

# 2014 年全国统一高考化学试卷（新课标I）

参考答案与试题解析

## 一、选择题（本题共 7 小题，每小题 6 分，共 42 分）

1. （6 分）下列化合物中同分异构体数目最少的是（ ）

- A. 戊烷                  B. 戊醇                  C. 戊烯                  D. 乙酸乙酯

【考点】I4：同分异构现象和同分异构体.

【专题】531：同系物和同分异构体.

【分析】戊烷只存在碳链异构，戊醇和戊烯存在碳链异构、位置异构，乙酸乙酯存在碳链异构、官能团异构、位置异构.

【解答】解：戊烷只存在碳链异构，同分异构体为 3 种，而戊醇和戊烯存在碳链异构、位置异构，乙酸乙酯存在碳链异构、官能团异构、位置异构，异构类型越多，同分异构体的数目越多，因此戊醇、戊烯和乙酸乙酯的同分异构体的数目均大于 3 种，

故选：A。

【点评】本题主要考查了同分异构体数目的判断，可通过同分异构体的类型进行简单判断，难度不大.

2. （6 分）化学与社会、生活密切相关，对下列现象或事实的解释正确的是（ ）

选项	现象或事实	解释
A	用热的烧碱溶液洗去油污	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 可直接和油污反应
B	漂白粉在空气中久置变质	漂白粉中的 $\text{CaCl}_2$ 与空气中的 $\text{CO}_2$ 反应生成 $\text{CaCO}_3$
C	施肥时，草木灰（有效成分为 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ）	$\text{K}_2\text{CO}_3$ 与 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 反应生成

	不能 与 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 混合使用	氨气会降低 肥效
D	$\text{FeCl}_3$ 溶液可用于铜质印刷线路板制作	$\text{FeCl}_3$ 能从含有 $\text{Cu}^{2+}$ 的溶液中置换出铜

A. A

B. B

C. C

D. D

**【考点】** FH: 硅和二氧化硅; GF: 钠的重要化合物; GL: 两性氧化物和两性氢氧化物; IC: 乙烯的用途.

**【分析】** A. 依据盐类水解的性质及油脂水解的性质解答;

B. 漂白粉漂白原理为次氯酸钙与二氧化碳、水反应生成碳酸钙和次氯酸;

C. 依据盐类水解的性质解答;

D. 氯化铁能够与铜反应生成氯化亚铁和氯化铜.

**【解答】**解: A. 油脂在碱性环境下水解生成可溶性物质, 碳酸钠为强碱弱酸盐水解显碱性, 升高温度促进盐类水解, 所以用热的纯碱溶液洗去油污, 碳酸钠与油脂不直接反应, 故 A 错误;

B. 漂白粉漂白原理为次氯酸钙与二氧化碳、水反应生成碳酸钙和次氯酸, 次氯酸具有漂白作用, 二氧化碳与氯化钙不反应, 故 B 错误;

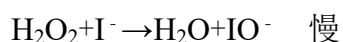
C. 碳酸钾和氯化铵在溶液中水解促进生成氨气, 降低肥效, 施肥时, 草木灰(有效成分为  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 不能与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合使用, 故 C 正确;

D. 氯化铁能够与铜反应生成氯化亚铁和氯化铜, 铜不能置换铁, 故 D 错误.

故选: C.

**【点评】** 本题考查化学实验方案的评价, 涉及盐类水解的分析应用、氧化性强弱判断等, 掌握物质性质和反应实质是关键, 为高考常见题型, 注意相关知识的学习与积累, 难度不大.

3. (6分) 已知分解  $1\text{mol H}_2\text{O}_2$  放出热量  $98\text{kJ}$ , 在含少量  $\text{I}^-$  的溶液中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的机理为:



下列有关该反应的说法正确的是 ( )

- A. 反应速率与  $I^-$  的浓度有关      B.  $IO^-$  也是该反应的催化剂  
C. 反应活化能等于  $98\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       D.  $v(\text{H}_2\text{O}_2) = v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{O}_2)$

**【考点】** 16: 化学反应的基本原理; 17: 化学反应的能量变化规律; BB: 反应热和焓变; CA: 化学反应速率的影响因素.

**【专题】** 513: 物质的性质和变化专题; 517: 化学反应中的能量变化.

**【分析】** A、反应速率的快慢主要决定于反应速率慢的第一步反应;

B、反应的催化剂是  $I^-$ ;

C、分解  $1\text{mol}$  过氧化氢放出的热量是其  $\Delta H$ , 而非活化能;

D、在一个化学反应中, 用各物质表示的速率之比等于化学计量数之比;

**【解答】** 解: A、已知: ①  $\text{H}_2\text{O}_2 + I^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + IO^-$  慢      ②  $\text{H}_2\text{O}_2 + IO^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + I^-$  快, 过氧化氢分解快慢决定于反应慢的①,  $I^-$  是①的反应物之一, 其浓度大小对反应不可能没有影响, 例如, 其浓度为 0 时反应不能发生, 故 A 正确;

B、将反应①+②可得总反应方程式, 反应的催化剂是  $I^-$ ,  $IO^-$  只是中间产物, 故 B 错误;

C、 $1\text{mol}$  过氧化氢分解的  $\Delta H = -98\text{KJ/mol}$ ,  $\Delta H$  不是反应的活化能, 是生成物与反应物的能量差, 故 C 错误;

D、因为反应是在含少量  $I^-$  的溶液中进行的, 溶液中水的浓度是常数, 不能用其浓度变化表示反应速率, 故 D 错误。故选: A。

**【点评】** 本题是 2014 年河北高考题, 题目主要考查催化剂、活化能、化学反应速率的相关知识, 题目难度不大。

4. (6 分) X, Y, Z 均为短周期元素, X, Y 处于同一周期, X, Z 的最低价离子分别为  $X^{2-}$  和  $Z^-$ ,  $Y^+$  和  $Z^-$  具有相同的电子层结构。下列说法正确的是 ( )

- A. 原子最外层电子数:  $X > Y > Z$       B. 单质沸点:  $X > Y > Z$   
C. 离子半径:  $X^{2-} > Y^+ > Z^-$       D. 原子序数:  $X > Y > Z$

【考点】1B：真题集萃；8F：原子结构与元素周期律的关系。

【专题】51C：元素周期律与元素周期表专题。

【分析】X、Z的最低价离子分别为 $X^{2-}$ 和 $Z^{-}$ ，则X为第VIA族元素，Z为VIIA族元素； $Y^{+}$ 和 $Z^{-}$ 具有相同的电子层结构，则Y在Z的下一周期，则Y为Na元素，Z为F元素，X、Y同周期，则X为S元素，结合元素在周期表中的位置以及元素周期律知识解答该题。

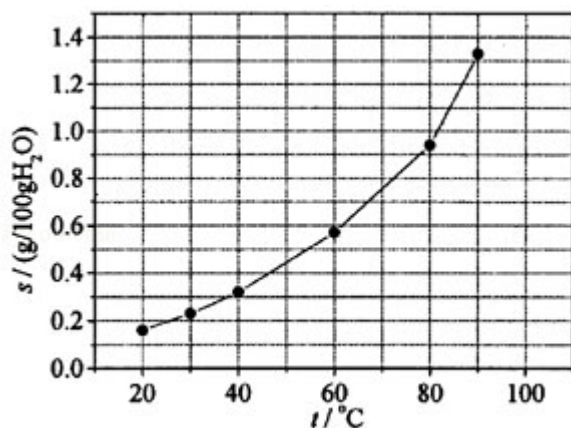
【解答】解：X、Z的最低价离子分别为 $X^{2-}$ 和 $Z^{-}$ ，则X为第VIA族元素，Z为VIIA族元素； $Y^{+}$ 和 $Z^{-}$ 具有相同的电子层结构，则Y在Z的下一周期，则Y为Na元素，Z为F元素，X、Y同周期，则X为S元素，

