

山东省日照市 2025 届高三下学期一模化学试题

学校:_____姓名:_____班级:_____考号:_____

一、单选题

1. 2025 年春晚吉祥物“巳升升”的五官设计取材于青铜器和玉器上的纹样，青铜是铜和铅的合金。关于青铜的说法正确的是

- A. 在潮湿空气中，青铜会生成铜绿 B. 青铜的硬度比纯铜小
C. 青铜是一种合金，属于纯净物 D. 青铜的熔点比纯铜高

【答案】A

【详解】A. 在潮湿空气中，铜和氧气、二氧化碳、水蒸气反应生成碱式碳酸铜，故 A 正确；
B. 合金的硬度比其组分都大，故青铜的硬度比纯铜大，故 B 错误；
C. 青铜是一种合金，是铜、铅的混合物，故 C 错误；
D. 合金的熔点比其组分都低，青铜的熔点比纯铜低，故 D 错误；
选 A。

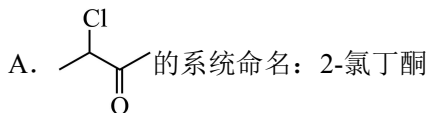
2. 下列物质在生产生活中应用错误的是

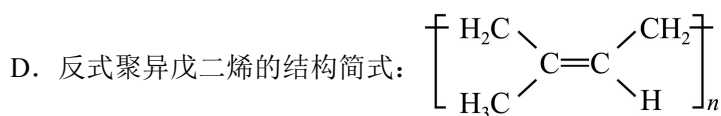
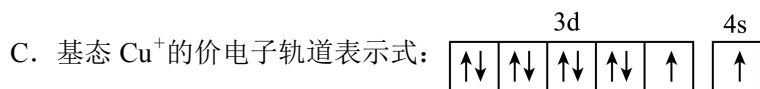
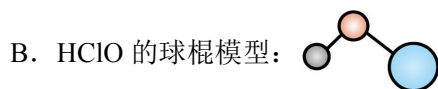
- A. ClO_2 可用于自来水消毒 B. NH_4Cl 溶液可用于除铁锈
C. 聚丙烯可用于制作医用口罩 D. 胆矾可用于检验无水乙醇中的水

【答案】D

【详解】A. ClO_2 具有强氧化性，能有效杀灭水中细菌、病毒，且副产物少，常用于自来水消毒，应用正确，A 不符合题意；
B. NH_4Cl 溶液水解呈酸性，可与铁锈反应生成可溶盐，用于除锈，应用正确，B 不符合题意；
C. 聚丙烯是医用口罩熔喷层的主要材料，能高效过滤微粒，应用正确，C 不符合题意；
D. 胆矾($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)本身含结晶水，呈蓝色，无法通过颜色变化检验乙醇中的水。正确试剂应为无水硫酸铜(白色)，遇水变蓝，因此应用错误，D 符合题意；
故选 D。

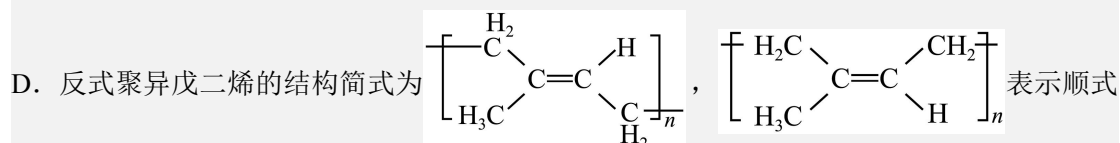
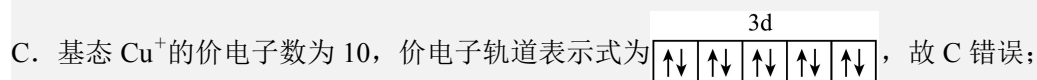
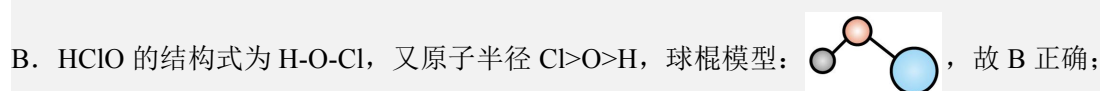
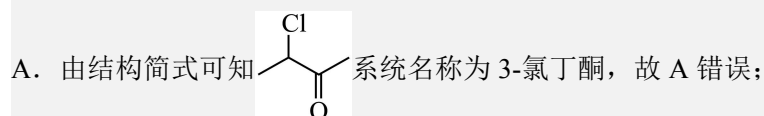
3. 下列化学用语或图示正确的是





【答案】B

【详解】



结构，故 D 错误；

故选：B。

4. 下列说法错误的是

A. 沸点： $\text{CO} > \text{N}_2$

B. 键角： $\text{NH}_4^+ < \text{NH}_3$

C. 离子键百分数： $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$

D. 稳定性： $\text{CH}_4 > \text{SiH}_4$

【答案】B

【详解】A. CO 为极性分子， N_2 为非极性分子，CO 分子间作用力大于 N_2 ，故 CO 沸点高于 N_2 ，故 A 正确；

B. 铵根、氨气中心原子均为 sp^3 杂化，其孤电子对数分别为 0、1，孤电子对与成键电子对之间的斥力大于成键电子对之间的斥力，键角： $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3$ ，故 B 错误；

C. 金属性： $\text{Mg} > \text{Al}$ ，则离子键百分数： $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ ，故 C 正确；

D. 非金属性 $\text{C} > \text{Si}$ ，非金属性越强，形成气态氢化物越稳定，故 D 正确；

故选：B。

5. 物质的性质决定用途，下列两者对应关系错误的是

- A. Na_2CO_3 具有碱性，可用作食品膨松剂
- B. 维 C 具有还原性，可作补铁剂中的抗氧化剂
- C. FeCl_3 溶液具有氧化性，可作刻蚀铜电路板的腐蚀液
- D. Na_2O_2 能与 CO_2 反应生成 O_2 ，可作潜水艇中的供氧剂

【答案】A

【详解】A. 碳酸钠 (Na_2CO_3) 碱性较强，通常不用作食品膨松剂，食品膨松剂常用的是碳酸氢钠 (小苏打)，它受热分解产生二氧化碳气体使食品蓬松，该选项错误；

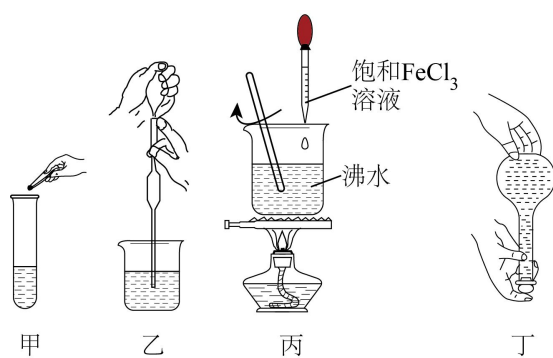
B. 维生素 C 具有还原性，可以防止补铁剂中的铁元素被氧化，能作补铁剂中的抗氧化剂，该选项正确；

C. 氯化铁 (FeCl_3) 溶液能与铜发生氧化还原反应： $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ ，利用其氧化性可作刻蚀铜电路板的腐蚀液，该选项正确；

D. 过氧化钠 (Na_2O_2) 能与二氧化碳 (CO_2) 反应生成氧气 (O_2)，化学方程式为 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ ，可作潜水艇中的供氧剂，该选项正确；

综上所述，正确答案是 A。

6. 下列图示实验中，操作规范且能达到实验目的的是



- A. 图甲：探究钠与水反应
- B. 图乙：用移液管量取 25.00mL 稀硫酸
- C. 图丙：制备氢氧化铁胶体
- D. 图丁：仅倒置一次检查容量瓶是否漏水

