

**2016年普通高等学校招生全国统一考试（新课标I卷）
理科综合（化学部分）**

一、选择题：

7. 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%

【答案】D

【解析】A、蚕丝的主要成分为蛋白质，灼烧时会有烧焦羽毛的气味，而人造纤维由纤维素改性得到，灼烧时有刺激性气味，可由此区分二者，故A正确。
B、食用油反复加热，碳链会变成环状，产生稠环芳烃等有害物质，故B正确。
C、加热、强酸碱、重金属盐均可以使蛋白质变性，因此加热可杀死流感病毒，故C正确。
D、医用酒精中乙醇的浓度为75%，工业酒精中乙醇的浓度为95%，故D错误。因此，本题选D。

8. 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. 1 mol N_2 与 4 mol H_2 反应生成的 NH_3 分子数为 $2N_A$
- C. 1 mol 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 $0.4N_A$

【答案】A

【解析】A、乙烯和丙烯最简式均为 CH_2 ，14g 混合气体中含有的原子团 CH_2 的物质的量为 1 mol，含有的氢原子数为 $2N_A$ ，故A正确。
B、若 1 mol 的 N_2 与 4 mol 的 H_2 完全反应则生成 2 mol NH_3 ，但此反应是可逆反应，反应不完全，所以 NH_3 分子数小于 $2N_A$ ，故B错误。
C、Fe 溶于过量硝酸，由于硝酸具有强氧化性，最终氧化产物是 Fe^{3+} ，因此 1 mol Fe 与过量硝酸反应转移 $3N_A$ 电子，故C错误。
D、标准状况下， CCl_4 呈液态，2.24L CCl_4 不能由气体摩尔体积得出其物质的量为 0.1 mol，故其含有的共价键数也不为 $0.4N_A$ ，故D错误。因此，本题选A。

9. 下列关于有机化合物的说法正确的是（ ）

- A. 2-甲基丁烷也称为异丁烷
- 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

【答案】B

【解析】A、2-甲基丁烷，其结构简式为 $\begin{matrix} CH_3CHCH_2CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ ，共 5 个碳，习惯命名法应该为异戊烷，故A错误。

B、乙烯生成乙醇的反应方程式为： $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_3CH_2OH$ ，符合加成反应的定义，故B正确。

C、 C_4H_9Cl 有4种同分异构体，分别为 $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ 、 $\begin{matrix} CH_3CHCH_2CH_3 \\ | \\ Cl \end{matrix}$ 、

$\begin{matrix} CH_3CHCH_2Cl \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ 、 $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3C-Cl \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ ，故C错误。

D、高分子化合物要求分子量在10000以上，油脂是高级脂肪酸甘油酯，不属于高分子化合物，故D错误。
因此，本题选B。

10. 下列实验操作能达到实验目的的是 ()

- 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

【答案】C

【解析】A、乙酸和乙醇反应的产物为乙酸乙酯，分离乙酸乙酯应该用分液漏斗，长颈漏斗不带有活塞，无法用于分离操作，故A错误。

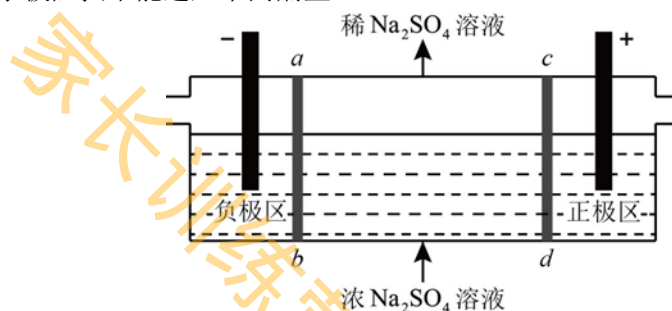
B、NO会与空气中的氧气反应生成 NO_2 ，且NO密度与空气相近，故不能用排空气法收集，故B错误。

C、氯化铁易发生水解，所以配制时应在较浓的盐酸中溶解，抑制其水解，防止生成沉淀，再加水稀释，故C正确。

D、将 Cl_2 与HCl的混合气体通过饱和食盐水可除去其中的HCl，但是得到的 Cl_2 未干燥，会含有水蒸气，故D错误。

因此，本题选C。

11. 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。



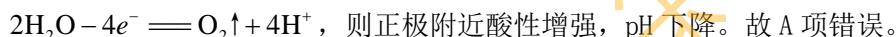
下列叙述正确的是 ()