- A. X、Y、Z分别为S、Na、F，原子最外层电子数分别为6、1、7，故A错误
- B. 常温下Na、S为固体， $F_2$ 为气体，Na的熔点较低，但钠的沸点高于硫，顺序应为 $Na > S > F_2$ ，故B错误；
- C.  $Na^{+}$ 、 $F^{-}$ 具有相同的核外电子排布，离子的核电荷数越大，半径越小，应为 $F^{-} > Na^{+}$ ，故C错误；
- D. X、Y、Z原子序数分别为16、11、9，原子序数： $X > Y > Z$ ，故D正确。

故选：D。

【点评】本题考查原子结构与元素周期律的关系，为高考常见题型，侧重于学生的分析能力的考查，题目难度不大，本题的关键是根据原子结构特点正确推断元素的种类。

5. (6分) 溴酸银( $AgBrO_3$ )溶解度随温度变化曲线如图所示，下列说法错误的是( )



- A. 溴酸银的溶解是放热过程
- B. 温度升高时溴酸银溶解速度加快
- C. 60°C时溴酸银的  $K_{sp}$  约等于  $6 \times 10^{-4}$
- D. 若硝酸钾中含有少量溴酸银，可用重结晶方法提纯

【考点】62：溶解度、饱和溶液的概念；DH：难溶电解质的溶解平衡及沉淀转化的本质。

【专题】519：物质的量浓度和溶解度专题。

【分析】A. 根据图象中温度对溴酸银的溶解度影响可知溴酸银的溶解过程为吸热过程；

- B. 温度升高，可以加快物质的溶解速率；
- C. 根据溶度积表达式及溶液中银离子和溴酸根离子的浓度计算；
- D. 溴酸银的溶解度受温度的影响较小，可以通过重结晶法分离硝酸钾与溴酸银的混合物。

【解答】解：A. 根据图象可知，升高温度，溴酸银的溶解度增大，说明溴酸银的溶解过程为吸热过程，故 A 错误；

- B. 升高温度，溴酸银的溶解度增大，所以温度升高时溴酸银溶解速度加快，故 B 正确；

C. 60°C时溴酸银的溶解度为 0.6g，溴酸银的物质的量为： $\frac{0.6\text{g}}{236\text{g/mol}} \approx 2.5 \times 10^{-3}\text{mol}$ ，100.6g 溴酸银溶液的体积约为 100.6mL，溶液中银离子、溴酸根离子浓度约为  $2.5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ ，所以 60°C时溴酸银的  $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-2} \times 2.5 \times 10^{-2} \approx 6 \times 10^{-4}$ ，故 C 正确；

- D. 根据图象可知，溴酸银的溶解度受温度的影响不大，而硝酸钾的溶解度受温度影响较大，所以硝酸钾中含有少量溴酸银，可用重结晶方法提纯，故 D 正确；

故选：A。

【点评】本题考查了难溶物的溶解平衡、溶度积的表达式及计算、物质的分离与提纯，题目难度中等，注意掌握难溶物的溶解平衡及其影响因素，明确溶度积的概念及计算方法。

6. (6分) 下列有关仪器使用方法或实验操作正确的是 ( )
- A. 洗净的锥形瓶和容量瓶可以放进烘箱烘干
  - B. 酸式滴定管装标准溶液前, 必须先用该溶液润洗
  - C. 酸碱滴定实验中, 用待滴定溶液润洗锥形瓶以减小实验误差
  - D. 用容量瓶配溶液时, 若加水超过刻度线, 立即用滴管吸出多余液体

**【考点】** U5: 化学实验方案的评价.

**【专题】** 25: 实验评价题; 541: 化学实验常用仪器及试剂.

**【分析】** A. 锥形瓶和容量瓶在使用时不需要烘干;

- B. 滴定管在量取或者盛装溶液时必须润洗, 否则会导致原溶液被蒸馏水稀释;
- C. 锥形瓶不能润洗, 否则导致待测液中溶质的物质的量偏大, 滴定过程中消耗的标准液体积偏大;
- D. 容量瓶中加水超过刻度线, 导致配制的溶液体积偏大, 溶液浓度偏小, 此次配制失败.

**【解答】** 解: A. 锥形瓶、容量瓶中有少量的蒸馏水, 不影响滴定结果或配制溶液的浓度, 所以不需要烘干锥形瓶或容量瓶, 故 A 错误;

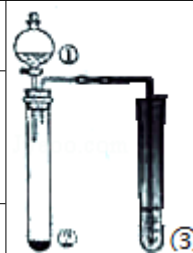
- B. 酸式滴定管在盛放标准液之前, 为了避免滴定管中的少量蒸馏水将标准液稀释, 应该先用标准液润洗, 再盛放标准液, 故 B 正确;
- C. 滴定过程中, 锥形瓶不能润洗, 否则会导致锥形瓶中待测液的溶质的物质的量偏大, 测定结果偏高, 故 C 错误;
- D. 用容量瓶配溶液时, 若加水超过刻度线, 此次配制失败, 即使立即用滴管吸出多余液体, 也不会使配制的溶液浓度恢复正常, 故 D 错误;

故选: B.

**【点评】** 本题考查了常见计量仪器的构造及使用方法偏大, 题目难度不大, 注意掌握常见仪器的构造及正确的使用方法, 明确容量瓶、锥形瓶、滴定管的使用方法.

7. (6分) 利用如图所示装置进行下列实验, 能得出相应实验结论是 ( )

选项	①	②	③	实验结论
A	稀硫酸	Na <sub>2</sub> S	AgNO <sub>3</sub> 与 AgCl 的浊液	$K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})$
B	浓硫酸	蔗糖	溴水	浓硫酸具有脱水性、氧化性
C	稀盐酸	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 溶液	SO <sub>2</sub> 与可溶性钡盐均可生成白色沉淀
D	浓硝酸	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 溶液	酸性：硝酸 > 碳酸 > 硅酸



A. A

B. B

C. C

D. D

【考点】U5：化学实验方案的评价。

【专题】25：实验评价题。

【分析】A. 不发生沉淀的转化，AgNO<sub>3</sub> 与 AgCl 的浊液中， $Q_c(\text{Ag}_2\text{S}) > K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})$ ，则生成 Ag<sub>2</sub>S；

B. 浓硫酸使蔗糖变黑，然后 C 与浓硫酸发生氧化还原反应生成二氧化硫，二氧化硫与溴水发生氧化还原反应使其褪色；

C. 盐酸与亚硫酸钠生成二氧化硫，与 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液发生氧化还原反应生成硫酸钡沉淀；

D. 浓硝酸与碳酸钠反应生成二氧化碳，但浓硝酸易挥发，硝酸、碳酸均可与硅酸钠溶液反应生成硅酸沉淀。

【解答】解：A. 图中装置和试剂不发生沉淀的转化，对 AgNO<sub>3</sub> 与 AgCl 的浊液中， $Q_c(\text{Ag}_2\text{S}) > K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})$ ，则生成 Ag<sub>2</sub>S，可发生沉淀的生成，则不能比较溶度积，故 A 错误；

B. 浓硫酸具有脱水性使蔗糖变黑，然后 C 与浓硫酸发生氧化还原反应生成二氧化硫，体现其强氧化性，最后二氧化硫与溴水发生氧化还原反应使其褪色，故 B 正确；

C. 盐酸与亚硫酸钠生成二氧化硫，与 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液发生氧化还原反应生成硫酸钡沉淀，但 SO<sub>2</sub> 与可溶性钡盐不一定生成白色沉淀，如与氯化钡不反应，故 C 错误；