【答案】B

【详解】A. 探究钠与水反应应该在烧杯中进行，故 A 错误；

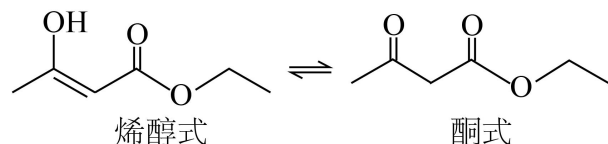
B. 可以用移液管量取 25.00mL 稀硫酸，图示操作正确，故 B 正确；

C. 制备氢氧化铁胶体不能搅拌，故 C 错误；

D. 检查容量瓶是否漏水,用右手食指顶住瓶塞,左手托住瓶底,将容量瓶倒立(瓶口朝下),观察瓶口处是否有水渗出。如果没有水渗出,将容量瓶正立,旋转瓶塞 180 度后再次倒立,重复检查,需倒置两次,故 D 错误;

答案选 B。

7. 乙酰乙酸乙酯(K)的酮式与烯醇式互变异构过程如图所示:



下列说法错误的是

- A. 通过质谱可测定 K 分子的相对分子质量
- B. 通过红外光谱可测定 K 分子的分子式
- C. 通过紫外光谱可测定 K 分子中有无共轭结构
- D. 通过核磁共振氢谱可测定 K 分子中有几种化学环境的氢原子

【答案】B

【详解】A. 质谱仪通过质荷比的数值可以确定有机化合物的相对分子质量,通过质谱图最右边的分子离子峰推测待测物质的相对分子质量, A 正确;

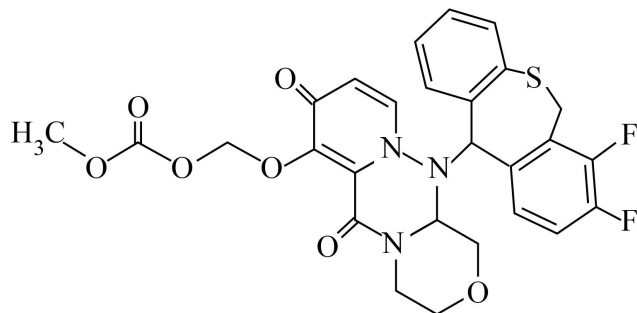
B. 有机物的红外光谱图可以获得分子中所含化学键和官能团的信息,不能确定分子式, B 错误;

C. 通过紫外光谱可以测知有机物所含的共轭结构, C 正确;

D. 核磁共振氢谱吸收峰的数目等于有机物分子中 H 原子种类, H 原子数目之比等于对应峰的面积之比,可以推知有机物分子中有几种不同类型的氢原子及它们的数目, D 正确;

故选: B。

8. 药物巴洛沙韦的主要成分 M 的结构如图所示。下列说法错误的是



- A. 可与酸性 KMnO_4 溶液反应
- B. 含有 4 种含氧官能团
- C. 可发生加成反应和取代反应
- D. 在酸性条件下水解的有机产物有 3 种

【答案】D

【详解】A. 该有机物结构中含有的碳碳双键和羟基都可以被酸性 KMnO_4 溶液氧化，因此 M 可与酸性 KMnO_4 溶液反应，A 正确；

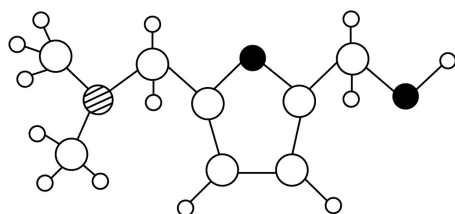
B. 从结构中可知，M 中的含氧官能团有酰胺基、羰基、醚键、酯基 4 种，B 正确；

C. M 结构中含有碳碳双键，可以发生加成反应，同时，结构中有羟基和酯基，可以发生取代反应，C 正确；

D. M 结构中含有酯基，在酸性条件下水解，生成物为 CH_3OH 、 H_2CO_3 和另一种醇，有机产物有 2 种，D 错误；

答案选 D。

9. 由 H、C、N、O 四种元素组成的化合物的成键结构如图所示，分子中五元环上原子共平面。下列说法错误的是



A. 图中⊗代表 N 原子

B. 五元环中存在的大 π 键为 π_5^6

C. 该化合物中所有碳氧键键长相等

D. 五元环上●原子的孤对电子位于 sp^2 杂化轨道

【答案】C

【详解】A. 由图可知⊗形成 3 条共价键数满足稳定结构，则该球最外层电子数为 5，代表 N 原子，故 A 正确；

B. 五元环中每个 C 原子提供 1 个电子、O 原子提供 2 个电子参与形成大 π 键，表示为： π_5^6 ，故 B 正确；

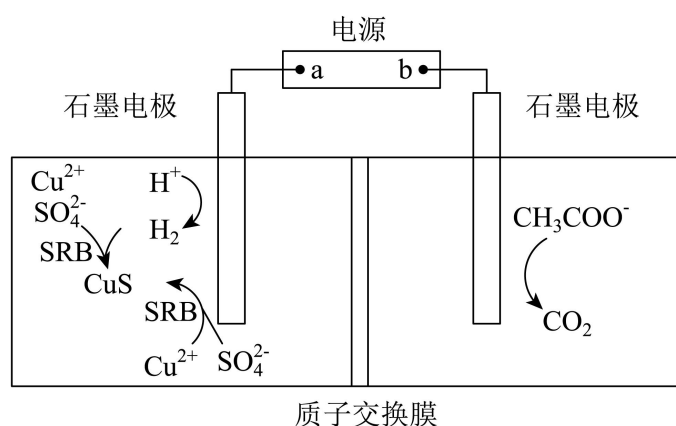
C. 五元环中碳氧键为大 π 键，而羟基氧与碳形成的碳氧键为单键，键长不相等，故 C 错误；

D. 五元环上●原子采用 sp^2 杂化，孤对电子位于 sp^2 杂化轨道，故 D 正确；

故选 C。

10. 硫酸盐还原菌(SRB)可以处理含 Cu^{2+} 的硫酸盐酸性废水，同时实现有机废水的处理，原

理如图所示，下列说法正确的是



- A. 若以铅蓄电池为电源，b 为 Pb 电极
- B. SO_4^{2-} 参与的电极反应为： $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \xrightarrow{\text{SRB}} \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$
- C. 电解一段时间后阳极区溶液的 pH 减小
- D. 标准状况下，产生 2.24L CO_2 时，理论上可产生 9.6g CuS

【答案】B

【分析】由装置图可知右侧石墨电极上发生反应： $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = 2\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}^+$ ；可知石墨电极作阳极，则左侧石墨电极为阴极，a 为负极，b 为正极，据此分析解答。

【详解】A. 由以上分析可知 b 为正极，若以铅蓄电池为电源，b 为 PbO_2 电极，故 A 错误；

B. 左侧石墨电极为阴极， SO_4^{2-} 在该电极得电子转化为 CuS ，电极反应为：

$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \xrightarrow{\text{SRB}} \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$ ，故 B 正确；

C. 结合阳极反应可知，每转移 8mol 电子时，阳极区生成 7mol 氢离子，但为满足电荷守恒，同时有 8mol 氢离子通过质子交换膜进入阴极区，则阳极区溶液中氢离子浓度减小，pH 增大，故 C 错误；

D. 标准状况下，产生 2.24L CO_2 即生成 0.1mol，转移 0.4mol 电子，结合阴极反应可知，此时阴极生成 0.05mol CuS ，质量为：4.8g，故 D 错误；

故选：B。

二、多选题

11. 由下列事实或现象能得出相应结论的是

事实或现象	结论
-------	----

A	向苯酚浊液中加入足量 Na_2CO_3 溶液，溶液变澄清	$K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$
B	向两份 5mL $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中分别加入 1mL $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 和 FeCl_3 ，前者产生气泡速率快	KMnO_4 的催化效果比 FeCl_3 好
C	常温下，用 pH 计测定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 溶液的 $\text{pH} > 7$	H_3PO_2 为三元弱酸
D	分别向丙烯酸乙酯和 α -氰基丙烯酸乙酯中滴入水，前者无明显现象，后者快速固化	氰基能活化双键，使其更易发生加聚反应

