

2022-2023 学年江苏省南京外国语学校高三（上）期末化学试卷

一、单项选择题（本题包括 14 小题，每小题 3 分，共计 42 分，只有一个选项符合题意。）

1.（3 分）下列由事实得出的结论错误的是（ ）

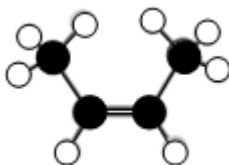
- A. 维勒用无机物合成了尿素，突破了无机物与有机物的界限
- B. 门捷列夫在前人工作的基础上发现了元素周期律，表明科学研究既要继承又要创新
- C. C_{60} 是英国和美国化学家共同发现的，体现了国际科技合作的重要性
- D. 科恩和渡普尔因理论化学方面的贡献获诺贝尔化学奖，意味着化学已成为以理论研究为主的学科

2.（3 分）下列说法正确的是（ ）

- A. 氯气有毒，所以可用作纸张的漂白剂
- B. 明矾有杀菌消毒的作用，所以可用来处理污水
- C. 石英坩埚耐高温，所以可用来加热熔化碱石灰等固体
- D. 常温下铁在浓硫酸中会钝化，所以可用铁罐来贮运浓硫酸

3.（3 分）下列化学用语或图示表达不正确的是（ ）

- A. 乙炔的结构简式： $HC\equiv CH$



- B. 顺 - 2 - 丁烯的分子结构模型：



- C. 基态 Si 原子的价层电子的轨道表示式：

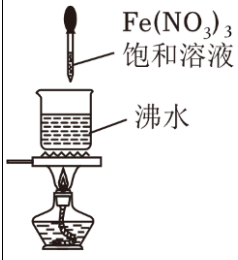
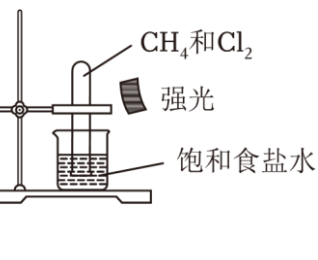
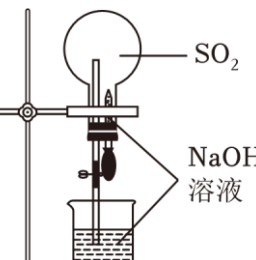
- D. Na_2O_2 的电子式： $Na^+[:\ddot{O}:\ddot{O}:]^{2-}Na^+$

4.（3 分）设 N_A 为阿伏加德罗常数的值，下列说法正确的是（ ）

- A. 7.8g Na_2O_2 和 Na_2S 混合物中所含的阴离子总数为 $0.1N_A$
- B. 1L 0.1mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子数为 $0.1N_A$
- C. 常温常压下，124g P_4 中所含 P - P 键的数目为 $4N_A$
- D. 向密闭容器中充入 1mol H_2 与 1mol I_2 充分反应后容器内的分子数小于 $2N_A$

5.（3 分）化学是实验的科学，下列有关实验设计不能达到目的的是（ ）

A	B	C	D

			
制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体	配制溶液时移液	探究 CH_4 与 Cl_2 的取代反应	进行喷泉实验

A. A

B. B

C. C

D. D

6. (3 分) X、Y 均为第三周期元素，Y 最高正价与最低负价的代数和为 6，二者形成的一种化合物能以 $[\text{XY}_4]^+[\text{XY}_6]^-$ 的形式存在，下列说法不正确的是 ()

 A. 原子半径: $\text{X} > \text{Y}$

 B. 气态简单氢化物的还原性: $\text{X} > \text{Y}$

 C. 最高价氧化物对应水化物的酸性: $\text{Y} > \text{X}$

D. 同周期中第一电离能小于 X 的元素共有 4 种

7. (3 分) 下列各溶液中加入试剂后，发生反应的离子方程式书写正确的是 ()

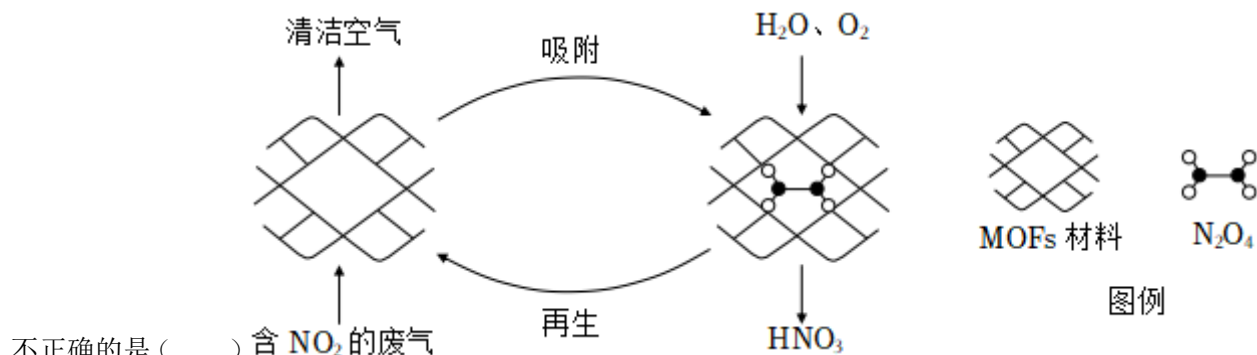
 A. 向 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液中滴加足量 NaOH 溶液: $\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

 B. 水杨酸与过量碳酸钠溶液反应: $\text{CO}_3^{2-} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{O}^-)(\text{COO}^-) + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

 C. Na_2O_2 与 H_2^{18}O 反应: $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2^{18}\text{O} = 4\text{Na}^+ + 4\text{OH}^- + ^{18}\text{O}_2$

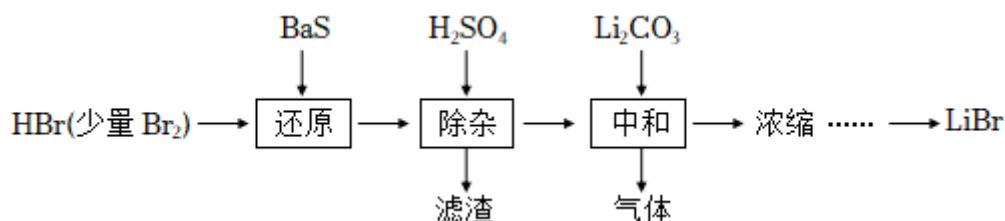
 D. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中通入足量氯气: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cl}^- + 10\text{H}^+$

8. (3 分) 某 MOFs 多孔材料孔径大小和形状恰好将 N_2O_4 “固定”，能高选择性吸附 NO_2 。废气中的 NO_2 被吸附后，经处理能全部转化为 HNO_3 。原理如图。已知: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \Delta H < 0$ ，下列说法


 A. 气体温度升高后有利于 N_2O_4 的固定

- B. 使用多孔材料不能改变 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的焓变
- C. 使用多孔材料能促进 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡正向移动，有利于 NO_2 的去除
- D. 加入 H_2O 和 O_2 ，发生化学反应方程式为： $2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$

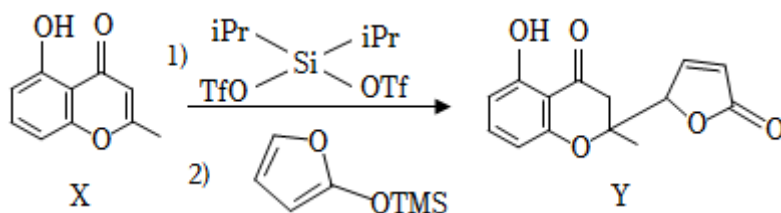
9. (3分) LiBr 溶液可作为替代氟利昂的绿色制冷剂。合成 LiBr 工艺流程如图：



下列说法错误的是 ()

- A. 还原工序逸出的 Br_2 用 NaOH 溶液吸收，吸收液直接返回还原工序
- B. 除杂工序中产生的滤渣可用煤油进行组分分离
- C. 中和工序中的化学反应为 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{HBr} = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O}$
- D. 参与反应的 $n(\text{Br}_2) : n(\text{BaS}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 1 : 1 : 1

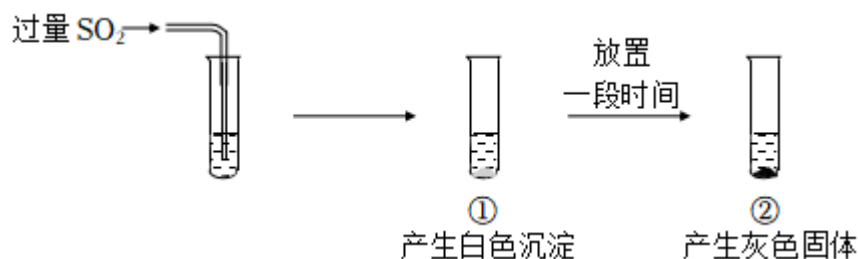
10. (3分) 一种 2-甲基色酮内酯 (Y) 可通过下列反应合成：



下列说法正确的是 ()

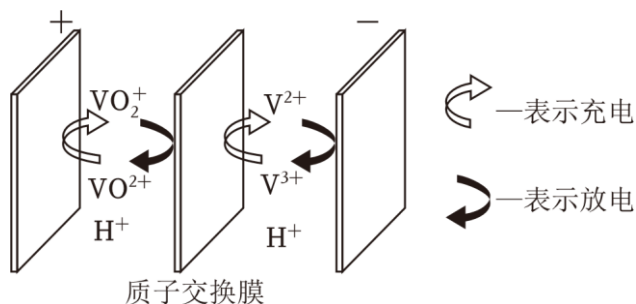
- A. 一定条件下，X 可以发生加成、缩聚、消去、氧化反应
- B. X、Y 分子中所有碳原子处于同一平面
- C. 1mol X 最多能与含 3mol Br_2 的浓溴水发生反应
- D. Y 与 H_2 完全加成，每个产物分子中含有 5 个手性碳原子

11. (3分) 向 AgNO_3 溶液中通入过量 SO_2 ，过程和现象如图。经检验，白色沉淀为 Ag_2SO_3 ；灰色固体中含有 Ag 。下列说法不正确的是 ()



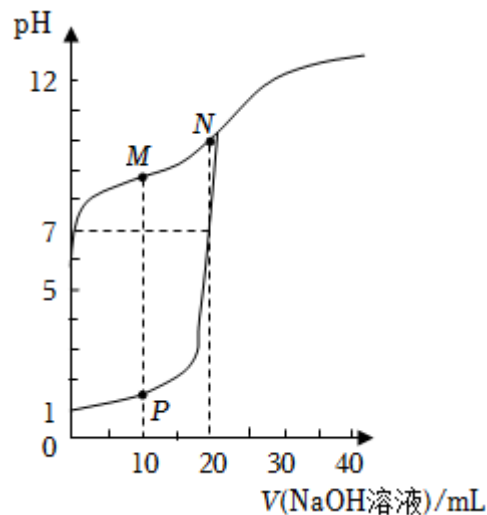
- A. ①中生成白色沉淀的离子方程式为 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow + 2\text{H}^+$
- B. ①中未生成 Ag_2SO_4 ，证明溶度积： $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_3) < K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$
- C. ②中的现象体现了 Ag^+ 的氧化性
- D. 该实验条件下， SO_2 与 AgNO_3 反应生成 Ag_2SO_3 的速率大于生成 Ag 的速率

12. (3 分) 全钒液流电池的工作原理如图。下列说法不正确的是 ()



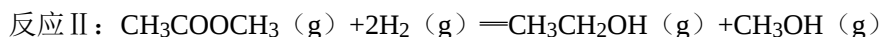
- A. 放电时负极反应式： $\text{V}^{2+} - \text{e}^- = \text{V}^{3+}$
- B. 充电时阳极的 pH 降低
- C. 放电时正极每消耗 2molH^+ ，负极区便有 2molH^+ 通过质子交换膜移向正极区
- D. 电池总反应： $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{VO}^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

13. (3 分) 室温下，用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液分别滴定体积均为 20mL 、浓度均为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 HX 溶液，溶液 pH 随加入 NaOH 溶液体积的变化如图所示，下列说法不正确的是 ()