- 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 $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$ ，负极区溶液pH降低
- D. 当电路中通过1 mol电子的电量时，会有0.5 mol的 O_2 生成

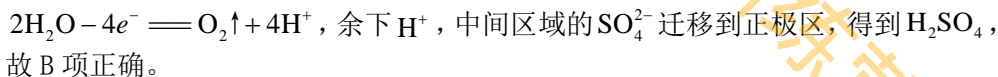
【答案】B

【解析】直流电作用下电解硫酸钠溶液，由于钠离子与硫酸根在水溶液中均不放电，因此其本质为电解水。

A、电流从正极流出，负极流入， SO_4^{2-} 为阴离子，其移动方向应与电流相反，因此 SO_4^{2-} 向正极区（阳极）移动。正极区发生氧化反应，电极反应为



B、负极区（阴极）的电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ，剩余 OH^- ，中间区域的 Na^+ 迁移到负极区，得到 NaOH ；正极区的电极反应为

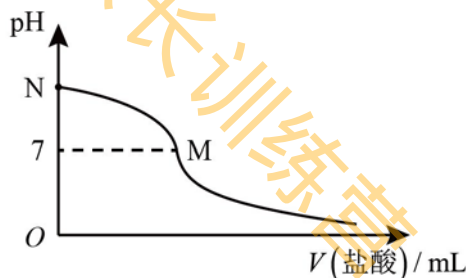


C、负极区发生还原反应： $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ，负极附近碱性增强，pH升高，故C错误。

D、由正极区的电极反应可知，转移电子与产生氧气的物质的量之比为4:1，因此转移1 mol电子时会有0.25 mol氧气生成，故D项错误。

因此，本题选B。

12. 298 K时，在20.0 mL $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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20.0 mL
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 $\text{pH} < 12$

【答案】D

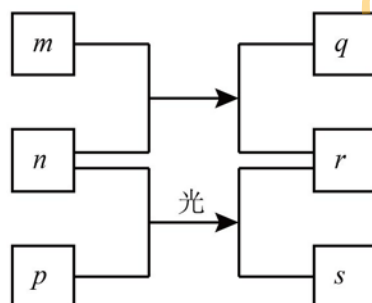
【解析】A、向氨水当中滴加稀盐酸，两者等物质的量反应则达到滴定终点，产物为 NH_4Cl ，其溶液显酸性，应选择在酸性范围内变色的指示剂，如甲基橙的变色范围为3.1~4.4。而酚酞的变色范围是8.2~10.0，在碱性范围内变色，不能作为该滴定的指示剂，故A项错误。

B、盐酸体积为20 mL时恰好反应生成 NH_4Cl ， $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 导致其溶液pH小于7，而M点处pH=7，故B项错误。

C、因为溶液pH=7，所以 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，又由于电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$ ，可得 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ ，二者浓度约为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，远大于 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，故C错误。

D、若开始时pH为12，则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时对应氨水的电离度为10%，由于题中给出氨水电离度为1.32%，远低于10%，则pH应小于12，故D正确。因此，本题选D。

13. 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。0.01 mol·L⁻¹ r溶液的pH为2，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