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】AD

【详解】A. 强酸能和弱酸盐溶液反应生成弱酸，根据题干现象，苯酚溶液变澄清，但没有气泡产生，说明苯酚与碳酸钠反应生成苯酚钠、碳酸氢钠，得出酸性：碳酸 > 苯酚 > 碳酸氢根离子，则电离平衡常数 $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ ，A 符合题意；

B. KMnO_4 溶液可氧化过氧化氢， FeCl_3 溶液可催化过氧化氢分解，反应原理不同，且题干两种溶液的体积不同，故不能探究催化效果，B 不合题意；

C. 常温下，用 pH 计测定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 溶液的 $\text{pH} > 7$ 溶液呈碱性，说明该盐为强碱弱酸盐，不能确定该盐是正盐还是酸式盐，所以无法判断 H_3PO_2 是几元酸，C 不合题意；

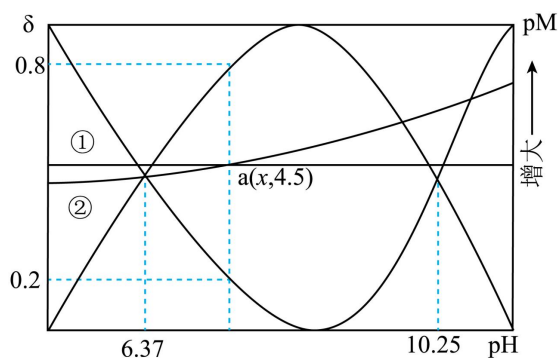
D. 分别向丙烯酸乙酯和 α -氰基丙烯酸乙酯中滴入水，前者无明显现象，后者快速固化说明氰基活化碳碳双键，使其更易发生加聚反应，D 符合题意；

故答案为：AD。

三、单选题

12. 室温下，含有 $\text{MCO}_3(\text{s})$ 的 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液和含有 $\text{MSO}_4(\text{s})$ 的 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液，两份溶液中的 $\text{pM}[\text{pM} = -\lg c(\text{M}^{2+})]$ 以及含碳微粒分布分数 δ 如

$\delta(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ 随 pH 变化关系如图所示。



① M^{2+} 不水解；② $10^{0.6}=4$

下列说法错误的是

- A. 曲线②表示 MCO_3 的变化曲线
- B. $x=6.97$
- C. $MSO_4(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ 的 K_{sp} 的数量级为 10^{-7}
- D. 若将 Na_2CO_3 溶液的浓度变为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则曲线①②的交点将出现在 a 点右侧

【答案】D

【分析】随着 pH 的增大， $c(H_2CO_3)$ 逐渐减小， $c(HCO_3^-)$ 逐渐增大，然后 $c(HCO_3^-)$ 逐渐减小， $c(CO_3^{2-})$ 逐渐增大，所以图像中左侧分布系数逐渐减小的曲线代表 $c(H_2CO_3)$ ，右侧分布系数逐渐增大的曲线代表 $c(CO_3^{2-})$ ，分布系数先增大后减小的曲线代表 $c(HCO_3^-)$ ；随着 pH 增大， $c(CO_3^{2-})$ 增大， $MCO_3(s)$ 的沉淀溶解平衡逆向移动，溶液中 $c(M^{2+})$ 减小，pM 增大；随着 pH 增大， $c(SO_4^{2-})$ 不变，对 $MSO_4(s)$ 的沉淀溶解平衡无影响，溶液中 $c(M^{2+})$ 不变，pM 不变，所以曲线①表示 MSO_4 的变化曲线，曲线②表示 MCO_3 的变化曲线。

【详解】A. 由分析知，曲线②表示 MCO_3 的变化曲线，故 A 正确；

B. pH 为 6.37 时， $c(H_2CO_3)=c(HCO_3^-)$ ， $c(H^+)=10^{-6.37}$ ，所以 $K_{a1} = \frac{c(HCO_3^-)c(H^+)}{c(H_2CO_3)} = 10^{-6.37}$ ，

pH 为 x 时 $\delta(H_2CO_3)=0.2$ ， $\delta(HCO_3^-)=0.8$ ， $c(H^+)=10^{-x}$ ，则

$$K_{a1} = \frac{c(HCO_3^-)c(H^+)}{c(H_2CO_3)} = \frac{0.8x}{0.2} = 10^{-6.37}，x=10^{-6.97}，故 B 正确；$$

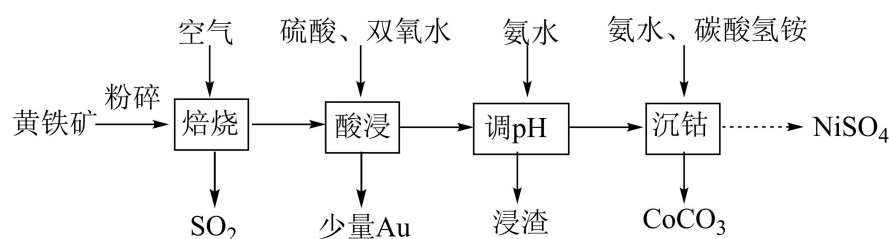
C. a 点时， $c(SO_4^{2-})=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(M^{2+})=10^{-4.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所以

$$K_{sp} = c(M^{2+})c(SO_4^{2-}) = 10^{-4.5} \times 0.01 = 10^{-6.5}，数量级为 10^{-7} ，故 C 正确；$$

D. 曲线①②的交点为 $c(M^{2+})$ 不变, 若将 Na_2CO_3 溶液的浓度变为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 相同时, 溶液中的 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 比 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液的大, 所以曲线①②的交点将出现在 a 点左侧, 故 D 错误;
故选 D。

四、多选题

13. 以黄铁矿(主要含 FeS_2 , 还含有 NiS 、 CoS 、 CuS 以及少量 Au)为原料分离各种金属, 工艺流程如下:



已知: ①“焙烧”后烧渣主要成分是 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Co_3O_4 和 Au 。

②常温, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=10^{-38.6}$, $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]=10^{-19.8}$, $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]=10^{-14.7}$, $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]=10^{-12.8}$, 一般认为金属阳离子 $\leq 10^{-5} \text{ mol/L}$ 为沉淀完全。

③氧化性: $\text{Co}^{3+} > \text{Cl}_2$ 。

④ $\lg 5=0.7$ 。

下列说法错误的是

- A. “酸浸”时 H_2O_2 作还原剂, 若用盐酸代替硫酸和 H_2O_2 效果更佳
- B. 当 $c(\text{Co}^{2+})=0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{Ni}^{2+})=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, “调 pH”范围是 $6.6 \leq \text{pH} < 7.3$
- C. “沉钴”时发生反应的离子方程式为 $\text{Co}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{CoCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- D. 检验 CoCO_3 是否洗涤干净的试剂可选用 HCl 和 BaCl_2

【答案】AC

【分析】将矿石粉碎, 在空气中焙烧, 得到金属氧化物和二氧化硫气体, 烧渣用硫酸和过氧化氢浸泡, 得到含 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液, 金单质过滤除去, 过滤后的溶液加氨水调节 pH, Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 转化为氢氧化物沉淀除去, Co^{2+} 和 Ni^{2+} 在溶液中, 再加入氨水和碳酸氢铵得到 CoCO_3 沉淀, 溶液中得到 NiSO_4 。

【详解】A. “酸浸”时 Co_3O_4 溶于酸得到 Co^{2+} 和 Co^{3+} , 氧化性: $\text{Co}^{3+} > \text{Cl}_2$, 用盐酸代替硫酸, Co^{3+} 会将 Cl^- 氧化为 Cl_2 , A 错误;