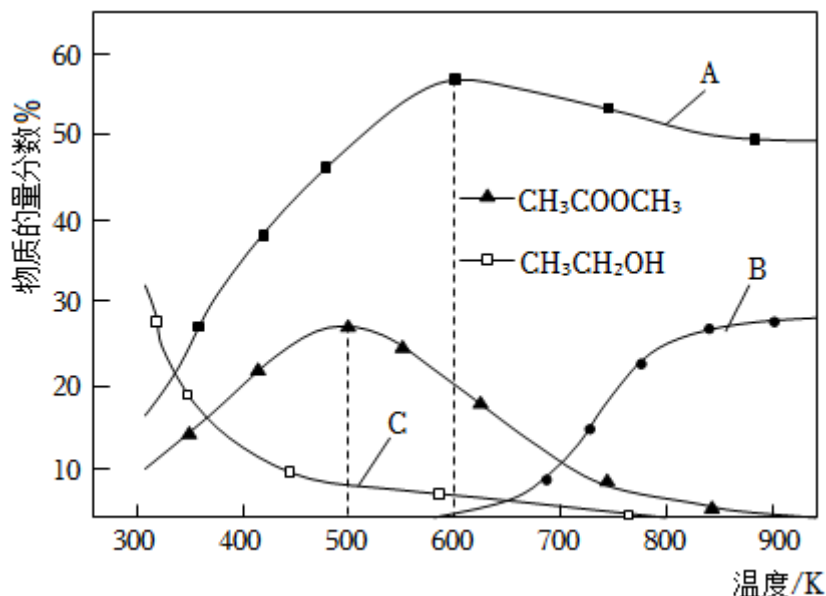


- A. HX 的电离平衡常数 $K_a < 1 \times 10^{-7}$
- B. M 点存在： $c(\text{HX}) - c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$
- C. 将 P 点和 N 点的溶液混合，溶液呈酸性
- D. 向 N 点的溶液中通入 HCl 气体至 $\text{pH}=7$ ： $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{X}^-)$

14. (3 分) 二甲醚催化制备乙醇主要涉及以下两个反应：



固定 CO、CH₃OCH₃、H₂ 的起始原料比为 1: 1: 2、体系压强不变的条件下发生反应 I、II，平衡时部分物质的物质的量分数随温度变化如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. 反应 II 为放热反应
- B. 由图可知，600K 以后随温度的升高，氢气物质的量减少
- C. 曲线 C 也可以表示 CH₃OH 的物质的量分数
- D. 由 500K 上升至 600K，温度对反应 I 的影响大于对反应 II 的影响

二、解答题（共 4 小题，满分 0 分）

15. 纳米铜粉具有比表面大、表面活性中心数目多、颗粒极细且软等性能在众多领域有着巨大的潜在应用价值。常用热分解、还原法、电解法来制取纳米铜粉。

(1) 草酸铜 (CuC₂O₄) 在氩气中热分解可制备纳米铜粉，其化学方程式为 _____。

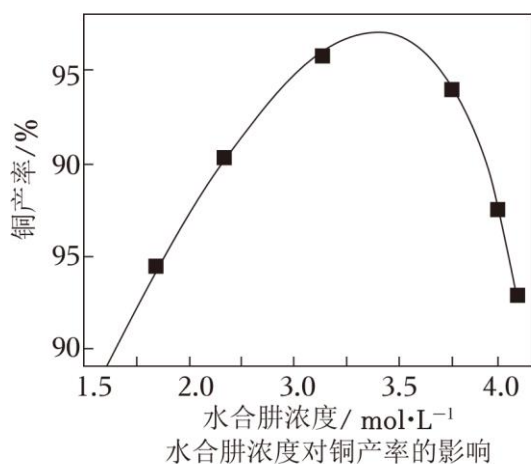
(2) 一定温度和 pH 条件下，将水合肼溶液与硫酸四氨合铜溶液按照适当比例混合发生氧化还原反应，制备纳米铜粉。

已知：Cu²⁺ + 4NH₃ ⇌ [Cu (NH₃)₄]²⁺

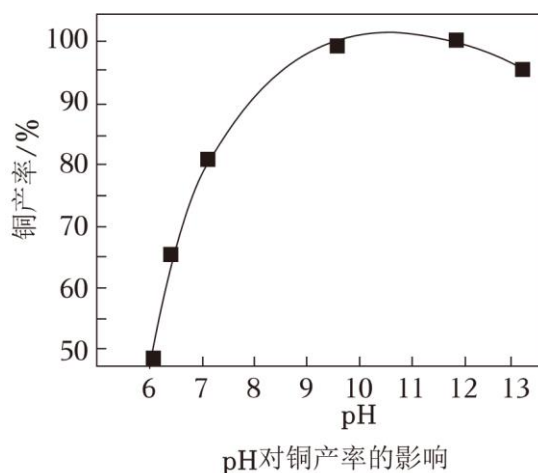
Cu²⁺ + 2N₂H₄ ⇌ [Cu (N₂H₄)₂]²⁺

① [Cu (NH₃)₄]²⁺ 中铜离子基态核外电子排布式为 _____。

② 固定水温 70℃，反应时间 1h，水合肼溶液浓度和 pH 值对铜产率的影响如图 - 1、图 - 2 所示。



图—1

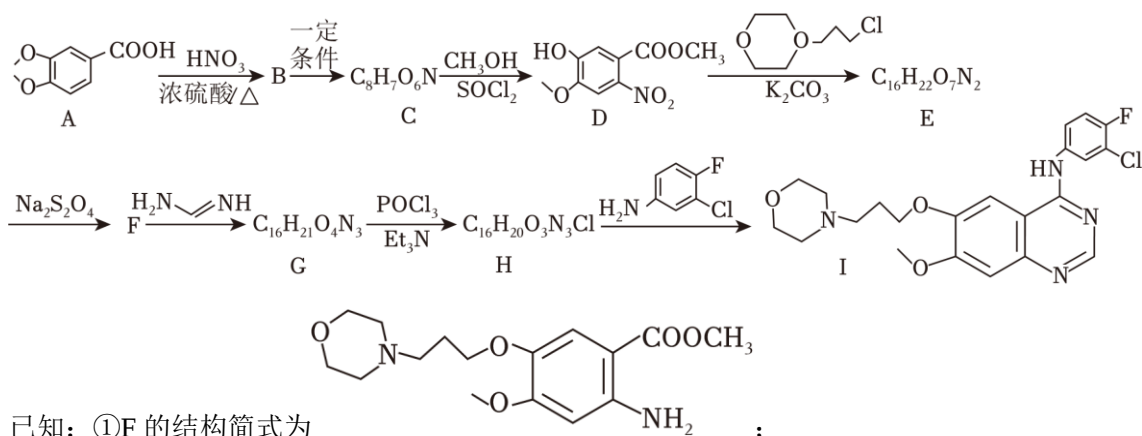


图—2

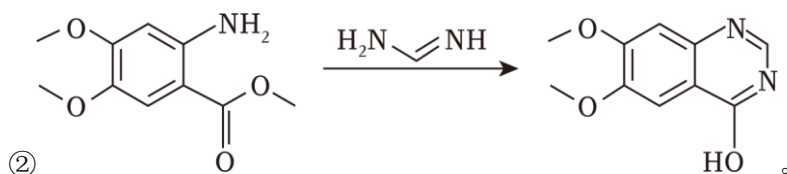
当水合肼浓度继续增加到 $3.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，铜产率下降的原因是 _____；当 pH 值继续上升时，铜产率有下降的趋势，这原因是 _____。

（3）制取纳米铜粉都需要硫酸铜溶液，通过下列方法可测定硫酸铜晶体（ $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）的纯度：准确称取 5.000g 硫酸铜晶体于烧杯中，加入 $5\text{mL} 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和少量水，配成 250.00mL 溶液。取上述 25.00mL 溶液至碘量瓶中，加入 $10\text{mL} 10\%$ 足量 KI 溶液（ $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$ ），加入淀粉作指示剂，用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至浅蓝色（ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ ），再加入 $10\% \text{KSCN}$ 溶液 10mL ，使 CuI 沉淀完全转化为 CuSCN 沉淀，（目的是释放出吸附在 CuI 表面上的 I_2 ），溶液蓝色加深，再继续用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至蓝色刚好消失，共消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 19.80mL ，计算 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品的纯度（写出计算过程）_____。

16. 吉非替尼（I）是一种抗癌药物，其合成路线如图：



已知：①F 的结构简式为 _____；



（1）A 分子中采取 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子个数比为 _____。

(2) E→F 的反应类型为 _____。

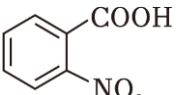
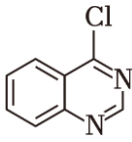
(3) H 的结构简式为 _____。

(4) 写出符合下列条件的 D 的一种同分异构体的结构简式 _____。

①能和 FeCl_3 溶液发生显色反应，也能发生银镜反应；

②含有手性碳原子，苯环上有四个取代基；

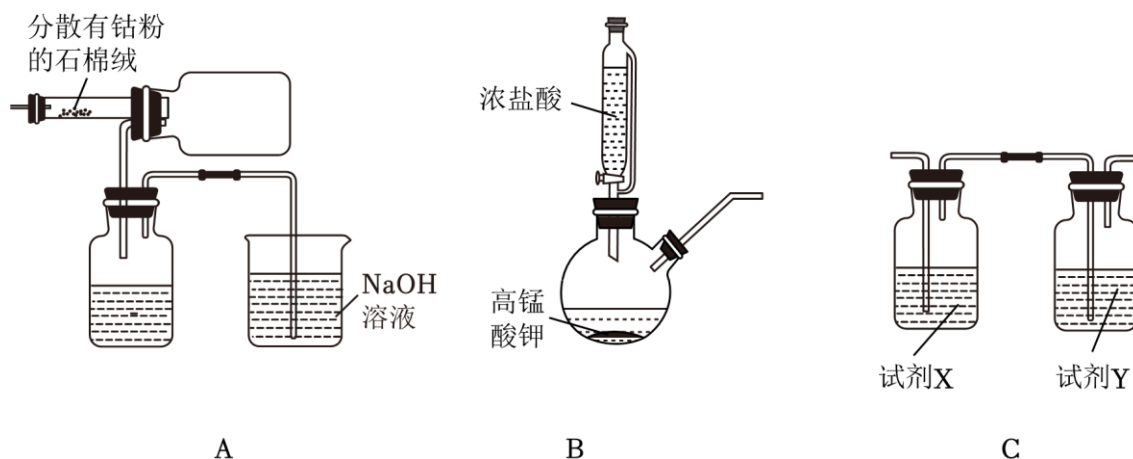
③能发生水解反应且其中一种水解产物为 α -氨基酸，另一种水解产物仅含有两种不同化学环境的氢。

(5) 写出由 、 $\text{H}_2\text{NCH}=\text{NH}$ 和 CH_3OH 制备  的合成路线流程图 _____。

(无机试剂和有机溶剂任用，合成路线流程图示例见本题题干)。

17. 钴及其化合物在化工生产中有重要的用途。三氯化六氨合钴(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 是黄色或橙黄色晶体，实验室以 CoCl_2 (易潮解) 为原料制备 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ，步骤如下：

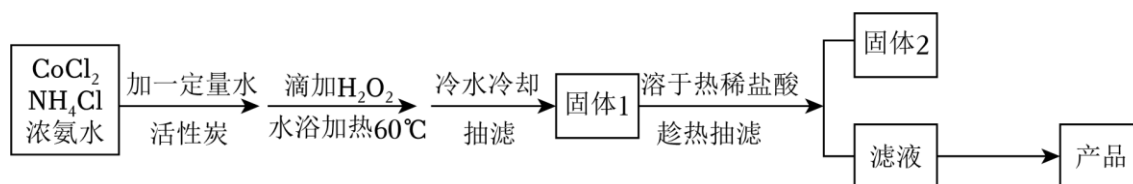
I. 钴和氯气反应制备 CoCl_2 ，实验装置如图：



(1) B 装置中发生的化学反应方程式为 _____。

(2) C 装置中试剂 X 的作用为 _____。A 装置中洗气瓶内试剂的名称为 _____。

II. 三氯化六氨合钴(III) 的制备。其原理为： $2\text{CoCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。



已知：三氯化六氨合钴不溶于乙醇，常温下在水中溶解度较小。

(3) 水浴温度不超过 60°C ，原因是 _____。固体 2 的成分是 _____。

(4) 请补充最后一步由滤液获得产品的实验操作 _____，低温干燥，获得产品 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。(实验中须使用的试剂有：无水乙醇、浓盐酸)

