

2016 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（共 7 小题，每小题 6 分，满分 42 分）

1.（6 分）化学与生活密切相关，下列有关说法错误的是（ ）

- A. 用灼烧的方法可以区分蚕丝和人造纤维
- B. 食用油反复加热会产生稠环芳香烃等有害物质
- C. 加热能杀死流感病毒是因为蛋白质受热变性
- D. 医用消毒酒精中乙醇的浓度为 95%

【考点】11：化学的主要特点与意义；14：物质的组成、结构和性质的关系。

【专题】56：化学应用。

【分析】A. 蚕丝含有蛋白质，灼烧时具有烧焦的羽毛气味；

B. 食用油反复加热会生成苯并芘等物质；

C. 加热可导致蛋白质变性；

D. 医用消毒酒精中乙醇的浓度为 75%。

【解答】解：A. 蚕丝含有蛋白质，灼烧时具有烧焦的羽毛气味，为蛋白质的特有性质，可用于鉴别蛋白质类物质，故 A 正确；

B. 食用油反复加热会生成苯并芘等稠环芳香烃物质，可致癌，故 B 正确；

C. 加热可导致蛋白质变性，一般高温可杀菌，故 C 正确；

D. 医用消毒酒精中乙醇的浓度为 75%，故 D 错误。

故选：D。

【点评】本题综合考查元素化合物知识，为高频考点，侧重于化学与生活、生产的考查，有利于培养学生良好的科学素养，提高学习的积极性，注意相关基础知识的积累，难度不大。

2.（6 分）设 N_A 为阿伏加德罗常数值。下列有关叙述正确的是（ ）

- A. 14g 乙烯和丙烯混合气体中的氢原子数为 $2N_A$
- B. 1mol N_2 与 4mol H_2 反应生成的 NH_3 分子数为 $2N_A$

- C. 1mol Fe 溶于过量硝酸，电子转移数为 $2N_A$
D. 标准状况下，2.24L CCl_4 含有的共价键数为 $0.4N_A$

【考点】4F：阿伏加德罗常数.

【专题】518：阿伏加德罗常数和阿伏加德罗定律.

【分析】A. 乙烯和丙烯最简式 CH_2 ，计算 14g CH_2 中的氢原子数；

B. 氮气和氢气反应生成氨气是可逆反应；

C. 1mol Fe 溶于过量硝酸生成硝酸铁，依据反应的铁计算电子转移；

D. 标准状况下四氯化碳不是气体.

【解答】解：A. 14g 乙烯和丙烯混合气体中含 CH_2 物质的量 = $\frac{14g}{14g/mol} = 1mol$ ，含

氢原子数为 $2N_A$ ，故 A 正确；

B. 1mol N_2 与 4mol H_2 反应生成的 NH_3 ，反应为可逆反应 1mol 氮气不能全部反应生成氨气，生成氨气分子数小于 $2N_A$ ，故 B 错误；

C. 1mol Fe 溶于过量硝酸生成硝酸铁，电子转移为 3mol，电子转移数为 $3N_A$ ，故 C 错误；

D. 标准状况下，四氯化碳不是气体，2.24L CCl_4 含物质的量不是 0.1mol，故 D 错误；

故选：A。

【点评】本题考查了阿伏伽德罗常数的分析应用，主要是物质组成、氧化还原反应、可逆反应、气体摩尔体积等知识点的应用，掌握基础是解题关键，题目较简单。

3. (6分) 下列关于有机化合物的说法正确的是 ()

- A. 2-甲基丁烷也称异丁烷
B. 由乙烯生成乙醇属于加成反应
C. C_4H_9Cl 有 3 种同分异构体
D. 油脂和蛋白质都属于高分子化合物

【考点】HD：有机物的结构和性质.

【专题】 531: 同系物和同分异构体.

【分析】 A. 异丁烷含有 4 个 C 原子, 2 - 甲基丁烷含有 5 个 C 原子;

B. 乙烯与水在催化剂加热的条件下发生加成反应生成乙醇;

C. 同分异构体是化合物具有相同分子式, 但具有不同结构的现象;

D. 油脂不是高分子化合物.

【解答】 解: A. 异丁烷含有 4 个 C 原子, 2 - 甲基丁烷含有 5 个 C 原子, 故 A 错误;

B. 乙烯与水在催化剂加热的条件下发生加成反应生成乙醇, 故 B 正确;

C. 同分异构体是化合物具有相同分子式, 但具有不同结构的现象, C_4H_{10} 的同分异构体有: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ 2 种, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 分子中有 2 种化学环境不同的 H 原子, 其一氯代物有 2 种; $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ 分子中有 2 种化学环境不同的 H 原子, 其一氯代物有 2 种; 故 C_4H_9Cl 的同分异构体共有 4 种, 故 C 错误;

D. 油脂不是高分子化合物, 故 D 错误;

故选: B.

【点评】 本题考查有机物的命名, 有机物的反应类型, 同分异构体书写及高分子化合物等知识, 为高频考点, 把握官能团与性质的关系为解答的关键, 注意有机物的成分、性质及反应类型, 注重基础知识的考查, 题目难度不大.

4. (6 分) 下列实验操作能达到实验目的是 ()

A. 用长颈漏斗分离出乙酸与乙醇反应的产物

B. 用向上排空气法收集铜粉与稀硝酸反应产生的 NO

C. 配制氯化铁溶液时, 将氯化铁溶解在较浓的盐酸中再加水稀释

D. 将 Cl_2 与 HCl 混合气体通过饱和食盐水可得到纯净的 Cl_2

【考点】 U5: 化学实验方案的评价.

【专题】 542: 化学实验基本操作.

【分析】 A. 互不相溶的液体采用分液方法分离, 用的仪器是分液漏斗;

B. NO 易和空气中 O_2 反应生成 NO_2 ;

C. FeCl_3 属于强酸弱碱盐, Fe^{3+} 易水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而产生浑浊;

D. 将 Cl_2 与 HCl 混合气体通过饱和食盐水会带出部分水蒸气。

【解答】解: A. 长颈漏斗不能用作分离操作, 互不相溶的液体采用分液漏斗分离, 乙酸、乙醇、乙酸乙酯互溶, 不能采取分液法分离, 应该采用蒸馏方法分离提纯, 故 A 错误;

B. NO 易和空气中 O_2 反应生成 NO_2 , 所以不能用排空气法收集, NO 不易溶于水, 应该用排水法收集, 故 B 错误;

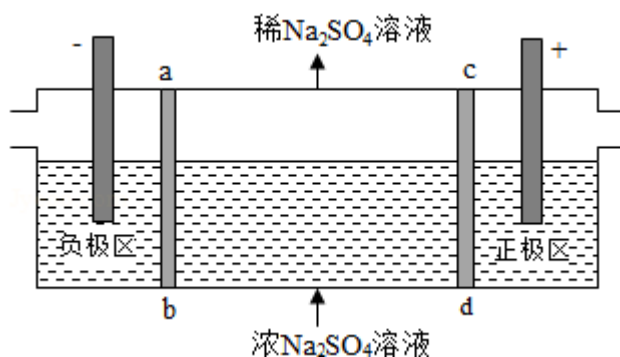
C. FeCl_3 属于强酸弱碱盐, Fe^{3+} 易水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而产生浑浊, 为了防止氯化铁水解, 应该将氯化铁溶解在较浓的盐酸中再加水稀释, 故 C 正确;

D. 将 Cl_2 与 HCl 混合气体通过饱和食盐水会带出部分水蒸气, 所以得不到纯净的氯气, 应该将饱和食盐水出来的气体再用浓硫酸干燥, 故 D 错误;

故选: C。

【点评】本题考查化学实验方案评价, 为高频考点, 涉及物质分离提纯、气体收集、盐类水解、洗气等知识点, 明确实验原理、物质性质、实验操作基本方法及仪器的用途是解本题关键, 注意: 从水溶液中出来的气体中含有水蒸气, 为易错点。

5. (6分) 三室式电渗析法处理含 Na_2SO_4 废水的原理如图所示, 采用惰性电极, ab、cd 均为离子交换膜, 在直流电场的作用下, 两膜中间的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 可通过离子交换膜, 而两端隔室中离子被阻挡不能进入中间隔室。下列叙述正确的是 ()



A. 通电后中间隔室的 SO_4^{2-} 离子向正极迁移, 正极区溶液 pH 增大

B. 该法在处理含 Na_2SO_4 废水时可以得到 NaOH 和 H_2SO_4 产品

- C. 负极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ，负极区溶液 pH 降低
- D. 当电路中通过 1mol 电子的电量时，会有 0.5mol 的 O_2 生成

【考点】DI：电解原理.