B. 加入氨水让 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 沉淀， Co^{2+} 和 Ni^{2+} 不沉淀，根据溶度积常数 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=10^{-38.6}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]=10^{-19.8}$ ，当 Cu^{2+} 沉淀完全时， Fe^{3+} 也已经完全沉淀， $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]=1 \times 10^{-5} \times c^2(\text{OH}^-)=10^{-19.8}$ ， $c(\text{OH}^-)=1.0 \times 10^{-7.4} \text{mol/L}$ ， $c(\text{H}^+)=1.0 \times 10^{-6.6} \text{mol/L}$ ， $\text{pH}=6.6$ ，又根据 $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]=10^{-14.7}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]=10^{-12.8}$ 可知， Co^{2+} 先沉淀， Co^{2+} 开始沉淀时， $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]=c(\text{Co}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-)=0.05 \times c^2(\text{OH}^-)=10^{-14.7}$ ， $c^2(\text{OH}^-)=2 \times 10^{-13.7}$ ， $c^2(\text{H}^+)=5 \times 10^{-15.3}$ ， $\text{pH}=7.3$ ，“调 pH”范围是 $6.6 \leq \text{pH} < 7.3$ ，B 正确；

C. “沉钴”时加入碳酸氢铵和氨水，生成 CoCO_3 沉淀，反应的离子方程式为

$\text{Co}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CoCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ ，C 错误；

D. CoCO_3 沉淀表面有硫酸根离子，检验 CoCO_3 是否洗涤干净的试剂可选用 HCl 和 BaCl_2 ，D 正确；

答案选 AC。

14. 配合物具有丰富的性质，为探究 $\text{Fe}(\text{III})$ 及其配合物的性质进行如下实验。

已知： $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- = [\text{FeF}_6]^{3-}$ (无色)。

	实验操作及现象
I	取少量 FeO 加入①号试管，滴入过量 $0.3 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液，固体溶解，产生无色气体，在试管口处变为红棕色，溶液为无色，取少量该溶液于②号试管，加入 1 滴 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ ，无变化；向①号试管中加入过量的 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，产生红褐色沉淀
II	向③号、④号试管各加入 $1 \text{mL} 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液，向③号试管中加入少许 NH_4F 固体，溶液黄色褪去，分别向两支试管中各滴加 5 滴 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 淀粉 KI 溶液，③号试管无变化，④号试管变蓝

下列说法正确的是

- A. ①②号试管实验不能证明 FeO 被 HNO_3 氧化
- B. ①②号试管实验说明 $\text{Fe}(\text{III})$ 在有 HNO_3 存在下不能用少量 KSCN 检验
- C. ①②③号试管实验表明与 $\text{Fe}(\text{III})$ 配位能力强弱顺序： $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^-$
- D. ③④号试管实验说明 $\text{Fe}(\text{III})$ 形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 配离子后氧化性减弱，不能氧化 I^-

【答案】BD

【详解】A. FeO 和硝酸反应，生成了 NO ，说明硝酸被还原，则 FeO 被氧化，故 A 错误；

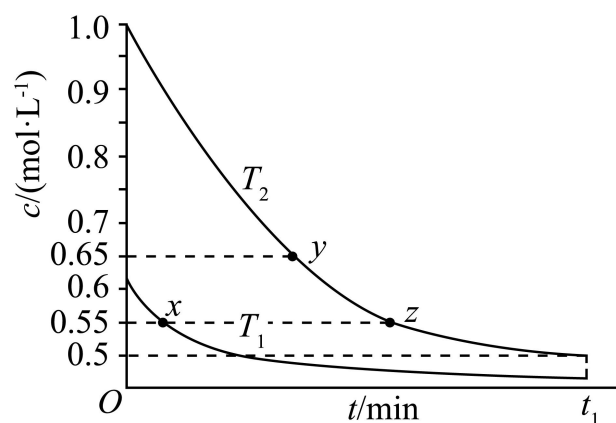
B. 向 FeO 和过量硝酸反应后的溶液中加入过量的 NaOH 溶液，产生红褐色沉淀，说明有 Fe(III)生成，但加入 KSCN 溶液无变化，说明 Fe(III)在有 HNO₃ 存在下不能用少量 KSCN 检验，故 B 正确；

C. 向③号试管的 FeCl₃ 溶液中加入少许 NH₄F 固体，溶液黄色褪去，说明 F⁻和 Fe(III)结合生成了无色的[FeF₆]³⁻，则 F⁻和 Fe(III)结合能力强于 Cl⁻，①②号试管实验不能比较 Cl⁻和 Fe(III)的结合能力和 SCN⁻和 Fe(III)结合能力的强弱，故 C 错误；

D. 加入 NH₄F 固体的③号试管滴加淀粉 KI 溶液不变蓝，说明 Fe(III)形成[FeF₆]³⁻配离子后氧化性减弱，不能氧化 I⁻，故 D 正确；

故选 BD。

15. 分别向恒温恒压密闭容器 I (T₁、P₁)，恒温恒压密闭容器 II (T₂、P₂)中充入 1mol C₃H₈(g) 发生反应 $C_3H_8(g) \rightleftharpoons C_3H_6(g) + H_2(g)$ $\Delta H > 0$ ，反应过程中 c(C₃H₈) 随时间 t 的变化曲线如图所示。已知：v = kc(C₃H₈)，T₁、T₂ 时反应速率常数分别为 k₁、k₂，v(x) = v(y)，t₁ 时容器 II 达到化学平衡状态。下列说法错误的是



A. 反应速率常数 k₁:k₂=18:13

B. x 点的活化分子数目多于 z 点

C. 减小容器 I 的压强，可使平衡时各组分的物质的量分数与容器 II 中的相同

D. 若容器 II 初始充入 1mol 丙烷和 5mol Ar，则平衡后，丙烷的转化率为 75%

【答案】ACD

【分析】从图像分析，容器 I (T₁、P₁) 初始 c(C₃H₈) 小于容器 II (T₂、P₂) 初始 c(C₃H₈)，说明容器 I 体积大于容器 II，P₁ < P₂；x 点 c(C₃H₈) = 0.55 mol·L⁻¹，v(x) = k₁ × 0.55 mol·L⁻¹，y 点 c(C₃H₈) = 0.65 mol·L⁻¹，v(y) = k₂ × 0.65 mol·L⁻¹，由 v(x) = v(y)，即

$k_1 \times 0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = k_2 \times 0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $k_1 > k_2$ ， $T_1 > T_2$ 。

【详解】A. 根据图像分析，x 点 $c(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $v(x) = k_1 \times 0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，y 点

$c(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $v(y) = k_2 \times 0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，由 $v(x) = v(y)$ ，即

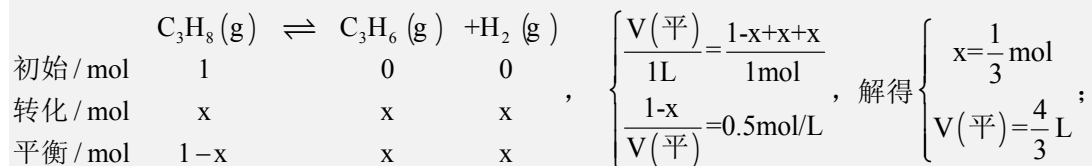
$k_1 \times 0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = k_2 \times 0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $k_1 : k_2 = 13 : 11$ ，A 项错误；

B. 相同温度下，y 点 $c(\text{C}_3\text{H}_8)$ 比 z 点 $c(\text{C}_3\text{H}_8)$ 大， $v(y) > v(z)$ ，由 $v(x) = v(y)$ ，则 $v(x) > v(z)$ ，

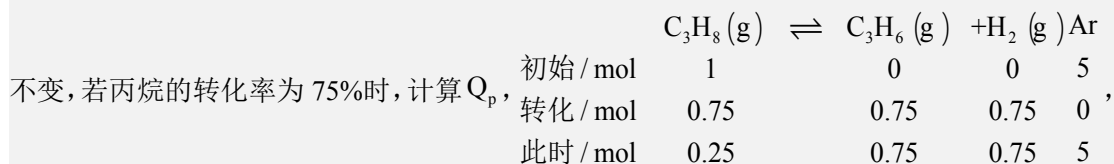
结合 x 点与 z 点 $c(\text{C}_3\text{H}_8)$ 相同，说明单位体积 x 点的活化分子数目多于 z 点，容器 I 体积大于容器 II，则 x 点的活化分子数目多于 z 点，B 项正确；