18. CO_2 资源化利用是解决资源和能源短缺、减少碳排放的一种途径。

I. CO_2 制甲醇。以 In_2O_3 作催化剂，可使 CO_2 在温和的条件下转化为甲醇，经历如下过程：

i. 催化剂活化： In_2O_3 （无活性） $\xrightleftharpoons[\text{氧化}]{\text{还原}} \text{In}_2\text{O}_{3-x}$ （有活性）。

ii. CO_2 与 H_2 在活化后的催化剂表面可逆的发生反应①，其反应历程如图 1。同时伴随反应②： $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +41.2 \text{ kJ/mol}$ 。

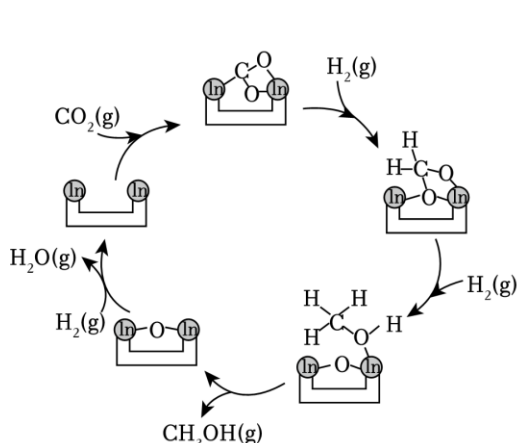


图1

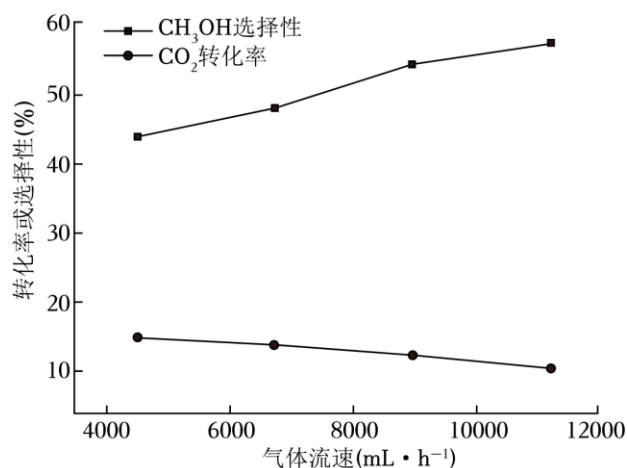


图2

(1) 反应①中每生成 $1 \text{ mol CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 放热 49.3 kJ ，写出其热化学方程式 _____。

(2) CO_2 与 H_2 混合气体以不同的流速通过反应器，气体流速与 CO_2 转化率、 CH_3OH 选择性的关系如图 2。

已知： CH_3OH 选择性 = $\frac{n(\text{生成CH}_3\text{OH所消耗的CO}_2\text{的量})}{n(\text{发生转化的CO}_2\text{的量})}$ ， CH_3OH 选择性随流速增大而升

高的原因 _____。同时，流速加快可减少产物中 H_2O 的积累，减少反应（用化学方程式表示）的发生，减少催化剂的失活，提高甲醇选择性。

(3) 对于以上 CO_2 制甲醇的过程，以下描述正确的是 _____。

- A. 碳的杂化方式发生了改变
- B. 反应中经历了 $\text{In}-\text{C}$ 、 $\text{In}-\text{O}$ 键的形成和断裂
- C. 加压可以提高 CO_2 的平衡转化率
- D. 升高温度可以提高甲醇在平衡时的选择性

II. 甲醇燃料电池（DMFC）示意图如图 3。电极 A、B 均浸泡于稀硫酸中。 H^+ 可在聚合物电解质自由移动，其余微粒均无法通过聚合物电解质。

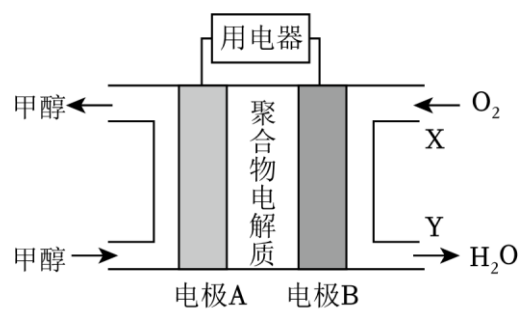


图3

- (4) ①电极 A 上发生的电极反应为 _____；
- ②X 口、Y 口两处硫酸溶液的浓度关系为 c_X _____ c_Y (填 “>”、“=” 或 “<”), 原因是 _____。

2022-2023 学年江苏省南京外国语学校高三（上）期末化学试卷

参考答案与试题解析

一、单项选择题（本题包括 14 小题，每小题 3 分，共计 42 分，只有一个选项符合题意。）

1.（3 分）下列由事实得出的结论错误的是（ ）

- A. 维勒用无机物合成了尿素，突破了无机物与有机物的界限
- B. 门捷列夫在前人工作的基础上发现了元素周期律，表明科学研究既要继承又要创新
- C. C_{60} 是英国和美国化学家共同发现的，体现了国际科技合作的重要性
- D. 科恩和渡普尔因理论化学方面的贡献获诺贝尔化学奖，意味着化学已成为以理论研究为主的学科

【答案】D

【分析】A. 维勒用无机物合成了尿素，突破了无机物与有机物的界限；

B. 门捷列夫发现元素周期律并编制出元素周期表；

C. C_{60} 是英国和美国化学家共同发现的；

D. 化学是一门以实验研究为主的学科.

【解答】解：A. 维勒用无机物合成了尿素，突破了无机物与有机物的界限，故 A 正确；

B. 门捷列夫发现元素周期律并编制出元素周期表，故 B 正确；

C. C_{60} 的发现，现了国际科技合作的重要性，故 C 正确；

D. 化学是以实验为主的学科，故 D 错误。

故选：D。

2.（3 分）下列说法正确的是（ ）

- A. 氯气有毒，所以可用作纸张的漂白剂
- B. 明矾有杀菌消毒的作用，所以可用来处理污水
- C. 石英坩埚耐高温，所以可用来加热熔化碱石灰等固体
- D. 常温下铁在浓硫酸中会钝化，所以可用铁罐来贮运浓硫酸

【答案】D

【分析】A. 氯气与水反应生成具有强氧化性的次氯酸能使有机色质漂白褪色；

B. 明矾不具有强氧化性；

C. 碱石灰中的氧化钙和氢氧化钠高温下能与二氧化硅反应；

D. 常温下铁在浓硫酸中会钝化，阻碍铁与浓硫酸继续反应。

【解答】解：A. 氯气与水反应生成具有强氧化性的次氯酸能使有机色质漂白褪色，常用作纸张的漂白剂，故 A 错误；

B. 明矾不具有强氧化性，不具有杀菌消毒的作用，明矾水解生成氢氧化铝胶体，可以吸附水中的悬浮物，达到净水的目的，故 B 错误；

C. 碱石灰中的氧化钙和氢氧化钠高温下能与二氧化硅反应，所以石英坩埚不能用来加热熔化碱石灰等固体，故 C 错误；

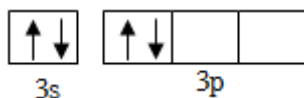
D. 常温下铁在浓硫酸中会钝化，阻碍铁与浓硫酸继续反应，所以常用铁罐来贮运浓硫酸，故 D 正确；
故选：D。

3. (3 分) 下列化学用语或图示表达不正确的是 ()

A. 乙炔的结构简式：HC≡CH



B. 顺 - 2 - 丁烯的分子结构模型：



C. 基态 Si 原子的价层电子的轨道表示式：

D. Na_2O_2 的电子式： $\text{Na}^+[:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:]^{2-}\text{Na}^+$

【答案】C

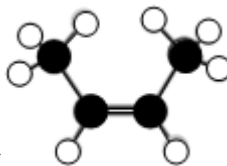
【分析】A. 结构简式要画出官能团；

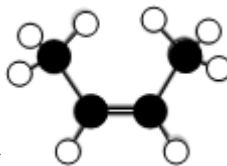
B. 顺 - 2 - 丁烯中两个甲基位于双键同侧；

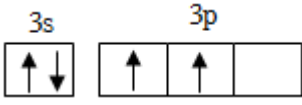
C. 基态 Si 原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^2$ ，可画出轨道表示式；

D. Na_2O_2 是离子化合物。

【解答】解：A. 乙炔中含有碳碳三键，其结构简式为 HC≡CH，故 A 正确；



B. 顺 - 2 - 丁烯中两个甲基位于双键同侧，其结构模型为 ，故 B 正确；

C. 基态 Si 原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^2$ ，其轨道表示式为 ，故 C 错误；

D. Na_2O_2 是离子化合物，其电子式为 $\text{Na}^+[:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:]^{2-}\text{Na}^+$ ，故 D 正确；

故选：C。

4.（3分）设 N_A 为阿伏加德罗常数的值，下列说法正确的是（ ）

A. 7.8g Na_2O_2 和 Na_2S 混合物中所含的阴离子总数为 $0.1N_A$

B. 1L 0.1mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子数为 $0.1N_A$

C. 常温常压下，124g P_4 中所含 P - P 键的数目为 $4N_A$

D. 向密闭容器中充入 1mol H_2 与 1mol I_2 充分反应后容器内的分子数小于 $2N_A$

【答案】A

【分析】A. 过氧化钠是由 1 个钠离子和 1 个过氧根离子构成的、硫化钠是由 1 个钠离子和 1 个硫离子构成的；

B. 1L 0.1mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中存在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ ；

C. 1 分子 P_4 中存在 6 个 P - P 键；

D. 向密闭容器中充入 1mol H_2 与 1mol I_2 ，反应为等分子数的反应。

【解答】解：A. 过氧化钠是由 1 个钠离子和 1 个过氧根离子构成的、硫化钠是由 1 个钠离子和 1 个硫离子构成的，1 分子中均含有 1 个阴离子，且两者的相对分子质量均为 78；则 7.8g Na_2O_2 和 Na_2S 混合物可看作 NaM ，且物质的量为 0.1mol，其所含的阴离子总数为 $0.1N_A$ ，故 A 正确；

B. 1L 0.1mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中存在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ ，导致 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子数小于 $0.1N_A$ ，故 B 错误；

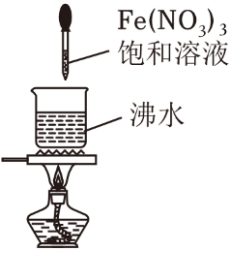
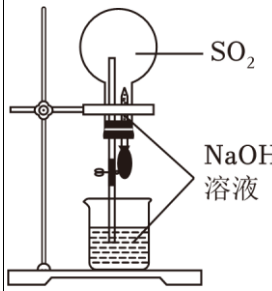
C. 1 分子 P_4 中存在 6 个 P - P 键，常温常压下，124g P_4 的物质的量为 1mol，所含 P - P 键的数目为 $6N_A$ ，故 C 错误；

D. 向密闭容器中充入 1mol H_2 与 1mol I_2 ，反应为等分子数的反应，故容器内的分子数等于 $2N_A$ ，故 D 错误；

故选：A。

5.（3分）化学是实验的科学，下列有关实验设计不能达到目的的是（ ）

A	B	C	D
			

			
制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体	配制溶液时移液	探究 CH_4 与 Cl_2 的取代反应	进行喷泉实验

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】C

【分析】A. 铁离子水解可制备胶体；

B. 转移液体时玻璃棒下端在刻度线以下；

C. 强光下反应剧烈，易发生爆炸；

D. 挤压胶头滴管，二氧化硫与 NaOH 溶液反应，使瓶内压强减小。

【解答】解：A. 铁离子水解可制备胶体，沸水中滴加饱和硝酸铁溶液可制备氢氧化铁胶体，故 A 正确；

B. 转移液体时玻璃棒下端在刻度线以下，图中转移操作合理，故 B 正确；

C. 强光下反应剧烈，易发生爆炸，应选光照，故 C 错误；

D. 挤压胶头滴管，二氧化硫与 NaOH 溶液反应，使瓶内压强减小，外压大于内压，形成喷泉，故 D 正确；

故选：C。

6. (3 分) X、Y 均为第三周期元素，Y 最高正价与最低负价的代数和为 6，二者形成的一种化合物能以 $[\text{XY}_4]^+[\text{XY}_6]^-$ 的形式存在，下列说法不正确的是 ()

