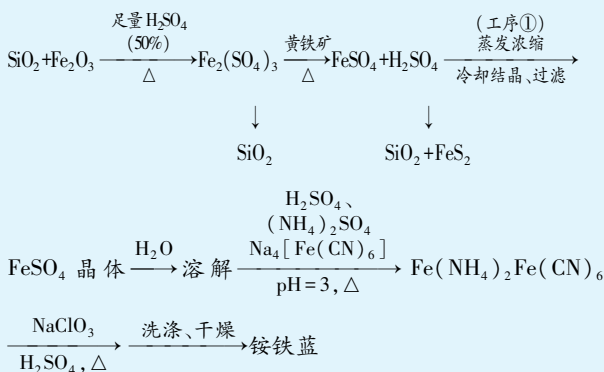
(4)蒸发浓缩、冷却结晶、过滤

(5) + 2 价 $6\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} 6\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Cl}^- + 6\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$

(6) O_2 (合理即可) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (或 NH_3)

【命题点】制备铵铁蓝的工艺流程分析。

思路分析

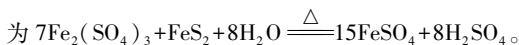


【解析】(1) FeS_2 在空气中焙烧生成 Fe_2O_3 和 SO_2 , 则红渣的主要成分为 Fe_2O_3 、 SiO_2 ; SiO_2 不溶于硫酸, 故滤渣①主要为 SiO_2 。

(2)将黄铁矿研细的目的是增大反应物间接触面积, 加快反应速率。

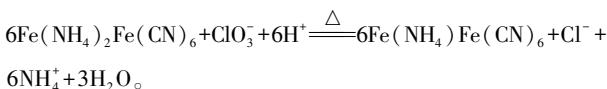
(3)还原工序中用 FeS_2 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 而 FeS_2 中 S_2^{2-}

被氧化为 SO_4^{2-} , 根据得失电子守恒、原子守恒得化学方程式



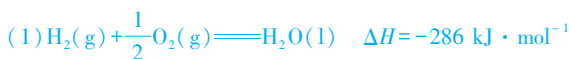
(4) 经过工序①后得到 FeSO_4 晶体, 故 FeSO_4 溶液要经过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤后得到 FeSO_4 晶体。

(5) 根据化合物中各元素正负化合价代数和为 0 可知, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中 Fe 的化合价为 +2 价。氧化工序中, Fe 从 +2 价被氧化至 +3 价, ClO_3^- 被还原为 Cl^- , 反应在酸性条件下进行, 还生成 H_2O , 因此反应的离子方程式为



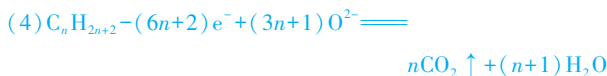
(6) 还原工序得到的滤液主要成分为 FeSO_4 和 H_2SO_4 , 欲制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 必须将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 和引入 NH_4^+ , 且不引入其他杂质, 故所加试剂可以为 O_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (或 NH_3)。

16. (14 分)



$$(2) \text{①BC} \quad \text{②} \frac{\frac{\alpha-b}{2+2\alpha} \cdot \left(\frac{3\alpha+b}{2+2\alpha}\right)^3}{\frac{1-\alpha}{2+2\alpha} \cdot \frac{1-\alpha-b}{2+2\alpha}} \quad 43\%$$

(3) 负



(5) $\text{b} \rightarrow \text{e} \rightarrow \text{f} \rightarrow \text{i}$

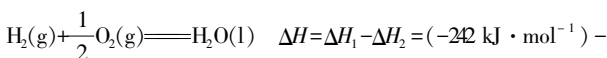
【命题点】 化学反应原理, 涉及热化学方程式的书写、平衡移动、平衡常数的计算及电极反应式的书写等。

【解析】 (1) H_2 的燃烧热是指 1 mol H_2 完全燃烧生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时所放出的热量。1 g H_2 燃烧生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 放热 121

kJ, 则对应的热化学方程式为反应①: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons$

$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应②: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