C. 从上述分析可知， $P_1 < P_2$ ，再减小容器 I 的压强， $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 反应平衡正移，压强影响容器 I 平衡比容器 II 正移程度大， $\Delta H > 0$ ， $T_1 > T_2$ ，温度影响容器 I 平衡比容器 II 正移程度大，故在容器 I、容器 II 分别处于 T_1 、 T_2 温度下，减小容器 I 的压强，不可使平衡时各组分的物质的量分数与容器 II 中的相同，C 项错误；

D. 容器 II (T_2 、 P_2) 初始 $1 \text{ mol C}_3\text{H}_8(\text{g})$ ， $c(\text{C}_3\text{H}_8) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则容器体积为 1L， t_1 时达到化学平衡状态， $c(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据三段式分析计算 K_p ，



$$\text{平衡时气体 } n(\text{总}) = \frac{4}{3} \text{ mol}, \quad K_p = \frac{p(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{\left(p_2 \cdot \frac{1/3}{4/3}\right) \cdot \left(p_2 \cdot \frac{1/3}{4/3}\right)}{\left(p_2 \cdot \frac{2/3}{4/3}\right)} = \frac{p_2}{8}; \quad \text{温度不变, } K_p$$



$$\text{此时 } n(\text{总}) = 6.75 \text{ mol}, Q_p = \frac{p(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{\left(p_2 \cdot \frac{0.75}{6.75}\right) \cdot \left(p_2 \cdot \frac{0.75}{6.75}\right)}{\left(p_2 \cdot \frac{0.25}{6.75}\right)} = \frac{p_2}{3} \neq K_p, \text{ 此时不是平}$$

衡状态，即平衡后，丙烷的转化率不等于 75%，D 项错误；

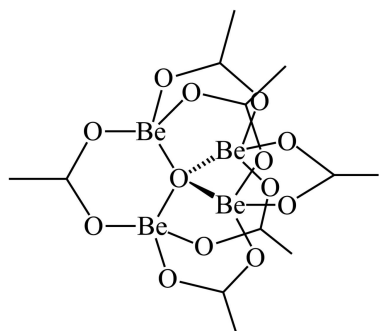
答案选 ACD。

五、解答题

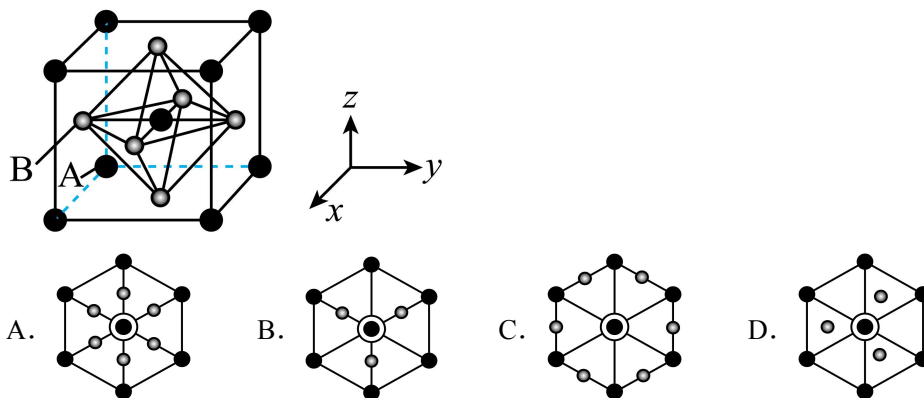
16. 碱土金属元素在生产、生活和科研中应用广泛。回答下列问题：

(1) 基态钙原子核外电子的空间运动状态有_____种。

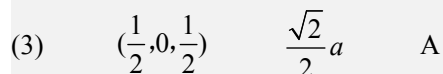
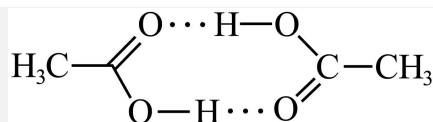
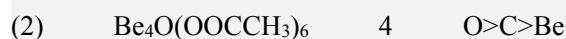
(2) 碳酸铍与乙酸反应生成配合物的结构如图所示，该配合物的化学式为_____，Be 的配位数为_____，Be、C、O 电负性由大到小的顺序_____ (用元素符号表示)；两分子乙酸之间形成两个氢键得到八元环二聚体，该二聚体的结构简式为_____ (以 $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ 表示氢键)。



(3) 某碱土金属防锈颜料的晶胞结构如图所示，晶胞参数为 $a \text{ pm}$ ，A 点的原子分数坐标为 (0, 0, 0)，B 点原子分数坐标为_____，相邻 \bullet 之间的最短距离为_____ pm 。该晶胞沿体对角线方向的投影图为_____ (填标号)。



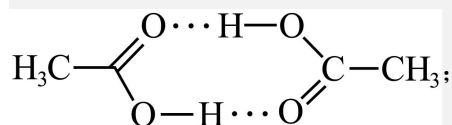
【答案】(1) 10



【详解】(1) 钙核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ，核外电子的空间运动状态有 10 种；

(2) 由结构可知该配合物的化学式为 $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ ；Be 与周围 4 个 O 原子直接相连，配位数为 4；Be、C、O 为同周期元素，从左到右电负性增大，则电负性： $\text{O} > \text{C} > \text{Be}$ ；

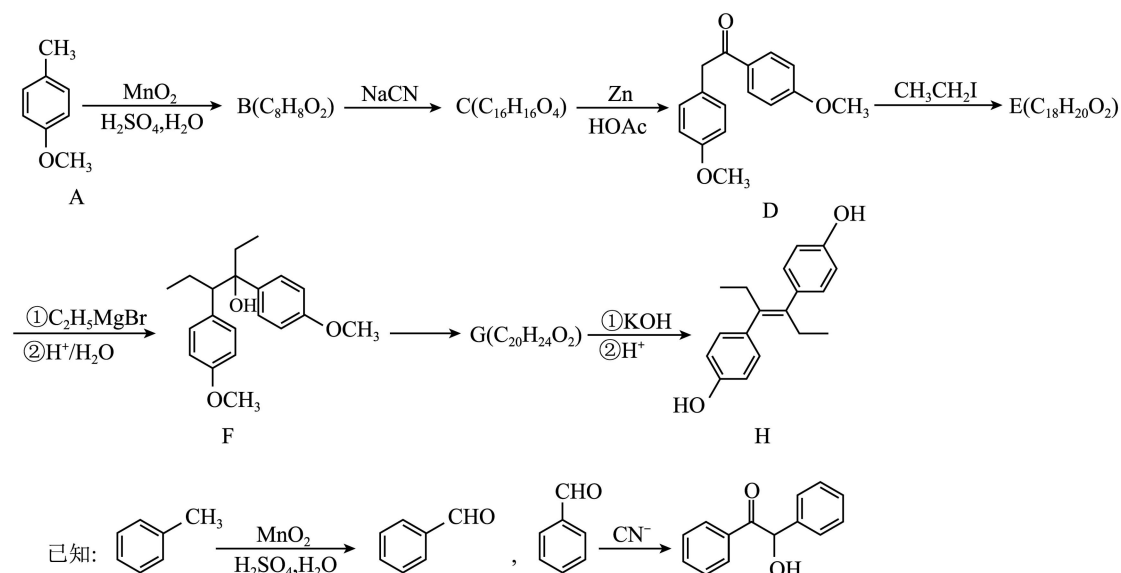
两分子乙酸之间形成两个氢键得到八元环二聚体，该二聚体的结构简式为



(3)

结合晶胞结构，A 点的原子分数坐标为 (0, 0, 0)，B 点原子分数坐标为 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ；相邻黑球之间的最短距离等于面对角线的一半，即为： $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ pm}$ ；该晶胞沿体对角线方向的投影，对角线上的黑球投影为体心，其余黑球投影为正六边形的顶点，灰球投影到六边形的对角线的四等分点，则投影图为 A。