A. 原子半径：X>Y

B. 气态简单氢化物的还原性：X>Y

C. 最高价氧化物对应水化物的酸性：Y>X

D. 同周期中第一电离能小于 X 的元素共有 4 种

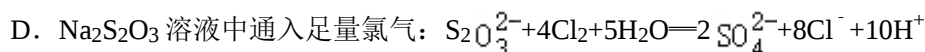
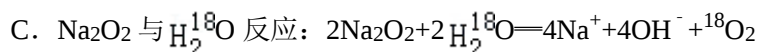
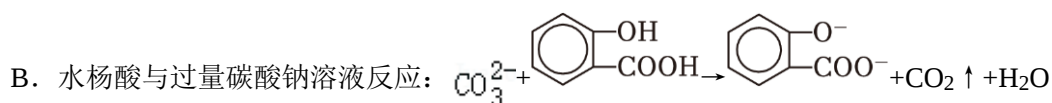
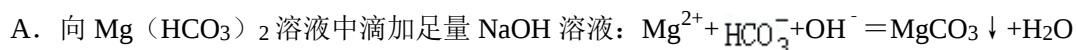
【答案】D

【分析】X、Y 均为第三周期元素，Y 最高正价与最低负价的代数和为 6，则 Y 为 Cl 元素；由二者形成的化合物的阴阳离子的化学式可知，X 为 P 元素。

【解答】解：A. 同周期元素，从左到右原子半径依次减小，则磷原子的原子半径大于氯原子，故 A 正确；

- B. 元素的非金属性越强，气态简单氢化物的还原性越弱，则磷化氢的还原性强于氯化氢，故 B 正确；
- C. 元素的非金属性越强，最高价氧化物对应水化物的酸性越强，则高氯酸的酸性强于磷酸，故 C 正确；
- D. 同周期元素，从左到右第一电离能呈增大趋势，磷原子的 3p 轨道为稳定的半充满结构，元素的第一电离能大于相邻元素，则第一电离能小于磷元素的有钠、铝、镁、硅、硫，共有 5 种，故 D 错误；
- 故选：D。

7. (3 分) 下列各溶液中加入试剂后，发生反应的离子方程式书写正确的是 ()



【答案】D

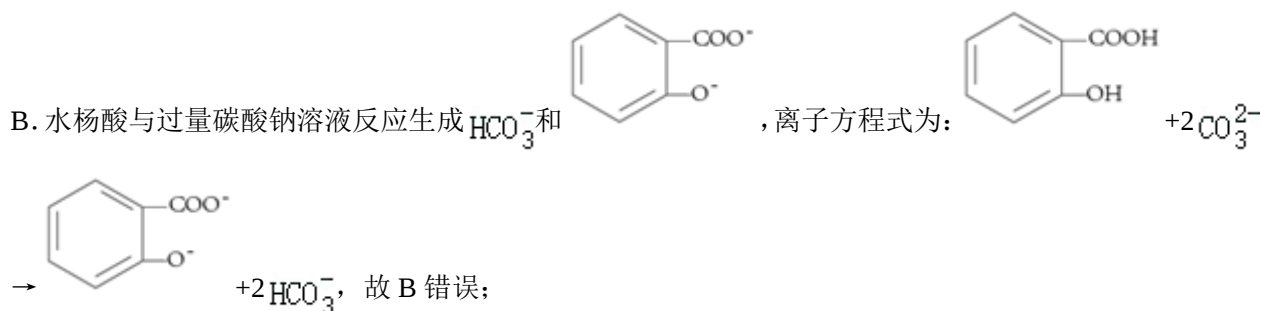
【分析】A. 氢氧化镁足量，反应生成更难溶的氢氧化镁沉淀；

B. 碳酸钠过量，生成碳酸氢根离子；

C. 该反应中过氧化钠既是氧化剂又是还原剂，水中的氧元素不变价， ^{18}O 应该在 OH^- 中；

D. 氯气将硫代硫酸根离子氧化为硫酸根离子。

【解答】解：A. 向 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液中加入过量的 NaOH 溶液，反应生成氢氧化镁沉淀、碳酸钠和水，离子方程式为： $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故 A 错误；

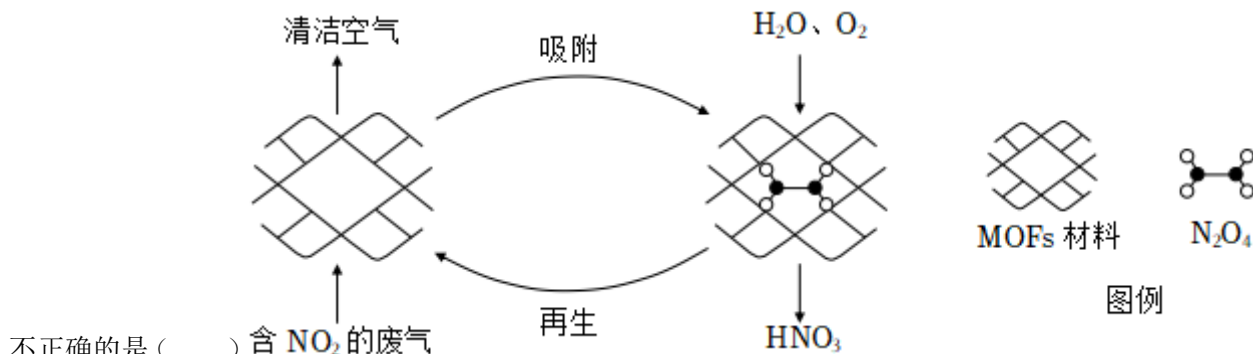


C. Na_2O_2 与水反应时， Na_2O_2 既是氧化剂，又是还原剂，水中的氧元素不变价， O_2 分子中不含 ^{18}O ， ^{18}O 应该在 OH^- 中，正确的离子方程式为： $2\text{H}_2^{18}\text{O} + 2\text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}^- + 2^{18}\text{OH}^- + 4\text{Na}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ ，故 C 错误；

D. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中通入足量氯气，离子方程式为： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cl}^- + 10\text{H}^+$ ，故 D 正确；

故选：D。

8. (3 分) 某 MOFs 多孔材料孔径大小和形状恰好将 N_2O_4 “固定”，能高选择性吸附 NO_2 。废气中的 NO_2 被吸附后，经处理能全部转化为 HNO_3 。原理如图。已知： $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \Delta H < 0$ ，下列说法



不正确的是 () 含 NO_2 的废气

- A. 气体温度升高后有利于 N_2O_4 的固定
- B. 使用多孔材料不能改变 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的焓变
- C. 使用多孔材料能促进 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡正向移动，有利于 NO_2 的去除
- D. 加入 H_2O 和 O_2 ，发生化学反应方程式为： $2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$

【答案】A

【分析】A. $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ， $\Delta H < 0$ ，则升高温度，平衡逆向移动；

B. 多孔材料能高选择性吸附 NO_2 ，并不断转化为 N_2O_4 ，但并未改变反应物和生成物的能量；

C. 使用多孔材料，能高选择性吸附 NO_2 ，从而增大 NO_2 的浓度，促进 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡正向移动；

D. 加入的 H_2O 和 O_2 ，与 N_2O_4 发生氧化还原反应，经处理能全部转化为 HNO_3 。

【解答】解：A. $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ， $\Delta H < 0$ ，则升高温度，平衡逆向移动，不利于 N_2O_4 的固定，故 A 错误；

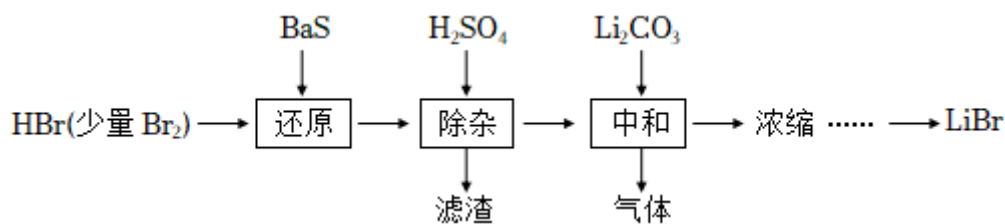
B. 多孔材料能高选择性吸附 NO_2 ，并不断转化为 N_2O_4 ，但并未改变反应物和生成物的能量，所以不能改变 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的焓变，故 B 正确；

C. 使用多孔材料，能高选择性吸附 NO_2 ，从而增大 NO_2 的浓度，促进 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡正向移动，有利于 NO_2 的去除，故 C 正确；

D. 加入的 H_2O 和 O_2 ，与 N_2O_4 发生氧化还原反应，经处理能全部转化为 HNO_3 ，化学反应方程式为： $2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ ，故 D 正确；

故选：A。

9. (3 分) LiBr 溶液可作为替代氟利昂的绿色制冷剂。合成 LiBr 工艺流程如图：



下列说法错误的是（ ）

- A. 还原工序逸出的 Br_2 用 NaOH 溶液吸收，吸收液直接返回还原工序
- B. 除杂工序中产生的滤渣可用煤油进行组分分离
- C. 中和工序中的化学反应为 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{HBr} = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O}$
- D. 参与反应的 $n(\text{Br}_2) : n(\text{BaS}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 1 : 1 : 1

【答案】A

【分析】 Br_2 具有强氧化性，能氧化 BaS 生成 BaBr_2 和 S ，加入稀硫酸， H_2SO_4 和 BaBr_2 反应生成 BaSO_4 沉淀，过滤后，滤渣为 BaSO_4 和 S ，滤液中含有 HBr ， HBr 和 Li_2CO_3 反应生成 LiBr 和 H_2O 、 CO_2 ，得到的气体为 CO_2 ，反应后溶液通过浓缩等一系列操作得到 LiBr 。

【解答】解：A. Br_2 和 NaOH 反应生成 NaBr 、 NaBrO 和 H_2O ，如果直接返回还原工序，则产品中含有 NaBr ，同时引入了 Na^+ ，后续工艺无法除去，导致产品的纯度降低，故 A 错误；

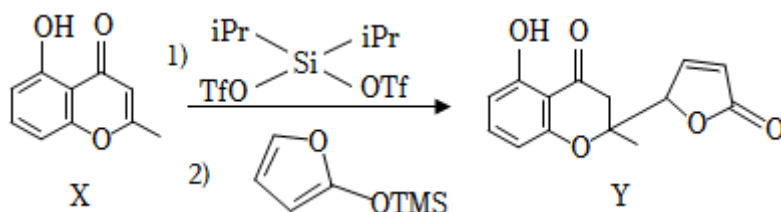
B. 滤渣中含有 BaSO_4 和 S ， S 单质为非极性分子，硫酸钡为离子晶体，硫可以溶于煤油，但硫酸钡不溶于煤油，所以可以用煤油进行滤渣的分离，故 B 正确；

C. 除杂工序在生成 HBr ，中和工序中 HBr 和 Li_2CO_3 的反应，反应方程式为 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{HBr} = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O}$ ，故 C 正确；

D. 发生的反应有 $\text{Br}_2 + \text{BaS} = \text{BaBr}_2 + \text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaBr}_2 = 2\text{HBr} + \text{BaSO}_4 \downarrow$ ，根据这两个方程式知，参与反应的 $n(\text{Br}_2) : n(\text{BaS}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 1 : 1 : 1，故 D 正确；

故选：A。

10. (3 分) 一种 2-甲基色酮内酯 (Y) 可通过下列反应合成：



下列说法正确的是（ ）

- A. 一定条件下，X 可以发生加成、缩聚、消去、氧化反应
- B. X、Y 分子中所有碳原子处于同一平面

C. 1molX 最多能与含 3molBr₂ 的浓溴水发生反应

D. Y 与 H₂ 完全加成，每个产物分子中含有 5 个手性碳原子

【答案】C

【分析】A. X 具有苯、酚、醚、烯烃和酮的性质；

B. Y 中含 4 个四面体构型的碳原子；

C. 碳碳双键和溴以 1:1 发生加成反应，苯环上酚羟基的邻位和对位氢原子能和溴以 1:1 发生取代反应；

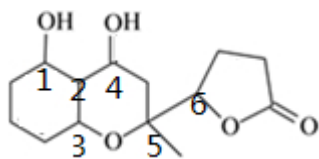
D. 连接 4 个不同原子或原子团的碳原子为手性碳原子。

【解答】解：A. X 具有苯、酚、醚、烯烃和酮的性质，苯环、羰基和碳碳双键能发生加成反应，酚羟基的邻位含有氢原子，所以能发生缩聚反应，酚羟基和碳碳双键能发生氧化反应，但该有机物不能发生消去反应，故 A 错误；

