

2016 年全国统一高考化学试卷（新课标Ⅲ）

参考答案与试题解析

一、选择题.

1. (3 分) 化学在生活中有着广泛的应用, 下列对应关系错误的是 ()

选项	化学性质	实际应用
A	ClO_2 具有强氧化性	自来水消毒杀菌
B	SO_2 具有还原性	用作漂白剂
C	NaHCO_3 受热易分解并且生成气体	焙制糕点
D	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解吸收大量热量并有 H_2O 生成	阻燃剂

A. A

B. B

C. C

D. D

【考点】EM: 氯、溴、碘及其化合物的综合应用; F5: 二氧化硫的化学性质;

GF: 钠的重要化合物; GK: 镁、铝的重要化合物.

【专题】52: 元素及其化合物.

【分析】A. 具有强氧化性, 可用于杀菌消毒;

B. 做漂白剂与漂白性有关;

C. NaHCO_3 不稳定, 与酸反应生成二氧化碳气体;

D. 氢氧化铝分解吸收热量.

【解答】解: A. ClO_2 具有强氧化性, 可使蛋白质变性, 可用于杀菌消毒, 故 A 正确;

B. 做漂白剂与漂白性有关, 与还原性无关, 故 B 错误;

C. NaHCO_3 不稳定, 与酸反应生成二氧化碳气体, 可用于焙制糕点, 故 C 正确;

D. 氢氧化铝分解吸收热量, 可用于阻燃剂, 故 D 正确.

故选: B.

【点评】本题考查物质的性质与应用, 为高考常见题型和高频考点, 侧重考查学生的双基的掌握, 有利于培养学生良好的科学素养, 难度不大.

2. (3 分) 下列说法错误的是 ()

- A. 乙烷光照下能与浓盐酸发生取代反应
- B. 乙烯可以用作生产食品包装材料的原料
- C. 乙醇室温下在水中的溶解度大于溴乙烷
- D. 乙酸和甲酸甲酯互为同分异构体

【考点】HD: 有机物的结构和性质.

【专题】533: 有机反应.

【分析】A. 乙烷与浓盐酸不反应;

B. 聚乙烯为食品包装材料;

C. 乙醇与水分子间含氢键, 溴乙烷不含;

D. 乙酸和甲酸甲酯的分子式相同, 结构不同。

【解答】解: A. 乙烷与浓盐酸不反应, 光照下可与卤素单质发生取代反应, 故 A 错误;

B. 聚乙烯为食品包装材料, 乙烯可合成聚乙烯, 故 B 正确;

C. 乙醇与水分子间含氢键, 溴乙烷不含, 则乙醇室温下在水中的溶解度大于溴乙烷, 故 C 正确;

D. 乙酸和甲酸甲酯的分子式相同, 结构不同, 二者互为同分异构体, 故 D 正确;
故选: A。

【点评】本题考查有机物的结构与性质, 为高频考点, 把握官能团与性质的关系、有机反应为解答的关键, 侧重分析与应用能力的考查, 注意常见有机物的性质, 题目难度不大。

3. (3 分) 下列有关实验的操作正确的是 ()

	实验	操作
A	除去 NaHCO_3 固体中混有的 NH_4Cl	直接将固体加热
B	实验室收集 Cu 与稀硝酸反应成的 NO	向上排空气法收集

C	检验乙酸具有酸性	配制乙酸溶液，滴加 NaHCO_3 溶液有气泡产生
D	测定某稀硫酸的浓度	取 20.00ml 该稀硫酸于干净的锥形瓶中，用 0.1000mol/L 的 NaOH 标准液进行滴定

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. 碳酸氢钠热稳定性较弱，加热易分解生成碳酸钠、二氧化碳和水；

B. NO 与空气中氧气反应，不能用排空气法收集；

C. 乙酸溶液中滴加 NaHCO_3 溶液有气泡产生，证明乙酸的酸性大于碳酸；

D. 该中和滴定实验中没有加入指示剂.

【解答】解：A. 由于碳酸氢钠加热易分解，不能利用加热的方法除去 NaHCO_3 固体中混有的 NH_4Cl ，故 A 错误；

B. NO 与氧气反应，应该用排水法收集，不能用排空气法收集，故 B 错误；

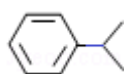
C. 配制乙酸溶液，滴加 NaHCO_3 溶液有气泡产生，证明乙酸的酸性大于碳酸，碳酸具有酸性，则证明乙酸具有酸性，故 C 正确；

D. 稀硫酸与 NaOH 溶液的反应没有明显现象，需要滴入指示剂，否则无法完成实验，故 D 错误；

故选：C。

【点评】本题考查了化学实验方案的评价，题目难度不大，涉及物质分离与提纯、气体收集方法、中和滴定等知识，明确常见化学实验基本操作方法为解答关键，试题培养了学生的分析能力及化学实验能力.

4. (3 分) 已知异丙苯的结构简式如图，下列说法错误的是 ()



A. 异丙苯的分子式为 C_9H_{12}

B. 异丙苯的沸点比苯高

- C. 异丙苯中碳原子可能都处于同一平面
D. 异丙苯和苯为同系物

【考点】HD：有机物的结构和性质。

【专题】534：有机物的化学性质及推断。

【分析】A. 由有机物结构简式可知有机物的分子式为 C_9H_{12} ；

- B. 异丙苯和苯均为分子晶体，相对分子质量越大，分子间作用力越强，沸点越高；
C. 苯环为平面结构，与苯环直接相连的 C 在同一平面内，四面体 C 最多三原子共平面；
D. 异丙苯和苯的结构相似，分子组成上相差 3 个 CH_2 原子团，互为同系物。

【解答】解：A. 由有机物结构简式可知有机物的分子式为 C_9H_{12} ，故 A 正确；

- B. 异丙苯和苯均为分子晶体，异丙苯的相对分子质量比苯大，故分子间作用力强与苯，沸点比苯高，故 B 正确；
C. 苯环为平面结构，但侧链中存在四面体结构，故 C 错误；
D. 异丙苯和苯的结构相似，分子组成上相差 3 个 CH_2 原子团，互为同系物，故 D 正确。

故选：C。

【点评】本题考查有机物的结构和性质，为高考常见题型，侧重于学生的分析能力的考查，注意把握有机物的结构和官能团的性质，注意四面体碳最多 3 原子共平面，难度不大。

5. (3 分) 锌 - 空气燃料电池可用作电动车动力电源，电池的电解质溶液为 KOH 溶液，反应为 $2Zn + O_2 + 4OH^- + 2H_2O = 2Zn(OH)_4^{2-}$ 。下列说法正确的是 ()
A. 充电时，电解质溶液中 K^+ 向阳极移动
B. 充电时，电解质溶液中 $c(OH^-)$ 逐渐减小
C. 放电时，负极反应为： $Zn + 4OH^- - 2e^- = Zn(OH)_4^{2-}$
D. 放电时，电路中通过 2mol 电子，消耗氧气 22.4L (标准状况)