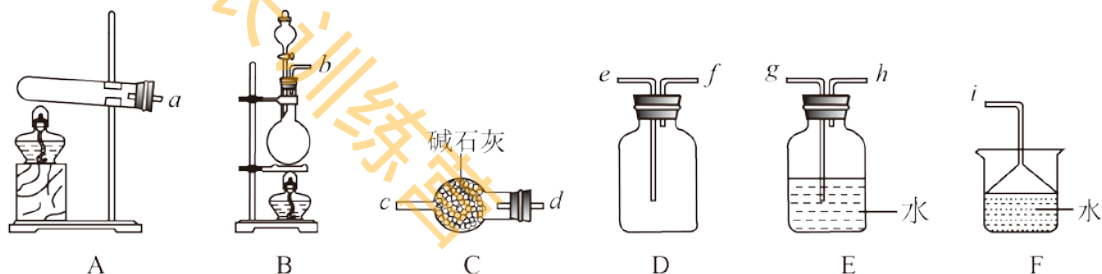
【答案】C

【解析】Z的单质n为黄绿色气体，n为Cl₂，因此Z为氯元素。0.01 mol·L⁻¹ r的水溶液pH值为2，说明r为一元强酸。Cl₂与p在光的条件下反应得到r以及难溶于水的混合物s，因此p为烷烃（如CH₄），r为HCl，s为发生取代反应后的有机混合物。Cl₂与m反应可得HCl以及具有漂白性的q，可知m为H₂O，q为HClO。综上，W、X、Y、Z分别为H、C、O、Cl。
 A、原子半径大小排序为H < O < C，即W < Y < X（C与O同周期，原子序数大者半径小，H的原子半径是所有原子中最小的），故A错误。
 B、元素非金属性中O > C，即Y > X，故B错误。
 C、Y为氧元素，其氢化物为H₂O或H₂O₂，常温下均为液态，故C正确。
 D、X为碳元素，其最高价氧化物的水化物为碳酸，是弱酸，故D错误。
 因此，本题选C。

26. （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NH₃将NO_x还原生成N₂。某同学在实验室中对NH₃与NO₂反应进行了探究。回答下列问题：

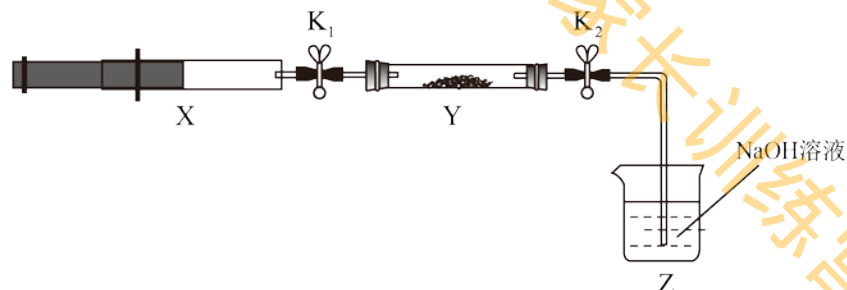
（1）氨气的制备



- ①氨气的发生装置可以选择上图中的_____，反应的化学方程式为_____。
 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 → _____
 （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 中的气体缓慢通入 Y 管中	①Y 管中_____	②反应的化学方程式_____
将注射器活塞退回原处并固定，待装置恢复到温室	Y 管中有少量水珠	生态的气态水凝聚
打开 K_2	③_____	④_____

【答案】 (1) ①A; $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; ②d→c→f→e→i

(2) ①气体红棕色逐渐变浅; ② $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$; ③ NaOH 溶液倒吸入 Y 管; ④当产物中的 H_2O 为液体时，反应过程中气体的总物质的量减小，恢复原体积后装置中气压小于大气压。

【解析】 (1) ①实验室制取氨气的常用方法是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 NH_4Cl 混合加热，或者 CaO 中滴入浓氨水（不需要加热）。这里提供的装置只有 A 适合第一种方法。②要收集干燥的氨气应用碱石灰进行干燥，干燥管应“大进小出”，即 d 进 c 出；由于氨气的密度比空气小，应用向下排空气法进行收集，即 f 进 e 出；最后应进行尾气处理，并要防止倒吸，应接 i。

(2) ①②: NH_3 和 NO_2 反应，根据氧化还原反应规律，生成 N_2 ，反应方程式为 $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ，产物均无色，因此随着反应的进行， NO_2 的红棕色会逐渐变浅。③④: 当产物中的 H_2O 为液体时，反应过程中气体总物质的量减小，恢复原体积后装置中气压小于大气压，因此 NaOH 溶液会倒吸。

27. (15分)

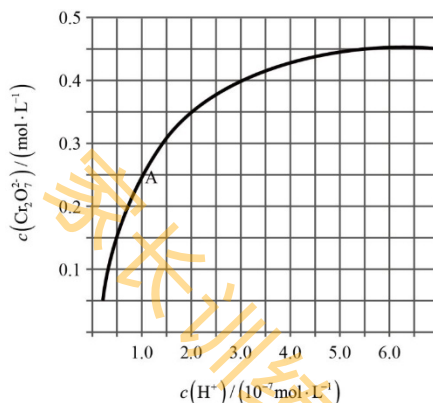
元素铬 (Cr) 在溶液中主要以 Cr^{3+} (蓝紫色)、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (绿色)、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙红色)、 CrO_4^{2-} (黄色) 等形式存在。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为难溶于水的灰蓝色固体，回答下列问题：