B. Y 中含 4 个四面体构型的碳原子，所有碳原子不可能共面，故 B 错误；

C. 碳碳双键和溴以 1:1 发生加成反应，苯环上酚羟基的邻位和对位氢原子能和溴以 1:1 发生取代反应，1molX 最多消耗 3mol 溴，1mol 发生加成反应、2mol 发生取代反应，故 C 正确；

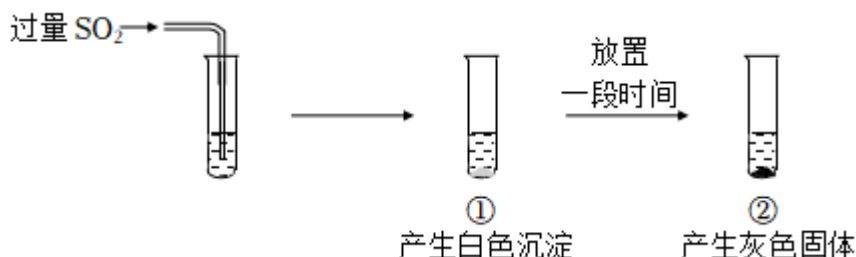
D. Y 中苯环、羰基、碳碳双键与氢气发生加成反应，则 Y 与 H₂ 完全加成生成



，如图中含有 6 个手性碳原子，故 D 错误；

故选：C。

11. (3 分) 向 AgNO₃ 溶液中通入过量 SO₂，过程和现象如图。经检验，白色沉淀为 Ag₂SO₃；灰色固体中含有 Ag。下列说法不正确的是 ()



- A. ①中生成白色沉淀的离子方程式为 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow + 2\text{H}^+$
- B. ①中未生成 Ag₂SO₄，证明溶度积：K_{sp}(Ag₂SO₃) < K_{sp}(Ag₂SO₄)
- C. ②中的现象体现了 Ag⁺ 的氧化性
- D. 该实验条件下，SO₂ 与 AgNO₃ 反应生成 Ag₂SO₃ 的速率大于生成 Ag 的速率

【答案】B

【分析】先生成 Ag_2SO_3 白色沉淀，后转化为含有 Ag 的灰色固体，说明 Ag^+ 将 SO_2 氧化生成 SO_4^{2-} ，体现了 Ag^+ 的氧化性，且该实验条件下， SO_2 与 AgNO_3 反应生成 Ag_2SO_3 的速率大于生成 Ag 的速率，据此解答。

【解答】解：A. 二氧化硫与水反应生成亚硫酸，亚硫酸电离出亚硫酸根离子，亚硫酸根离子与银离子反应生成 Ag_2SO_3 ，①中生成白色沉淀的离子方程式为 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow + 2\text{H}^+$ ，故 A 正确；

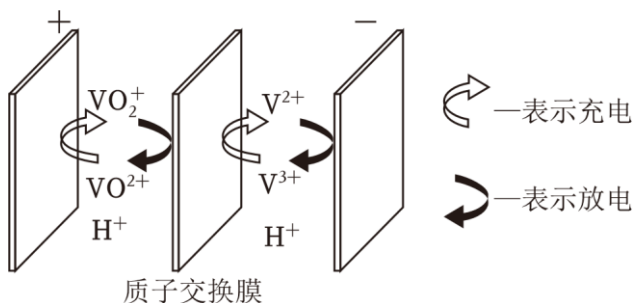
B. 先生成 Ag_2SO_3 白色沉淀，后转化为含有 Ag 的灰色固体，该实验条件下， SO_2 与 AgNO_3 反应生成 Ag_2SO_3 的速率大于生成 Ag 的速率，①中开始没有生成 Ag_2SO_4 ，不能证明溶度积： $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_3) < K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ ，故 B 错误；

C. 灰色固体中含有 Ag，说明 Ag^+ 将 SO_2 氧化生成 SO_4^{2-} ， Ag^+ 被还原生成 Ag，体现了 Ag^+ 的氧化性，故 C 正确；

D. 先是 SO_2 与 AgNO_3 反应生成 Ag_2SO_3 白色沉淀，一定时间转化为含有 Ag 的灰色固体，说明该实验条件下， SO_2 与 AgNO_3 反应生成 Ag_2SO_3 的速率大于生成 Ag 的速率，故 D 正确；

故选：B。

12. (3 分) 全钒液流电池的工作原理如图。下列说法不正确的是 ()



A. 放电时负极反应式： $\text{V}^{2+} - \text{e}^- = \text{V}^{3+}$

B. 充电时阳极的 pH 降低

C. 放电时正极每消耗 2molH^+ ，负极区便有 2molH^+ 通过质子交换膜移向正极区

D. 电池总反应： $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{VO}^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

【答案】C

【分析】由图可知，放电时，右侧 V 元素价态升高作负极，左侧为正极，充电时，右侧为阴极，左侧为阳极，据此作答。

【解答】解：A. 放电时，右侧为负极，电极反应式为 $\text{V}^{2+} - \text{e}^- = \text{V}^{3+}$ ，故 A 正确；

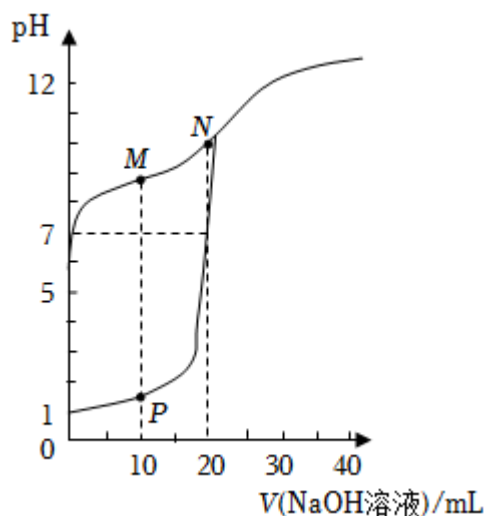
B. 充电时，左侧为阳极，电极反应式为 $\text{VO}^{2+} - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+$ ，阳极的 pH 降低，故 B 正确；

C. 放电时，左侧为正极，电极反应式为 $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ，正极每消耗 2molH^+ ，正电荷减少 1mol ，故负极区便有 1molH^+ 通过质子交换膜移向正极区，故 C 错误；

D. 由电极反应可知，电池总反应为 $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{VO}^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ ，故 D 正确；

故选：C。

13. (3 分) 室温下，用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液分别滴定体积均为 20mL 、浓度均为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 HX 溶液，溶液 pH 随加入 NaOH 溶液体积的变化如图所示，下列说法不正确的是 ()



- A. HX 的电离平衡常数 $K_a < 1 \times 10^{-7}$
- B. M 点存在： $c(\text{HX}) - c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$
- C. 将 P 点和 N 点的溶液混合，溶液呈酸性
- D. 向 N 点的溶液中通入 HCl 气体至 $\text{pH}=7$ ： $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{X}^-)$

【答案】C

【分析】A. M 点时 HX 溶液中加入 10mLNaOH 溶液， $c(\text{NaX}) : c(\text{HX}) = 1 : 1$ ，且混合溶液呈碱性，说明 HX 的电离常数 K_a 小于 X^- 的水解常数；

B. M 点为等浓度 NaX 、 HX 混合溶液，且溶液呈碱性，说明 X^- 的水解程度大于 HX 的电离程度，由物料守恒可知： $2c(\text{Na}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{HX})$ ，结合电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{OH}^-)$ 判断；

C. P 点溶液中 NaCl 、 HCl 物质的量相等，N 点为 NaX 溶液， NaX 物质的量为 HCl 的 2 倍，P、N 点溶液混合后为 NaCl 、 NaX 、 HX 混合溶液，且溶液中 NaX 与 HX 的浓度相等，由于 X^- 的水解程度大于 HX 的电离程度，呈碱性；

D. 根据电荷守恒： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{X}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，溶液 $\text{pH}=7$ ，则 $c(\text{Na}^+) = c$

(Cl⁻) + c(X⁻), 由物料守恒可知 c(Na⁺) = c(X⁻) + c(HX), 联立可得 c(HX) = c(Cl⁻), 而溶液为 NaCl、NaX、HX 的混合溶液, 相同浓度下 X⁻ 的水解程度大于 HX 的电离程度, 由于溶液为中性, 则溶液中 c(NaX) < c(HX)。

【解答】解: A. M 点时 HX 溶液中加入 10mL NaOH 溶液, c(NaX): c(HX) = 1: 1, 且混合溶液呈碱性, 说明 HX 的电离常数 K_a 小于 X⁻ 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a}$, 即 $K_a < K_h = \frac{K_w}{K_a}$, 解得 $K_a < 1 \times 10^{-7}$,

故 A 正确;

B. M 点 c(NaX): c(HX) = 1: 1, 溶液中存在电荷守恒 c(Na⁺) + c(H⁺) = c(X⁻) + c(OH⁻) ①, 物料守恒 2c(Na⁺) = c(HX) + c(X⁻) ②, ①×2 - ②得 c(HX) + 2c(H⁺) = c(X⁻) + 2c(OH⁻), 可得 c(HX) - c(X⁻) = 2[c(OH⁻) - c(H⁺)], 且 M 点: c(OH⁻) > c(H⁺), 所以 c(HX) - c(X⁻) > c(OH⁻) - c(H⁺), 故 B 正确;

C. P 点溶液中 NaCl、HCl 物质的量相等, N 点为 NaX 溶液, NaX 物质的量为 HCl 的 2 倍, 混合后为 NaCl、NaX、HX 混合溶液, 且溶液中 NaX 与 HX 的浓度相等, 由于 X⁻ 的水解程度大于 HX 的电离程度, 呈碱性, 故 C 错误;

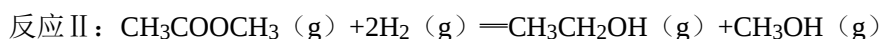
D. N 点溶质为 NaX, 通入 HCl 气体至 pH=7, 由电荷守恒推知 c(Na⁺) = c(X⁻) + c(Cl⁻) ①, 物料守恒为 c(Na⁺) = c(HX) + c(X⁻) ②, 所以 c(Na⁺) > c(HX) = c(Cl⁻), 又由 A 选项知 K_a =

$$\frac{c(H^+) \cdot c(X^-)}{c(HX)} < 1 \times 10^{-7}, c(H^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时 } c(HX) > c(X^-), \text{ 即 } c(Na^+) > c(HX)$$

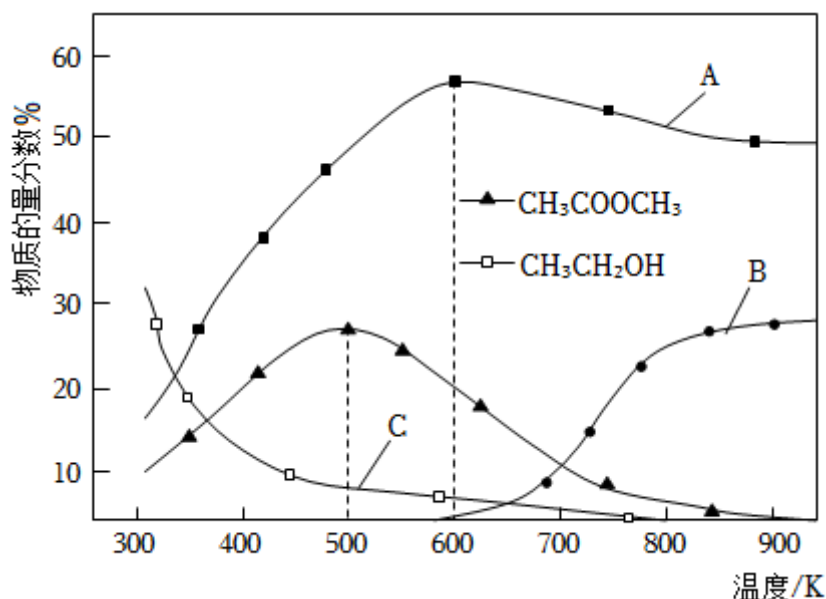
= c(Cl⁻) > c(X⁻), 故 D 正确;

故选: C。

14. (3 分) 二甲醚催化制备乙醇主要涉及以下两个反应:



固定 CO、CH₃OCH₃、H₂ 的起始原料比为 1: 1: 2、体系压强不变的条件下发生反应 I、II, 平衡时部分物质的物质的量分数随温度变化如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. 反应 II 为放热反应
- B. 由图可知，600K 以后随温度的升高，氢气物质的量减少
- C. 曲线 C 也可以表示 CH_3OH 的物质的量分数
- D. 由 500K 上升至 600K，温度对反应 I 的影响大于对反应 II 的影响