D. 浓硝酸与碳酸钠反应生成二氧化碳，但浓硝酸易挥发，硝酸、碳酸均可与硅酸钠溶液反应生成硅酸沉淀，则不能比较碳酸与硅酸的酸性，应排除硝酸的干扰，故 D 错误；

故选：B。

**【点评】** 本题考查化学实验方案的评价，为高频考点，涉及沉淀的生成与转化、浓硫酸的性质、酸性比较、氧化还原反应等，把握化学反应原理及实验装置中的反应为解答的关键，注意实验操作的可行性、评价性分析，题目难度不大。

### 三、非选择题：包括必考题和选考题两部分（一）必考题（共 58 分）

8. （13 分）乙酸异戊酯是组成蜜蜂信息素的成分之一，具有香蕉的香味，实验室制备乙酸异戊酯的反应、装置示意图和有关数据如图 1、2 及表格：

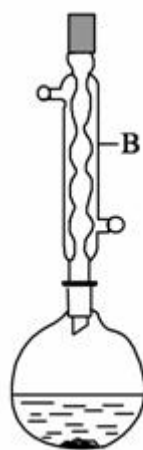


图 1



图 2

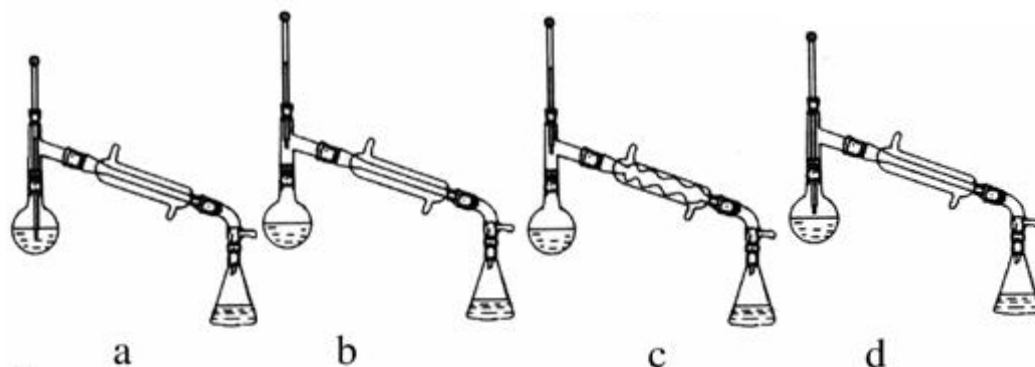


图 3

	相对分子质量	密度/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	水中溶解性
--	--------	--------------------------------------	------------------------	-------

异戊醇	88	0.8123	131	微溶
乙酸	60	1.0492	118	溶
乙酸异戊酯	130	0.8670	142	难溶

实验步骤:

在 A 中加入 4.4g 异戊醇、6.0g 乙酸、数滴浓硫酸和 2~3 片碎瓷片, 开始缓慢加热 A, 回流 50min, 反应液冷至室温后倒入分液漏斗中, 分别用少量水、饱和碳酸氢钠溶液和水洗涤; 分出的产物加入少量无水  $MgSO_4$  固体, 静置片刻, 过滤除去  $MgSO_4$  固体, 进行蒸馏纯化, 收集 140 - 143°C 馏分, 得乙酸异戊酯 3.9g.

回答下列问题:

- (1) 仪器 B 的名称是 球形冷凝管 ;
- (2) 在洗涤操作中, 第一次水洗的主要目的是 洗掉大部分硫酸和醋酸 , 第二次水洗的主要目的是 洗掉碳酸氢钠 ;
- (3) 在洗涤、分液操作中, 应充分振荡、然后静置, 待分层后 d (填标号)
- a. 直接将乙酸异戊酯从分液漏斗的上口倒出  
b. 直接将乙酸异戊酯从分液漏斗的下口放出  
c. 先将水层从分液漏斗的下口放出, 再将乙酸异戊酯从下口放出  
d. 先将水层从分液漏斗的下口放出, 再将乙酸异戊酯从分液漏斗的上口倒出
- (4) 本实验中加入过量乙酸的目的是 提高醇的转化率 ;
- (5) 实验中加入少量无水  $MgSO_4$  的目的是 干燥乙酸异戊酯 ;
- (6) 在蒸馏操作中, 仪器选择及安装都正确的是 (如图 3) b (填标号)
- (7) 本实验的产率是 c (填标号)
- a.30%    b.40%    c.60%    d.90%
- (8) 在进行蒸馏操作时, 若从 130°C 便开始收集馏分, 会使实验的产率偏 高 (填“高”或“低”), 其原因是 会收集少量未反应的异戊醇 .

**【考点】** U3: 制备实验方案的设计.

**【专题】** 24: 实验设计题.

**【分析】** (1) 根据题中仪器 B 的构造判断该仪器的名称;

- (2) 在洗涤操作中，第一次洗涤的主要目的是除去大部分催化剂硫酸和醋酸；第二次水洗，主要目的是除去产品中残留的碳酸氢钠；
- (3) 根据乙酸异戊酯的密度及正确的分液操作方法进行解答；
- (4) 根据反应物对增加一种反应物的浓度，可以使另一种反应物的转化率提高进行判断加入过量乙酸的目的；
- (5) 少量无水硫酸镁能够吸收乙酸异戊酯中少量的水分，起到干燥作用；
- (6) 先根据温度计在蒸馏操作中的作用排除 ad，再根据球形冷凝管容易使产品滞留，不能全部收集到锥形瓶中，得出正确结论；
- (7) 先计算出乙酸和异戊醇的物质的量，然后判断过量情况，根据不足量计算出理论上生成乙酸异戊酯的物质的量，最后根据实际上制取的乙酸异戊酯计算出产率；
- (8) 若从 130°C 便开始收集馏分此时的蒸气中含有异戊醇，会收集少量的未反应的异戊醇，导致获得的乙酸异戊酯质量偏大。

**【解答】**解：（1）由装置中仪器 B 的构造可知，仪器 B 的名称为球形冷凝管，故答案为：球形冷凝管；

- (2) 反应后的溶液要经过多次洗涤，在洗涤操作中，第一次洗涤的主要目的是除去大部分催化剂硫酸和醋酸；第一步中饱和碳酸氢钠溶液既可以除去未洗净的醋酸，也可以降低酯的溶解度，但第一步洗涤后生成的酯中混有碳酸氢钠，所以第二次水洗，主要目的是除去产品中残留的碳酸氢钠，

故答案为：洗掉大部分硫酸和醋酸；洗掉碳酸氢钠；

- (3) 由于酯的密度比水小，二者互不相溶，因此水在下层，酯在上层；分液时，要先将水层从分液漏斗的下口放出，待到两层液体界面时关闭分液漏斗的活塞，再将乙酸异戊酯从分液漏斗的上口放出，所以正确的为 d，

故答案为：d；

- (4) 酯化反应是可逆反应，增大反应物的浓度可以使平衡正向移动；增加一种反应物的浓度，可以使另一种反应物的转化率提高，因此本实验中加入过量乙酸的目的是提高转化率，

故答案为：提高醇的转化率；

- (5) 实验中加入少量无水硫酸镁的目的是吸收酯中少量的水分，对其进行干燥，

故答案为：干燥乙酸异戊酯；

(6) 在蒸馏操作中，温度计的水银球要放在蒸馏烧瓶的支管口处，所以 ad 错误  
c 中使用的是球形冷凝管容易使产品滞留，不能全部收集到锥形瓶中，因此仪器及装置安装正确的是 b，