17. 乙烯雌酚(H)是一种人工合成激素。合成路线如图所示(部分反应条件略)。



回答下列问题：

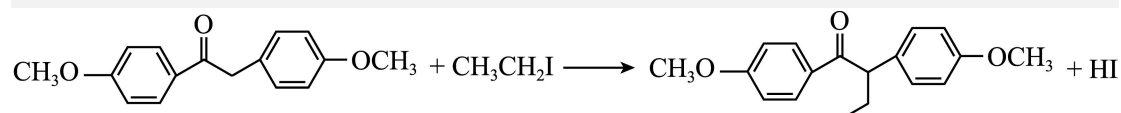
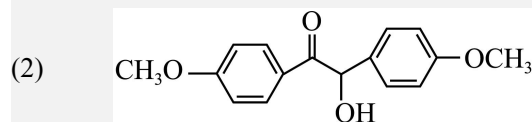
(1) B 中官能团名称为_____，F→G 的反应类型为_____。

(2) C 的结构简式为_____，D→E 反应的化学方程式为_____。

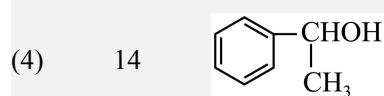
(3) H 与足量的氢气完全加成后的产物中共有_____个手性碳原子。

(4)含有羟基的 A 的芳香族同分异构体共_____种(不考虑立体异构), 其中能被催化氧化为酮的化合物的结构简式为_____。

【答案】(1) 醛基、醚键 消去反应



(3)2



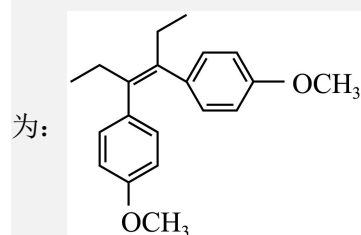
【分析】

A 发生已知的反应得到 B, B 的结构简式为 , B 与 NaCN 发生已知反应得到

C, C 的结构简式为: , C 还原得到 D, D 与 CH₃CH₂I 发

生取代反应得到 E, 由 F 的结构简式可知 E 的结构简式为: ,

E 到 F 发生羰基上加成再取代的反应, 得到 F, F 到 G 发生消去反应生成 G, G 的结构简式



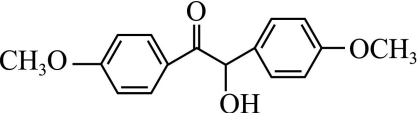
, G 在 KOH 作用下反应后再酸化得到 H, 以此分析。

【详解】(1)

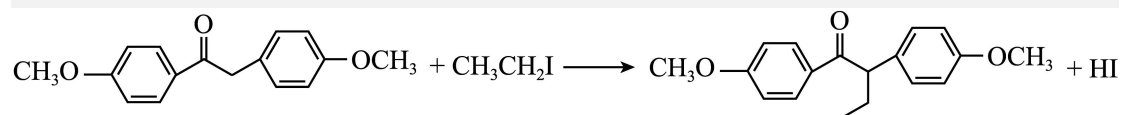
B 的结构简式为: , 官能团名称为醛基和醚键; F 到 G 发生醇的消去反应生成碳碳

双键, 反应类型为消去反应;

(2)

由分析可知，C 的结构简式为：

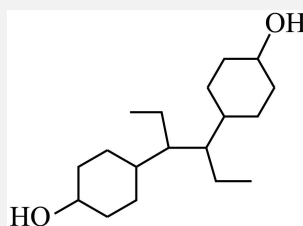
D 到 E 发生取代反应，得到 E 和 HI，反应的化学方程式为：



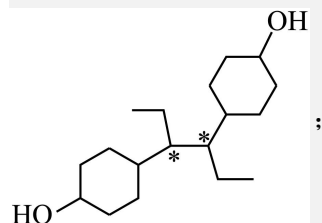
；

(3)

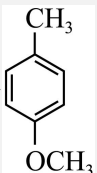
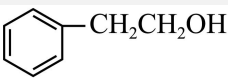
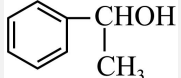
H 与足量的氢气反应后得到产物为：

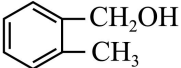
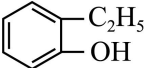
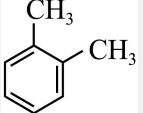


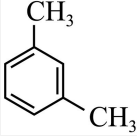
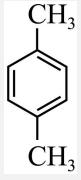
，手性碳原子为两个：



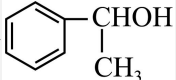
(4)

A 为 ，含羟基的 A 的芳香族同分异构体有 、、

 (邻、间、对 3 种)、 (邻、间、对 3 种)、 (羟基在苯

环上有 2 种)、 (羟基在苯环上有 3 种)、 (羟基在苯环上有 1 种)，共

$1+1+3+3+2+3+1=14$ 种；

能被催化氧化为酮的化合物的结构简式为 。

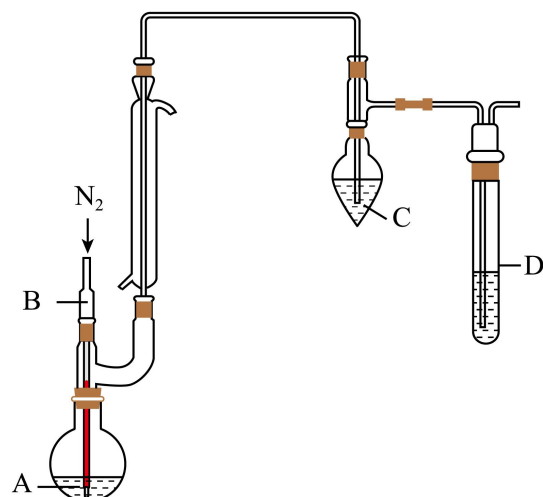
18. 利用“氧化法测定葡萄酒中 SO_2 的实验装置如图所示(夹持装置略)。实验过程如下：

①加样：向梨形瓶 C 和试管 D 中分别加入 20.0mL 和 5.0mL 的 0.3% H_2O_2 溶液，并各滴 3 滴

混合指示剂后，溶液立即变为紫色，再依次滴入少量 NaOH 标准液，使 C 和 D 中溶液颜色恰好变为橄榄绿色。向 A 瓶中加入 20.00mL 葡萄酒样品。

②氧化：取 10.00mL 25% 的磷酸溶液加入 A 瓶中，B 管中缓缓通入 N_2 10min 左右，C 瓶中溶液颜色逐渐变为紫色，D 中溶液颜色无变化。

③滴定：取下 C 瓶，用 NaOH 标准液滴定至终点，消耗 NaOH 标准液 V mL。



回答下列问题：

(1) 仪器 A 的名称为_____，B 管中通入 N_2 的目的是_____。

(2) 用 NaOH 固体配制 100mL $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，取 50.00mL 该溶液稀释至 500mL，作为 NaOH 标准液。上述操作过程中必须用到的标有刻度和温度的玻璃仪器为_____ (填标号)。

①玻璃棒 ②胶头滴管 ③100mL 容量瓶 ④500mL 容量瓶

(3) “氧化”过程，梨形瓶 C 中发生反应的离子方程式为_____。

(4) 该滴定实验达到终点现象为_____，样品中 SO_2 的含量为_____ g/L。

(5) 装置 D 的作用为_____；若试管 D 中溶液颜色发生变化，其它操作不变，测定结果会_____ (填“偏大”“偏小”或“不变”)。

【答案】(1) 圆底烧瓶 驱赶 SO_2 到 C 瓶溶液中进行充分反应，同时防止空气中的氧气将葡萄酒中的+4 价硫被氧化

(2) ③④

(3) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 或者 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$