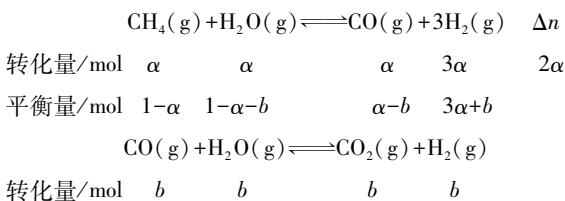
$\Delta H_2 = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, 反应①-反应②得



$(+44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$

(2) ①增加 $\text{CH}_4(\text{g})$ 用量, 会使另一种反应物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡转化率升高, 而 CH_4 的平衡转化率会降低, **A 错误**; 恒温恒压下通入惰性气体, 相当于减小气体浓度, 促使反应 I 正向进行, 能提高 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的平衡转化率, **B 正确**; 移除 $\text{CO}(\text{g})$, 促使反应 I 平衡正向移动, $\text{CH}_4(\text{g})$ 平衡转化率增大, **C 正确**; 催化剂不影响平衡移动, 加入催化剂, $\text{CH}_4(\text{g})$ 的平衡转化率不变, **D 错误**。

②当加入 1 mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 、1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 列式计算:

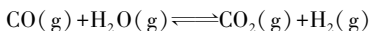


平衡时 $n_{\text{总}} = (1 - \alpha) \text{ mol} + (1 - \alpha - b) \text{ mol} + (\alpha - b) \text{ mol} + (3\alpha + b) \text{ mol} + b \text{ mol} = (2 + 2\alpha) \text{ mol}$, 则反应 I 的 $K_x =$

$$\frac{x(\text{CO}) \cdot x^3(\text{H}_2)}{x(\text{CH}_4) \cdot x(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{\alpha - b}{2 + 2\alpha} \cdot \left(\frac{3\alpha + b}{2 + 2\alpha}\right)^3}{\frac{1 - \alpha}{2 + 2\alpha} \cdot \frac{1 - \alpha - b}{2 + 2\alpha}}.$$

当加入 1 mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 、5 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 列式计算:

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta n$			
转化量/mol	0.9	0.9	0.9	2.7
平衡量/mol	1-0.9	5-0.9-0.65	0.9-0.65	2.7+0.65



转化量/mol	0.65	0.65	0.65	0.65
---------	------	------	------	------

平衡时 $n_{\text{总}} = (1 + 5 + 1.8) \text{ mol} = 7.8 \text{ mol}$, $\text{H}_2(\text{g})$ 的物质的量分

数为 $\frac{3.35 \text{ mol}}{7.8 \text{ mol}} \times 100\% \approx 43\%$ 。

(3) 氢氧燃料电池中, 氢气在负极发生失电子的氧化反应。

(4) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 为燃料, 是负极反应物, 放电时失去电子, 结合正极产生的 O^{2-} 生成 CO_2 和 H_2O , 依据电荷守恒即可写出电极反应式。

(5) CH_3OH 分子中有 2 种不同的 H, 由 $\text{a} \rightarrow \text{b}$ 可知脱去的第 1 个 H 是 $-\text{CH}_3$ 上的 H, 所以脱去的第 2 个 H 和第 3 个 H 仍然是 $-\text{CH}_3$ 上的 H, 最后脱去的是一 $-\text{OH}$ 上的 H, 反应活化能越小, 反应越容易发生, 所以最可行的脱氢途径为 $\text{a} \rightarrow \text{b} \rightarrow \text{e} \rightarrow \text{f} \rightarrow \text{i}$ 。

17. (15 分)

(1) 2:1 (或 1:2)

(2) Cu 的第一电离能比 Zn 的第一电离能小, 但 Cu 失去 1 个电子后形成的 Cu^+ 的价电子排布为 3d^{10} , 较难失去电子, Zn 失去 1 个电子后形成的 Zn^+ 的价电子排布为 $3\text{d}^{10}4\text{s}^1$, 较易失去 1 个电子达到稳定状态, Cu 的第二电离能比 Zn 的第二电离能大

(3) 三角锥形 sp^3 (4) B

(5) D $\text{D}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 中含有过氧键, 具有强氧化性

(6) ① $\text{ZnSnCu}_2\text{S}_4$ ② $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8}\right)$