【答案】B

【分析】固定 CO 、 CH_3OCH_3 、 H_2 的起始原料比为 1: 1: 2 通入体系，先发生反应 I，再逐渐发生反应 II。由图像分析可知，曲线 C 代表 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，随着温度的升高， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的平衡含量逐渐减少； $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 的平衡含量先升高，500K 后逐渐减少，可推知温度升高，两个反应都逆向移动，所以两个反应都是放热反应；再继续分析 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 的平衡含量先升高，说明 300 - 500K 时，反应 I 较完全，反应 II 反应很少，这时 CO 反应较完全后，含量很低，氢气含量还较高，说明曲线 A 表示氢气的物质的量分数变化，曲线 B 表示 CO 的物质的量分数变化。

【解答】解：A. 反应 II 生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，曲线 C 代表 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的物质的量分数，温度升高，对应 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的物质的量分数曲线是逐渐下降的，说明随着温度升高，反应 II 逆向移动，说明正反应放热，故 A 正确；

B. 反应 II 可知，氢气是反应物， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 是生成物，两者含量变化相反，已知 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的物质的量分数随着温度的升高逐渐减小，那氢气的应逐渐升高，曲线 A 可表示氢气的物质的量分数，由图可知，600K 以后随温度的升高， H_2 物质的量分数减少，不是 H_2 的物质的量减少，故 B 错误；

C. 反应 II: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ ， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ 和 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 都是生成物，两者含量变化应该一致，所以曲线 C 也可以表示 CH_3OH 的物质的量分数，故 C 正确；

D. 温度由 500K 升至 600K 时，反应 II 中 H_2 的含量还在增加，但是同样作为生成物的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 物质的量分数开始减少，说明温度对反应 I 中 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 物质的量分数影响较大，说明温度对反应 I 的影响大于对反应 II 的影响，故 D 正确；

故选：B。

二、解答题（共 4 小题，满分 0 分）

15. 纳米铜粉具有比表面大、表面活性中心数目多、颗粒极细且软等性能在众多领域有着巨大的潜在应用价值。常用热分解、还原法、电解法来制取纳米铜粉。

(1) 草酸铜 (CuC_2O_4) 在氩气中热分解可制备纳米铜粉，其化学方程式为 $\text{CuC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{加热}} \text{Cu} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ 。

(2) 一定温度和 pH 条件下，将水合肼溶液与硫酸四氨合铜溶液按照适当比例混合发生氧化还原反应，制备纳米铜粉。

已知： $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$

① $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中铜离子基态核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^9$ (或 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^9$)。

② 固定水温 70°C ，反应时间 1h，水合肼溶液浓度和 pH 值对铜产率的影响如图 - 1、图 - 2 所示。

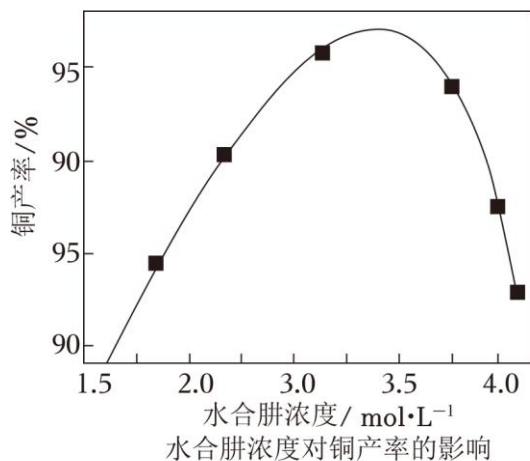


图-1

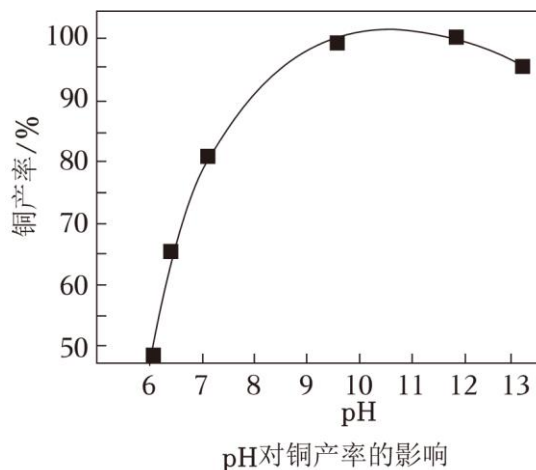


图-2

当水合肼浓度继续增加到 $3.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，铜产率下降的原因是 铜离子和过量的水合肼生成新的稳定配合物 $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$ ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度减小，产率下降；当 pH 值继续上升时，铜产率有下降的趋势，这原因是 pH 升高，一方面溶液中 OH^- 浓度增大，会造成氨气逸出，另一方面 OH^- 浓度增大会与铜离子结合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度减小，产率下降。

(3) 制取纳米铜粉都需要硫酸铜溶液，通过下列方法可测定硫酸铜晶体 ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的纯度：准确称取 5.000g 硫酸铜晶体于烧杯中，加入 $5\text{mL} 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和少量水，配成 250.00mL 溶液。

取上述 25.00ml 溶液至碘量瓶中，加入 10mL10%足量 KI 溶液（ $2\text{Cu}^{2+}+4\text{I}^{-}=2\text{CuI}\downarrow+\text{I}_2$ ），加入淀粉作指示剂，用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至浅蓝色（ $\text{I}_2+2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}=\text{S}_4\text{O}_6^{2-}+2\text{I}^{-}$ ），再加入 10%KSCN 溶液 10mL，使 CuI 沉淀完全转化为 CuSCN 沉淀，（目的是释放出吸附在 CuI 表面上的 I_2 ），溶液蓝色加深，再继续用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至蓝色刚好消失，共消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 19.80mL，计算 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品的纯度（写出计算过程）

关系式为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\sim\text{I}_2\sim 2\text{Cu}^{2+}$ ，则 $n(\text{Cu}^{2+})=n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})=0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 19.80\times 10^{-3}\text{L}=1.980\times 10^{-3}\text{mol}$ ， $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品的纯度为

$$\frac{1.980\times 10^{-3}\text{mol}\times 250\text{g/mol}\times \frac{250\text{mL}}{25\text{mL}}}{5.00\text{g}}\times 100\%=99.00\%$$

【答案】（1） $\text{CuC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{加热}} \text{Cu}+2\text{CO}_2\uparrow$ ；

（2）① $[\text{Ar}]3\text{d}^9$ （或 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^63\text{d}^9$ ）；

②铜离子和过量的水合肼生成新的稳定配合物 $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$ ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度减小，产率下降；pH 升高，一方面溶液中 OH^{-} 浓度增大，会造成氨气逸出，另一方面 OH^{-} 浓度增大会与铜离子结合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度减小，产率下降；

（3）关系式为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\sim\text{I}_2\sim 2\text{Cu}^{2+}$ ，则 $n(\text{Cu}^{2+})=n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})=0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 19.80\times 10^{-3}\text{L}=1.980\times 10^{-3}\text{mol}$ ， $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品的纯度为

$$\frac{1.980\times 10^{-3}\text{mol}\times 250\text{g/mol}\times \frac{250\text{mL}}{25\text{mL}}}{5.00\text{g}}\times 100\%=99.00\%$$

【分析】（1）根据题中信息，写出草酸铜（ CuC_2O_4 ）在氩气中热分解可制备纳米铜粉的化学方程式：

（2）根据核外电子排布规律，写出 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中铜离子基态核外电子排布式；根据题中图示信息，结合 $\text{Cu}^{2+}+2\text{N}_2\text{H}_4\rightleftharpoons[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}+2\text{OH}^{-}=\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ ，解释水合肼浓度增大和 pH 增大铜产率下降的原因；

（3）根据题中信息，由关系式 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\sim\text{I}_2\sim 2\text{Cu}^{2+}$ ，计算 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品的纯度。

【解答】解：（1）由题中信息可知，草酸铜（ CuC_2O_4 ）在氩气中热分解可制备纳米铜粉，根据元素守恒，其化学方程式为 $\text{CuC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{加热}} \text{Cu}+2\text{CO}_2\uparrow$ ，

故答案为： $\text{CuC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{加热}} \text{Cu}+2\text{CO}_2\uparrow$ ；

（2）①Cu 的原子序数为 29，核外有 29 个电子，其电子排布式为 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^63\text{d}^{10}4\text{s}^1$ ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 离子表示失去 2 个电子，即 4s 上 1 个电子和 3d 上 1 个电子失去，则 Cu^{2+} 离子基态核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^9$ （或 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^63\text{d}^9$ ），

故答案为: $[\text{Ar}]3d^9$ (或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$);

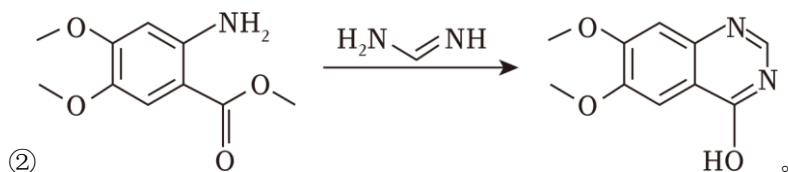
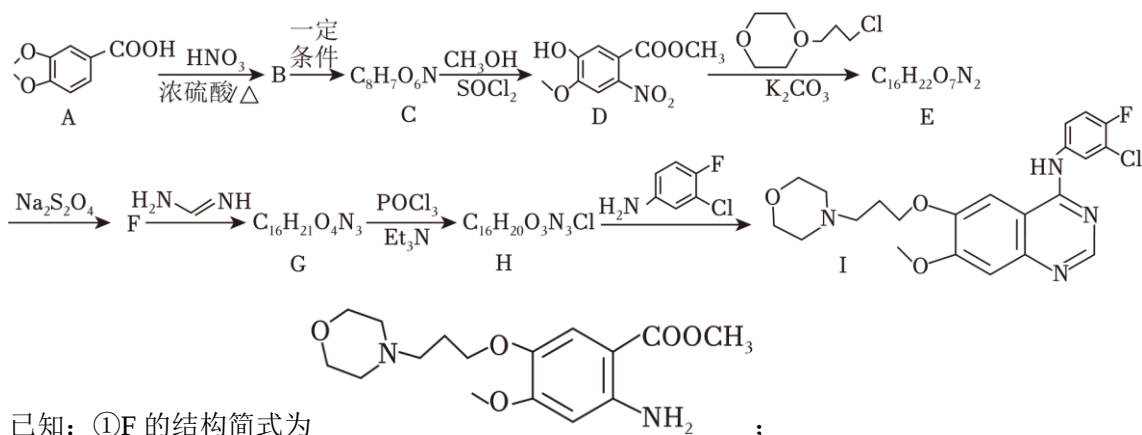
②由题中图示信息可知, 当水合肼浓度继续增加到 $3.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铜产率下降, 是因为铜离子和过量的水合肼生成新的稳定配合物 $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$, 即 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度减小, 产率下降; 当 pH 值继续上升时, 铜产率有下降的趋势, 是因为 pH 升高, 一方面溶液中 OH^- 浓度增大, 会造成氨气逸出, 另一方面 OH^- 浓度增大会与铜离子结合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度减小, 产率下降,

故答案为: 铜离子和过量的水合肼生成新的稳定配合物 $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度减小, 产率下降; pH 升高, 一方面溶液中 OH^- 浓度增大, 会造成氨气逸出, 另一方面 OH^- 浓度增大会与铜离子结合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度减小, 产率下降;

(3) 由题中信息可知, 关系式为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Cu}^{2+}$, 则 $n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 19.80 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.980 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品的纯度为 $\frac{1.980 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 250 \text{ g/mol} \times \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}}}{5.00 \text{ g}} \times 100\% = 99.00\%$,

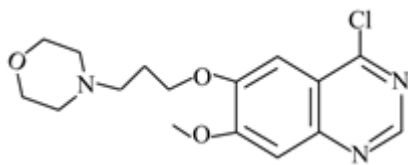
故答案为: 关系式为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Cu}^{2+}$, 则 $n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 19.80 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.980 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品的纯度为 $\frac{1.980 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 250 \text{ g/mol} \times \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}}}{5.00 \text{ g}} \times 100\% = 99.00\%$ 。

16. 吉非替尼 (I) 是一种抗癌药物, 其合成路线如图:

