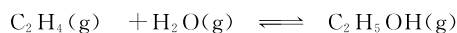


由 a、b、c 点可知, a、c 点对应的平衡常数相等, b、c 点对应的体系起始通入的反应物的物质的量相等, 将 c 点对应体系列三段式:



起始/mol	2	m	0
转化/mol	1.5	1.5	1.5
平衡/mol	0.5	$m-1.5$	1.5

$$\text{则 } K = \frac{0.15}{0.05 \times (0.1m - 0.15)} = \frac{0.16}{0.04 \times 0.04} = \frac{1}{0.01},$$

解得 $m = 1.8$, b、c 点的 X 投料比相同, 所以 b 点对应体系中, $m = 1.8$, D 正确。

9.B 【解析】 Na_2S 溶液的质子守恒式成立, A 正确; 反应 I 中还原剂 Na_2S 被氧化成 Na_2SO_3 , 化合价升高 6, 而反应 II 中还原剂 Na_2SO_3 被氧化成 Na_2SO_4 , 化合价升高 2, 当反应 I 和 II 转移电子数相等时, 还原剂之比为 1 : 3, B 错误; 在废水处理过程中, CoPc 参与反应且反应前后不变, 为催化剂, O_2 参与反应且反应后化合价降低, 为氧化剂, C 正确; 反应 III 中 Na_2S 与 Na_2SO_3 等物质的量反应, 反应的化学方程式为 $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{CoPc})\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CoPc}$, D 正确。

10.B 【解析】加入碘酒之后溶液变蓝, 说明溶液中还有淀粉, 但无法确定溶液中淀粉的量, A 错误; 与 FeCl_3 反应的 KI 不足, 取反应后试样加入 AgNO_3 溶液, 产生黄色沉淀, 可知碘离子不完全转化, 则 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 是可逆反应, B 正确; 由于 NaCl 、 NaI 的混合溶液的浓度未知, 由实验操作及现象可知, 不能比较 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{AgI})$ 的大小, C 错误; 酸性高锰酸钾溶液可与溶液中的氯离子反应生成锰离子, 现象也为紫色褪去, 因此不能证明溶液中一定有亚铁离子, D 错误。

11.D 【解析】此转化过程为放热反应, 降低温度有利于反应正向进行, A 正确; 由 a 到 b 的能垒为 166.4 kJ/mol 高于由 d 到 e 的能垒 139 kJ/mol , 所以由 a 释放 N_2O 的过程为控速步骤, B 正确; 由 a 到 b 有氮氮键生成, 由 d 到 e 有氧氧键生成, 都为非极性共价键的生成, C 正确; 过渡态 d 的能量比 a 的能量高, 则 d 不稳定, D 错误。

12.A 【解析】阴极发生还原反应, 溶液中 H^+ 放电, 为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$, A 正确; 碱室是 CO_2 转化为 CO_3^{2-} , 应由双极膜产生 OH^- 不断补充, 保持碱的浓度, X 应为 OH^- , B 错误; 盐室生成 CaCO_3 , 就需要 CO_3^{2-} 穿过交换膜 A, 所以交换膜 A 为阴离子交换膜, C 错误; 捕获 1.12 L CO_2 , 未指明是否标准状况, 无法计算转移电子数, D 错误。

13.C 【解析】 Cu 的 +1 价最外层电子达到全充满结构 ($3d^{10}$), 所以 +1 价稳定, A 错误; 此晶体中 Cu 和 Cl 的原子个数比为 1 : 1, 化学式为 CuCl , B 错误; 晶胞中 Cu 位于 Cl 形成的四面体空隙, C 正确; Cu 与 Cl 的核间距应为棱长的 $\frac{\sqrt{3}}{4}$ 倍, D 错误。

14.B 【解析】随着 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 被滴定分数的增加, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分布分数逐渐减少, 直至消失, HC_2O_4^- 的分布分数增加, 达最大值后又随着 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的增加而减少, 虚线 I、II、III 分别表示 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布分数变化关系, A 正确; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电离平衡常数 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$, 取 b 点处数据代入计算, 因 HC_2O_4^- 物种分布分数 (δ) 为 50%, 即 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 则 $K_{a2} = c(\text{H}^+) \approx 4.7$, K_{a2} 的数量级为 10^{-5} , B 错误; a 点是曲线 I 和曲线 II 的交叉点, 溶液中 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 根据电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 则有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, C 正确; c 点溶质为 NaHC_2O_4 , 由图像知 c 点溶液呈酸性, 故有: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, D 正确。