【专题】51I：电化学专题.

【分析】A、阴离子向阳极（即正极区）移动，氢氧根离子放电 pH 减小；

B、从两极的电极反应和溶液的电中性角度考虑；

C、负极即为阴极，发生还原反应，氢离子放电；

D、当电路中通过 1mol 电子的电量时，会有 0.25mol 的 O_2 生成.

【解答】解：A、阴离子向阳极（即正极区）移动，氢氧根离子放电 pH 减小，故 A 错误；

B、直流电场的作用下，两膜中间的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 可通过离子交换膜，而两端隔室中离子被阻挡不能进入中间隔室，通电时，氢氧根离子在阳极区放电生成水和氧气，考虑电荷守恒，两膜中间的硫酸根离子会进入正极区，与氢离子结合成硫酸；氢离子在阴极得电子生成氢气，考虑电荷守恒，两膜中间的钠离子会进入负极区，与氢氧根离子结合成氢氧化钠，故可以得到 NaOH 和 H_2SO_4 产品，故 B 正确；

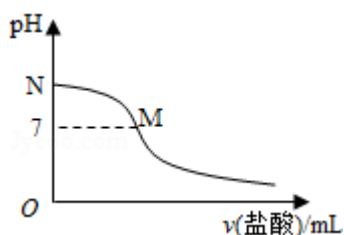
C、负极即为阴极，发生还原反应，氢离子得电子生成氢气，故 C 错误；

D、每生成 1mol 氧气转移 4mol 电子，当电路中通过 1mol 电子的电量时，会有 0.25mol 的 O_2 生成，故 D 错误。

故选：B。

【点评】本题考查了电解原理的应用，明确电解池中的阴阳极以及阴阳极上离子的放电顺序是解题的关键，注意题干信息的分析应用，题目难度不大。

6. (6分) 298K 时，在 20.0mL $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水中滴入 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸，溶液的 pH 与所加盐酸的体积关系如图所示。已知 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水的电离度为 1.32%，下列有关叙述正确的是 ()



- A. 该滴定过程应该选择酚酞作为指示剂
- B. M 点对应的盐酸体积为 20.0mL
- C. M 点处的溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
- D. N 点处的溶液中 $\text{pH} < 12$

【考点】 DO: 酸碱混合时的定性判断及有关 pH 的计算.

【专题】 51G: 电离平衡与溶液的 pH 专题.

【分析】 A. 强酸弱碱相互滴定时，由于生成强酸弱碱盐使溶液显酸性，所以应选择甲基橙作指示剂；

B. 如果 M 点盐酸体积为 20.0mL，则二者恰好完全反应生成氯化铵，溶液应该呈酸性；

C. M 处溶液呈中性，则存在 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，根据电荷守恒得 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ ，该点溶液中溶质为氯化铵和一水合氨，铵根离子水解而促进水电离、一水合氨抑制水电离，铵根离子水解和一水合氨电离相互抑制；

D. N 点为氨水溶液，氨水浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，该氨水电离度为 1.32%，则该溶液中 $c(\text{OH}^-) = 0.10\text{mol/L} \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ， $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{1.32 \times 10^{-3}} \text{mol/L} = 7.6 \times 10^{-12} \text{mol/L}$ 。

【解答】 解：A. 强酸弱碱相互滴定时，由于生成强酸弱碱盐使溶液显酸性，所以应选择甲基橙作指示剂，所以盐酸滴定氨水需要甲基橙作指示剂，故 A 错误；

B. 如果 M 点盐酸体积为 20.0mL，则二者恰好完全反应生成氯化铵，氯化铵中铵根离子水解导致该点溶液应该呈酸性，要使溶液呈中性，则氨水应该稍微过量，所以盐酸体积小于 20.0mL，故 B 错误；

C. M 处溶液呈中性，则存在 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，根据电荷守恒得 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ ，

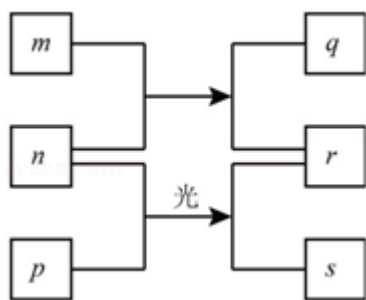
(Cl⁻)，该点溶液中溶质为氯化铵和一水合氨，铵根离子水解而促进水电离、一水合氨抑制水电离，铵根离子水解和一水合氨电离相互抑制，水的电离程度很小，该点溶液中离子浓度大小顺序是 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，故 C 错误；

D. N 点为氨水溶液，氨水浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，该氨水电离度为 1.32%，则该溶液中 $c(\text{OH}^-) = 0.10\text{mol/L} \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ， $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{1.32 \times 10^{-3}} \text{mol/L} = 7.6 \times 10^{-12} \text{mol/L}$ ，所以该点溶液 $\text{pH} < 12$ ，故 D 正确；

故选：D。

【点评】 本题考查酸碱混合溶液定性判断，为高频考点，侧重考查学生实验操作、试剂选取、识图及分析判断能力，明确实验操作、盐类水解、弱电解质的电离等知识点是解本题关键，注意 B 采用逆向思维方法分析解答，知道酸碱中和滴定中指示剂的选取方法，题目难度中等。

7. (6 分) 短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增加。m、p、r 是由这些元素组成的二元化合物，n 是元素 Z 的单质，通常为黄绿色气体，q 的水溶液具有漂白性，r 溶液是一种常见的强酸，s 通常是难溶于水的混合物。上述物质的转化关系如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 原子半径的大小 $W < X < Y$
- B. 元素的非金属性 $Z > X > Y$
- C. Y 的氢化物常温常压下为液态
- D. X 的最高价氧化物的水化物为强酸

【考点】 GS：无机物的推断。

【专题】 111: 无机推断.

【分析】 短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增加. m、p、r 是由这些元素组成的二元化合物, n 是元素 Z 的单质, 通常为黄绿色气体, 则 n 为 Cl_2 , Z 为 Cl, 氯气与 p 在光照条件下生成 r 与 s, r 溶液是一种常见的强酸, 则 r 为 HCl, s 通常是难溶于水的混合物, 则 p 为 CH_4 , 氯气与 m 反应生成 HCl 与 q, q 的水溶液具有漂白性, 则 m 为 H_2O , q 为 HClO, 结合原子序数可知 W 为 H 元素, X 为 C 元素, Y 为 O 元素, 然后结合元素周期律解答.