(4) 滴入最后半滴 NaOH 溶液，溶液由紫色变为橄榄绿色，且 30s 不变色 $1.6V \times 10^{-3}$

(5) 验证 SO_2 全部被 C 瓶中的 H_2O_2 氧化 偏小

【分析】本题为实验探究题，利用磷酸将葡萄酒中溶解的 SO_2 赶出并通入 N_2 将 SO_2 全部带入 0.3% 的 H_2O_2 溶液中发生氧化反应生成 H_2SO_4 ，方程式为： $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ ，然后用 NaOH 溶液进行滴定 H_2SO_4 ，根据消耗 NaOH 的物质的量来计算 H_2SO_4 的物质的量进而计算出 SO_2 的物质的量，以测量葡萄酒中 SO_2 的含量，据此分析解题。

【详解】(1) 由题干实验装置图可知，仪器 A 的名称为圆底烧瓶，结合分析可知 B 管中通入 N_2 的目的是驱赶 SO_2 到 C 瓶溶液中进行充分反应，同时防止空气中的氧气将葡萄酒中的 +4 价硫被氧化，故答案为：圆底烧瓶；驱赶 SO_2 到 C 瓶溶液中进行充分反应，同时防止空气中的氧气将葡萄酒中的 +4 价硫被氧化；

(2) 用 NaOH 固体配制 100mL $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中需要使用的仪器有：天平、烧杯、玻璃棒、100mL 容量瓶和胶头滴管，取 50.00mL 该溶液稀释至 500mL 需要使用的仪器有：量筒、烧杯、玻璃棒、500mL 容量瓶和胶头滴管，其中量筒、容量瓶中必须标明刻度和温度，即上述操作过程中必须用到的标有刻度和温度的玻璃仪器为 100mL 容量瓶、500mL 容量瓶，故答案为：③④；

(3) 由分析可知，“氧化”过程，梨形瓶 C 中发生氧化反应生成 H_2SO_4 ，方程式为：

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ ，则该反应的离子方程式为： $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 或者

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$ ，故答案为： $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 或者

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$ ；

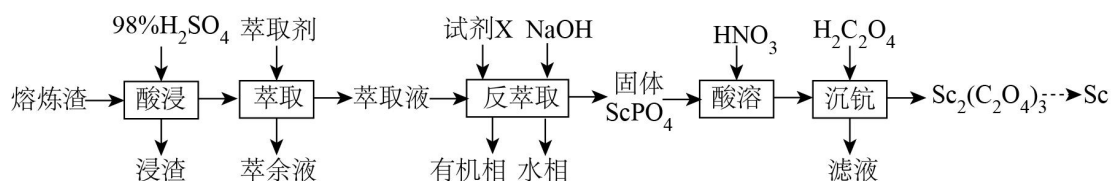
(4) 由分析可知，该滴定实验达到终点现象为滴入最后半滴 NaOH 溶液，溶液由紫色变为橄榄绿色，且 30s 不变色，由(2)可知， NaOH 标准液的浓度为： 0.001mol/L ，根据题干信息

可知， $\text{SO}_2 \sim \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 2\text{NaOH}$ ，故 $n(\text{SO}_2) = \frac{1}{2}n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} \times 0.001\text{mol/L} \times V \times 10^{-3}\text{L} = 5.0V \times 10^{-7}\text{mol}$ ，

则样品中 SO_2 的含量为： $\frac{5.0V \times 10^{-7}\text{mol} \times 64\text{g/mol}}{20.00 \times 10^{-3}\text{L}} = 1.6V \times 10^{-3}\text{g/L}$ ，故答案为： $1.6V \times 10^{-3}$ ；

(5) 由题干信息可知，装置 D 中溶液颜色没有发生改变，说明从 C 中逸出的气体中不含 SO_2 ，故装置 D 的作用为验证 SO_2 全部被 C 瓶中的 H_2O_2 氧化，若试管 D 中溶液颜色发生变化，说明 SO_2 未完全被 C 中 H_2O_2 氧化，则生成的硫酸物质的量偏小，消耗标准液 NaOH 的体积偏小，则其它操作不变，测定结果会偏小，故答案为：验证 SO_2 全部被 C 瓶中的 H_2O_2 氧化；偏小。

19. 以赤泥熔炼渣(主要成分为 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO ，少量 Sc_2O_3)为原料分离稀土元素钪(Sc)的一种工艺流程如下：

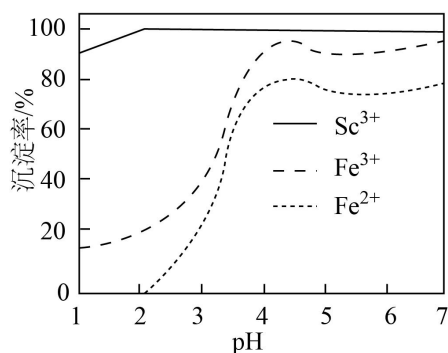


已知：①萃取剂为磷酸三丁酯、磷酸二丁酯和磺化煤油；② Sc^{3+} 的氧化性很弱。

回答下列问题：

(1)“浸渣”的主要成分为_____ (填化学式)。

(2)“反萃取”的目的是分离 Sc 和 Fe 元素。向“萃取液”中加入 NaOH, (Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+})的沉淀率随 pH 的变化如图。试剂 X 为_____ (填 Na_2SO_3 或 NaClO)，应调节 pH 最佳为_____。



(3)已知 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 难溶于水，难溶于酸； $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=a$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=b$, $K_{sp}[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]=c$, “沉钪”时，发生反应： $2\text{Sc}^{3+}+3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow+6\text{H}^+$ ，此反应的平衡常数 $K=_____$ 。(用含 a、b、c 代数式表示)

(4) $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 经系列操作可得 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水时生成 ScOCl 的化学方程式为_____。

(5)在一定条件下，一种物质在两种互不相溶的溶剂 A、B 中的浓度之比是一个常数(分配系数 K_d) $K_d = \frac{c(A)}{c(B)}$ ；萃取率 $= \frac{n_{\text{有机物}}(X)}{n_{\text{总}}(X)} \times 100\%$ 。萃取 Sc 的过程中，若 Sc 元素的分配系数

$K_d = \frac{c(\text{有机相})}{c(\text{水相})} = 7.5$ ，取 100mL 含钪的溶液，一次性加入 60mL 萃取剂，则 Sc 的萃取率为_____%(保留到小数点后一位，下同)；若将 60mL 萃取剂分成 3 次萃取，每次用

20mL，则最后一次水层中钪的残留率为_____%。

【答案】(1) CaSO_4 、 SiO_2

(2) Na_2SO_3 2

$$(3) \frac{a^3 b^3}{c}$$



$$(5) \quad 81.8 \quad 6.4$$

【分析】熔炼渣主要成分为 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO ，少量 Sc_2O_3 ，其中二氧化硅不溶，氧化钙和硫酸反应生成硫酸钙，故“浸渣”的主要成分为 CaSO_4 、 SiO_2 ； Fe_2O_3 和 Sc_2O_3 和硫酸反应生成相应的盐，随后用萃取剂萃取，将钪元素和铁元素分离出来，加入试剂 X 将三价铁还原为二价铁，加入氢氧化钠实现钪和铁的分离，过滤后加入硝酸溶解，随后加入草酸沉钪，处理后得到单质钪，以此解题。

【详解】（1）熔炼渣主要成分为 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO ，少量 Sc_2O_3 ，其中二氧化硅不溶，氧化钙和硫酸反应生成硫酸钙，故“浸渣”的主要成分为 CaSO_4 、 SiO_2 ；

（2）由图可知，二价铁更容易和 Sc 分离，故试剂 X 应该是将三价铁转化为二价铁，则试剂 X 为 Na_2SO_3 ；由图可知，pH 为 2 时，二价铁没有沉淀，Sc 的沉淀率已经很大，故应调节 pH 最佳为 2；

（3）已知 $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=a$ ， $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=b$ ， $K_{sp}[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]=c$ ，则结合平衡常数的定义可知反应 $2\text{Sc}^{3+}+3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3+6\text{H}^+$ 的平衡常数 $K=\frac{[K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]^3}{K_{sp}[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]}=\frac{a^3 b^3}{c}$ ；