故答案为：b；

(7) 乙酸的物质的量为： $n = \frac{6.0\text{g}}{60\text{g/mol}} = 0.1\text{mol}$ ，异戊醇的物质的量为：  
 $n = \frac{4.4\text{g}}{88\text{g/mol}} = 0.05\text{mol}$ ，由于乙酸和异戊醇是按照 1:1 进行反应，所以乙酸过  
量，生成乙酸异戊酯的量要按照异戊醇的物质的量计算，即理论上生成  
0.05mol 乙酸异戊酯；实际上生成的乙酸异戊酯的物质的量为：  
 $\frac{3.9\text{g}}{130\text{g/mol}} = 0.03\text{mol}$ ，所以实验中乙酸异戊酯的产率为： $\frac{0.03\text{mol}}{0.05\text{mol}} \times$   
 $100\% = 60\%$ ，

故答案为：c；

(8) 在进行蒸馏操作时，若从 130°C 便开始收集馏分此时的蒸气中含有异戊醇，  
会收集少量的未反应的异戊醇，因此会导致产率偏高，

故答案为：高；会收集少量未反应的异戊醇。

**【点评】**本题为一道高考题，考查了常见仪器的构造与安装、混合物的分离、提  
纯、物质的制取、药品的选择及使用、物质产率的计算等知识，题目难度较  
大，试题涉及的题量较大，知识点较多，充分培养了学生的分析、理解能力  
及灵活应用所学知识的能力。

9. (15 分) 次磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) 是一种精细磷化工产品，具有较强还原性，回答  
下列问题：

(1)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  是一元中强酸，写出其电离方程式  $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}^+$ ；

(2)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  及  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  均可将溶液中的  $\text{Ag}^+$  还原为银，从而可用于化学镀银。

①  $\text{H}_3\text{PO}_2$  中，P 元素的化合价为 +1；

② 利用  $\text{H}_3\text{PO}_2$  进行化学镀银反应中，氧化剂与还原剂的物质的量之比为 4:1，  
则氧化产物为  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (填化学式)；

③  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  为 正盐 (填“正盐”或“酸式盐”)，其溶液显 弱碱性 (填“弱

酸性”、“中性”或“弱碱性”）；

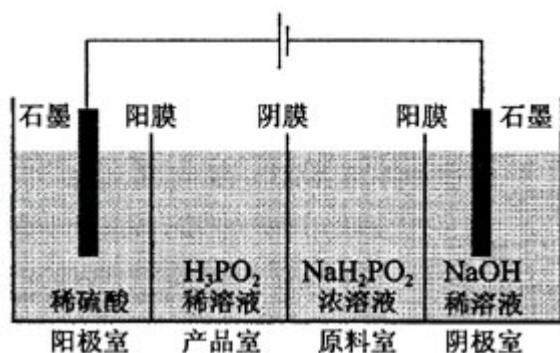
(3)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  的工业制法是：将白磷 ( $\text{P}_4$ ) 与  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液反应生成  $\text{PH}_3$  气体和  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ，后者再与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应，写出白磷与  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液反应的化学方程式  $2\text{P}_4+3\text{Ba}(\text{OH})_2+6\text{H}_2\text{O}=3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2+2\text{PH}_3\uparrow$ ；

(4)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  也可用电渗析法制备。“四室电渗析法”工作原理如图所示（阳膜和阴膜分别只允许阳离子、阴离子通过）：

①写出阳极的电极反应式  $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^-=\text{O}_2\uparrow+4\text{H}^+$ ；

②分析产品室可得到  $\text{H}_3\text{PO}_2$  的原因 阳极室的  $\text{H}^+$  穿过阳膜扩散至产品室，原料室的  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  穿过阴膜扩散至产品室，二者反应生成  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ；

③早期采用“三室电渗析法”制备  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ，将“四室电渗析法”中阳极室的稀硫酸用  $\text{H}_3\text{PO}_2$  稀溶液代替，并撤去阳极室与产品室之间的阳膜，从而合并了阳极室与产品室，其缺点是产品中混有  $\text{PO}_4^{3-}$ （或  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ） 杂质，该杂质产生的原因是  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  或  $\text{H}_3\text{PO}_2$  被氧化。



**【考点】** 1B：真题集萃；B1：氧化还原反应；D3：电解质在水溶液中的电离；DI：电解原理；EI：磷。

**【专题】** 51I：电化学专题；52：元素及其化合物。

**【分析】** (1) 根据  $\text{H}_3\text{PO}_2$  是一元中强酸可知， $\text{H}_3\text{PO}_2$  是弱电解质，溶液中部分电离出氢离子，据此写出电离方程式；

(2) ①根据化合物中总化合价为 0 计算出 P 元素的化合价；

②先判断氧化剂、氧化剂，然后根据氧化剂与还原剂的物质的量之比为 4：1 计算出反应产物中 P 的化合价；

③根据  $\text{H}_3\text{PO}_2$  是一元中强酸，可以判断  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  为正盐，由于为  $\text{H}_3\text{PO}_2$  为弱电

解质，则  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  为强碱弱酸盐，则溶液显示弱碱性；

(3) 根据题干信息“将白磷 ( $\text{P}_4$ ) 与  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液反应生成  $\text{PH}_3$  气体和  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ”写出该反应的化学方程式为；

(4) ①根据阳极中阴离子为硫酸根离子、氢氧根离子和  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ，判断放电能力强弱，然后写出阳极的电极反应式；

②根据图示“四室电渗析法”工作原理分析产品室可得到  $\text{H}_3\text{PO}_2$  的原因；

③根据  $\text{H}_3\text{PO}_2$  及  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  均容易被氧化分析该装置缺点。

**【解答】**解：(1)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  是一元中强酸，溶液中部分电离出氢离子，所以其电离方程式为： $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}^+$ ，

故答案为： $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}^+$ ；

(2) ① $\text{H}_3\text{PO}_2$  中，总化合价为 0，其中氢元素为+1 价，氧元素为 - 2 价，则 P 元素的化合价为：+1 价，

故答案为：+1；

②该反应中  $\text{Ag}^+$  为氧化剂， $\text{H}_3\text{PO}_2$  为还原剂，氧化剂与还原剂的物质的量之比为 4: 1，设反应产物中 P 的化合价为 x，根据化合价升降相等可得， $4 \times (1 - 0) = 1 \times (x - 1)$ ，解得  $x=5$ ，所以氧化产物为+5 价的  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，

故答案为： $\text{H}_3\text{PO}_4$ ；

③由于  $\text{H}_3\text{PO}_2$  是一元中强酸，所以  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  为正盐，由于  $\text{H}_3\text{PO}_2$  为弱电解质，则  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  为强碱弱酸盐，溶液显示弱碱性，

故答案为：正盐；弱碱性；

(3)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  的工业制法是：将白磷 ( $\text{P}_4$ ) 与  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液反应生成  $\text{PH}_3$  气体和  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ，该反应的化学方程式为： $2\text{P}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 2\text{PH}_3 \uparrow$ ，

故答案为： $2\text{P}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 2\text{PH}_3 \uparrow$ ；

(4) ①由于阳极中阴离子为硫酸根离子、氢氧根离子和  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ，其中放电能力最强的是氢氧根离子，则阳极发生的电极反应为： $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ，

故答案为： $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ；

②产品室可得到  $\text{H}_3\text{PO}_2$  的原因是因为：阳极室的  $\text{H}^+$  穿过阳膜扩散至产品室，原料室的  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  穿过阴膜扩散至产品室，二者反应生成  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ，