【解答】 解: 短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增加. m、p、r 是由这些元素组成的二元化合物, n 是元素 Z 的单质, 通常为黄绿色气体, 则 n 为 Cl_2 , Z 为 Cl, 氯气与 p 在光照条件下生成 r 与 s, r 溶液是一种常见的强酸, 则 r 为 HCl, s 通常是难溶于水的混合物, 则 p 为 CH_4 , 氯气与 m 反应生成 HCl 与 q, q 的水溶液具有漂白性, 则 m 为 H_2O , q 为 HClO, 结合原子序数可知 W 为 H 元素, X 为 C 元素, Y 为 O 元素,

- A. 所以元素中 H 原子半径最小, 同周期自左而右原子半径减小, 故原子半径 $W(\text{H}) < Y(\text{O}) < X(\text{C})$, 故 A 错误;
- B. 氯的氧化物中氧元素表现负化合价, 氧元素非金属性比氯的强, 高氯酸为强酸, 碳酸为弱酸, 氯元素非金属性比碳的强, 故非金属性 $Y(\text{O}) > Z(\text{Cl}) > X(\text{C})$, 故 B 错误;
- C. 氧元素氢化物为水或双氧水, 常温下为液态, 故 C 正确;
- D. X 的最高价氧化物的水化物为碳酸, 碳酸属于弱酸, 故 D 错误。

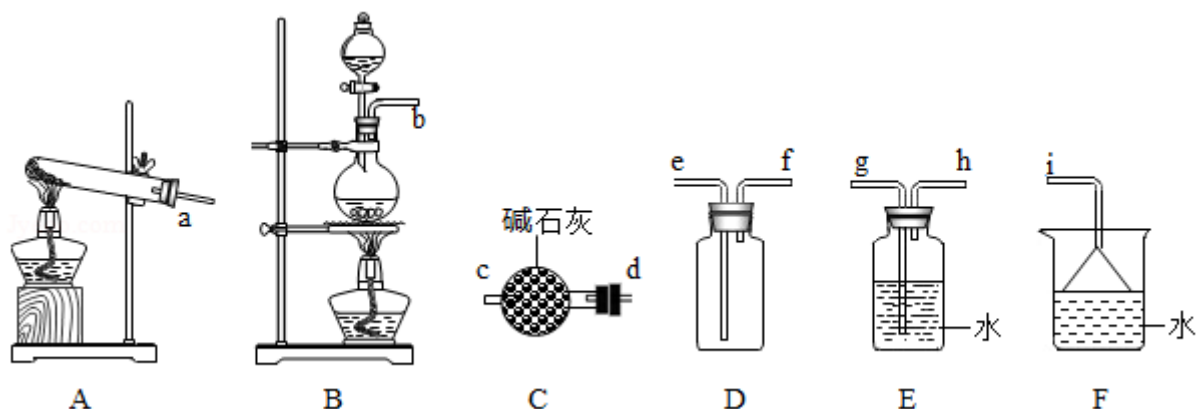
故选: C。

【点评】 本题考查无机物的推断, 为高频考点, 把握物质的性质、发生的反应、元素周期律等为解答的关键, 侧重分析与推断能力的考查, 注意 n 为氯气及氯气性质为推断的突破口, 题目难度不大.

二、解答题 (共 3 小题, 满分 43 分)

8. (14 分) 氮的氧化物 (NO_x) 是大气污染物之一, 工业上在一定温度和催化剂条件下用 NH_3 将 NO_x 还原生成 N_2 . 某同学在实验室中对 NH_3 与 NO_2 反应进行了探究. 回答下列问题:

(1) 氨 气 的 制 备

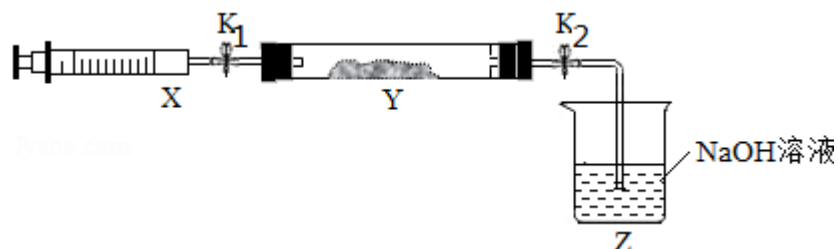


①氨气的发生装置可以选择上图中的 A，反应的化学方程式为 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

②欲收集一瓶干燥的氨气，选择上图中的装置，其连接顺序为：发生装置 → d→c→f→e→j（按气流方向，用小写字母表示）。

(2) 氨气与二氧化氮的反应

将上述收集到的 NH_3 充入注射器 X 中，硬质玻璃管 Y 中加入少量催化剂，充入 NO_2 （两端用夹子 K_1 、 K_2 夹好）。在一定温度下按图示装置进行实验。



操作步骤	实验现象	解释原因
打开 K_1 ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中	① Y 管中 <u>红棕色</u> 气体慢慢变浅	② 反应的化学方程式 <u>$8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$</u>
将注射器活塞退回原处并固定，待装置恢复到室温	Y 管中有少量水珠	生成的气态水凝聚
打开 K_2	③ <u>Z 中 NaOH 溶液产生倒吸现象</u>	④ <u>反应后气体分子数减少，Y 管压强小于外压</u>

【考点】ED：氨的实验室制法；S7：氨的制取和性质。

【专题】547：有机实验综合。

【分析】(1) ①实验室用加热固体氯化铵和氢氧化钙的方法制备氨气，依据反应物状态和条件选择发生装置；

②气体制备一般顺序为：发生装置，净化装置，收集装置，尾气处理装置，结合氨气为碱性气体，密度小于空气密度，极易溶于水的性质解答；

(2) 打开 K_1 ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中，则氨气与二氧化氮发生归中反应生成无色氮气，所以看到现象为：红棕色变浅；

依据 $8NH_3+6NO_2=7N_2+12H_2O$ 以及气态水凝聚判断反应后气体分子数减少从而判断打开 K_2 发生的现象。

【解答】解：(1) ①实验室用加热固体氯化铵和氢氧化钙的方法制备氨气，反应物状态为固体与固体，反应条件为加热，所以选择 A 为发生装置，反应方程



故答案为：A； $\text{Ca(OH)}_2+2\text{NH}_4\text{Cl}\xrightarrow{\Delta}\text{CaCl}_2+2\text{NH}_3\uparrow+2\text{H}_2\text{O}；$

②实验室用加热固体氯化铵和氢氧化钙的方法制备氨气，制备的气体中含有水蒸气，氨气为碱性气体，应选择盛有碱石灰干燥管干燥气体，氨气极易溶于水，密度小于空气密度所以应选择向下排空气法收集气体，氨气极易溶于水，尾气可以用水吸收，注意防止倒吸的发生，所以正确的连接顺序为：发生装置 $\rightarrow d \rightarrow c \rightarrow f \rightarrow e \rightarrow j$ ；

故答案为： $d \rightarrow c \rightarrow f \rightarrow e \rightarrow j$ ；

(2) 打开 K_1 ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中，则氨气与二氧化氮发生归中反应生成无色氮气，所以看到现象为：红棕色气体慢慢变浅；

根据反应 $8NH_3+6NO_2\xrightarrow{\text{催化剂}}7N_2+12H_2O$ 以及装置恢复至室温后气态水凝聚可判断反应后气体分子数减少，装置内压强降低，所以打开 K_2 在大气压的作用下发生倒吸；

故答案为：

操作步骤	实验现象	解释原因
打开 K_1 ，推动注射器活塞，使 X 中的气体缓慢充入 Y 管中	①红棕色气体慢慢变浅	②反应的化学方程式 $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
将注射器活塞退回原处并固定，待装置恢复到室温	Y 管中有少量水珠	生成的气态水凝聚
打开 K_2	③Z 中 NaOH 溶液产生倒吸现象	④反应后气体分子数减少，Y 管中压强小于外压