（4） $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀在高温脱水的过程中， ScCl_3 发生了水解反应，方程式为：



（5）设 100mL 含 Sc 的溶液中 Sc 的物质的量为 a mol，一次性加入 60mL 萃取剂，其中可

以萃取的 Sc 的物质的量为 xmol，则 $K_d = \frac{\frac{x}{60 \times 10^{-3}}}{\frac{a-x}{100 \times 10^{-3}}} = 7.5$ ，解得 $x=0.818a$ ，Sc 的萃取率

$$= \frac{n_{\text{有机物}}(\text{X})}{n_{\text{总}}(\text{X})} \times 100\% = \frac{0.818a}{a} \times 100\% = 81.8\%；$$

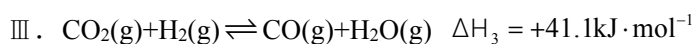
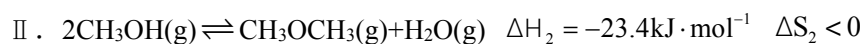
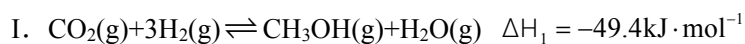
若将 60mL 萃取剂分成 3 次萃取，每次用 20mL，设 100mL 含 Sc 的溶液中 Sc 的物质的量为 a mol，一次性加入 20mL 萃取剂，其中可以萃取的 Sc 的物质的量为 xmol，则

$$K_d = \frac{\frac{x}{20 \times 10^{-3}}}{\frac{a-x}{100 \times 10^{-3}}} = 7.5，解得 x=0.6a，Sc 的萃取率 = \frac{n_{\text{有机物}}(\text{X})}{n_{\text{总}}(\text{X})} \times 100\% = \frac{0.6a}{a} \times 100\% = 60\%，钪$$

的残留率为 $1-60\%=40\%$ ，没有每次萃取时，使用的萃取剂体积都是 20mL，则每次的萃取率相同，故最后一次水层中钨的残留率 $=40\% \times 40\% \times 40\% = 6.4\%$ 。

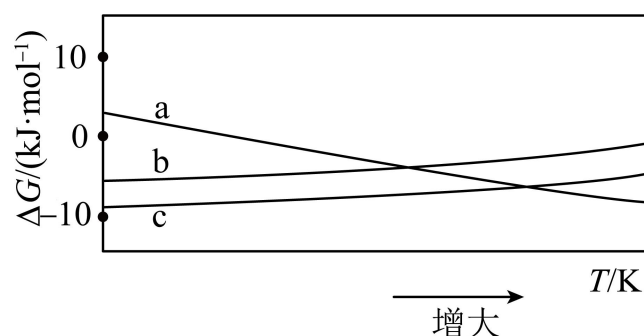
20. CO_2 加氢制甲醚的反应原理： $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H$

其分步反应及副反应如下：



回答下列问题：

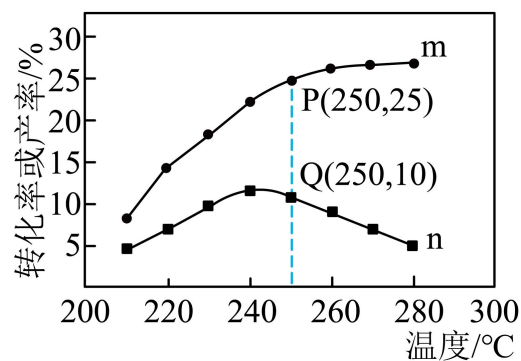
(1) $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，上述反应的 ΔG 随温度的变化如图，其中表示反应 III 的 ΔG 随温度的变化曲线是 (填 a、b 或 c)。



(2) 在 4.0MPa 条件下，将 1mol CO_2 、3mol H_2 通入反应器发生反应 I、II、III，测得 CO_2 平衡转化率、 CH_3OH 产率与温度的关系如图所示。

已知： $\text{X 产率} = \frac{n(\text{X})}{n_{\text{理论}}(\text{X})} \times 100\%$ ， $n_{\text{理论}}(\text{x})$ 表示 CO_2 完全转化为 X 时对应生成 X 的物质的量，

X 表示 CH_3OH 、 CO 、 CH_3OCH_3 。



① 表示 CH_3OH 产率的曲线是 (填 m 或 n)。

② 250℃，测得平衡体系中 H_2O 的物质的量为 0.3mol，则甲醚的产率为 ，该温

度下反应 II 的 K_p = _____。

③ 240℃ ~ 280℃ 温度范围内，甲醚的选择性随温度升高而 _____ (填“增大”、“减小”或

“不变”)。已知：甲醚的选择性 = $\frac{\text{生成甲醚所消耗CO}_2\text{的物质的量}}{\text{所消耗CO}_2\text{的总物质的量}} \times 100\%$

210℃ - 240℃ 温度范围内，随温度升高 n 曲线对应的量逐渐增大的原因是 _____。

【答案】(1) -122.2 a

(2) n 10% 1.5 减小 210℃ ~ 240℃ 温度范围内，升高温度，反应 I 逆向移动使 CH₃OH 减少，反应 II 逆向移动使 CH₃OH 增多，240℃ 前升温对反应 II 影响更大

【详解】(1) 由盖斯定律可知反应 $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可由 $2 \times \text{I} + \text{II}$ 得到，则 $\Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 = -49.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 + (-23.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -122.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

由反应可知反应 I 中， $\Delta S < 0$ ， $\Delta H_1 < 0$ ；反应 II 中 $\Delta H_2 < 0$ 、 $\Delta S_2 < 0$ ，则反应 I 和反应 II 的 ΔG 随温度的变化曲线变化趋势相同，结合图像可知，b、c 代表反应 I、反应 II，则 a 代表反应 III 的 ΔG 随温度的变化曲线；

(2) ① 由反应可知 CO₂ 最终可转化为 CH₃OH、CO、CH₃OCH₃ 三种物质，其转化率始终高于 CH₃OH 的产率；则 m 代表 CO₂ 平衡转化率、n 代表 CH₃OH 产率；

② 250℃，CO₂ 平衡转化率为 25%，CH₃OH 产率为 10%，则此时 $n(\text{CO}_2) = 0.75\text{mol}$ ， $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.1\text{mol}$ ，设生成的 CH₃OCH₃ 的物质的量为 x mol，CO 为 y mol，则根据 C 原子守恒得： $2x + y = 0.25 - 0.1 = 0.15$ ；根据 O 原子守恒得： $2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{CH}_3\text{OH}) + n(\text{CH}_3\text{OCH}_3) + n(\text{H}_2\text{O}) = 2$ ，即 $0.75 \times 2 + y + 0.1 + x + 0.3 = 2$ ，联立解得 $x = y = 0.05$ ，理论上生成甲醚 0.5 mol；则甲醚的产率为 $\frac{0.05}{0.5} \times 100\% = 10\%$ ；根据 H 原子守恒得： $2n(\text{H}_2) +$

$4n(\text{CH}_3\text{OH}) + 2n(\text{H}_2\text{O}) + 6n(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 6$ ，即 $2n(\text{H}_2) + 4 \times 0.1 + 2 \times 0.3 + 6 \times 0.05 = 6$ ，解得：

$n(\text{H}_2) = 2.35\text{mol}$ ；

该温度下反应 II 的

$$K_p = \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{p^2(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{总})} p_{(\text{总})} \cdot \frac{n(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{n(\text{总})} p_{(\text{总})}}{\frac{n^2(\text{CH}_3\text{OH})}{n^2(\text{总})} p_{(\text{总})}^2} =$$

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{n^2(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{0.3 \times 0.05}{0.1^2} = 1.5;$$

③ 随温度升高，反应 II 逆向移动，则甲醚的选择性减小；210℃ ~ 240℃ 温度范围内，升高温度，反应 I 逆向移动使 CH₃OH 减少，反应 II 逆向移动使 CH₃OH 增多，240℃ 前升温对反应

II 影响更大，因此甲醇的产率逐渐增大。