故答案为：阳极室的  $\text{H}^+$  穿过阳膜扩散至产品室，原料室的  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  穿过阴膜扩散至产品室，二者反应生成  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ；

③早期采用“三室电渗析法”制备  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ，将“四室电渗析法”中阳极室的稀硫酸用  $\text{H}_3\text{PO}_2$  稀溶液代替，并撤去阳极室与产品室之间的阳膜，从而合并了阳极室与产品室，其缺点是阳极产生的氧气会把  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  或  $\text{H}_3\text{PO}_2$  氧化成  $\text{PO}_4^{3-}$ ，产品中混有  $\text{PO}_4^{3-}$ （或  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ），

故答案为： $\text{PO}_4^{3-}$ （或  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）； $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  或  $\text{H}_3\text{PO}_2$  被氧化。

**【点评】**本题考查了盐的水解原理、电解原理、弱电解质的电离、氧化还原反应等知识，题目难度较大，试题涉及的知识点较多，充分考查了学生对所学知识的掌握情况。

10.（15分）乙醇是重要的有机化工原料，可由乙烯气相直接水合法或间接水合法生产，回答下列问题：

（1）间接水合法是指先将乙烯与浓硫酸反应生成硫酸氢乙酯（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$ ），再水解生成乙醇，写出相应反应的化学方程式  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ；

（2）已知：

甲醇脱水反应  $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -23.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

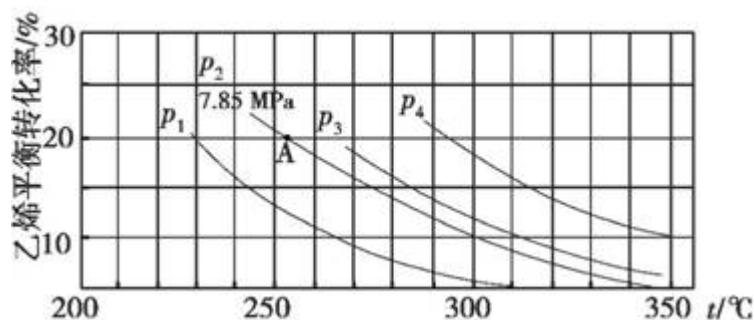
甲醇制烯烃反应  $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -29.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

乙醇异构化反应  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \quad \Delta H_3 = +50.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

则乙烯气相直接水合反应  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$  的  $\Delta H =$   $-45.5$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，与间接水合法相比，气相直接水合法的优点是 无副产品，原子利用率 100%；

（3）如图为气相直接水合法中乙烯的平衡转化率与温度、压强的关系（其中

$n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 : 1$ ）



①列式计算乙烯水合制乙醇反应在图中 A 点的平衡常数  $K_p = \underline{0.07 \text{ (MPa)}^{-1}}$

(用平衡分压代替平衡浓度计算, 分压=总压×物质的量分数);

②图中压强 ( $P_1, P_2, P_3, P_4$ ) 大小顺序为  $\underline{p_1 < p_2 < p_3 < p_4}$ , 理由是 反应分子数减少, 相同温度下, 压强升高乙烯转化率提高;

③气相直接水合法常采用的工艺条件为: 磷酸/硅藻土为催化剂, 反应温度 290°C, 压强 6.9MPa,  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.6 : 1$ , 乙烯的转化率为 5%, 若要进一步提高乙烯转化率, 除了可以适当改变反应温度和压强外, 还可以采取的措施有 将产物乙醇液化移去、增加  $\underline{n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{C}_2\text{H}_4}$  比。

**【考点】** 1B: 真题集萃; BE: 热化学方程式; C8: 化学平衡常数的含义; CB: 化学平衡的影响因素; CM: 转化率随温度、压强的变化曲线.

**【专题】** 517: 化学反应中的能量变化; 51E: 化学平衡专题.

**【分析】** (1) 乙烯与浓硫酸反应生成硫酸氢乙酯 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$ ), 效仿乙酸乙酯水解, 将水分成氢原子和羟基生成乙醇和硫酸;

(2) 利用盖斯定律构造目标热化学方程式并求焓变, 气相直接水合法原子利用率 100%;

(3) ①列出  $K_p$  表达式, 利用三段法计算平衡分压代入表达式计算即可;

②在相同温度下由于乙烯转化率为  $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$ , 由  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$  可知正反应为气体体积减小的反应, 根据压强对平衡移动的影响分析;

③若要进一步提高乙烯转化率, 除了可以适当改变反应温度和压强外, 还可以改变物质的浓度。

**【解答】** 解: (1) 乙烯与浓硫酸反应生成硫酸氢乙酯 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$ ), 化学方

程式为  $C_2H_4+H_2SO_4\rightarrow C_2H_5OSO_3H$ , 硫酸氢乙酯水解生成乙醇和硫酸, 化学方程式为  $C_2H_5OSO_3H+H_2O\rightarrow C_2H_5OH+H_2SO_4$ ,

故答案为:  $C_2H_4+H_2SO_4\rightarrow C_2H_5OSO_3H$ 、 $C_2H_5OSO_3H+H_2O\rightarrow C_2H_5OH+H_2SO_4$ ;

(2) 已知: 甲醇脱水反应 ①  $2CH_3OH(g) = CH_3OCH_3(g) + H_2O(g) \Delta H_1 = -23.9 kJ \cdot mol^{-1}$

甲醇制烯烃反应 ②  $2CH_3OH(g) = C_2H_4(g) + 2H_2O(g) \Delta H_2 = -29.1 kJ \cdot mol^{-1}$

乙醇异构化反应 ③  $C_2H_5OH(g) = CH_3OCH_3(g) \Delta H_3 = +50.7 kJ \cdot mol^{-1}$ ,

根据盖斯定律① - ② - ③可得:  $C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g) \Delta H = (-23.9 + 29.1 - 50.7) kJ/mol = -45.5 kJ/mol$ ;

乙烯直接水化法中反应物中所有原子全部都变成生成物, 所以原子利用率 100%, 没有副产品,

故答案为: -45.5; 无副产品, 原子利用率 100%;

(3) ①  $C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$

开始: 1            1            0

转化: 0.2        0.2        0.2

平衡: 0.8        0.8        0.2

乙醇占  $\frac{0.2}{0.8+0.8+0.2} = \frac{1}{9}$ , 乙烯和水各占  $\frac{0.8}{0.8+0.8+0.2} = \frac{4}{9}$ , 则乙醇的分压为

$7.85 MPa \times \frac{1}{9} = 0.87 MPa$ , 乙烯和水的分压为  $7.85 MPa \times \frac{4}{9} = 3.49 MPa$ ,

所以  $K_p = \frac{p(C_2H_5OH)}{p(C_2H_4) \cdot p(H_2O)} = \frac{0.87 MPa}{3.49 MPa \times 3.49 MPa} = 0.07 (MPa)^{-1}$ ,

故答案为:  $0.07 (MPa)^{-1}$ ;

②在相同温度下由于乙烯转化率为  $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$ , 由  $C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$  可知正反应为气体体积减小的反应, 所以增大压强, 平衡正向移动, 乙烯的转化率提高, 因此压强关系是  $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$ ,

故答案为:  $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$ ; 反应分子数减少, 相同温度下, 压强升高乙烯转化率提高;

③若要进一步提高乙烯转化率, 除了可以适当改变反应温度和压强外, 还可以改变物质的浓度, 如从平衡体系中将产物乙醇分离出来, 或增大水蒸气的浓度, 改变二者物质的量的比等,