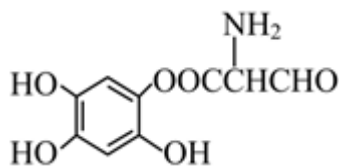


(1) A 分子中采取 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子个数比为 2: 7。

(2) E→F 的反应类型为 还原反应。



(3) H 的结构简式为 _____。

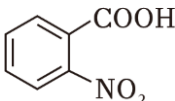
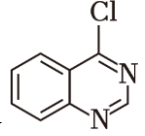


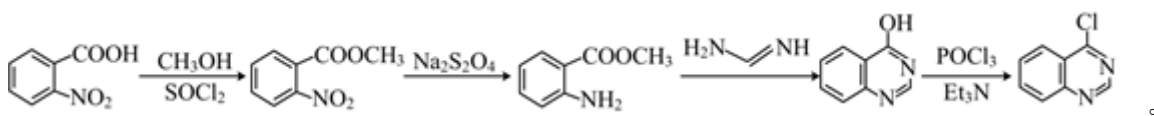
(4) 写出符合下列条件的 D 的一种同分异构体的结构简式 _____。

①能和 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应，也能发生银镜反应；

②含有手性碳原子，苯环上有四个取代基；

③能发生水解反应且其中一种水解产物为 α -氨基酸，另一种水解产物仅含有两种不同化学环境的氢。

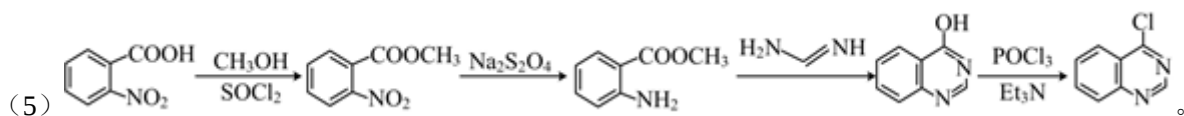
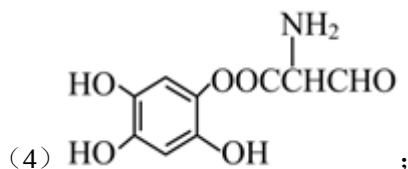
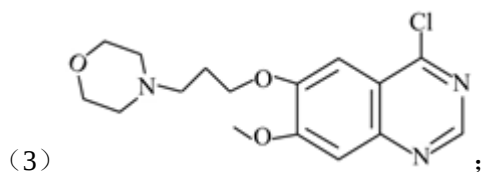
(5) 写出由 、 $H_2NCH=NH$ 和 CH_3OH 制备  的合成路线流程图

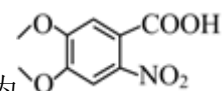


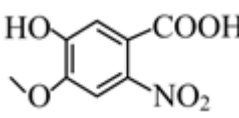
(无机试剂和有机溶剂任用，合成路线流程图示例见本题题干)。

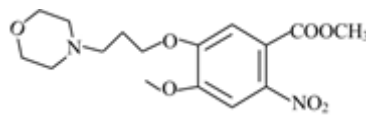
【答案】 (1) 2: 7;

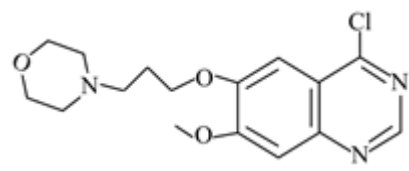
(2) 还原反应;

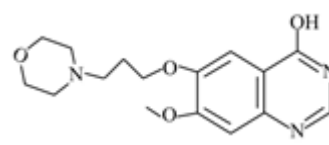


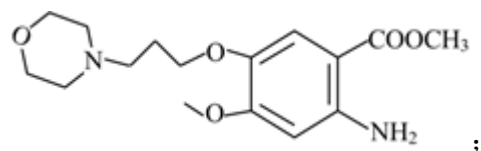
【分析】 A 发生硝化反应生成 B，根据 D 的结构简式可知 B 为 ，C 和甲醇发生酯化反

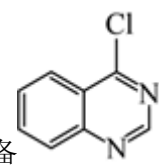
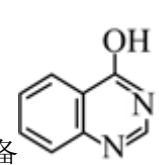
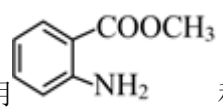
应生成 D，则 C 的结构简式为 ，D 发生取代反应生成 E，依据 I 的结构简式可判断

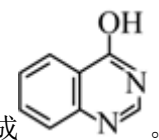
E 为 ，根据 I 的结构简式可知 H 的结构简式为

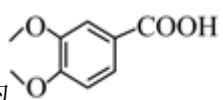
，依据 G 和 H 的分子式可知 G 的结构简式为

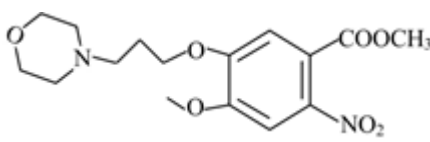
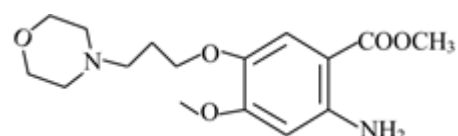
，根据已知信息可判断 F 的结构简式为

；

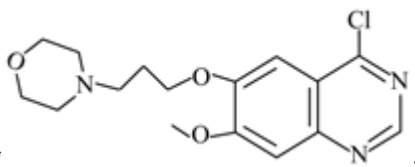
(5) 要制备 ，需要首先制备 ，根据已知信息需要利用  和 H_2NCH

=NH 合成 。

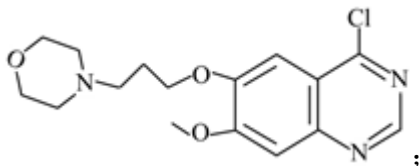
【解答】解：(1) A 的结构简式为 ，饱和碳原子采取 sp^3 杂化，苯环上的碳原子和羧基中的碳原子采用 sp^2 杂化；分子中采取 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子个数比为 2: 7，故答案为：2: 7；

(2) E 的结构简式为 ，F 的结构简式为 ，E 的苯环是硝基的 N 为 +3 价，F 的苯环是氨基上的 N 为 -3 价，这是一个还原反应，

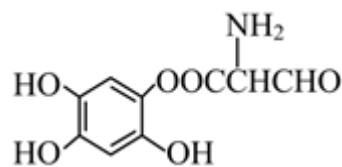
故答案为：还原反应；



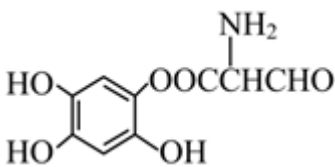
(3) 根据分析可知 H 的结构简式为



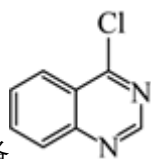
故答案为：



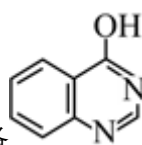
(4) 说明是酚羟基形成的酚酯基，且结构对称，符合条件的结构简式为：



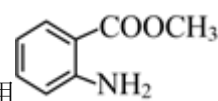
故答案为：



(5) 要制备



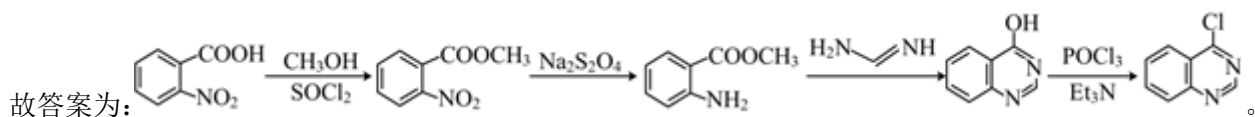
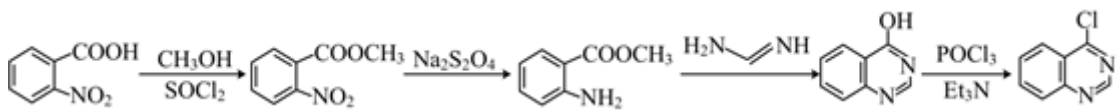
，需要首先制备



，根据已知信息需要利用

和 H_2NCH

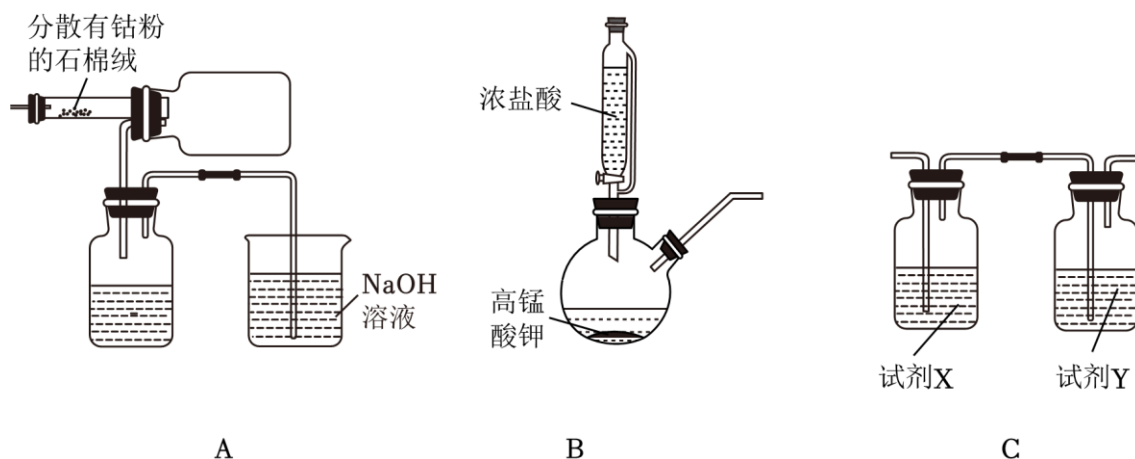
— NH 合成 ，所以合成路线流程图为：



故答案为：

17. 钴及其化合物在化工生产中有重要的用途。三氯化六氨合钴(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 是黄色或橙黄色晶体，实验室以 CoCl_2 (易潮解) 为原料制备 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ，步骤如下：

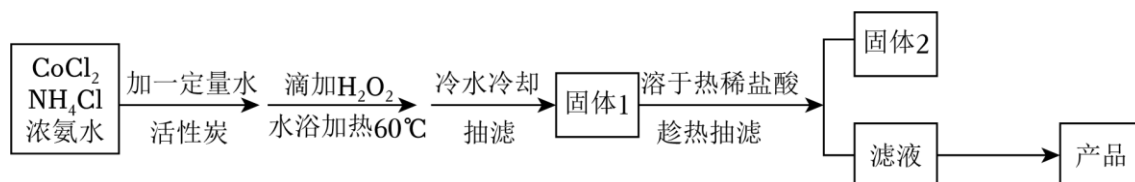
I. 钴和氯气反应制备 CoCl_2 ，实验装置如图：



(1) B 装置中发生的化学反应方程式为 $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) C 装置中试剂 X 的作用为 除去氯气中混有的 HCl。A 装置中洗气瓶内试剂的名称为 浓硫酸。

II. 三氯化六氨合钴(III)的制备。其原理为： $2\text{CoCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。



已知：三氯化六氨合钴不溶于乙醇，常温下在水中溶解度较小。

(3) 水浴温度不超过 60°C ，原因是 防止过氧化氢分解、氨气逸出。固体 2 的成分是 活性炭。

(4) 请补充最后一步由滤液获得产品的实验操作 冷却后向滤液中加入少量浓盐酸，边加边搅拌，充分静置后过滤，用无水乙醇洗涤 2~3 次，低温干燥，获得产品 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。（实验中须使用的试剂有：无水乙醇、浓盐酸）

【答案】 (1) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$;

(2) 除去氯气中混有的 HCl；浓硫酸；

(3) 防止过氧化氢分解、氨气逸出；活性炭；

(4) 冷却后向滤液中加入少量浓盐酸，边加边搅拌，充分静置后过滤，用无水乙醇洗涤 2~3 次。

【分析】 B 中浓盐酸和高锰酸钾反应生成氯气，经过饱和食盐水 X 除去氯化氢、浓硫酸 Y 干燥后进入 A 与钴反应生成 CoCl_2 ，尾气使用碱液吸收；

(1) B 中浓盐酸和高锰酸钾反应生成氯气、氯化钾、氯化锰、水；

(2) 生成氯气中含有挥发的氯化氢，需要通过装置 C 中饱和食盐水除去；

(3) 过氧化氢不稳定受热易分解且浓氨水受热以挥发，水浴温度不超过 60°C ；反应中活性炭不参与反应，过滤得到固体 2；

（4）已知：三氯化六氨合钴不溶于乙醇，常温下在水中溶解度较小；滤液中加入浓盐酸提高氯离子浓度可以促使产品三氯化六氨合钴析出。

【解答】解：（1）B 中浓盐酸和高锰酸钾反应生成氯气、氯化钾、氯化锰、水，化学方程式为：
 $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ，