【点评】 本题考查了氨气的制备和性质的检验，明确氨气的制备原理及制备气体的一般程序是解题关键，题目难度不大。

9. (15 分) 元素铬 (Cr) 在溶液中主要以 Cr^{3+} (蓝紫色)、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (绿色)、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙红色)、 CrO_4^{2-} (黄色) 等形式存在， $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为难溶于水的灰蓝色固体，回答：

(1) Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的化学性质相似，往 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中滴入 NaOH 溶液直至过量，可观察到的现象是 溶液蓝紫色变浅，同时产生灰蓝色沉淀，然后沉淀逐渐溶解形成绿色溶液。

(2) CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在溶液中可相互转化。室温下，初始浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CrO_4 溶液中 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 随 $c(\text{H}^+)$ 的变化如图所示。

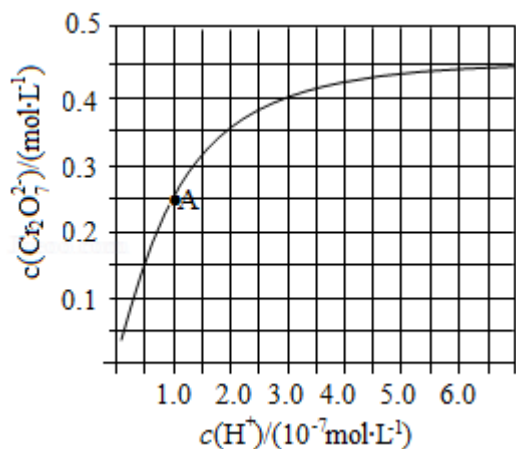
①用离子方程式表示 Na_2CrO_4 溶液中的转化反应 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。

②由图可知，溶液酸性增强， CrO_4^{2-} 的平衡转化率 增大 (填“增大”“减小”或“不变”)。

根据 A 点数据，计算出该转化反应的平衡常数为 1.0×10^{14} 。

(3) 用 K_2CrO_4 为指示剂，以 AgNO_3 标准液滴定溶液中的 Cl^- ， Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 生成砖红色沉淀时到达滴定终点。当溶液中 Cl^- 恰好完全沉淀 (浓度等于 $1.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时，溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 为 2.0×10^{-5} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时溶液中 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 等于 5.0×10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。($K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10}$)。

(4) +6 价铬的化合物毒性较大，常用 NaHSO_3 将废液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原成 Cr^{3+} ，反应的离子方程式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。



【考点】CP：化学平衡的计算。

【专题】51E：化学平衡专题。

【分析】(1) 根据 Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的化学性质相似，可知 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为两性氢氧化物，能溶解在氢氧化钠溶液中，往 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中滴入 NaOH 溶液直至过量，先生成沉淀，沉淀再溶解；

(2) ① CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在溶液中转化的离子方程式为： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ；

② 图象分析可知随氢离子浓度增大，铬酸根离子转化为重铬酸根离子；A 点 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.25 \text{ mol/L}$ ， $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$ ， $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.5 \text{ mol/L}$ ，依据平衡常数概念计算；

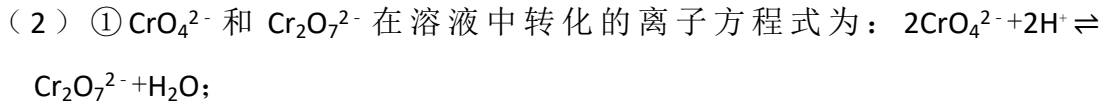
(3) 当溶液中 Cl^- 完全沉淀时，即 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，依据 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10}$ ，计算得到 $c(\text{Ag}^+)$ ；再依据计算得到的银离子浓度和溶度积常数计算此时溶液中 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ ；

(4) NaHSO_3 的还原性将废液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原成 Cr^{3+} ， HSO_3^- 被氧化为 SO_4^{2-} 。

【解答】解：(1) Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的化学性质相似，可知 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为两性氢氧化物，能溶解在氢氧化钠溶液中，往 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中滴入 NaOH 溶液直至过量，先生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 灰蓝色沉淀，继续加入 NaOH 后沉淀溶解，生成绿色 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ；

故答案为：溶液蓝紫色变浅，同时产生灰蓝色沉淀，然后沉淀逐渐溶解形成绿色

溶液；



故答案为： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ；

②溶液酸性增大，平衡 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 正向进行， CrO_4^{2-} 的平衡转化率增大；A 点 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度为 0.25mol/L ，则消耗的 CrO_4^{2-} 的浓度为 0.5mol/L ，则溶液中的 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1.0\text{mol/L} - 0.25\text{mol/L} \times 2 = 0.5\text{mol/L}$ ， H^+ 浓度为 $1 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ ，此时该转化反应的平衡常数为 $K = \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^2(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}$

$$= \frac{0.25}{(10^{-7})^2 \times 0.5^2} = 1.0 \times 10^{14}；$$

故答案为：增大； 1.0×10^{14} ；

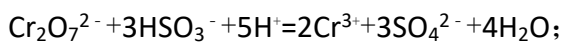
(3) 当溶液中 Cl^- 完全沉淀时，即 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ ，依据 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$

$$= 2.0 \times 10^{-10}，计算得到 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-5}$ ；此时溶$$

$$液中 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{(2.0 \times 10^{-5})^2} = 5.0 \times 10^{-3}$ ；$$

故答案为： 2.0×10^{-5} ； 5.0×10^{-3} ；

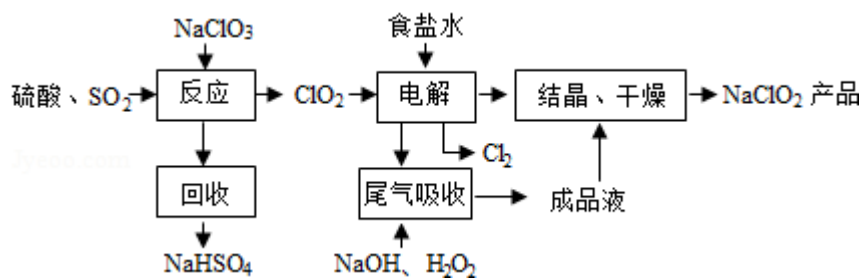
(4) NaHSO_3 的还原性将废液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原成 Cr^{3+} ， HSO_3^- 被氧化为 SO_4^{2-} ，反应的离子方程式为：



故答案为： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

【点评】 本题考查化学反应原理的分析与探究、化学平衡常数、溶度积常数的计算的知识，注意平衡常数的理解应用和两性物质的性质，题目难度中等。

10. (14 分) NaClO_2 是一种重要的杀菌消毒剂，也常用来漂白织物等，其一种生产工艺如下：



回答下列问题：

- (1) NaClO_2 中 Cl 的化合价为 +3 价。
- (2) 写出“反应”步骤中生成 ClO_2 的化学方程式 $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{ClO}_2$ 。
- (3) “电解”所用食盐水由粗盐水精制而成，精制时，为除去 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，要加入的试剂分别为 NaOH 溶液、 Na_2CO_3 溶液。“电解”中阴极反应的主要产物是 ClO_2^- (或 NaClO_2)。
- (4) “尾气吸收”是吸收“电解”过程排出的少量 ClO_2 ，此吸收反应中，氧化剂与还原剂的物质的量之比为 2: 1，该反应中氧化产物是 O_2 。
- (5) “有效氯含量”可用来衡量含氯消毒剂的消毒能力，其定义是：每克含氯消毒剂的氧化能力相当于多少克 Cl_2 的氧化能力。 NaClO_2 的有效氯含量为 1.57。(计算结果保留两位小数)

【考点】 B1: 氧化还原反应.