【命题点】物质结构与性质, 涉及原子核外电子自旋状态、电离能大小、杂化方式的判断和晶胞结构分析等。

【解析】(1) 基态 S 原子核外电子排布式为

$1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^4$, 价电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3\text{s} & & 3\text{p} & \\ \hline \end{array}$, 则两种

自旋状态的电子数之比为 2:1 (或 1:2)。

(2) Cu 的价电子排布式为 $3\text{d}^{10}4\text{s}^1$, 易失去 1 个电子达到稳定状态, Zn 的价电子排布式为 $3\text{d}^{10}4\text{s}^2$, 4s 轨道为全充满稳定状态, 不易失去电子, 故 Cu 的第一电离能比 Zn 的第一电离能小, Cu^+ 的价电子排布式为 3d^{10} , Zn^+ 的价电子排布式为 $3\text{d}^{10}4\text{s}^1$, Cu^+ 的 3d 能级处于全充满状态, 较稳定, Zn^+ 失去 4s 能级上的 1 个电子可形成稳定结构, 故 Cu 的第二电离能比 Zn 的第二电离能大, 因此第二电离能与第一电离能差值更

大的是 Cu。

(3) SnCl_3^- 中 Sn^{2+} 的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 + 1 - 3 \times 1) = 1$, σ 键电子对数为 3, 所以价层电子对数为 4, 几何构型为三角锥形, 中心离子杂化方式为 sp^3 杂化。

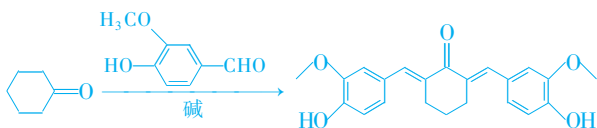
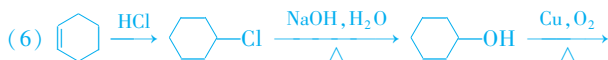
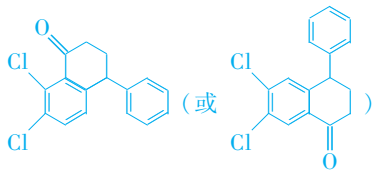
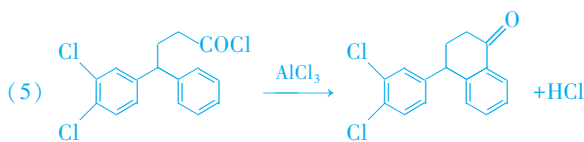
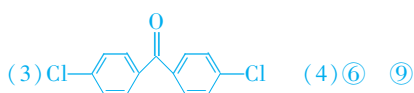
(4) 由题给信息结合几种物质的结构可知, 主族元素形成的离子或配体中, 不存在未成对的电子, 故只需判断四种物质中 Zn 和 Cu 元素是否含有未成对电子, 就可判断该物质是否属于顺磁性物质。[$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$] Cl 中, Cu 为 +1 价, 价电子排布为 3d^{10} , 不含未成对电子; [$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$] SO_4 中, Cu 为 +2 价, 价电子排布为 3d^9 , 含未成对电子; [$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$] SO_4 和 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 中, Zn 为 +2 价, 价电子排布为 3d^{10} , 不含未成对电子。故具有顺磁性的物质为 [$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$] SO_4 , **B 正确**。

(5) MnO_4^- 中 Mn 为 +7 价, Mn^{2+} 转化为 MnO_4^- 的过程中 Mn 元素被氧化, 所以应该选择具有强氧化性的物质, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中含有过氧键, 具有强氧化性, 因此选择 D 项。

(6) ①由晶胞结构示意图可知 Zn 位于晶胞的顶点(8 个)和体心(1 个), 所以晶胞中 Zn 个数 = $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, S 位于晶胞的内部(8 个), 所以晶胞中 S 个数为 8, Sn 位于晶胞的面上(2 个)和棱上(4 个), 所以晶胞中 Sn 个数 = $2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 2$, Cu 位于晶胞的面上(8 个), 所以晶胞中 Cu 个数 = $8 \times \frac{1}{2} = 4$, 则该物质的化学式为 $\text{ZnSnCu}_2\text{S}_4$ 。②根据坐标系及 A 原子分数坐标可知, 坐标原点为下底面左后顶点 Zn 原子处, B 点 S 原子与右侧后方棱上的 Sn 原子配位, 且距下底面高度占晶胞高度的 $\frac{5}{8}$, 所以 B 原子的坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8})$ 。