故答案为：将产物乙醇液化移去；增加  $n_{\text{H}_2\text{O}}: n_{\text{C}_2\text{H}_4}$  比。

**【点评】**本题考查了化学方程式的书写、压强对平衡移动的影响、物质制取方案的比较、反应热及平衡常数的计算等知识，综合性非常强，该题是高考中的常见题型，属于中等难度较大，侧重于学生分析问题、解决问题、知识迁移能力的培养。

**【化学-选修 2：化学与技术】**

11. (15 分) 磷矿石主要以磷酸钙  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  和磷灰石  $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3, \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$  等形式存在，图 (a) 为目前国际上磷矿石利用的大致情况，其中湿法磷酸是指磷矿石用过量硫酸分解制备磷酸，图 (b) 是热法磷酸生产过程中由磷灰石制单质磷的流程：

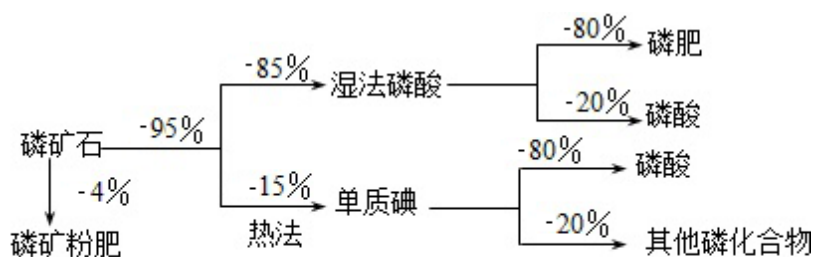


图 (a)

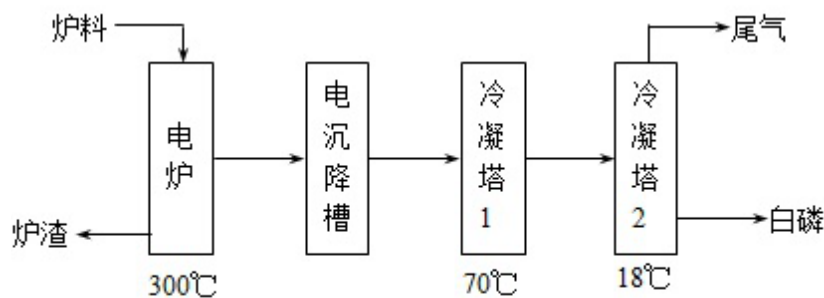


图 (b)

部分物质的相关性质如下：

	熔点/°C	沸点/°C	备注
白磷	44	280.5	
$\text{PH}_3$	- 133.8	- 87.8	难溶于水、有还原性
$\text{SiF}_4$	- 90	- 86	易水解

回答下列问题：

- (1) 世界上磷矿石最主要的用途是生产含磷肥料，约占磷矿石使用量的 69%；
- (2) 以磷矿石为原料，湿法磷酸过程中  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  反应化学方程式为： $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 + \text{HF}\uparrow$ 。现有 1t 折合含有  $\text{P}_2\text{O}_5$  约 30% 的磷灰石，最多可制得到 85% 的商品磷酸 0.49 t。
- (3) 如图 (b) 所示，热法磷酸生产过程的第一步是将  $\text{SiO}_2$ 、过量焦炭与磷灰石混合，高温反应生成白磷。炉渣的主要成分是  $\text{CaSiO}_3$  (填化学式)。冷却塔 1 的主要沉积物是 液态白磷，冷却塔 2 的主要沉积物是 固态白磷。
- (4) 尾气中主要含有  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{CO}$ ，还含有少量的  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{HF}$  等。将尾气先通入纯碱溶液，可除去  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HF}$ ；再通入次氯酸钠溶液，可除去  $\text{PH}_3$ 。(均填化学式)
- (5) 相比于湿法磷酸，热法磷酸工艺复杂，能耗高，但优点是 产品纯度高。

**【考点】** U3: 制备实验方案的设计。

**【专题】** 18: 实验分析题；25: 实验评价题；43: 演绎推理法；548: 制备实验综合。

**【分析】** (1) 由图 (a) 可知生产含磷肥料，约占磷矿石使用量的比例为： $4\% + 96\% \times 85\% \times 80\% = 69\%$ ；

(2) 以磷矿石为原料，用过量的硫酸溶解  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  可制得磷酸，根据质量守恒书写化学方程式；根据 P 元素守恒可得关系式  $\text{P}_2\text{O}_5 \sim 2\text{H}_3\text{PO}_4$ ，依据此关系式计算；

(3) 将  $\text{SiO}_2$ 、过量焦炭与磷灰石混合，高温除了反应生成白磷之外，得到的难溶性固体是  $\text{CaSiO}_3$ ；根据冷却塔 1、2 的温度与白磷的熔点比较分析白磷的状态；

(4) 二氧化硅和  $\text{HF}$  反应生成四氟化硅气体，过量的焦炭不完全燃烧生成  $\text{CO}$ ，因此在尾气中主要含有  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{CO}$ ，还含有少量的  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{HF}$  等；将尾气通入纯碱溶液， $\text{SiF}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  与碳酸钠反应而除去，次氯酸具有强氧化

性，可除掉强还原性的  $\text{PH}_3$ ；

(5) 相比于湿法磷酸，热法磷酸工艺所得产品纯度大；

**【解答】**解：(1) 由图 (a) 可知生产含磷肥料，约占磷矿石使用量的比例为：

$$4\% + 96\% \times 85\% \times 80\% = 69\%$$

故答案为：69；

(2) 以磷矿石为原料，用过量的硫酸溶解  $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$  可制得磷酸，根据质量守恒定律可得反应的化学方程式为  $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 + \text{HF}\uparrow$ ；

根据 P 元素守恒可得关系式  $\text{P}_2\text{O}_5 \sim 2\text{H}_3\text{PO}_4$ ，142 份  $\text{P}_2\text{O}_5$  可制取 196 份磷酸，1t 折合含有  $\text{P}_2\text{O}_5$  约 30% 的磷灰石，含有  $\text{P}_2\text{O}_5$  的质量为 0.3t，所以可制得到 85% 的商品磷酸的质量为  $\frac{196 \times 0.3\text{t}}{142 \times 85\%} = 0.49\text{t}$ ，

故答案为： $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 + \text{HF}\uparrow$ ；0.49；

(3) 将  $\text{SiO}_2$ 、过量焦炭与磷灰石混合，高温除了反应生成白磷之外，得到的难溶性固体是  $\text{CaSiO}_3$ ；冷却塔 1 的温度是  $70^\circ\text{C}$ ， $280.5^\circ\text{C} > t > 44^\circ\text{C}$ ，所以此时主要的沉积物是液态白磷；冷却塔 2 的温度是  $18^\circ\text{C}$ ，低于白磷的熔点，故此时的主要沉积物是固体白磷，

故答案为： $\text{CaSiO}_3$ ；液态白磷；固态白磷；

(4) 二氧化硅和 HF 反应生成四氟化硅气体，过量的焦炭不完全燃烧生成 CO，因此在尾气中主要含有  $\text{SiF}_4$ 、CO，还含有少量的  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和 HF 等；将尾气通入纯碱溶液， $\text{SiF}_4$ 、HF、 $\text{H}_2\text{S}$  与碳酸钠反应而除去，次氯酸具有强氧化性，可除掉强还原性的  $\text{PH}_3$ ，

故答案为： $\text{SiF}_4$ 、CO； $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、HF； $\text{PH}_3$ ；