【专题】 546: 无机实验综合.

【分析】 (1) 在 NaClO_2 中 Na 为 +1 价，O 为 -2 价，根据正负化合价的代数和为 0 计算得到；

(2) NaClO_3 和 SO_2 在 H_2SO_4 酸化条件下生成 ClO_2 ，其中 NaClO_2 是氧化剂，还原产物为 NaCl ，回收产物为 NaHSO_4 ，说明生成硫酸氢钠，且产生 ClO_2 ，根据电子守恒和原子守恒配平书写化学方程式；

(3) 食盐溶液中混有 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，可以利用过量 NaOH 溶液除去 Mg^{2+} ，利用过量 Na_2CO_3 溶液除去 Ca^{2+} ， ClO_2 氧化能力强，根据结晶干燥后的产物可知 ClO_2 的还原产物为 NaClO_2 ；

(4) 依据图示可知，利用含过氧化氢的氢氧化钠溶液吸收 ClO_2 ，产物为 ClO_2^- ，则此反应中 ClO_2 为氧化剂，还原产物为 ClO_2^- ，化合价从 +4 价降为 +3 价， H_2O_2

为还原剂，氧化产物为 O_2 ，每摩尔 H_2O_2 得到 $2mol$ 电子，依据电子守恒可知氧化剂和还原剂的物质的量之比；

(5) 每克 $NaClO_2$ 的物质的量 $\frac{1g}{90.5g/mol} = \frac{1}{90.5} mol$ ，依据电子转移数目相等，可知氯气的物质的量为 $\frac{1}{90.5} mol \times 4 \times \frac{1}{2} = \frac{2}{90.5} mol$ ，计算得到氯气的质量。

【解答】解：(1) 在 $NaClO_2$ 中 Na 为 +1 价， O 为 -2 价，根据正负化合价的代数和为 0，可得 Cl 的化合价为 +3 价，

故答案为：+3；

(2) $NaClO_3$ 和 SO_2 在 H_2SO_4 酸化条件下生成 ClO_2 ，其中 $NaClO_3$ 是氧化剂，还原产物为 ClO_2 ，回收产物为 $NaHSO_4$ ，说明生成硫酸氢钠，且产生 ClO_2 ，根据电子守恒可知，此反应的化学方程式为： $2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2ClO_2$ ，

故答案为： $2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2ClO_2$ ；

(3) 食盐溶液中混有 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，可以利用过量 $NaOH$ 溶液除去 Mg^{2+} ，利用过量 Na_2CO_3 溶液除去 Ca^{2+} ， ClO_2 氧化能力强，根据结晶干燥后的产物可知 ClO_2 的还原产物为 $NaClO_2$ ，因此电解装置中阴极 ClO_2 得电子生成 ClO_2^- ，阳极 Cl^- 失电子生成 Cl_2 。

故答案为： $NaOH$ 溶液； Na_2CO_3 溶液； ClO_2^- （或 $NaClO_2$ ）；

(4) 依据图示可知，利用含过氧化氢的氢氧化钠溶液吸收 ClO_2 ，产物为 ClO_2^- ，则此反应中 ClO_2 为氧化剂，还原产物为 ClO_2^- ，化合价从 +4 价降为 +3 价， H_2O_2 为还原剂，氧化产物为 O_2 ，每摩尔 H_2O_2 得到 $2mol$ 电子，依据电子守恒可知氧化剂和还原剂的物质的量之比为 2：1，

故答案为：2：1； O_2 ；

(5) $1g NaClO_2$ 的物质的量 $\frac{1g}{90.5g/mol} = \frac{1}{90.5} mol$ ，依据电子转移数目相等，

$NaClO_2 \sim Cl^- \sim 4e^-$ ， $Cl_2 \sim 2Cl^- \sim 2e^-$ ，可知氯气的物质的量为 $\frac{1}{90.5} mol \times 4 \times \frac{1}{2} =$

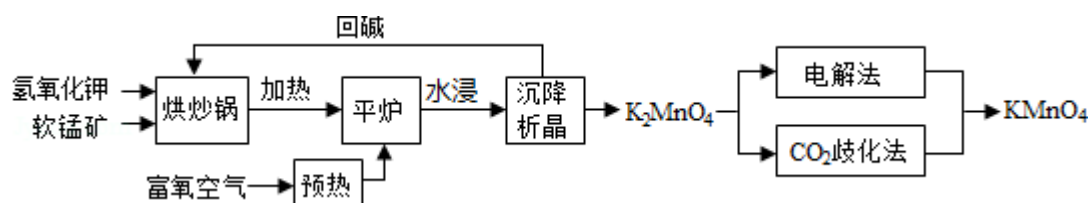
$\frac{2}{90.5} mol$ ，则氯气的质量为 $\frac{2}{90.5} mol \times 71g/mol = 1.57g$ ，

故答案为：1.57g。

【点评】本题考查了物质制备的实验方法分析、氧化还原反应概念分析和电子转移的计算、注意物质性质的理解应用，题目难度中等。

(二) 选考题：共 45 分。请考生从给出的 3 道物理题、3 道化学题、2 道生物题中每科任选一题作答，并用 2B 铅笔在答题卡上把所选题目题号后的方框涂黑。注意所选题目的题号必须与所涂题目的题号一致，在答题卡选答区域指定位置答题。如果多做，则每学科按所做的第一题计分。[化学--选修 2：化学与技术]

11. (15 分) 高锰酸钾 (KMnO_4) 是一种常用氧化剂，主要用于化工、防腐及制药工业等。以软锰矿 (主要成分为 MnO_2) 为原料生产高锰酸钾的工艺路线如下：



回答下列问题：

(1) 原料软锰矿与氢氧化钾按 1: 1 的比例在“烘炒锅”中混配，混配前应将软锰矿粉碎，其作用是 增大反应物接触面积，加快反应速率，提高原料利用率。

(2) “平炉”中发生的化学方程式为 $2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

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

(4) 将 K_2MnO_4 转化为 KMnO_4 的生产有两种工艺。

①“ CO_2 歧化法”是传统工艺，即在 K_2MnO_4 溶液中通入 CO_2 气体，使体系呈中性或弱酸性， K_2MnO_4 发生歧化反应，反应中生成 KMnO_4 ， MnO_2 和 KHCO_3 (写化学式)。

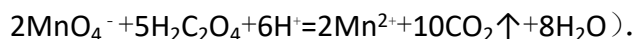
②“电解法”为现代工艺，即电解 K_2MnO_4 水溶液，电解槽中阳极发生的电极反应为 $\text{MnO}_4^{2-} - \text{e}^- = \text{MnO}_4^-$ ，阴极逸出的气体是 H_2 。

③“电解法”和“ CO_2 歧化法”中， K_2MnO_4 的理论利用率之比为 3: 2。

(5) 高锰酸钾纯度的测定：称取 1.0800g 样品，溶解后定容于 100mL 容量瓶中，摇匀。取浓度为 $0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液 20.00mL，加入稀硫酸酸化，

用 KMnO_4 溶液平行滴定三次，平均消耗的体积为 24.48mL，该样品的纯度为

$$\frac{20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.0800} \times 100\% \quad (\text{列出计算式即可, 已知}$$



【考点】 U3: 制备实验方案的设计.

【专题】 546: 无机实验综合.