18. (15 分)

(1) 氧化反应 (2) 3,4-二氯苯甲酸

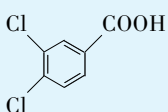


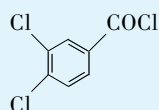
【命题点】有机物的结构、转化、反应类型、命名、同分异构


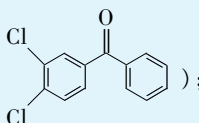
体、手性碳原子以及合成路线设计等。

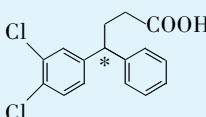
思路分析

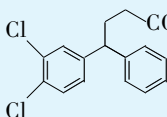
A () 被 KMnO_4 氧化为 B

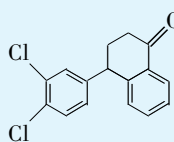
( , 即 3,4-二氯苯甲酸) … 第(1)、(2)问

B 与 SOCl_2 发生取代反应生成 C (); C 与

 发生取代反应生成 D ();

F 与 H_2 发生加成反应生成 G () (有手性碳原子生成) …………… 第(4)问

G 与 SOCl_2 发生取代反应生成 H ();

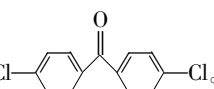
H 发生取代反应生成 I (), I 发生类似

已知信息 ii 反应生成最终产物 (有手性碳原子生成)。

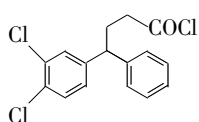
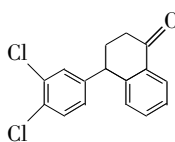
【解析】(1) 由 B 的分子式, 结合高锰酸钾的强氧化性, 可知 A 分子中与苯环直接相连的甲基被氧化为 $-\text{COOH}$, 即发生了氧化反应。

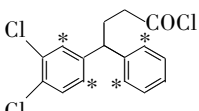
(2) B 中羧基所连碳原子为 1 号碳, 为使取代基位数之和最小, 将两个氯原子分别编号为 3、4, 故其系统命名为 3,4-二氯苯甲酸。

(3) D 的芳香族同分异构体的核磁共振氢谱只有两组峰, 所以该分子结构是高度对称的, 则 2 个氯原子位于对称位置, 分子中含

有 $\text{C}=\text{O}$ 键, 所以符合条件的为 。

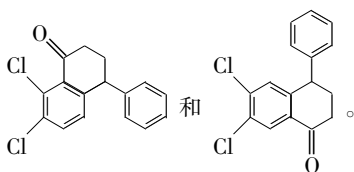
(4) 连有四个不同原子或原子团的碳原子称为手性碳原子, 由思路分析知, $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 双键加成过程中有手性碳原子生成, I 到最终产物的反应过程也有手性碳原子生成, 所以合成路线中有手性碳原子生成的为反应⑥和反应⑨。


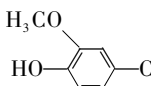


(5)  发生成环反应生成 

和 HCl 。  分子中能发生取代反应的 H

原子共有 4 个, 而其中有 2 个 H 原子相同, 所以除了生成 I

外还可生成的副产物有



(6) 目标产物可由  和  按物质的量之比为 1:2 发生类似已知信息 iii 的反应生成, 则  需转化为 , 而羰基往往由醇羟基催化氧化得到, 醇羟基可由卤原子水解得到, 卤原子可由碳碳双键加成得到, 由此即得合成路线。

模型建构 有机合成路线分析的突破口

- (1) 特殊反应条件可以预判反应类型;
- (2) 由有机物结构的变化及基团的变化, 判断发生反应的类型;
- (3) 通过分子式中原子数目的增减可以判断基团的变化;
- (4) 根据信息反应判断成键、断键位置, 分析反应的机理并运用到合成路线中。