【考点】BH：原电池和电解池的工作原理。

【专题】51I：电化学专题。

【分析】根据 $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 可知， O_2 中元素的化合价降低，被还原，应为原电池正极，Zn 元素化合价升高，被氧化，应为原电池负极，电极反应式为 $\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ，充电时阳离子向阴极移动，以此解答该题。

【解答】解：A. 充电时阳离子向阴极移动，故 A 错误；

B. 充电时，电池反应为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$ ，电解质溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 逐渐增大，故 B 错误；

C. 放电时，负极反应式为 $\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ，故 C 正确；

D. 放电时，每消耗标况下 22.4L 氧气，转移电子 4mol，故 D 错误。

故选：C。

【点评】本题考查原电池与电解池的基础知识，正确判断正负极、阴阳极，注意电极反应式的书写及电子转移的计算，正确判断化合价的变化为解答该题的关键，题目难度中等。

6. (3 分) 四种短周期主族元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，W、X 的简单离子具有相同电子层结构，X 的原子半径是短周期主族元素原子中最大的，W 与 Y 同族，Z 与 X 形成的离子化合物的水溶液呈中性。下列说法正确的是 ()

A. W 与 X 形成的化合物溶于水后溶液呈碱性

B. 简单离子半径：W < X < Z

C. 气态氢化物的热稳定性：W < Y

D. 最高价氧化物的水化物的酸性：Y > Z

【考点】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】四种短周期主族元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，X 的原子半径是短周期主族元素原子中最大的，则 X 为 Na。由原子序数可知，Y、Z 处于第

三周期，而 Z 与 X（钠）形成的离子化合物的水溶液呈中性，则 Z 为 Cl。W、X 的简单离子具有相同电子层结构，且 W 与 Y 同族，W 在第二周期且是非金属元素，W 可能是氮（或）氧，则对应的 Y 为磷（或硫）。

【解答】解：四种短周期主族元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，X 的原子半径是短周期主族元素原子中最大的，则 X 为 Na。由原子序数可知，Y、Z 处于第三周期，而 Z 与 X（钠）形成的离子化合物的水溶液呈中性，则 Z 为 Cl。W、X 的简单离子具有相同电子层结构，且 W 与 Y 同族，W 在第二周期且是非金属元素，W 可能是氮（或）氧，则对应的 Y 为磷（或硫）。

- A. W 可能是氮或氧，与钠形成的化合物可能是氮化钠，氧化钠，过氧化钠，它们与水反应都能生成氢氧化钠使溶液呈碱性，故 A 正确；
- B. X 离子（ Na^+ ）、W 离子的电子层为 2 层，Z 离子（ Cl^- ）电子层为 3 层，电子层结构相同，核电荷数越大离子半径越小，离子电子层越多离子半径越大，故简单离子半径大小顺序是： $X < W < Z$ ，故 B 错误；
- C. W 与 Y 处于同主族，从上到下非金属性逐渐减弱，气态氢化物的热稳定性 $W > Y$ ，故 C 错误；
- D. Y 与 Z 处于同周期，从左到右非金属性逐渐增强，最高价氧化物的水化物的酸性： $Z > Y$ ，故 D 错误。

故选：A。

【点评】本题考查结构性性质位置关系应用，侧重对元素周期律的考查，正确推断各元素为解答关键，注意元素的不确定性，试题培养了学生的分析能力及灵活应用能力。

7.（3 分）下列有关电解质溶液的说法正确的是（ ）

A. 向 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中加入少量水，溶液中 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 减小

B. 将 CH_3COONa 溶液从 20°C 升温至 30°C ，溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})\cdot c(\text{OH}^-)}$ 增大

C. 向盐酸中加入氨水至中性，溶液中 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{Cl}^-)} > 1$

D. 向 AgCl、AgBr 的饱和溶液中加入少量 AgNO₃, 溶液中 $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)}$ 不变

【考点】D5: 弱电解质在水溶液中的电离平衡; 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. 加水促进电离, 则 $n(\text{H}^+)$ 增大, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 减小;

B. 从 20°C 升温至 30°C, 促进水解, K_h 增大;

C. 向盐酸中加入氨水至中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 结合电荷守恒分析;

D. 向 AgCl、AgBr 的饱和溶液中加入少量 AgNO₃, $c(\text{Ag}^+)$ 相同, $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{K_{sp}(\text{AgBr})}$.

【解答】解: A. $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 加水虽然促进电离, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增

大, 但 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, K_a 保持不变, 则溶液中 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 增大, 故 A

错误;

B. 从 20°C 升温至 30°C, 促进水解, K_h 增大, 则溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_h}$

减小, 故 B 错误;

C. 向盐酸中加入氨水至中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 由电荷守恒可知, 溶液中

$\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{Cl}^-)} = 1$, 故 C 错误;

D. 向 AgCl、AgBr 的饱和溶液中加入少量 AgNO₃, $c(\text{Ag}^+)$ 相同, $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} =$

$\frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{K_{sp}(\text{AgBr})}$, K_{sp} 只与温度有关, 而温度不变, 则溶液中 $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)}$ 不变, 故 D

正确;

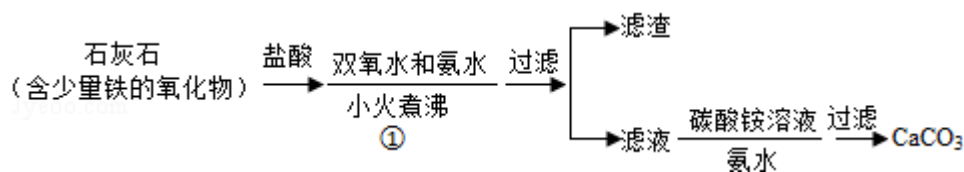
故选: D。

【点评】 本题考查酸碱混合及弱电解质的电离，为高频考点，把握电离平衡、溶解平衡及酸碱混合定性分析等为解答的关键，侧重分析与应用能力的考查，注意平衡常数的应用及电荷守恒应用，题目难度中等。

二、解答题.