(1) Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的化学性质相似。在 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中逐滴加入 NaOH 溶液直至过量，可观察到的现象是_____。

(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由图可知，溶液酸性增大， CrO_4^{2-} 的平衡转化率
_____（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
_____。



③温度升高，溶液中 CrO_4^{2-} 的平衡转化率减小，则
该反应的 ΔH _____ 0（填“大于”、“小于”或“等
于”）。

（3）在化学分析中采用 K_2CrO_4 为指示剂，以
 AgNO_3 ，标准溶液滴定溶液中 Cl^- ，利用 Ag^+ 与
 CrO_4^{2-} 生成砖红色沉淀，指示剂达滴定终点。当溶
液中 Cl^- 恰好沉淀完全（浓度等于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）时，溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 为
_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时溶液中 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 等于 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。（已知 Ag_2CrO_4 、 AgCl
的 K_{sp} 分别为 2.0×10^{-12} 和 2.0×10^{-10} ）。

（4）+6 价格的化合物毒性较大，常用 NaHSO_3 将废液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原成 Cr^{3+} ，该反应的离
子方程式为 _____。

【答案】（1）蓝紫色溶液变浅，同时生成灰蓝色沉淀，继续滴加 NaOH 溶液，沉淀溶解，最
终溶液变绿色

（2）① $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ②增大； 1.0×10^{14} ； ③小于

（3） 2.0×10^{-5} ； 5.0×10^{-3}

（4） $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

或： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 5\text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

【解析】（1）类比 Al^{3+} 与 NaOH 反应的性质，但需注意反应过程中伴有颜色变化。 Cr^{3+} 为
蓝紫色，滴加 NaOH 后蓝紫色变浅同时产生灰蓝色沉淀 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，继续滴加，沉淀
溶解， $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 变为 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ，溶液最终变为绿色。

（2）①选修四 26 页的方程式， Na_2CrO_4 在酸性条件会转化为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。②从图
上可以看出， H^+ 浓度升高， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度上升，说明反应向右进行的更多， CrO_4^{2-} 的
平衡转化率增大；根据 A 点数据，列三段式计算平衡常数：



$$K = \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c(\text{CrO}_4^{2-})^2 \cdot c(\text{H}^+)^2} = \frac{0.25}{0.5^2 \times (10^{-7})^2} = 10^{14}$$

③升高温度，溶液中 CrO_4^{2-} 平衡转化率减小，说明反应逆向移动，故该反应为放热
反应， $\Delta H < 0$ 。

（3）已知 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$ ，

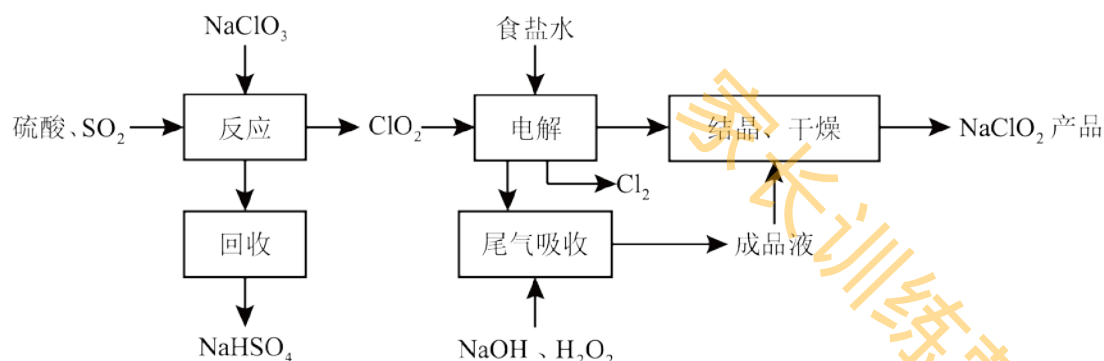
$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10}$ ，当根据沉淀溶解平衡可得：

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{Ag}^+)^2} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{(2.0 \times 10^{-5})^2} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

（4） NaHSO_3 盐溶液为酸性，因此配平时应在方程式左边添加 H^+ 或 HSO_3^- 。

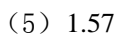
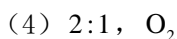
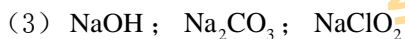
28. NaClO_2 是一种重要的杀菌消毒剂，也常用来漂白织物等，其一种生产工艺如下：