故答案为： $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ；

（2）生成氯气中含有挥发的氯化氢，需要通过装置 C 中饱和食盐水除去，故为除去氯气中混有的 HCl；
 CoCl_2 易潮解，故 A 中洗气瓶为隔绝右侧装置中水，故试剂为浓硫酸，

故答案为：除去氯气中混有的 HCl；浓硫酸；

（3）过氧化氢不稳定受热易分解且浓氨水受热以挥发，水浴温度不超过 60°C ，原因是防止过氧化氢分解、氨气逸出；反应中活性炭不参与反应，过滤得到固体 2，则其成分是活性炭，

故答案为：防止过氧化氢分解、氨气逸出；活性炭；

（4）已知：三氯化六氨合钴不溶于乙醇，常温下在水中溶解度较小；滤液中加入浓盐酸提高氯离子浓度可以促使产品三氯化六氨合钴析出，则操作为冷却后向滤液中加入少量浓盐酸，边加边搅拌，充分静置后过滤，用无水乙醇洗涤 2~3 次，然后低温干燥，获得产品，

故答案为：冷却后向滤液中加入少量浓盐酸，边加边搅拌，充分静置后过滤，用无水乙醇洗涤 2~3 次。

18. CO_2 资源化利用是解决资源和能源短缺、减少碳排放的一种途径。

I. CO_2 制甲醇。以 In_2O_3 作催化剂，可使 CO_2 在温和的条件下转化为甲醇，经历如下过程：

i. 催化剂活化： In_2O_3 （无活性） $\xrightleftharpoons[\text{氧化}]{\text{还原}} \text{In}_2\text{O}_{3-x}$ （有活性）。

ii. CO_2 与 H_2 在活化后的催化剂表面可逆的发生反应①，其反应历程如图 1。同时伴随反应②： $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +41.2\text{kJ/mol}$ 。

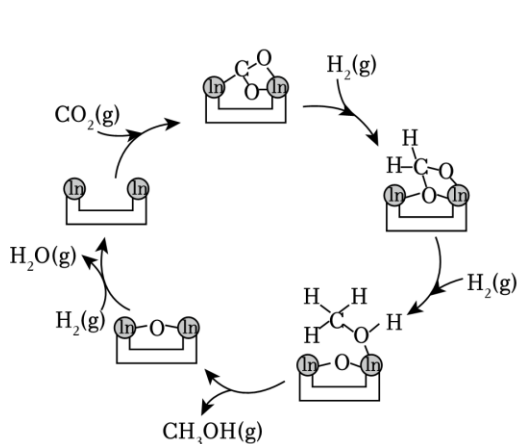


图1

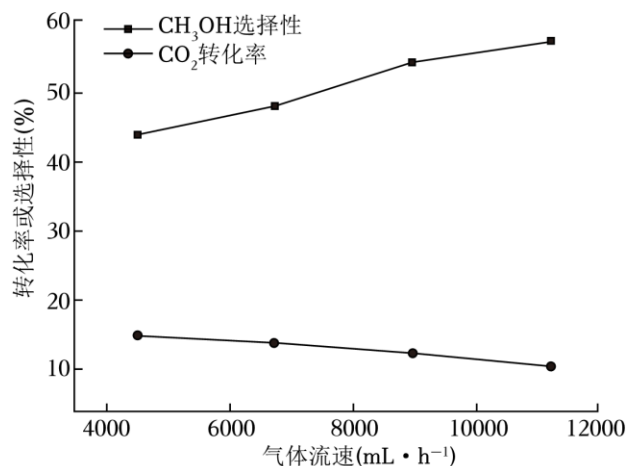


图2

（1）反应①中每生成 $1\text{mol CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 放热 49.3kJ ，写出其热化学方程式 $\underline{\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -49.3\text{kJ/mol}}$

$(g) + H_2O(g) \Delta H = -49.3 kJ/mol$ 。

(2) CO_2 与 H_2 混合气体以不同的流速通过反应器，气体流速与 CO_2 转化率、 CH_3OH 选择性的关系如图 2。已知： CH_3OH 选择性 = $\frac{n(\text{生成} CH_3OH \text{ 所消耗的 } CO_2 \text{ 的量})}{n(\text{发生转化的 } CO_2 \text{ 的量})}$ ， CH_3OH 选择性随流速增大而升高的原因 增大 CO_2 与 H_2 混合气体的流速可增大压强，反应①平衡正向移动，生成 CH_3OH 消耗的 CO_2 的物质的量增大，导致 CH_3OH 选择性升高。同时，流速加快可减少产物中 H_2O 的积累，减少反应 $In_2O_{3-x} + xH_2O = In_2O_3 + xH_2$ （用化学方程式表示）的发生，减少催化剂的失活，提高甲醇选择性。

(3) 对于以上 CO_2 制甲醇的过程，以下描述正确的是 ABC。

- A. 碳的杂化方式发生了改变
- B. 反应中经历了 $In-C$ 、 $In-O$ 键的形成和断裂
- C. 加压可以提高 CO_2 的平衡转化率
- D. 升高温度可以提高甲醇在平衡时的选择性

II. 甲醇燃料电池（DMFC）示意图如图 3。电极 A、B 均浸泡于稀硫酸中。 H^+ 可在聚合物电解质自由移动，其余微粒均无法通过聚合物电解质。

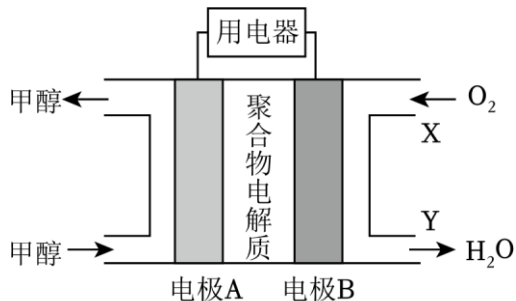


图3

(4) ①电极 A 上发生的电极反应为 $CH_3OH - 6e^- + H_2O = CO_2 \uparrow + 6H^+$ ；

②X 口、Y 口两处硫酸溶液的浓度关系为 c_X > c_Y （填“>”、“=”或“<”），原因是 电极 B 发生 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ ，每转移 $4mol e^-$ ，有 $4mol H^+$ 跨过聚合物电解质进入右侧溶液，电极上消耗 $4mol H^+$ ，溶液中 $n(H^+)$ 不变，体积增加，硫酸浓度减小。

【答案】(1) $CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g) \Delta H = -49.3 kJ/mol$ ；

(2) 增大 CO_2 与 H_2 混合气体的流速可增大压强，反应①平衡正向移动，生成 CH_3OH 消耗的 CO_2 的物质的量增大，导致 CH_3OH 选择性升高； $In_2O_{3-x} + xH_2O = In_2O_3 + xH_2$ ；

(3) ABC；

(4) ① $CH_3OH - 6e^- + H_2O = CO_2 \uparrow + 6H^+$ ；

②>: 电极 B 发生 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$, 每转移 $4mol e^-$, 有 $4mol H^+$ 跨过聚合物电解质进入右侧溶液, 电极上消耗 $4mol H^+$, 溶液中 $n(H^+)$ 不变, 体积增加, 硫酸浓度减小。

【分析】(1) 反应①中 CO_2 和 H_2 在温和的条件下转化为甲醇和 H_2O , 每生成 $1mol CH_3OH(g)$ 放热 $49.3kJ$;

(2) 反应①: $CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g) \Delta H = -49.3kJ/mol$ 是气体分子数减小的反应, 反应②: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O_2(g)$ 是气体分子数不变的反应, 增大 CO_2 与 H_2 混合气体的流速可增大压强, 反应①平衡正向移动, 生成 CH_3OH 消耗的 CO_2 的物质的量增大, 导致 CH_3OH 选择性升高; 已知催化剂活化: $In_2O_3(\text{无活性}) \xrightleftharpoons[\text{氧化}]{\text{还原}} In_2O_{3-x}(\text{有活性})$, 流速加快可减少产物中 H_2O 的积累, 减少反应 $In_2O_{3-x} + xH_2O = In_2O_3 + xH_2$ 的发生, 减少催化剂的失活;

(3) A. CO_2 的结构式为 $O=C=O$, 甲醇 CH_3OH 中 C 有 4 个 σ 键;

B. 由图 1 可知, 反应中经历了 $In-C$ 、 $In-O$ 键的形成和断裂;

C. CO_2 制甲醇是气体分子数减小的反应, 加压平衡正向移动;

D. 由 $CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g) \Delta H = -49.3kJ/mol$ 是放热反应, 升高温度平衡逆向移动;

(4) ①由图可知, 甲醇在 A 电极失去电子转化为二氧化碳;

②电极 B 发生 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$, 每转移 $4mol e^-$, 有 $4mol H^+$ 跨过聚合物电解质进入右侧溶液, 电极上消耗 $4mol H^+$, 溶液中 $n(H^+)$ 不变, 体积增加。

【解答】解: (1) 反应①中 CO_2 和 H_2 在温和的条件下转化为甲醇和 H_2O , 每生成 $1mol CH_3OH(g)$ 放热 $49.3kJ$, 其热化学方程式为 $CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g) \Delta H = -49.3kJ/mol$, 故答案为: $CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g) \Delta H = -49.3kJ/mol$;

(2) 反应①: $CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g) \Delta H = -49.3kJ/mol$ 是气体分子数减小的反应, 反应②: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O_2(g)$ 是气体分子数不变的反应, 增大 CO_2 与 H_2 混合气体的流速可增大压强, 反应①平衡正向移动, 生成 CH_3OH 消耗的 CO_2 的物质的量增大, 导致 CH_3OH 选择性升高; 已知催化剂活化: $In_2O_3(\text{无活性}) \xrightleftharpoons[\text{氧化}]{\text{还原}} In_2O_{3-x}(\text{有活性})$, 流速加快可减少产物中 H_2O 的积累, 减少反应 $In_2O_{3-x} + xH_2O = In_2O_3 + xH_2$ 的发生, 减少催化剂的失活, 提高甲醇选择性, 故答案为: 增大 CO_2 与 H_2 混合气体的流速可增大压强, 反应①平衡正向移动, 生成 CH_3OH 消耗的 CO_2 的物质的量增大, 导致 CH_3OH 选择性升高; $In_2O_{3-x} + xH_2O = In_2O_3 + xH_2$;

(3) A. CO_2 的结构式为 $O=C=O$, 碳采取 sp 杂化, 甲醇 CH_3OH 中 C 有 4 个 σ 键, 碳采取 sp^3 杂化, 故 A 正确;

B. 由图 1 可知，反应中经历了 In - C、In - O 键的形成和断裂，故 B 正确；

C. CO₂ 制甲醇是气体分子数减小的反应，加压平衡正向移动，可以提高 CO₂ 的平衡转化率，故 C 正确；

D. 由 CO₂ (g) + 3H₂ (g) = CH₃OH (g) + H₂O (g) ΔH = - 49.3kJ/mol 是放热反应，升高温度平衡逆向移动，升高温度会降低甲醇在平衡时的选择性，故 D 错误；

故答案为：ABC；

(4) ①由图可知，甲醇在 A 电极失去电子转化为二氧化碳，则电极 A 上发生的电极反应为 CH₃OH - 6e⁻ + H₂O = CO₂ ↑ + 6H⁺，

故答案为：CH₃OH - 6e⁻ + H₂O = CO₂ ↑ + 6H⁺；

②电极 B 发生 O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ = 2H₂O，每转移 4mole⁻，有 4molH⁺ 跨过聚合物电解质进入右侧溶液，电极上消耗 4molH⁺，溶液中 n(H⁺) 不变，体积增加，硫酸浓度减小，则 c_X > c_Y，

故答案为：>；电极 B 发生 O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ = 2H₂O，每转移 4mole⁻，有 4molH⁺ 跨过聚合物电解质进入右侧溶液，电极上消耗 4molH⁺，溶液中 n(H⁺) 不变，体积增加，硫酸浓度减小。