8. 过氧化钙微溶于水，溶于酸，可用作分析试剂、医用防腐剂、消毒剂。以下是一种制备过氧化钙的实验方法。回答下列问题：

（一）碳酸钙的制备



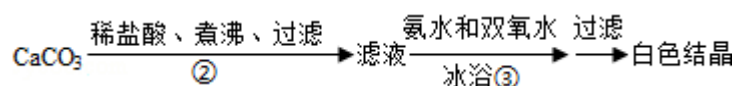
(1) 步骤①加入氨水的目的是 调节溶液 pH 使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。小火煮沸的作用是使沉淀颗粒长大，有利于 过滤分离。

(2) 如图是某学生的过滤操作示意图，其操作不规范的是 ade (填标号)。



- a. 漏斗末端颈尖未紧靠烧杯壁
- b. 玻璃棒用作引流
- c. 将滤纸湿润，使其紧贴漏斗壁
- d. 滤纸边缘高出漏斗
- e. 用玻璃棒在漏斗中轻轻搅动以加快过滤速度

（二）过氧化钙的制备



(3) 步骤②的具体操作为逐滴加入稀盐酸，至溶液中尚存有少量固体，此时溶液呈 酸 性 (填“酸”、“碱”或“中”)。将溶液煮沸，趁热过滤，将溶液煮沸的作用是 除去溶液中溶解的二氧化碳。

(4) 步骤 ③ 中 反 应 的 化 学 方 程 式 为 $\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ，该反应需要在冰浴下进行，原因是 温度过高时双氧水易分解。

(5) 将过滤得到的白色结晶依次使用蒸馏水、乙醇洗涤，使用乙醇洗涤的目的是 去除晶体表面水分。

(6) 制备过氧化钙的另一种方法是：将石灰石煅烧后，直接加入双氧水反应，过滤后可得到过氧化钙产品。该工艺方法的优点是 工艺简单、操作方便，产品的缺点是 纯度较低。

【考点】 U3：制备实验方案的设计。

【专题】 548：制备实验综合。

【分析】 (一) 碳酸钙的制备

由流程可知，加盐酸，碳酸钙、铁的氧化物均溶解，加双氧水可氧化亚铁离子，加氨水将铁离子转化为沉淀，过滤后的滤液中含盐酸，加氨水中和酸，利用得到碳酸钙沉淀；

(1) 碱可中和酸，小火煮沸利于沉淀生成；

(2) 过滤遵循一贴二低三靠；

(二) 过氧化钙的制备

由流程可知，碳酸钙溶于盐酸后，至溶液中尚存有少量固体，过滤后，滤液中氯化钙、氨水、过氧化氢反应生成 CaO_2 、 NH_4Cl 、水；再过滤，洗涤得到过氧化钙；制备过氧化钙的另一种方法是：将石灰石煅烧后，直接加入双氧水反应，过滤后可得到过氧化钙产品，石灰石便宜易得，但纯度较低，以此来解答。

【解答】 解：(一) 碳酸钙的制备

由流程可知，加盐酸，碳酸钙、铁的氧化物均溶解，加双氧水可氧化亚铁离子，加氨水将铁离子转化为沉淀，过滤后的滤液中含盐酸，加氨水中和酸，利用得到碳酸钙沉淀；

(1) 步骤①加入氨水的目的是中和多余的盐酸，沉淀铁离子。小火煮沸的作用是使沉淀颗粒长大，有利于过滤，

故答案为：调节溶液 pH 使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀；过滤分离；

- (2) a. 漏斗末端颈尖未紧靠烧杯壁，应漏斗末端颈尖紧靠烧杯壁，故错误；
b. 玻璃棒用作引流，使液体顺利流下，故正确；
c. 将滤纸湿润，使其紧贴漏斗壁，防止液体从滤纸与漏斗的缝隙流下，故正确；
d. 滤纸边缘应低于漏斗上边缘，故错误；
e. 玻璃棒不能在漏斗中轻轻搅动以加快过滤速度，可能捣破滤纸，过滤失败，故错误；

故答案为：ade；

(二) 过氧化钙的制备

由流程可知，碳酸钙溶于盐酸后，至溶液中尚存有少量固体，过滤后，滤液中氯化钙、氨水、过氧化氢反应生成 CaO_2 、 NH_4Cl 、水；再过滤，洗涤得到过氧化钙；

(3) 步骤②的具体操作为逐滴加入稀盐酸，至溶液中尚存有少量固体，溶液中溶解二氧化碳，此时溶液呈酸性；将溶液煮沸，趁热过滤，将溶液煮沸的作用是除去溶液中溶解的二氧化碳，

故答案为：酸；除去溶液中溶解的二氧化碳；

(4) 步骤③中反应的化学方程式为 $\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，该反应需要在冰浴下进行，原因是温度过高时双氧水易分解，

故答案为： $\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ；温度过高时双氧水易分解；

(5) 将过滤得到的白色结晶依次使用蒸馏水、乙醇洗涤，使用乙醇洗涤的目的是去除晶体表面水分，

故答案为：去除晶体表面水分；

(6) 制备过氧化钙的另一种方法是：将石灰石煅烧后，直接加入双氧水反应，过滤后可得到过氧化钙产品。该工艺方法的优点是原料来源丰富、操作简单，产品的缺点是纯度较低，

故答案为：工艺简单、操作方便；纯度较低。

【点评】 本题考查物质的制备实验，为高频考点，把握制备实验原理、实验技能、物质的性质为解答的关键，侧重分析与实验能力的考查，注意物质的性质及应用，题目难度中等。

9. 煤燃烧排放的烟含有 SO_2 和 NO_x , 形成酸雨、污染大气, 采用 NaClO_2 溶液作为吸收剂可同时对烟气进行脱硫、脱硝。回答下列问题:

(1) NaClO_2 的化学名称为 亚氯酸钠。

(2) 在鼓泡反应器中通入含 SO_2 、 NO_x 的烟气, 反应温度 323K, NaClO_2 溶液浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应一段时间后溶液中离子浓度的分析结果如表。

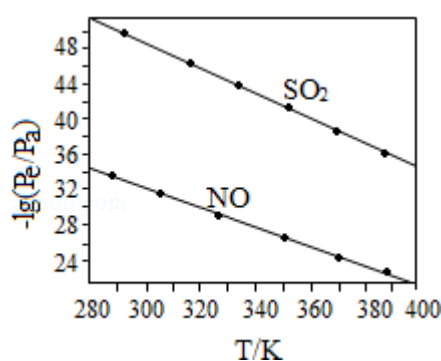
离子	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	NO_3^-	NO_2^-	Cl^-
$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	8.35×10^{-4}	6.87×10^{-6}	1.5×10^{-4}	1.2×10^{-5}	3.4×10^{-3}

① 写出 NaClO_2 溶液脱硝过程中主要反应的离子方程式 $3\text{ClO}_2^- + 4\text{NO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 。增加压强, NO 的转化率 提高 (填“提高”、“不变”或“降低”)。

② 随着吸收反应的进行, 吸收剂溶液的 pH 逐渐 减小 (填“增大”、“不变”或“减小”)。

③ 由实验结果可知, 脱硫反应速率 大于 脱硝反应速率 (填“大于”或“小于”) 原因是除了 SO_2 和 NO 在烟气中初始浓度不同, 还可能是 NO 溶解度较低或脱硝反应活化能较高。

(3) 在不同温度下, NaClO_2 溶液脱硫、脱硝的反应中 SO_2 和 NO 的平衡分压 P_e 如图所示。



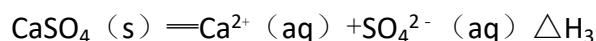
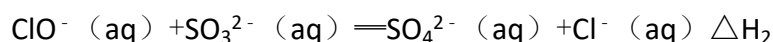
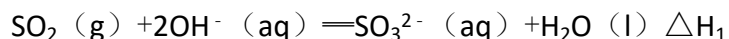
① 由图分析可知, 反应温度升高, 脱硫、脱硝反应的平衡常数均 减小 (填“增大”、“不变”或“减小”)。

② 反应 $\text{ClO}_2^- + 2\text{SO}_3^{2-} = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 的平衡常数 K 表达式为
$$\frac{c(\text{Cl}^-) c^2(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{ClO}_2^-) c^2(\text{SO}_3^{2-})}$$
。

(4) 如果采用 NaClO 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 替代 NaClO_2 , 也能得到较好的烟气脱硫效果。

①从化学平衡原理分析, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 相比 NaClO 具有的优点是 形成 CaSO_4 沉淀,
反应平衡向产物方向移动, SO_2 转化率提高。

②已知下列反应:



则反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 的 $\Delta H = \underline{\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3}$ 。

【考点】 BB: 反应热和焓变; CB: 化学平衡的影响因素.