回答下列问题：

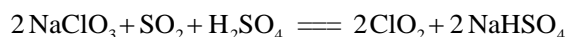
- (1) NaClO_2 中 Cl 的化合价为_____。
- (2) 写出“反应”步骤中生成 ClO_2 的化学方程式_____。
- (3) “电解”所用食盐水由粗盐水精制而成，精制时，为除去 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，要加入的试剂分别为_____、_____。“电解”中阴极反应的主要产物是_____。
- (4) “尾气吸收”是吸收“电解”过程排出的少量 ClO_2 ，此吸收反应中，氧化剂与还原剂的物质的量之比为_____，该反应中氧化产物是_____。
- (5) “有效氯含量”可用来衡量含氯消毒剂的消毒能力，其定义是：每克含氯消毒剂的氧化能力相当于多少克 Cl_2 的氧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

【答案】 (1) +3



【解析】 (1) NaClO_2 中 Na 为 +1 价，O 为 -2 价，计算可得 Cl 的化合价为 +3。

(2) 由流程图可知反应物为 H_2SO_4 、 SO_2 和 NaClO_3 ，产物为 ClO_2 和 NaHSO_4 ，根据氧化还原化合价升降守恒进行配平，可得方程式为：



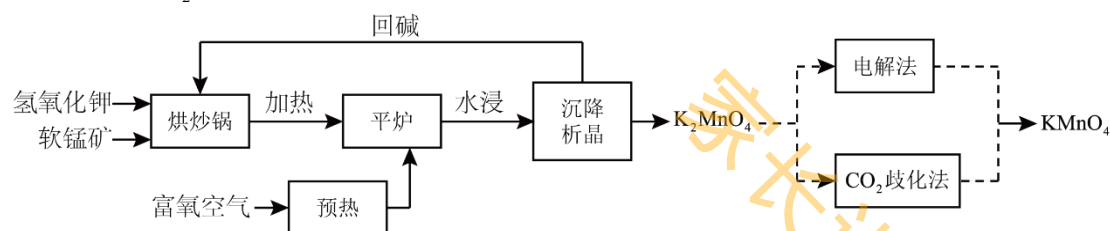
(3) 粗盐提纯过程，主要考虑除去杂质离子，且不引入新的杂质，故加入 NaOH 除去 Mg^{2+} ，加入 Na_2CO_3 除去 Ca^{2+} ；电解食盐水并加入 ClO_2 ，产物中有 NaClO_2 生成，由于阴极发生还原反应，所以应该是 ClO_2 在阴极被还原生成 NaClO_2 。

(4) 根据尾气吸收过程中加入的反应物和生成物，写出氧化还原反应方程式并配平，可得： $2\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaClO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。其中氧化剂为 ClO_2 ，还原剂为 H_2O_2 ，氧化剂与还原剂的比值为 2:1，该反应的氧化产物为 O_2 。

(5) “有效氯含量”的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。其实就是求相同质量的 NaClO_2 和 Cl_2 在还原为 Cl^- 时，转移的电子数之比。 1 mol NaClO_2 还原为 Cl^- 时转移 4 mol 电子， 1 mol Cl_2 还原为 Cl^- 时转移 2 mol 电子，也就是说每摩尔 NaClO_2 相当于 2 mol Cl_2 。即 90.5 g NaClO_2 相当于 142 g Cl_2 ，即“有效氯含量” = $\frac{142}{90.5} = 1.57$ （保留两位小数）。

36. [化学——选修 2：化学与技术]（15 分）

高锰酸钾 (KMnO_4) 是一种常见氧化剂。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_____。

(2) “平炉”中发生反应的化学方程式为_____。

(3) “平炉”中需要加压,其目的是_____。

(4) 将 K_2MnO_4 转化为 KMnO_4 的生产有两种工艺。

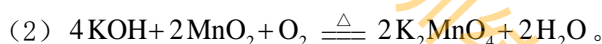
① “ CO_2 歧化法”是传统工艺,即在 K_2MnO_4 溶液中通入 CO_2 气体,使体系呈中性或弱酸性, K_2MnO_4 发生歧化反应。反应中生成 KMnO_4 、 MnO_2 和_____ (写化学式)。