【分析】 (1) 固体混合粉碎目的是增大接触面积加快反应速率;

(2) 流程分析可知平炉中发生的反应是氢氧化钾、二氧化锰和氧气加热反应生成锰酸钾和水;

(3) “平炉”中加压能提高氧气的压强，加快反应速率，增加软锰矿转化率;

(4) ①在 K_2MnO_4 溶液中通入 CO_2 气体，使体系呈中性或弱酸性， K_2MnO_4 发生歧化反应，根据元素守恒以及二氧化碳过量推测反应生成 KMnO_4 ， MnO_2 和 KHCO_3 ;

②“电解法”为现代工艺，即电解 K_2MnO_4 水溶液，在电解槽中阳极， MnO_4^{2-} 失去电子，发生氧化反应，产生 MnO_4^- ；在阴极，水电离产生的 H^+ 获得电子变为氢气逸出，电极反应式是： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$;

③依据电解法方程式 $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{KOH}$ ，可知 K_2MnO_4 的理论利用率是 100%，而在二氧化碳歧化法反应中 $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 中 K_2MnO_4 的理论利用率是 $\frac{2}{3}$;

(5) 依据离子方程式 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 可由 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 计算出 $n(\text{KMnO}_4)$ ，进而计算出样品中的 $n(\text{KMnO}_4)$ ，然后可计算样品的纯度.

【解答】 解：(1) 原料软锰矿与氢氧化钾按 1: 1 的比例在“烘炒锅”中混配，混配前应将软锰矿粉碎，其作用是增大接触面积加快反应速率，提高原料利用率.

故答案为：增大反应物接触面积，加快反应速率，提高原料利用率;

(2) 流程分析可知平炉中发生的反应是氢氧化钾、二氧化锰和氧气加热反应生成锰酸钾和水，反应的化学方程式为： $2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,

故答案为： $2\text{MnO}_2+4\text{KOH}+\text{O}_2=2\text{K}_2\text{MnO}_4+2\text{H}_2\text{O}$ ；

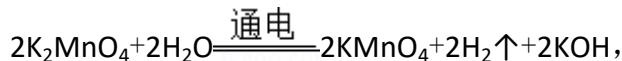
(3) “平炉”中加压能提高氧气的压强，加快反应速率，增加软锰矿转化率。

故答案为：提高氧气的压强，加快反应速率，增加软锰矿转化率；

(4) ①在 K_2MnO_4 溶液中通入 CO_2 气体，使体系呈中性或弱酸性， K_2MnO_4 发生歧化反应，根据元素守恒以及二氧化碳过量推测反应生成 KMnO_4 ， MnO_2 和 KHCO_3 ；

故答案为： KHCO_3 ；

②“电解法”为现代工艺，即电解 K_2MnO_4 水溶液，在电解槽中阳极， MnO_4^{2-} 失去电子，发生氧化反应，产生 MnO_4^- 。电极反应式是： $\text{MnO}_4^{2-} - \text{e}^- = \text{MnO}_4^-$ ；在阴极，水电离产生的 H^+ 获得电子变为氢气逸出，电极反应式是： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ；所以阴极逸出的气体是 H_2 ；总反应方程式是：



故答案为： $\text{MnO}_4^{2-} - \text{e}^- = \text{MnO}_4^-$ ； H_2 ；

③依据电解法方程式 $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{KOH}$ ，可知 K_2MnO_4 的理论利用率是 100%，而在二氧化碳歧化法反应中 $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 中 K_2MnO_4 的理论利用率是 $\frac{2}{3}$ ，所以二者的理论利用率之比为 3: 2，

故答案为：3: 2；

(5) 依据离子方程式 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

可知 KMnO_4 与草酸反应的定量关系是 $2\text{KMnO}_4 \sim 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 20.00 \times 10^{-3} \text{L} \times 0.2000 \text{mol/L} = 20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \text{mol}$$

$$n(\text{KMnO}_4) = 20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \text{mol}$$

$$1.0800 \text{g 样品中 } n(\text{KMnO}_4) = 20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \text{mol}$$

$$1.0800 \text{g 样品中 } m(\text{KMnO}_4) = 20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \times 158 \text{g}$$

$$\text{样品的纯度} = \frac{20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.0800} \times 100\%$$

故答案为：
$$\frac{20.00 \times 10^{-3} \times 0.2000 \times \frac{2}{5} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.0800} \times 100\%$$

【点评】本题考查了物质制备工艺流程的知识。制备方案的过程分析和物质性质的理解应用，特别是电解原理、滴定实验的熟练掌握和计算应用，掌握基础是解题关键，题目难度中等。

[化学--选修3：物质结构与性质]

12. (15分) 锗(Ge)是典型的半导体元素，在电子、材料等领域应用广泛。回答下列问题：

- (1) 基态 Ge 原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}] \underline{3d^{10}4s^24p^2}$ ，有 2 个未成对电子。
- (2) Ge 与 C 是同族元素，C 原子之间可以形成双键、叁键，但 Ge 原子之间难以形成双键或叁键。从原子结构角度分析，原因是 锗的原子半径大，原子之间形成的 σ 单键较长，p - p 轨道肩并肩重叠程度很小或几乎不能重叠，难以形成 π 键。
- (3) 比较下列锗卤化物的熔点和沸点，分析其变化规律及原因 GeCl₄、GeBr₄、GeI₄ 熔、沸点依次增高；原因是分子结构相似，相对分子质量依次增大，分子间相互作用力逐渐增强。

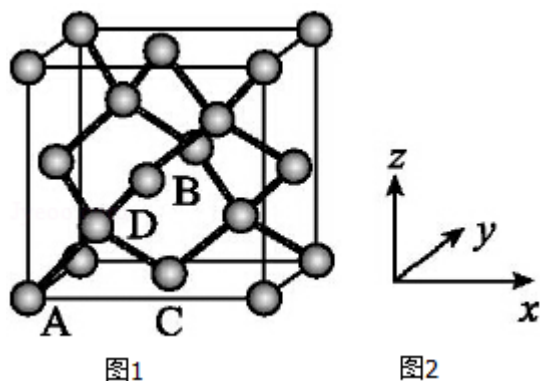
	GeCl ₄	GeBr ₄	GeI ₄
熔点/°C	- 49.5	26	146
沸点/°C	83.1	186	约 400

- (4) 光催化还原 CO₂ 制备 CH₄ 反应中，带状纳米 Zn₂GeO₄ 是该反应的良好催化剂。Zn、Ge、O 电负性由大至小的顺序是 O > Ge > Zn。
- (5) Ge 单晶具有金刚石型结构，其中 Ge 原子的杂化方式为 sp³ 微粒之间存在的作用力是 共价键。
- (6) 晶胞有两个基本要素：①原子坐标参数，表示晶胞内部各原子的相对位置，如图(1、2)为 Ge 单晶的晶胞，其中原子坐标参数 A 为 (0, 0, 0)；B 为 ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$)；C 为 ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)。则 D 原子的坐标参数为 ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)。

$$\frac{1}{4})$$

②晶胞参数，描述晶胞的大小和形状，已知 Ge 单晶的晶胞参数 $a=565.76\text{pm}$ ，其

$$\text{密度为 } \frac{8 \times 73}{6.02 \times 565.76^3} \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ (列出计算式即可).}$$



【考点】 86: 原子核外电子排布; 9I: 晶胞的计算; 9S: 原子轨道杂化方式及杂化类型判断.

【专题】 51D: 化学键与晶体结构.