(5) 相比于湿法磷酸，热法磷酸工艺复杂，能耗高，但是所得产品纯度大，杂质少，因此逐渐被采用，

故答案为：产品纯度高。

**【点评】**本题考查了化工生产流程图，涉及磷矿石的主要用途、反应原理和有关计算，该题是高考中的常见题型，题目难度中等，侧重对学生分析问题、解答问题能力的培养。

### 【化学-选修3：物质结构与性质】

12. 早期发现的一种天然二十面体准晶颗粒由 Al、Cu、Fe 三种金属元素组成，回答下列问题：

(1) 准晶是一种无平移周期序，但有严格准周期位置序的独特晶体，可通过 X 射线衍射 方法区分晶体、准晶体和非晶体。

(2) 基态 Fe 原子有 4 个未成对电子，Fe<sup>3+</sup> 的电子排布式为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup>，可用硫氰化钾检验 Fe<sup>3+</sup>，形成的配合物的颜色为 血红色。

(3) 新制备的 Cu(OH)<sub>2</sub> 可将乙醛(CH<sub>3</sub>CHO)氧化成乙酸，而自身还原成 Cu<sub>2</sub>O，乙醛中碳原子的杂化轨道类型为 sp<sup>3</sup>、sp<sup>2</sup>；1mol 乙醛分子中含有的 σ 键的数目为 6N<sub>A</sub>，乙酸的沸点明显高于乙醛，其主要原因是 乙酸存在分子间氢键。Cu<sub>2</sub>O 为半导体材料，在其立方晶胞内部有 4 个氧原子，其余氧原子位于面心和顶点，则该晶胞中有 16 个铜原子。

(4) Al 单质为面心立方晶体，其晶胞参数 a=0.405nm，晶胞中铝原子的配位数为 12，列式表示 Al 单质的密度  $\frac{4 \times 27}{6.02 \times 10^{23} \times (0.405 \times 10^{-7})^3}$  g·cm<sup>-3</sup> (不必计算出结果)。

**【考点】** 1B：真题集萃；86：原子核外电子排布；96：共价键的形成及共价键的主要类型；99：配合物的成键情况；9I：晶胞的计算；A6：不同晶体的结构微粒及微粒间作用力的区别。

**【专题】** 51C：元素周期律与元素周期表专题；51D：化学键与晶体结构。

**【分析】** (1) 晶体对 X 射线发生衍射，非晶体不发生衍射，准晶体介于二者之间；

(2) 根据 Fe 原子的核外电子排布式确定未成对电子数，失去电子变为铁离子时，先失去 4s 上的电子后失去 3d 上的电子，硫氰化铁为血红色；

(3) 乙醛中甲基上的 C 采取 sp<sup>3</sup> 杂化类型，醛基中的 C 采取 sp<sup>2</sup> 杂化类型；1 个乙醛分子含有 6 个 σ 键和一个 π 键；乙酸分子间可形成氢键导致沸点较高；根据 O 数目和 Cu<sub>2</sub>O 中 Cu 和 O 的比例计算晶胞中 Cu 原子的数目；

(4) 在 Al 晶体的一个晶胞中与它距离相等且最近的 Al 原子在通过这个顶点的三个面心上，面心占  $\frac{1}{2}$ ，通过一个顶点可形成 8 个晶胞。

**【解答】**解：(1) 从外观无法区分三者，但用 X 光照射挥发现：晶体对 X 射线发生衍射，非晶体不发生衍射，准晶体介于二者之间，因此通过有无衍射现象即可确定，

故答案为：X 射线衍射；

(2) 26 号元素 Fe 基态原子核外电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ，可知在 3d 上存在 4 个未成对电子，失去电子变为铁离子时，先失去 4s 上的 2 个电子后失去 3d 上的 1 个电子，因此  $Fe^{3+}$  的电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ，硫氰化铁为血红色，

故答案为：4； $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ；血红色；

(3) 乙醛中甲基上的 C 形成 4 条  $\sigma$  键，无孤电子对，因此采取  $sp^3$  杂化类型，醛基中的 C 形成 3 条  $\sigma$  键和 1 条  $\pi$  键，无孤电子对，采取  $sp^2$  杂化类型；1 个乙醛分子含有 6 个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键，则 1mol 乙醛含有 6mol  $\sigma$  键，即  $6N_A$  个  $\sigma$  键；乙酸分子间可形成氢键，乙醛不能形成氢键，所以乙酸的沸点高于乙醛；该晶胞中 O 原子数为  $4 \times 1 + 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 8$ ，由  $Cu_2O$  中 Cu 和 O 的比例可知该晶胞中铜原子数为 O 原子数的 2 倍，即为 16 个；

故答案为： $sp^3$ 、 $sp^2$ ； $6N_A$ ；乙酸存在分子间氢键；16；

(4) 在 Al 晶体的一个晶胞中与它距离相等且最近的 Al 原子在通过这个顶点的三个面心上，面心占  $\frac{1}{2}$ ，通过一个顶点可形成 8 个晶胞，因此该晶胞中铝原子的配位数为  $8 \times 3 \times \frac{1}{2} = 12$ ；一个晶胞中 Al 原子数为  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，因此 Al 的密度

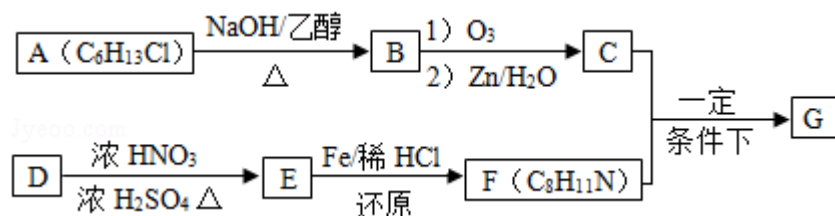
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times 27 \text{ g}}{N_A \times (0.405 \times 10^{-7} \text{ cm})^3} = \frac{4 \times 27}{6.02 \times 10^{23} \times (0.405 \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

故答案为： $\frac{4 \times 27}{6.02 \times 10^{23} \times (0.405 \times 10^{-7})^3}$ 。

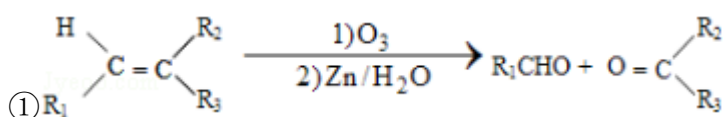
**【点评】** 本题考查了晶体的性质、原子核外电子排布规律、共价键类型、氢键、杂化类型、晶胞配位数及密度的计算，综合性非常强，为历年高考选作常考题型，难度中等，其中晶胞配位数以及密度的计算是本题的难点。

【化学-选修5：有机化学基础】

13. 席夫碱类化合物 G 在催化、药物、新材料等方面有广泛应用。合成 G 的一种路线如下：



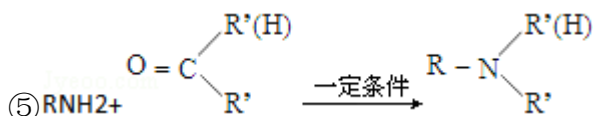
已知以下信息：



②1mol B 经上述反应可生成 2mol C，且 C 不能发生银镜反应。

③D 属于单取代芳香烃，其相对分子质量为 106。

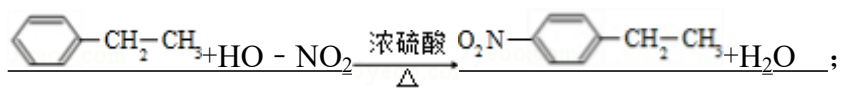
④核磁共振氢谱显示 F 苯环上有两种化学环境的氢。



回答下列问题：

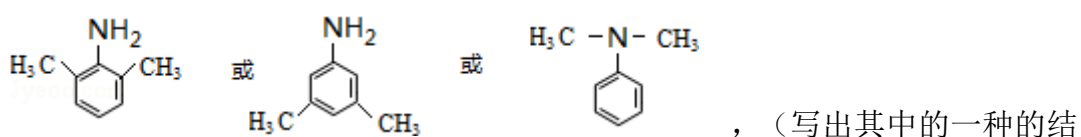
(1) 由 A 生成 B 的化学方程式为  $\underline{(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CCl}(\text{CH}_3)_2 + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}}$ ，反应类型为 消去反应；