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_____,阴极逸出的气体是_____。

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

(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_____ (列出计算式即可,已知 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$)。

【答案】(1) 增大接触面积,提高反应速率。



(3) 增大压强,提高反应速率。

(4) ① KHCO_3 ; ② $\text{MnO}_4^{2-} - e^- = \text{MnO}_4^-$; H_2 ; ③ 3:2

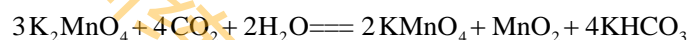
(5)
$$\frac{\frac{2}{5} \times 0.2000 \times 20.00 \times 10^{-3} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.0800} \times 100\%$$

【解析】(1) 影响固体反应速率的因素之一是接触面积,粉碎矿石可增大其接触面积,提高反应速率。

(2) 由题目可知 MnO_2 转化为 K_2MnO_4 , MnO_2 作还原剂,氧化剂应为空气中的 O_2 ,反应物还有 KOH ,根据氧化还原基本原理配方程式即可。

(3) 反应不是可逆反应,加压应从反应速率的方面来考虑。由于此反应有气体参加,增大压强,氧气的浓度提高,反应速率提高。

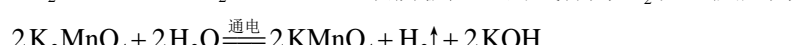
(4) ①由于反应体系为中性或弱酸性, CO_2 没有变价,产物应为 KHCO_3 ,故反应的方程式为:



②阳极反应为氧化反应, MnO_4^{2-} 被氧化为 MnO_4^- ,电极反应为



阴极反应为还原反应,电极反应为



③电解中所有的 K_2MnO_4 都转化成了 KMnO_4 ，而歧化反应中只有 $\frac{2}{3}$ 的 K_2MnO_4 转化为了 KMnO_4 ，因此利用率之比为 $1:\frac{2}{3}$ ，即 3:2。

(5) 由题中反应方程式得到 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应的比例为 2:5，列式计算：

$$\frac{m(\text{KMnO}_4)}{m(\text{样品})} \times 100\% = \frac{c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times M(\text{KMnO}_4)}{m(\text{样品})} \times 100\%$$

$$\text{即：} \frac{\frac{2}{5} c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \times V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \times \frac{V_{\text{总}}(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{滴}}(\text{KMnO}_4)} \times M(\text{KMnO}_4)}{m(\text{样品})} \times 100\%$$

$$\text{代入数据得：} \frac{\frac{2}{5} \times 0.2000 \times 20.00 \times 10^{-3} \times \frac{100}{24.48} \times 158}{1.0800} \times 100\%$$

37. [化学——选修 3: 物质结构与性质] (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 $[\text{Ar}]$ _____，有 _____ 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 _____。

(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 _____。

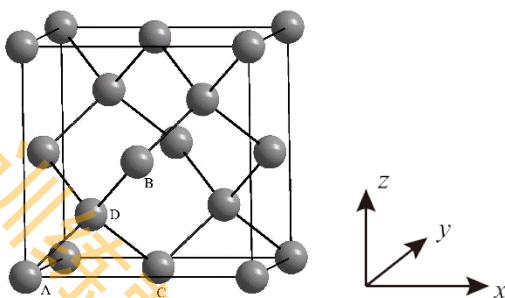
	GeCl_4	GeBr_4	GeI_4
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-49.5	26	146
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	83.1	186	约 400

(4) 光催化还原 CO_2 制备 CH_4 反应中，带状纳米 Zn_2GeO_4 是该反应的良好催化剂，Zn、Ge、O 电负性由大至小的顺序是 _____。

(5) Ge 单晶具有金刚石型结构，其中 Ge 原子的杂化方式为 _____，微粒之间存在的作用力是 _____。

(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，下图为 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 _____。



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 $a = 565.76\text{pm}$ ，其密度为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式即可)。

【答案】(1) $3d^{10}4s^24p^2$ ；2。

(2) Ge 原子半径较大，难以形成稳定的 π 键，不易形成双键或叁键。

(3) GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 的熔沸点依次上升。因为其组成和结构相似的物质，随分子量增大，范德华力增大，熔沸点上升。