【分析】 (1) Ge 是 32 号元素，位于第四周期第 IVA 族，基态 Ge 原子核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$;

(2) Ge 原子半径大，难以通过“肩并肩”方式形成 π 键;

(3) 锗的卤化物都是分子晶体，相对分子质量越大，分子间作用力越强，熔沸点越高;

(4) 元素的非金属性越强，吸引电子的能力越强，元素的电负性越大;

(5) Ge 单晶具有金刚石型结构，Ge 原子与周围 4 个 Ge 原子形成正四面体结构，向空间延伸的立体网状结构，属于原子晶体;

(6) ①D 与周围 4 个原子形成正四面体结构，D 与顶点 A 的连线处于晶胞体对角线上，过面心 B、C 及上底面面心原子的平面且平行侧面将晶胞 2 等分，同理过 D 原子的且平衡侧面的平面将半个晶胞 2 等等份可知 D 处于到各个面的 $\frac{1}{4}$ 处;

②根据均摊法计算晶胞中 Ge 原子数目，结合阿伏伽德罗常数表示出晶胞的质量，再根据 $\rho = \frac{m}{V}$ 计算晶胞密度.

【解答】解：（1）Ge 是 32 号元素，位于第四周期第 IVA 族，基态 Ge 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ ，在最外层的 4s 能级上 2 个电子为成对电子，4p 轨道中 2 个电子分别处于不同的轨道内，有 2 轨道未成对电子，

故答案为： $3d^{10} 4s^2 4p^2$ ；2；

（2）虽然 Ge 与 C 是同族元素，C 原子之间可以形成双键、叁键，但考虑 Ge 的原子半径大，难以通过“肩并肩”方式形成 π 键，所以 Ge 原子之间难以形成双键或叁键，

故答案为：Ge 原子半径大，原子间形成的 σ 单键较长，p - p 轨道肩并肩重叠程度很小或几乎不能重叠，难以形成 π 键；

（3）锗的卤化物都是分子晶体，分子间通过分子间作用力结合，对于组成与结构相似的分子晶体，相对分子质量越大，分子间作用力越强，熔沸点越高，由于相对分子质量： $\text{GeCl}_4 < \text{GeBr}_4 < \text{GeI}_4$ ，故沸点： $\text{GeCl}_4 < \text{GeBr}_4 < \text{GeI}_4$ ，

故答案为： GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 的熔、沸点依次增高；原因是分子结构相似，分子量依次增大，分子间相互作用力逐渐增强；

（4）元素非金属性： $\text{Zn} < \text{Ge} < \text{O}$ ，元素的非金属性越强，吸引电子的能力越强，元素的电负性越大，故电负性： $\text{O} > \text{Ge} > \text{Zn}$ ，

故答案为： $\text{O} > \text{Ge} > \text{Zn}$ ；

（5）Ge 单晶具有金刚石型结构，Ge 原子与周围 4 个 Ge 原子形成正四面体结构，向空间延伸的立体网状结构，属于原子晶体，Ge 原子之间形成共价键，Ge 原子杂化轨道数目为 4，采取 sp^3 杂化，

故答案为： sp^3 ；共价键；

（6）①D 与周围 4 个原子形成正四面体结构，D 与顶点 A 的连线处于晶胞体对角线上，过面心 B、C 及上底面面心原子的平面且平行侧面将晶胞 2 等分，同理过 D 原子的且平衡侧面的平面将半个晶胞再 2 等份，可知 D 处于到各个面的 $\frac{1}{4}$ 处，则 D 原子的坐标参数为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ，

故答案为： $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ；

②晶胞中 Ge 原子数目为 $4 + 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 8$ ，结合阿伏伽德罗常数，可知出晶胞的

质量为 $\frac{8 \times 73 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$, 晶胞参数 $a=565.76 \text{ pm}$,

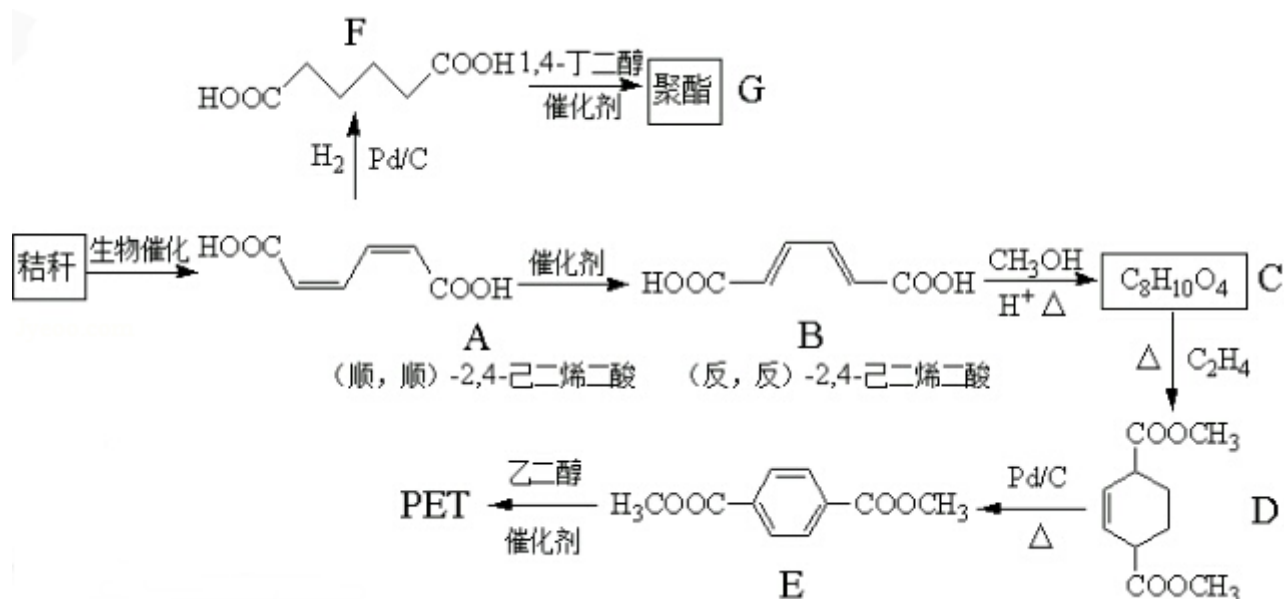
其密度为 $\frac{8 \times 73 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \div (565.76 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = \frac{8 \times 73}{6.02 \times 565.76^3} \times 10^7$,

故答案为: $\frac{8 \times 73}{6.02 \times 565.76^3} \times 10^7$.

【点评】本题是对物质结构与性质的考查, 涉及核外电子排布、化学键、晶体类型与性质、电负性、杂化方式、晶胞计算等, (6) 中晶胞计算为易错点、难点, 需要学生具备一定的空间想象与数学计算能力, 难度较大.

[化学--选修 5: 有机化学基础]

13. (15 分) 秸秆 (含多糖类物质) 的综合利用具有重要的意义. 下面是以秸秆为原料合成聚酯类高分子化合物的路线



回答下列问题:

(1) 下列关于糖类的说法正确的是 cd. (填标号)


- 糖类都有甜味, 具有 $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$ 的通式
- 麦芽糖水解生成互为同分异构体的葡萄糖和果糖
- 用银镜反应不能判断淀粉水解是否完全
- 淀粉和纤维素都属于多糖类天然高分子化合物

(2) B 生成 C 的反应类型为 酯化反应或取代反应.