(2) E 的化学名称是 对硝基乙苯，由 D 生成 E 的化学方程式为



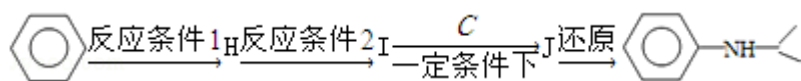
(3) G 的结构简式为  $\underline{\text{H}_3\text{C} - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{CH}_3}$ ；

(4) F 的同分异构体中含有苯环的还有 19 种（不考虑立体异构），其中核磁共振氢谱中有 4 组峰，且面积比为 6：2：2：1 的是

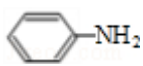


构简式)。

(5) 由苯和化合物 C 经如下步骤可合成 N - 异丙基苯胺。



反应条件 1 所选择的试剂为 浓硝酸、浓硫酸；反应条件 2 所选择的试剂为

Fe 粉/盐酸；I 的结构简式为 。

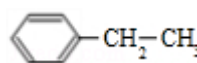
**【考点】** HB：有机物的推断。

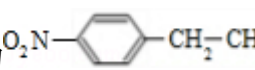
**【专题】** 534：有机物的化学性质及推断。

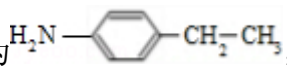
**【分析】** A 的分子式为  $C_6H_{13}Cl$ ，为己烷的一氯代物，在氢氧化钠醇溶液、加热

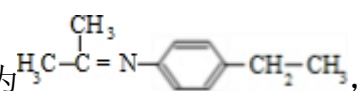
条件下发生消去反应得到 B 为烯烃，1mol B 发生信息①中氧化反应生成 2mol C，且 C 不能发生银镜反应，B 为对称结构烯烃，且不饱和 C 原子没有 H 原子，故 B 为  $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ ，C 为  $(CH_3)_2C=O$ ，逆推可知 A 为

$(CH_3)_2CH-CCl(CH_3)_2$ 。D 属于单取代芳烃，其相对分子质量为 106，D 含有一个苯环，侧链式量 =  $106 - 77 = 29$ ，故侧链为  $-CH_2CH_3$ ，D 为



核磁共振氢谱显示 F 苯环上有两种化学环境的氢，故 D 发生乙基对位取代反应生成 E 为 

由 F 的分子式可知，E 中硝基被还原为  $-NH_2$ ，则 F 为 

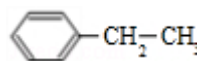
C 与 F 发生信息⑤中反应，分子间脱去 1 分子水形成  $N=C$  双键得到 G，则 G 为 

据此解答。

**【解答】** 解：A 的分子式为  $C_6H_{13}Cl$ ，为己烷的一氯代物，在氢氧化钠醇溶液、

加热条件下发生消去反应得到 B 为烯烃，1mol B 发生信息①中氧化反应生成 2mol C，且 C 不能发生银镜反应，B 为对称结构烯烃，且不饱和 C 原子没有 H 原子，故 B 为  $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ ，C 为  $(CH_3)_2C=O$ ，逆推可知 A 为

$(CH_3)_2CH-CCl(CH_3)_2$ 。D 属于单取代芳烃，其相对分子质量为 106，D 含有一个苯环，侧链式量 =  $106 - 77 = 29$ ，故侧链为  $-CH_2CH_3$ ，D 为



核磁共振氢谱显示 F 苯环上有两种化学环境的氢，故 D 发生

乙基对位取代反应生成 E 为  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，由 F 的分子式可知，E 中硝基被还原为  $-\text{NH}_2$ ，则 F 为  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，C 与 F 发生信息⑤中反应，

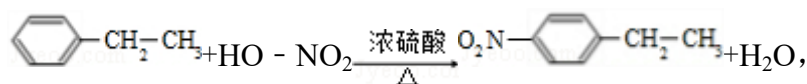
分子间脱去 1 分子水形成  $\text{N}=\text{C}$  双键得到 G，则 G 为  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。

(1) 由 A 生成 B 的化学方程式为： $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CCl}(\text{CH}_3)_2+\text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}}$

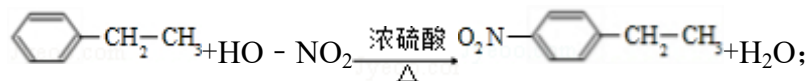
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ ，属于消去反应，

故答案为： $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CCl}(\text{CH}_3)_2+\text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ ；消去反应；

(2) 由上述分析可知，E 为  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，化学名称是对硝基乙苯，由 D 生成 E 的化学方程式为：



故答案为：对硝基乙苯；



(3) 由上述分析可知，G 的结构简式为  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，

故答案为： $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ；

(4) F 为  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，含有苯环同分异构体中，

若取代基为氨基、乙基，还有邻位、间位 2 种，

若只有一个取代基，可以为  $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ，有 5 种；

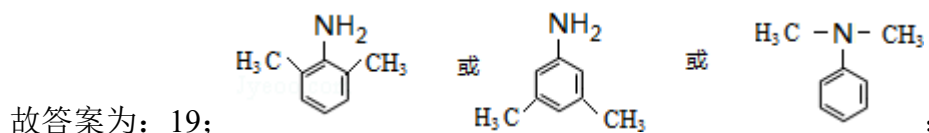
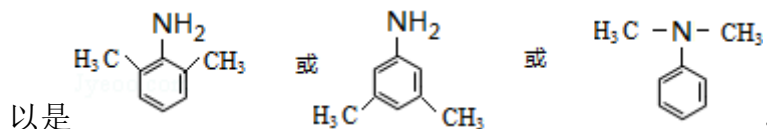
若取代为 2 个，还有  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  或  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NHCH}_3$ ，各有邻、间、对三种，共有 6 种；

若取代基有 3 个，即  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ ，2 个甲基相邻，氨基有 2 种位置，2 个甲基处于间位，氨基有 3 种位置，2 个甲基处于对位，氨基有 1 种位置，

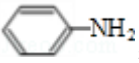
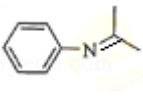
共有  $2+3+1=6$  种，

故符合条件的同分异构体有： $2+5+6+6=19$ ，

其中核磁共振氢谱为 4 组峰，且面积比为 6: 2: 2: 1，说明含有 2 个  $-CH_3$ ，可



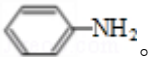
(5) 由苯与浓硝酸、浓硫酸在加热条件下得到 H 为硝基苯，硝基苯在 Fe 粉/盐

酸条件下还有得到 I 为 ，再与  $(CH_3)_2C=O$  反应得到 

最后加成反应还原得到 

故反应条件 1 所选用的试剂为：浓硝酸、浓硫酸，反应条件 2 所选用的试剂为：

Fe 粉/稀盐酸，I 的结构简式为 

故答案为：浓硝酸、浓硫酸；Fe 粉/盐酸；

**【点评】** 本题考查有机物推断与合成，需要学生对给予的信息进行运用，能较好的考查学生自学能力，要充分利用合成路线中有机物的分子式，关键是确定 A 与 D 的结构，再利用正、逆推法相结合进行推断，(4) 中同分异构体问题为易错点，难度中等。