(4) $O > Ge > Zn$ 。

(5) sp^3 ，共价键。

(6) ① $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ；② $\frac{8 \times 73}{6.02 \times 10^{23} \times (565.76 \times 10^{-10})^3}$ 。

【解析】(1) 锗位于硅的正下方，是 $(14+18=32)$ 号元素，核外电子排布为 $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$ 。

(2) 双键、叁键与单键中均有 σ 键，但只有双键和叁键中存在 π 键。锗难以形成双键或叁键，说明锗难以形成稳定的 π 键。这是因为 Ge 原子半径较大，4p 形成肩并肩重叠较难。

(3) 由表中数据可知，三种物质熔沸点均不高，均为分子晶体，并且不存在氢键，因此熔沸点由范德华作用力的强弱决定。即熔沸点依次升高，是范德华力依次增强的结果，而对于组成和结构相似的物质而言，范德华力主要受分子量决定。分子量越大，范德华力越大，熔沸点越高。

(4) 由三种元素在周期表的相对位置可知电负性相对强弱。

(5) 锗与金刚石结构相似，金刚石中碳原子是 sp^3 杂化，锗晶体中锗也是相同的杂化，原子间以共价键结合。

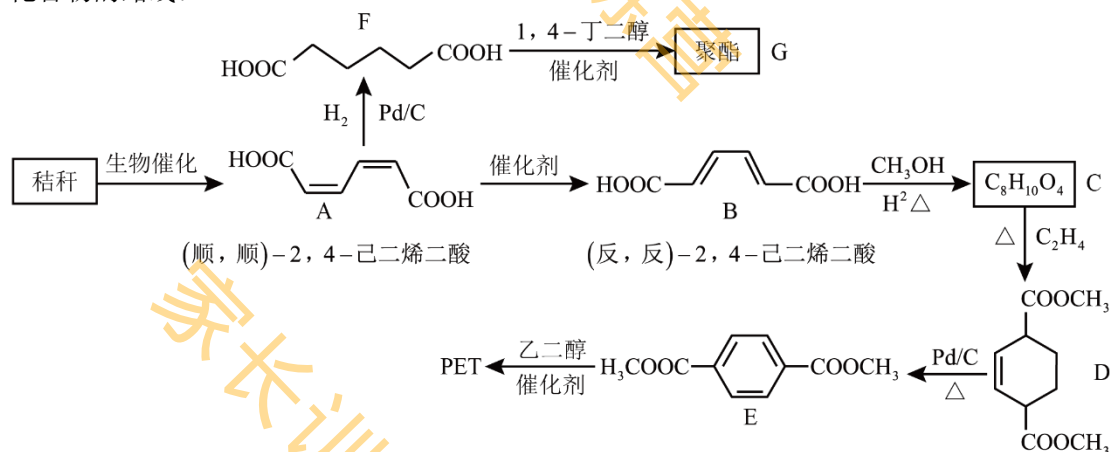
(6) ① 将晶胞切成 8 个相同的小正方体后，D 是左下角小正方体的体心，因此原子坐标是 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ；

② 每个晶胞中含有 8 个锗原子，根据密度公式进行计算，注意换算单位：

$$\rho = \frac{M(\text{晶胞})}{N_A \square V(\text{晶胞})} = \frac{8M(\text{Ge})}{N_A \square a^3} = \frac{8 \times 73}{6.02 \times 10^{23} \times (565.76 \times 10^{-10})^3}$$

38. [化学——选修 5：有机化学基础] (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_____。(填标号)

- 糖类都有甜味，具有 $C_nH_{2m}O_m$ 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_____。

(3) D 中的官能团名称为_____，D 生成 E 的反应类型为_____。

(4) F 的化学名称是_____，由 F 生成 G 的化学方程式为_____。

(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, 0.5 mol W 与足量碳酸氢钠溶液反应生成 44g CO₂, W 共有_____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_____。

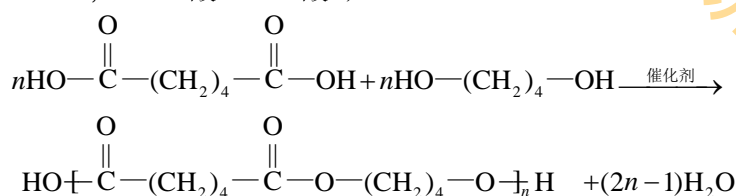
(6) 参照上述合成路线, 以 (反, 反)-2, 4-己二烯和 C₂H₄ 为原料 (无机试剂任选), 设计制备对苯二甲酸的合成路线_____。