【专题】 51E: 化学平衡专题.

【分析】 (1) NaClO_2 的化学名称为亚氯酸钠;

(2) ①亚氯酸钠具有氧化性, 则 NaClO_2 溶液脱硝过程中主要反应的离子方程式为 $3\text{ClO}_2^- + 4\text{NO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$; 正反应是体积减小的, 则增加压强, NO 的转化率提高;

②根据反应的方程式 $3\text{ClO}_2^- + 4\text{NO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知随着吸收反应的进行氢氧根离子被消耗, 吸收剂溶液的 pH 逐渐降低;

③由实验结果可知, 在相同时间内硫酸根离子的浓度增加的多, 因此脱硫反应速率大于脱硝反应速率。原因是除了 SO_2 和 NO 在烟气中的初始浓度不同, 还可能是二氧化硫的还原性强, 易被氧化;

(3) ①由图分析可知, 根据反应 $3\text{ClO}_2^- + 4\text{NO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$, NO 的平衡分压的负对数随温度的升高而减小, 则说明温度越高, NO 的平衡分压越大, NO 的含量越高, 故升高温度, 平衡向逆反应方向进行, 平衡常数减小;

②根据反应的方程式 $\text{ClO}_2^- + 2\text{SO}_3^{2-} = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 可知平衡常数 K 表达式为 $K = \frac{c(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{ClO}_2^-) \cdot c^2(\text{SO}_3^{2-})}$;

(4) ①如果采用 NaClO 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 替代 NaClO_2 , 由于生成的硫酸钙微溶, 降低硫酸根离子浓度, 促使平衡向正反应方向进行;

②则根据盖斯定律计算。

【解答】解：（1） NaClO_2 的化学名称为亚氯酸钠，故答案为：亚氯酸钠；

（2）①亚氯酸钠具有氧化性，且 NaClO_2 溶液呈碱性，则 NaClO_2 溶液脱硝过程中主要反应的离子方程式为 $3\text{ClO}_2^- + 4\text{NO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ；正反应是体积减小的，则增加压强，NO 的转化率提高，故答案为：

$3\text{ClO}_2^- + 4\text{NO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ；提高；

②根据反应的方程式 $3\text{ClO}_2^- + 4\text{NO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知随着吸收反应的进行氢氧根离子被消耗，吸收剂溶液的 pH 逐渐降低，故答案为：减小；

③由实验结果可知，在相同时间内硫酸根离子的浓度增加的多，因此脱硫反应速率大于脱硝反应速率。原因是除了 SO_2 和 NO 在烟气中的初始浓度不同，还可能是 NO 溶解度较低或脱硝反应活化能较高，故答案为：大于；NO 溶解度较低或脱硝反应活化能较高；

（3）①由图分析可知，根据反应 $3\text{ClO}_2^- + 4\text{NO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ，NO 的平衡分压的负对数随温度的升高而减小，则说明温度越高，NO 的平衡分压越大，NO 的含量越高，故升高温度，平衡向逆反应方向进行，平衡常数减小，故答案为：减小；

②根据反应的方程式 $\text{ClO}_2^- + 2\text{SO}_3^{2-} = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 可知平衡常数 K 表达式为 $K = \frac{c(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{ClO}_2^-) \cdot c^2(\text{SO}_3^{2-})}$ ，故答案为： $\frac{c(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{ClO}_2^-) \cdot c^2(\text{SO}_3^{2-})}$ ；

（4）①如果采用 NaClO 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 替代 NaClO_2 ，生成硫酸钙沉淀，降低硫酸根离子浓度，促使平衡向正反应方向进行，所以 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 效果好，故答案为：形成 CaSO_4 沉淀，反应平衡向产物方向移动， SO_2 转化率提高；

②已知 $\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \triangle H_1$

$\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \triangle H_2$

$\text{CaSO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \triangle H_3$

则根据盖斯定律可知①+②-③即得到反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \triangle H = \triangle H_1 + \triangle H_2 - \triangle H_3$ ，故答案为： $\triangle H_1 + \triangle H_2 - \triangle H_3$ 。

【点评】本题考查氧化还原反应、盖斯定律、外界条件对反应速率和平衡状态的影响等，要求学生掌握基本概念，结合生活实际分析问题、解决问题，方程

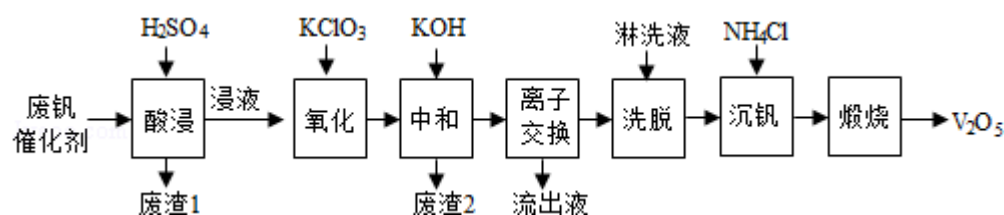
式的书写要遵循相关守恒，题目难度中等。

10. 以硅藻土为载体的五氧化二钒 (V_2O_5) 是接触法生产硫酸的催化剂。从废钒催化剂中回收 V_2O_5 既避免污染环境

又有利于资源综合利用。废钒催化剂的主要成分为：

物质	V_2O_5	V_2O_4	K_2SO_4	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
质量分数/%	2.2~2.9	2.8~3.1	22~28	60~65	1~2	<1