15.(15 分)

(1)p(1 分)

(2)3(2 分) sp^2 (2 分)

(3)粉碎或搅拌等(1 分)

(4) $4\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 + 24\text{NaOH} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8\text{Na}_3\text{PO}_4 + 8\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ (2 分) 8(2 分)

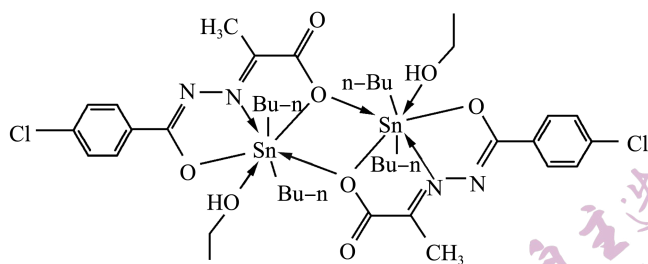
(5)萃取、分液(2 分)

(6)2(1 分)

(7)1 : 6(2 分)

【解析】(1)形成化合物种类最多的元素为碳,第ⅣA族元素都在元素周期表的p区。

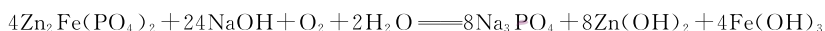
(2)结构中箭头标的为配位键。



每个N原子都含有一个双键,所以N原子的杂化类型为 sp^2 。

(3)粉碎、搅拌,在“碱浸”过程中可增大接触面积,以提高浸出率。

(4)由于过滤1生成的沉淀为 $Fe(OH)_3$ 和 $Zn(OH)_2$,则反应的化学方程式为



$K_{sp}[Zn(OH)_2] = c(Zn^{2+}) \cdot c^2(OH^-) = 10^{-17}$,当 $c(Zn^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

$$c(OH^-) = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-17}}{10^{-5}}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{则 } c(H^+) = \frac{K_w}{c(OH^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

所以 $c(Zn^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, $pH=8$

(5)加入二硫脲后,混合物分为有机相和余液,所以二硫脲是萃取剂,步骤A为萃取、分液。

(6)根据图可得,在 $pH=2$ 时,铁磷的物质的量比为0.95,接近标准1.0。

(7)根据均摊原则,每个碳环实际占用2个碳原子,实际上每个 Li^+ 占用6个碳原子,所以 $x:y$ 为1:6。

16.(14分)

(1)B(1分) 检查是否漏水(2分)

(2) CO_2, H_2 (2分)

(3)①8(1分) NH_4^+ (1分) ② OH^- (1分)

(4)先通入 N_2 ,后点燃酒精灯(2分) 防止空气中的 CO_2 和 H_2O 进入装置而影响测量结果(2分)

(5)根据所得数据可知:产生的 $n(CO_2) : n(H_2O) = \frac{2.20 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{0.90 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 : 1$,沉淀应是 $Mg_2(OH)_2CO_3$,

若为 $Mg(HCO_3)_2$,热分解后可得到 $n(CO_2) : n(H_2O) = 2 : 1$ (2分)

【解析】(1) NH_4HCO_3 溶液显碱性,根据需要量取的精确度,选择碱式滴定管。

(2)根据气体的反应现象,一种能使澄清石灰水变浑浊,结合反应物所含元素,判断为 CO_2 ;另一种气体燃烧后使无水硫酸铜变蓝,说明气体可燃,并生成 H_2O ,判断为 H_2 。

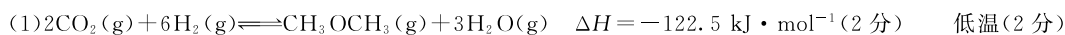
(3)为与 NH_4HCO_3 溶液做对照实验,应选择pH相等的 $NaHCO_3$ 溶液,实验①是对比 Na^+ 和 NH_4^+ 不同,对实验的影响,由于实验产生的气体相同,所以气体生成不是 NH_4^+ 的作用。实验②是对照相同pH的 $NaOH$ 溶液与镁条反应,无气体生成,说明溶液显碱性不是生成 H_2 的原因。