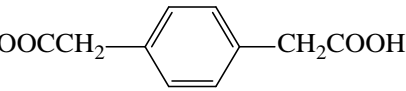
【答案】 (1) cd

(2) 取代反应 (酯化反应)

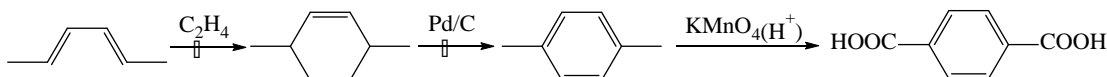
(3) 酯基、碳碳双键; 氧化反应

(4) 1, 6-己二酸 (己二酸);



(5) 12; 

(6)



【解析】 (1) 糖类不一定都有甜味, 比如淀粉和纤维素; 糖类也不一定具有 C_nH_{2m}O_m 的通式, 比如脱氧核糖 (C₅H₁₀O₄)、鼠李糖 (C₆H₁₂O₅) 等, 故 a 错误; 一分子麦芽糖水解得到两分子葡萄糖, 蔗糖水解得到葡萄糖和果糖, 故 b 错误; 淀粉水解得到葡萄糖, 银镜反应能用于检验含有醛基的葡萄糖, 只能检验淀粉是否发生水解, 不能检验是否水解完全, 故 c 正确; 淀粉和纤维素属于多糖, 也属于天然高分子化合物 (选修五课本 p83), 故 d 正确。

(2) C 分子式为 C₈H₁₀O₄, 不饱和度为 4, 相比 B 增加了 2 个 C, 结合 D 中的酯基, 说明 C 是由 B 与 2 分子 CH₃OH 发生酯化反应, 从反应类型说, 酯化反应也可认为是取代反应, 故答案为取代反应或酯化反应。

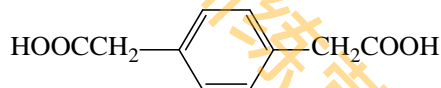
(3) D 生成 E 为失氢的过程, 为氧化反应。

(4) F 的系统名称为 1, 6-己二酸; F 和 1, 4-丁二烯生成聚酯 G 为羧基和羟基的缩聚反应 (注意不要漏掉端基原子和小分子 H₂O)。

(5) 0.5 mol W 与足量 NaHCO₃ 生成 1 mol CO₂, 说明 W 中含有两个羧基。E 不饱和度为 6, 除苯环和 2 个羧基以外的碳原子均饱和。又已知 W 为二取代芳香化合物, 对两个取代基进行分类:

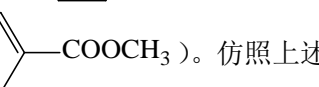
$\begin{cases} -\text{CH}_2\text{COOH} \\ -\text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$ 、 $\begin{cases} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ -\text{COOH} \end{cases}$ 、 $\begin{cases} -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH} \\ -\text{COOH} \end{cases}$ 、 $\begin{cases} -\text{CH}(\text{COOH})_2 \\ -\text{CH}_3 \end{cases}$, 共

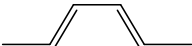

4 种情况, 分别有邻、间、对三种位置异构, 故共有 4×3=12 种。核磁共振氢谱为三组峰, 说明对称性较好, 应为对位的对称二取代物, 其结构简式为



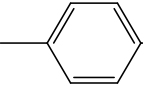
(6) 根据推断可知, C 为 H₃COOC-CH=CH-CH=CH-COOCH₃, C 与 C₂H₄ 反应可以成

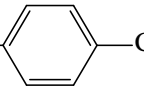
环生成 D (H₃COOC--COOCH₃), D 在 Pd/C 催化下加热, 可得 E

(H₃COOC--COOCH₃)。仿照上述反应进行过程, 可得 (反, 反)-2, 4-

己二烯 () 可与 C_2H_4 反应生成  (该反应 2014 年新课标 II 卷和 2011 年全国卷也有出现), 在 Pd/C 催化下加热, 可得

。仿照课本甲苯被 $KMnO_4$ 酸性溶液氧化的过程, 可得

 可被 $KMnO_4$ 酸性溶液氧化为对苯二甲酸

()。