以下是一种废钒催化剂回收工艺路线：



回答下列问题：

- “酸浸”时 V_2O_5 转化为 VO_2^+ ，反应的离子方程式为 $V_2O_5 + 2H^+ = 2VO_2^+ + H_2O$ ，同时 V_2O_4 转成 VO^{2+} 。“废渣 1”的主要成分是 SiO_2 。
- “氧化”中欲使 3 mol 的 VO^{2+} 变为 VO_2^+ ，则需要氧化剂 $KClO_3$ 至少为 0.5 mol。
- “中和”作用之一是使钒以 $V_4O_{12}^{4-}$ 形式存在于溶液中。“废渣 2”中含有 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 。
- “离子交换”和“洗脱”可简单表示为： $4ROH + V_4O_{12}^{4-} \xrightleftharpoons[\text{洗脱}]{\text{离子交换}} R_4V_4O_{12} + 4OH^-$ （以 ROH 为强碱性阴离子交换树脂）。为了提高洗脱效率，淋洗液应该呈碱性（填“酸”“碱”“中”）。
- “流出液”中阳离子最多的是 K^+ 。
- “沉钒”得到偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 沉淀，写出“煅烧”中发生反应的化学方程式 $2NH_4VO_3 \xrightarrow{\text{高温}} V_2O_5 + H_2O \uparrow + 2NH_3 \uparrow$ 。

【考点】P8：物质分离和提纯的方法和基本操作综合应用。

【专题】545：物质的分离提纯和鉴别。

【分析】从废钒催化剂中回收 V_2O_5 ，由流程可知，“酸浸”时 V_2O_5 转化为 VO_2^+ ，

V_2O_4 转成 VO^{2+} 。氧化铁、氧化铝均转化为金属阳离子，只有 SiO_2 不溶，则过滤得到的滤渣 1 为 SiO_2 ，然后加氧化剂 $KClO_3$ ，将 VO^{2+} 变为 VO_2^+ ，再加 KOH 时，铁离子、铝离子转化为 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 沉淀，同时中和硫酸，过滤得到的滤渣 2 为 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ ，“离子交换”和“洗脱”可简单表示为： $4ROH + V_4O_{12}^{4-} \xrightleftharpoons[\text{洗脱}]{\text{离子交换}} R_4V_4O_{12} + 4OH^-$ ，由 ROH 为强碱性阴离子交换树脂可知，碱性条件下利用反应逆向移动，流出液中主要为硫酸钾，“沉钒”得到偏钒酸铵（ NH_4VO_3 ）沉淀，“煅烧”时分解生成 V_2O_5 ，以此来解答。

【解答】解：从废钒催化剂中回收 V_2O_5 ，由流程可知，“酸浸”时 V_2O_5 转化为 VO_2^+ ， V_2O_4 转成 VO^{2+} 。氧化铁、氧化铝均转化为金属阳离子，只有 SiO_2 不溶，则过滤得到的滤渣 1 为 SiO_2 ，然后加氧化剂 $KClO_3$ ，将 VO^{2+} 变为 VO_2^+ ，再加 KOH 时，铁离子、铝离子转化为 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 沉淀，同时中和硫酸，过滤得到的滤渣 2 为 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ ，“离子交换”和“洗脱”可简单表示为： $4ROH + V_4O_{12}^{4-} \xrightleftharpoons[\text{洗脱}]{\text{离子交换}} R_4V_4O_{12} + 4OH^-$ ，由 ROH 为强碱性阴离子交换树脂可知，碱性条件下利用反应正向移动，流出液中主要为硫酸钾，“沉钒”得到偏钒酸铵（ NH_4VO_3 ）沉淀，“煅烧”时分解生成 V_2O_5 ，

(1) “酸浸”时 V_2O_5 转化为 VO_2^+ ，反应的离子方程式为 $V_2O_5 + 2H^+ = 2VO_2^+ + H_2O$ ，由上述分析可知滤渣 1 为 SiO_2 ，

故答案为： $V_2O_5 + 2H^+ = 2VO_2^+ + H_2O$ ； SiO_2 ；

(2) “氧化”中欲使 3 mol 的 VO^{2+} 变为 VO_2^+ ，由电子守恒可知，则需要氧化剂 $KClO_3$ 至少为 $\frac{3\text{mol} \times (5-4)}{[5-(-1)]} = 0.5\text{mol}$ ，

故答案为：0.5；

(3) 由上述流出分析可知滤渣 2 为 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ ，故答案为： $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ ；

(4) 利用强碱性阴离子交换树脂可“离子交换”和“洗脱”，则应选择碱性条件下使用，且 OH^- 浓度大反应逆向移动提高洗脱效率，故答案为：碱；

(5) 由上述分析可知，流出液中主要为硫酸钾，则“流出液”中阳离子最多的是 K^+ ，故答案为： K^+ ；

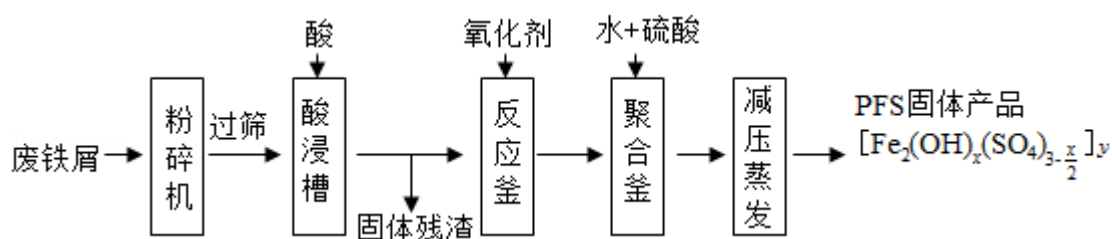
(6) “煅烧”中发生反应的化学方程式为 $2NH_4VO_3 \xrightarrow{\text{高温}} V_2O_5 + H_2O \uparrow + 2NH_3 \uparrow$ ，故

答案为： $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + 2\text{NH}_3\uparrow$ 。

【点评】本题考查混合物分离提纯的综合应用，为高频考点，把握流程中发生的反应、混合物分离及实验技能为解答的关键，侧重分析与实验能力的考查，注意元素化合物与实验相结合的训练，综合性较强，题目难度中等。

【[化学——选修2：化学与技术]（15分）】

11.（15分）聚合硫酸铁（PFS）是水处理中重要的絮凝剂，如图是以回收废铁屑为原料制备PFS的一种工艺流程。



回答下列问题

（1）废铁屑主要为表面附有大量铁锈的铁，铁锈的主要成分为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。粉碎过筛的目的是 选取细小颗粒，增大反应物接触面积，提高“酸浸”反应速率。

（2）酸浸时最合适的酸是 硫酸，写出铁锈与酸反应的离子方程式 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + (x+3)\text{H}_2\text{O}$ 。

（3）反应釜中加入氧化剂的作用是 氧化亚铁离子，下列氧化剂中最合适的是 C（填标号）。

A. KMnO_4 B. Cl_2 C. H_2O_2 D. HNO_3

（4）聚合釜中溶液的 pH 必须控制在一定的范围内，pH 偏小时 Fe^{3+} 水解程度弱，pH 偏大时则 容易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，产率降低。

（5）相对于常压蒸发，减压蒸发的优点是 可以防止温度过高，聚合硫酸铁分解。

（6）盐基度 B 是衡量絮凝剂絮凝效果的重要指标，定义式为 $B = \frac{3n(\text{OH})}{n(\text{Fe})}$ （n 为物质的量）。为测量样品的 B 值，取样品 m g，准确加入过量盐酸，充分反应，再加入煮沸后冷却的蒸馏水，以酚酞为指示剂，用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准 NaOH 溶液进行中和滴定（部分操作略去，已排除铁离子干扰）。到终点时消耗 NaOH

溶液 V mL. 按上述步骤做空白对照试验, 消耗 NaOH 溶液 V_0 mL, 已知该样品

中 Fe 的质量分数 w , 则 B 的表达式为 $\frac{0.168c(V_0 - V)}{\pi w}$.