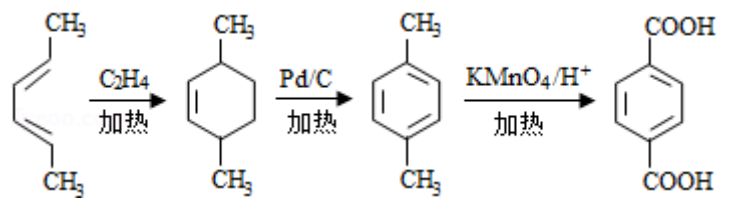
(3) D 中的官能团名称为 酯基、碳碳双键，D 生成 E 的反应类型为 消去反应。

(4) F 的化学名称是 己二酸，由 F 生成 G 的化学方程式为 $n \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + n \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HO}[\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{H} + (2n - 1) \text{H}_2\text{O}$ 。

(5) 具有一种官能团的二取代芳香化合物 W 是 E 的同分异构体，0.5mol W 与足量碳酸氢钠溶液反应生成 44gCO₂，W 共有 12 种（不含立体异构），其中

核磁共振氢谱为三组峰的结构简式为 。

(6) 参照上述合成路线，以（反，反）-2,4-己二烯和 C₂H₄ 为原料（无机试剂任选），设计制备对苯二甲酸的合成路线



【考点】 HC：有机物的合成。

【专题】 112：有机推断；32：结构决定性质思想；43：演绎推理法；534：有机物的化学性质及推断。

【分析】 (1) a. 糖类不一定有甜味，如纤维素等，组成通式不一定是 C_nH_{2m}O_m 形式，如脱氧核糖 (C₆H₁₀O₄)；

b. 麦芽糖水解生成葡萄糖；

c. 淀粉水解生成葡萄糖，能发生银镜反应说明含有葡萄糖，说明淀粉水解了，不能说明淀粉完全水解；

d. 淀粉和纤维素都属于多糖类，是天然高分子化合物；

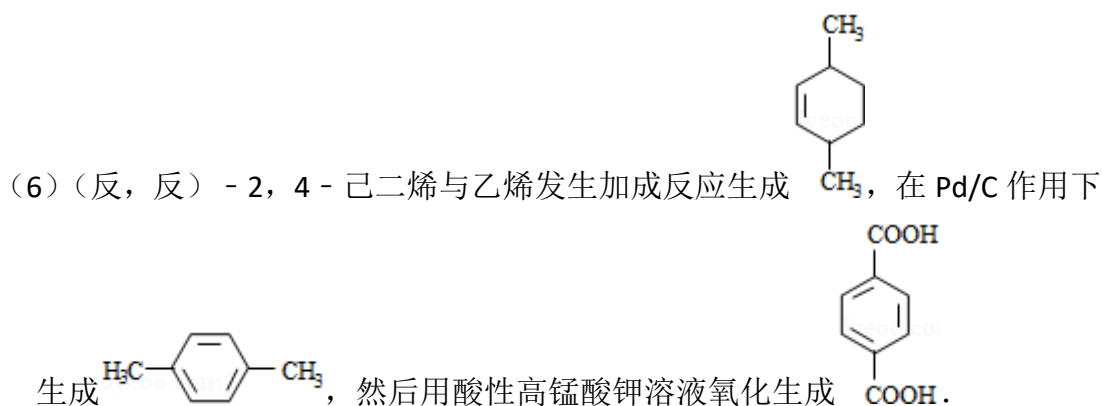
(2) B 与甲醇发生酯化反应生成 C；

(3) 由 D 的结构简式可知，含有的官能团有酯基、碳碳双键；D 脱去 2 分子氢气形成苯环得到 E，属于消去反应；

(4) 己二酸与 1,4-丁二醇发生缩聚反应生成 $\text{HO}[\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{H}$ ；

(5) 具有一种官能团的二取代芳香化合物 W 是 E 的同分异构体，0.5mol W 与足

量碳酸氢钠溶液反应生成 44gCO_2 ，生成二氧化碳为 1mol ，说明 W 含有 2 个羧基，2 个取代基为 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，或者为 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ，或者为 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ，或者 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{COOH})_2$ ，各有邻、间、对三种；



【解答】解 (1)a. 糖类不一定有甜味，如纤维素等，组成通式不一定是 $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$ 形式，如脱氧核糖 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$)，故 a 错误；

b. 葡萄糖与果糖互为同分异构体，但麦芽糖水解生成葡萄糖，故 b 错误；

c. 淀粉水解生成葡萄糖，能发生银镜反应说明含有葡萄糖，说明淀粉水解了，不能说明淀粉完全水解，故 c 正确；

d. 淀粉和纤维素都属于多糖类，是天然高分子化合物，故 d 正确，

故选：cd；

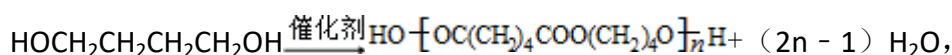
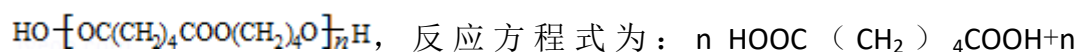
(2) B 与甲醇发生酯化反应生成 C，属于取代反应，

故答案为：酯化反应或取代反应；

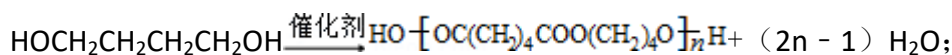
(3) 由 D 的结构简式可知，含有的官能团有酯基、碳碳双键，D 脱去 2 分子氢气形成苯环得到 E，属于消去反应，

故答案为：酯基、碳碳双键；消去反应；

(4) F 的名称为己二酸，己二酸与 1, 4 - 丁二醇发生缩聚反应生成



故答案为：己二酸； $n \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + n$

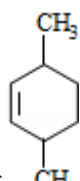


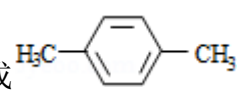
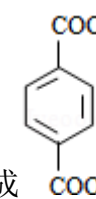
(5) 具有一种官能团的二取代芳香化合物 W 是 E 的同分异构体， 0.5mol W 与足

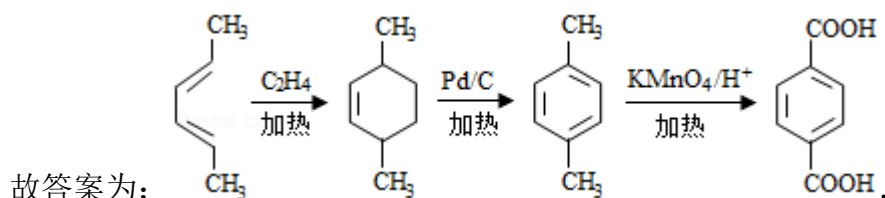
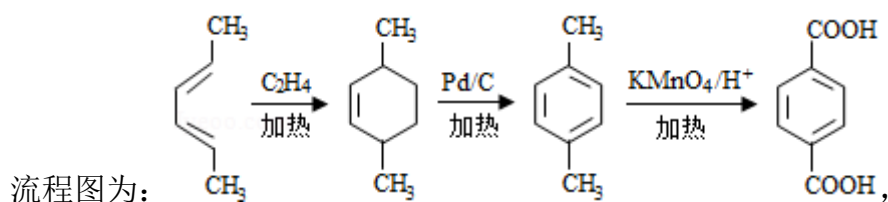
量碳酸氢钠溶液反应生成 44gCO_2 ，生成二氧化碳为 1mol ，说明 W 含有 2 个羧基，2 个取代基为 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，或者为 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ，或者为 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ，或者 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{COOH})_2$ ，各有邻、间、对三种，共有 12 种，其中核磁共振氢谱为三组峰的结构简式为：



故答案为：12； $\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ ；

(6) (反, 反) - 2, 4 - 己二烯与乙烯发生加成反应生成 ，在 Pd/C 作用下

生成 ，然后用酸性高锰酸钾溶液氧化生成 ，合成路线



【点评】 本题考查有机物的合成、官能团的结构与性质、有机反应类型、限制条件同分异构体书写等，是对有机化学基础的综合考查，(6) 中注意根据题目中转化关系涉及合成路线，较好的考查学生知识迁移运用能力。