(4)为测定该白色沉淀加热分解产生的气体成分,需先排出装置中的空气,所以应先通入 N_2 ,后点燃酒精灯。实验要通过吸收分解产生的 CO_2 和 H_2O 测定成分,F中加入碱石灰等物质可以防止空气中的 CO_2 和 H_2O 进入装置而影响测量结果。

(5)根据所得数据可知:产生的 $n(CO_2) : n(H_2O) = \frac{2.20 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{0.90 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 : 1$,沉淀应是 $Mg_2(OH)_2CO_3$,

若为 $Mg(HCO_3)_2$,热分解后可得到 $n(CO_2) : n(H_2O) = 2 : 1$ 。

17.(15分)



(2) 反应①的 $\Delta H > 0$, CO_2 转化为 CH_3OCH_3 的反应的 $\Delta H < 0$, 温度升高, 使 CO_2 转化为 CO 的平衡转化率上升, 而使 CO_2 转化为 CH_3OCH_3 的平衡转化率下降, 且上升幅度超过下降幅度(3分)

0.04(2分)

(3) A(2分)

(4) 6.65%(2分)

(5) 30(2分)

【解析】(1) 已知副反应: ① $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

和已知反应: ② $2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -204.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

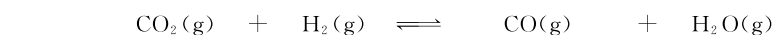
则依据盖斯定律可知由“反应① \times 2+反应②”即得到反应 $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的焓变

$$\Delta H = (+41.2 \times 2 - 204.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -122.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

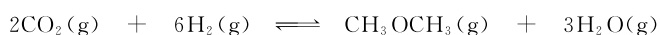
反应 $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是熵变减小的放热反应, 依据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 可自发进行, 可知自发条件为低温。

(2) 反应①的 $\Delta H > 0$, CO_2 转化为 CH_3OCH_3 的反应的 $\Delta H < 0$, 温度升高, 使 CO_2 转化为 CO 的平衡转化率上升, 而使 CO_2 转化为 CH_3OCH_3 的平衡转化率下降, 且上升幅度超过下降幅度。

288 °C 时, 二甲醚的选择性是 0.333, 二氧化碳的平衡转化率是 0.3, 设起始时氢气是 3 mol、二氧化碳是 1 mol, 则



转化/mol $x \quad x \quad x \quad x$



转化/mol $y \quad 3y \quad 0.5y \quad 1.5y$

因此, $x + y = 0.3$, $2 \times 0.5y = 0.3 \times 0.333$, 解得, $x \approx 0.2$, $y \approx 0.1$, 反应①的前后体积不变, 则其平衡常数 $K = \frac{0.35 \times 0.2}{0.7 \times 2.5} = 0.04$

(3) 温度升高, 反应③的平衡逆向移动, 反应④的平衡正向移动, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的平衡产率会降低, 所以图甲的纵坐标表示 CH_3OH 的平衡产率, A 正确; 反应③的正反应是气体体积减小的反应, 在其他条件不变时, 增大压强, 化学平衡正向移动, CO_2 的平衡转化率增大, CH_3OH 的平衡产率增大, 压强: $p_1 > p_2 > p_3$, B 错误; 反应③的正反应是气体体积减小的放热反应, 为了同时提高 CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率, 根据平衡移动原理, 可知应选择低温、高压的反应条件, C 错误; 一定温度、压强下, 寻找活性更高的催化剂, 可以加快化学反应速率, 但化学平衡不发生移动, 因此不能提高 CO_2 的平衡转化率, D 错误。

(4) 当 $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$, 假设 $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$, CO_2 的平衡转化率为 7.00%, 则 $n_{\text{转化}}(\text{CO}_2) = 0.07 \text{ mol}$

甲醇的选择性为 95.0%, 则 $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{0.07} \times 100\% = 95\%$, $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.0665 \text{ mol}$

故甲醇的收率为 $\frac{0.0665}{1} \times 100\% = 6.65\%$

(5) 根据图像可知 $63 = -3E_a + C$, $33 = -4E_a + C$, 解得该反应的活化能 $E_a = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