【考点】RD: 探究物质的组成或测量物质的含量.

【专题】544: 定量测定与误差分析.

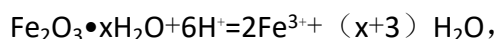
【分析】废铁屑粉碎过筛后加入酸浸, 过滤得到滤液在反应釜中加入氧化剂氧化亚铁离子为铁离子, 加入水和硫酸生成聚合硫酸铁, 减压蒸发得到 PES 固体产品,

- (1) 铁锈的主要成分是氧化铁水合物, 粉碎过筛是选取细小颗粒, 增大反应物接触面积, 提高“酸浸”反应速率;
- (2) 依据制备的物质聚合硫酸铁可知, 酸化反应不能引入新的杂质, 需要硫酸酸化, 铁锈中氧化铁和酸反应生成铁离子和水;
- (3) 反应釜中加入氧化剂的作用是氧化亚铁离子为铁离子, 氧化剂不引入新的杂质;
- (4) 铁离子易水解生成红褐色氢氧化铁胶体;
- (5) 减压蒸发在较低温度下可进行, 防止温度过高而导致物质分解;
- (6) $B = \frac{3n(\text{OH})}{n(\text{Fe})}$ (n 为物质的量), $n(\text{OH}^-) = (V_0 - V) \times 10^{-3} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, n

$$(\text{Fe}) = \frac{\pi w g}{56 \text{ g/mol}} = \frac{\pi w}{56} \text{ mol}.$$

【解答】解: (1) 铁锈的主要成分是氧化铁水合物, 化学式为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 粉碎过筛是选取细小颗粒, 增大反应物接触面积, 提高“酸浸”反应速率, 故答案为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 选取细小颗粒, 增大反应物接触面积, 提高“酸浸”反应速率;

(2) 依据制备的物质聚合硫酸铁可知, 酸化反应不能引入新的杂质, 需要硫酸酸化, 铁锈中氧化铁和酸反应生成铁离子和水, 反应的离子方程式为:



故答案为: H_2SO_4 ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + (x+3) \text{H}_2\text{O}$;

(3) 反应釜中加入氧化剂的作用是氧化亚铁离子为铁离子, 氧化剂不引入新的杂质, A、B、D 都会引入新的杂质, C 中过氧化氢被还原生成水无杂质离子引

入，故答案为：C；

(4) 铁离子易水解生成红褐色氢氧化铁胶体，聚合釜中溶液的 pH 必须控制在一定的范围内，pH 偏小时 Fe^{3+} 水解程度弱，pH 偏大时则容易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，产率降低，

故答案为：容易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，产率降低；

(5) 减压蒸发在较低温度下可进行，防止常压蒸发温度过高聚合硫酸铁分解，故答案为：可以防止温度过高，聚合硫酸铁分解；

$$(6) n(\text{OH}^-) = (V_0 - V) \times 10^{-3} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, n(\text{Fe}) = \frac{m_{\text{Fe}}}{56 \text{ g/mol}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{56} \text{ mol}, B = \frac{3n(\text{OH}^-)}{n(\text{Fe})}$$

$$(n \text{ 为物质的量}) = 3 \times \frac{(V_0 - V) \times 10^{-3} \text{ L} \times c \text{ mol/L}}{\frac{m_{\text{Fe}}}{56} \text{ mol}} = \frac{0.168c(V_0 - V)}{m_{\text{Fe}}},$$

故答案为： $\frac{0.168c(V_0 - V)}{m_{\text{Fe}}}$.

【点评】本题考查了物质组成探究、物质性质的分析、试剂选择和离子反应实质的理解应用，注意信息的分析，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】(15 分)

12. (15 分) 砷化镓 (GaAs) 是优良的半导体材料，可用于制作微型激光器或太阳能电池的材料等。回答下列问题：

(1) 写出基态 As 原子的核外电子排布式 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

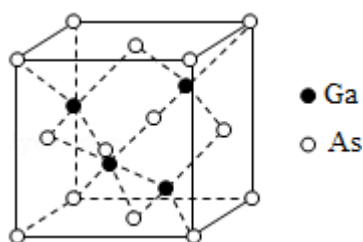
(2) 根据元素周期律，原子半径 Ga 大于 As，第一电离能 Ga 小于 As。(填“大于”或“小于”)

(3) AsCl_3 分子的立体构型为 三角锥形，其中 As 的杂化轨道类型为 sp^3 .

(4) GaF_3 的熔点高于 1000°C ， GaCl_3 的熔点为 77.9°C ，其原因是 GaF_3 为离子晶体， GaCl_3 为分子晶体，离子晶体的熔点高 .

(5) GaAs 的熔点为 1238°C ，密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，其晶胞结构如图所示。该晶体的类型为 原子晶体，Ga 与 As 以 共价 键键合。Ga 和 As 的摩尔质量分别为 $M_{\text{Ga}} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $M_{\text{As}} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，原子半径分别为 $r_{\text{Ga}} \text{ pm}$ 和 $r_{\text{As}} \text{ pm}$ ，阿伏伽德罗常数值为 N_A ，则 GaAs 晶胞中原子的体积占晶胞体积的百分率为

$$\frac{4\pi \times 10^{-30} N_A \rho (r_{Ga}^3 + r_{As}^3)}{3(M_{Ga} + M_{As})} \times 100\%$$



【考点】86：原子核外电子排布；8B：元素电离能、电负性的含义及应用；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) As 为 VA 族 33 号元素，电子排布式为：1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p³；

(2) 同一周期，原子序数越小半径越大，同周期第一电离能从左到右，逐渐增大；

(3) AsCl₃ 中价层电子对个数 = σ 键个数 + 孤电子对个数 = 3 + $\frac{5-3 \times 1}{2}$ = 4，所以原子杂化方式是 sp³，由于有一对孤对电子对，分子空间构型为三角锥形；

(4) GaF₃ 的熔点高于 1000℃，GaCl₃ 的熔点为 77.9℃，其原因是 GaF₃ 为离子晶体，GaCl₃ 为分子晶体，离子晶体的熔点高；

(5) GaAs 的熔点为 1238℃，熔点较高，以共价键结合形成属于原子晶体，密度为 ρ g·cm⁻³，根据均摊法计算，As：8 × $\frac{1}{8}$ + 6 × $\frac{1}{2}$ = 4，Ga：4 × 1 = 4，故其晶胞中原子所占的体积 V₁ = ($\frac{4}{3}\pi r_{As}^3 \times 4 + \frac{4}{3}\pi r_{Ga}^3 \times 4$) × 10⁻³⁰，晶胞的体积

$$V_2 = \frac{m}{\rho} = \frac{4 \times \frac{(M_{Ga} + M_{As})}{N_A}}{\rho}$$

，故 GaAs 晶胞中原子的体积占晶胞体积的百分率为

$$\frac{V_1}{V_2} \times 100\% \text{ 将 } V_1、V_2 \text{ 带入计算得百分率} = \frac{4\pi \times 10^{-30} N_A \rho (r_{Ga}^3 + r_{As}^3)}{3(M_{Ga} + M_{As})} \times 100\%.$$

【解答】解：(1) As 为 VA 族 33 号元素，电子排布式为：1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p³，故答案为：1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p³；

(2) 根据元素周期律，Ga 与 As 位于同一周期，Ga 原子序数小于 As，故半径

Ga 大于 As, 同周期第一电离能从左到右, 逐渐增大, 故第一电离能 Ga 小于 As,

故答案为: 大于; 小于;

(3) AsCl_3 中价层电子对个数 = σ 键个数 + 孤电子对个数 = $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 所以原子

杂化方式是 sp^3 , 由于有一对孤对电子对, 分子空间构型为三角锥形,

故答案为: 三角锥形; sp^3 ;

(4) GaF_3 的熔点高于 1000°C , GaCl_3 的熔点为 77.9°C , 其原因是 GaF_3 为离子晶体, GaCl_3 为分子晶体, 离子晶体的熔点高,

故答案为: GaF_3 为离子晶体, GaCl_3 为分子晶体, 离子晶体的熔点高;

(5) GaAs 的熔点为 1238°C , 熔点较高, 以共价键结合形成属于原子晶体, 密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 根据均摊法计算, As: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Ga: $4 \times 1 = 4$, 故其晶胞中原子所占的体积 $V_1 = \left(\frac{4}{3} \pi r_{\text{As}}^3 \times 4 + \frac{4}{3} \pi r_{\text{Ga}}^3 \times 4 \right) \times 10^{-30}$, 晶胞的体积

$$V_2 = \frac{m}{\rho} = \frac{4 \times \frac{(M_{\text{Ga}} + M_{\text{As}})}{N_{\text{A}}}}{\rho}, \text{ 故 } \text{GaAs} \text{ 晶胞中原子的体积占晶胞体积的百分率为}$$

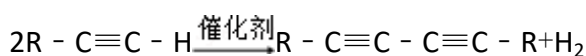
$$\frac{V_1}{V_2} \times 100\% \text{ 将 } V_1、V_2 \text{ 带入计算得百分率} = \frac{4\pi \times 10^{-30} N_{\text{A}} \rho (r_{\text{Ga}}^3 + r_{\text{As}}^3)}{3(M_{\text{Ga}} + M_{\text{As}})} \times 100\%,$$

故答案为: 原子晶体; 共价; $\frac{4\pi \times 10^{-30} N_{\text{A}} \rho (r_{\text{Ga}}^3 + r_{\text{As}}^3)}{3(M_{\text{Ga}} + M_{\text{As}})} \times 100\%$.

【点评】 本题考查了分子空间构型、电子排布式、原子杂化方式、晶胞密度的计算、电离能及半径大小比较等知识, 综合性较强, 最后的计算难度较大, 要求学生有较严谨的态度和扎实的基础, 也是对学生能力的考查.

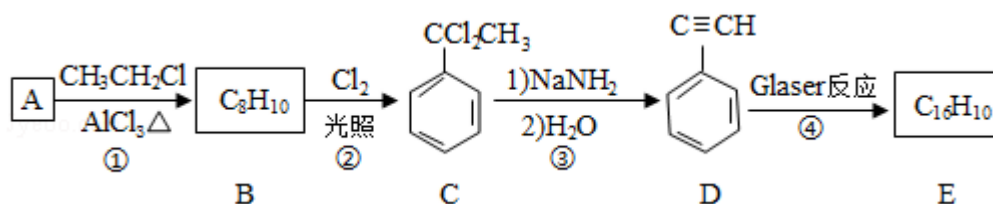
四、【化学-选修 5: 有机化学基础】(15 分)

13. (15 分) 端炔烃在催化剂存在下可发生偶联反应, 成为 Glaser 反应.

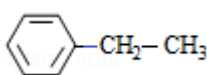
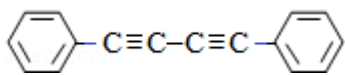


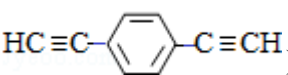
该反应在研究新型发光材料、超分子化学等方面具有重要价值. 下面是利用

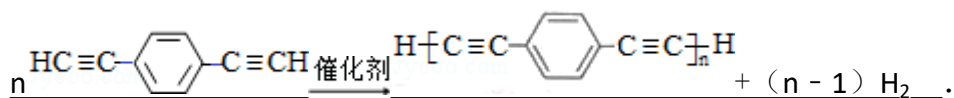
Glaser 反应制备化合物 E 的一种合成路线：



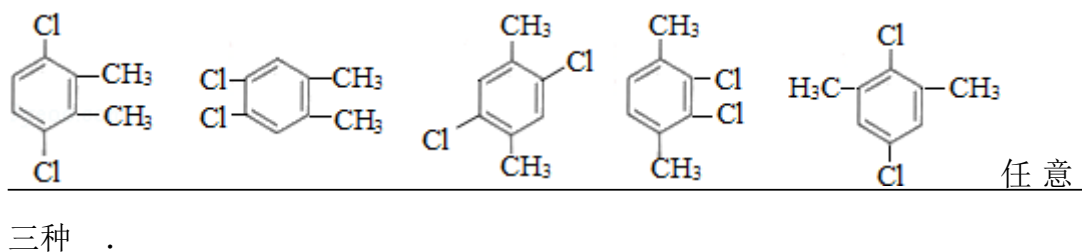
回答下列问题：

- (1) B 的结构简式为 ，D 的化学名称为 苯乙炔。
- (2) ①和③的反应类型分别为 取代反应、消去反应。
- (3) E 的结构简式为 。用 1mol E 合成 1,4-二苯基丁烷，理论上需要消耗氢气 4 mol。

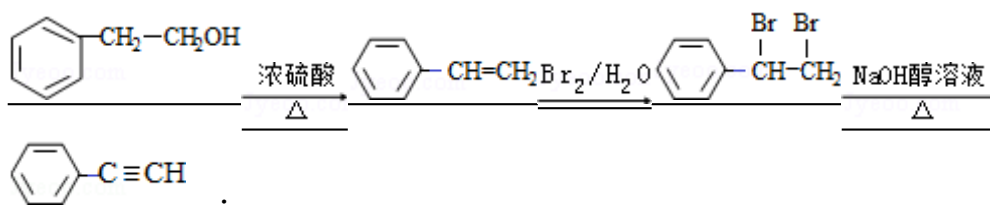
- (4) 化合物 () 也可发生 Glaser 偶联反应生成聚合物，该聚合反应的化学方程式为



- (5) 芳香化合物 F 是 C 的同分异构体，其分子中只有两种不同化学环境的氢，数目比为 3 : 1，写出其中 3 种的结构简式

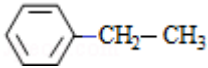


- (6) 写出用 2-苯基乙醇为原料（其他无机试剂任选）制备化合物 D 的合成路线

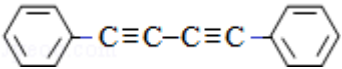


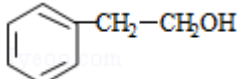
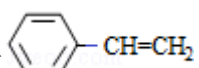
【考点】HC：有机物的合成。

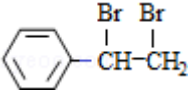
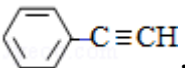
【专题】534：有机物的化学性质及推断。

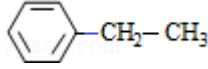
【分析】由 B 的分子式、C 的结构简式可知 B 为 ，则 A 与氯乙烷

发生取代反应生成 B，则 A 为 。对比 C、D 的结构可知 C 脱去 2 分子 HCl，同时形成碳碳三键得到 D，该反应属于消去反应。D 发生信息中的偶联

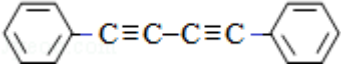
反应生成 E 为 .

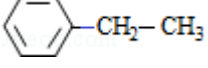
(6)  在浓硫酸、加热条件下发生消去反应生成 ,

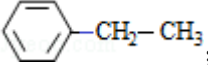
然后与溴发生加成反应生成 ，最后在氢氧化钠醇溶液、加热条件下发生消去反应生成 .

【解答】解：由 B 的分子式、C 的结构简式可知 B 为 ，则 A 与氯

乙烷发生取代反应生成 B，则 A 为 。对比 C、D 的结构可知 C 脱去 2 分子 HCl，同时形成碳碳三键得到 D，该反应属于消去反应。D 发生信息中的偶

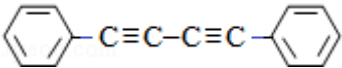
联反应生成 E 为 .

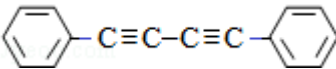
(1) B 的结构简式为 ，D 的化学名称为苯乙炔，

故答案为： ；苯乙炔；

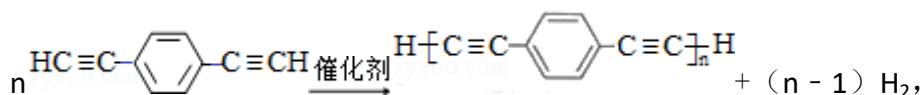
(2) ①和③的反应类型分别为取代反应、消去反应，

故答案为：取代反应、消去反应；

(3) E 的结构简式为 ，用 1mol E 合成 1，4 - 二苯基丁烷，碳碳三键与氢气发生加成反应，理论上需要消耗氢气 4mol，

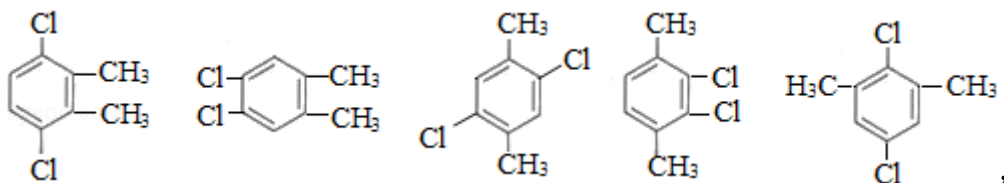
故答案为： ；4；

(4) 化合物 () 也可发生 Glaser 偶联反应生成聚合物，该聚合反应的化学方程式为：

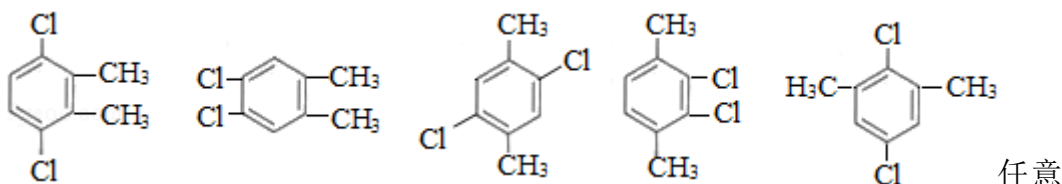


故答案为： $n \text{ HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{H}-[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}]_n-\text{H} + (n-1) \text{H}_2$;

(5) 芳香化合物 F 是 C 的同分异构体，其分子中只有两种不同化学环境的氢，数目比为 3 : 1，可能的结构简式为：



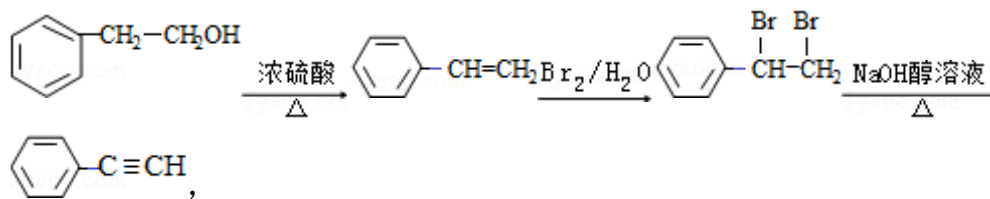
故 答 案 为 :



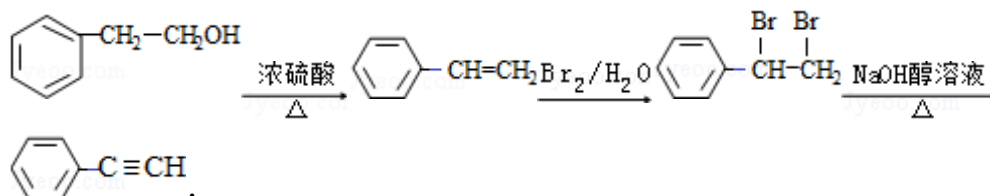
3 种;

(6) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 在浓硫酸、加热条件下发生消去反应生成 $\text{CH}=\text{CH}_2$,

然后与溴发生加成反应生成 $\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{Br}$, 最后在氢氧化钠醇溶液、加热条件下发生消去反应生成 $\text{C}\equiv\text{CH}$, 合成路线流程图为:



故 答 案 为 :



【点评】 本题考查有机物的推断与合成、有机反应类型、限制条件同分异构体书写、对信息的获取与迁移运用等，是对有机化学基础的综合考查，是有机化学常考题型，熟练掌握官能团的性质与转化。