

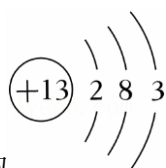
苏州市昆山市 2025-2026 学年高二上期末化学

友果邓老师 17751295132 整理

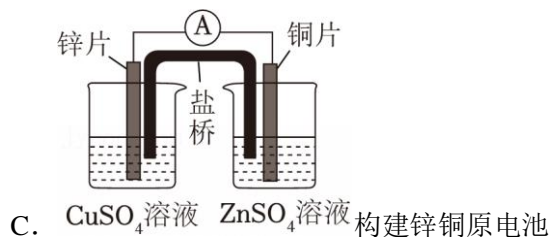
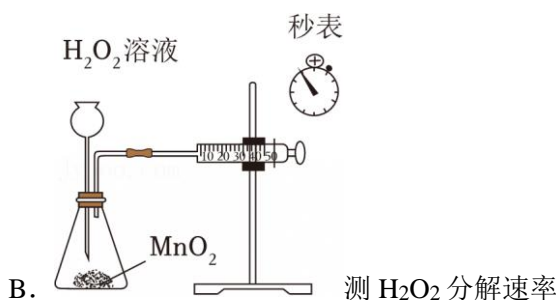
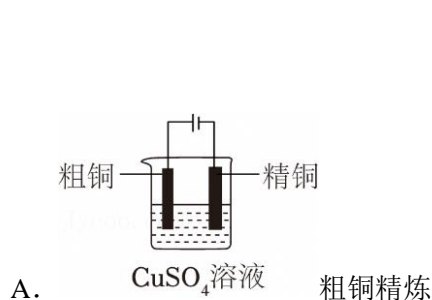
姓名: _____ 得分: _____

一、单项选择题: 共 13 题, 每题 3 分, 共 39 分。每题只有一个选项最符合题意。

1. 新能源是新质生产力的重要组成部分。下列能源不属于新能源的是()
- A. 地热能 B. 风能 C. 石油 D. 太阳能
2. 泡沫灭火器使用时发生反应 $Al^{3+} + 3HCO_3^- = Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$ 。下列说法正确的是()
- A. 中子数为 10 的氧原子可表示为 $^{10}_8O$



- B. Al^{3+} 的结构示意图为
- C. $Al_2(SO_4)_3$ 的电离方程式: $Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$
- D. HCO_3^- 水解的离子方程式: $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$
3. 下列实验原理、操作及装置能达到实验目的的是()

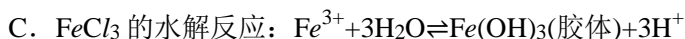
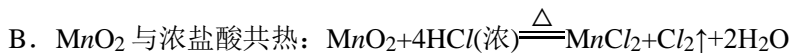
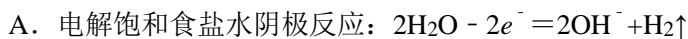


4. 下列有关金属防腐措施的说法不正确的是()
- A. 金属导线外包裹塑料
- B. 钢闸门与电源正极连接
- C. 海轮外壳上装若干锌块
- D. 家用铁锅使用后擦干水分

阅读下列资料，完成 5~7 题。

氯及其化合物应用广泛。 Cl_2 、 ClO_2 、 NaClO 、 FeCl_3 是常见的水处理剂。 MnO_2 与浓盐酸共热或电解饱和食盐水可获得 Cl_2 。向 NaClO_3 的酸性溶液中通 SO_2 气体可制备 ClO_2 。硫酰氯(SO_2Cl_2)是生产医药、农药的重要原料，可在催化剂作用下通过如下反应合成： $\text{SO}_2(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})\Delta H<0$ 。

5. 下列化学反应表示不正确的是()



6. 对于反应 $\text{SO}_2(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 下列说法正确的是()

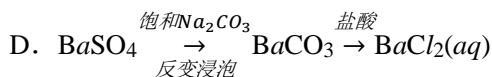
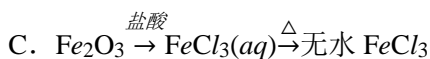
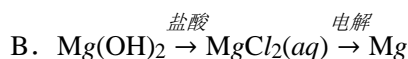
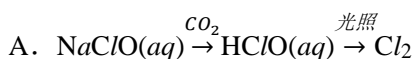
A. $\Delta S>0$

B. 反应物总能量小于生成物总能量

C. 升高温度，该反应平衡常数增大

D. 反应中每生成 $1\text{mol SO}_2\text{Cl}_2$ 转移 2mole^-

7. 在指定条件下，下列选项所示的物质间转化能实现的是()



8. 下列有关合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})\Delta H<0$ 的说法正确的是()

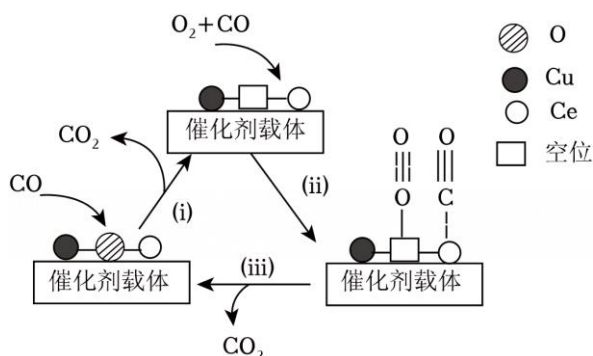
A. 反应的 $\Delta H=\text{E}(\text{N}-\text{N})+3\text{E}(\text{H}-\text{H})-6\text{E}(\text{N}-\text{H})$ (E 表示键能)

B. 将氨液化从体系中分离出去，有利于提高氨的产率

C. 使用铁触媒作催化剂，降低了反应的焓变

D. 反应在高温、高压条件下进行可提高 H_2 的平衡转化率

9. 利用铜 - 铈氧化物($x\text{CuO}\cdot y\text{CeO}_2$ Ce 是活泼金属)催化氧化除去 H_2 中混有的少量 CO ，总反应为 $2\text{CO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{CO}_2(\text{g})$ 。催化氧化过程中 Cu、Ce 的化合价均发生变化，反应机理如图所示。下列说法正确的是()



A. 该总反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})\cdot c(\text{O}_2)}$

B. 步骤(i)中 Ce 元素化合价升高

C. 步骤(ii)若用 $^{18}\text{O}_2$ 参与反应一段时间后，铜 - 铈氧化物中检测不到 ^{18}O

D. 步骤(iii)中存在共价键的断裂和共价键的生成

10. 下列说法正确的是()

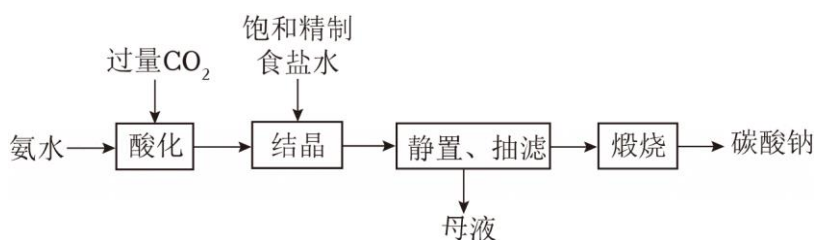
- A. 常温下, 向 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中加水稀释, $c(\text{OH}^-)$ 减小
- B. 将 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液加热, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 的值增大
- C. 常温下, CaCO_3 悬浊液中滴入盐酸逐渐溶解, 水中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 逐渐减小
- D. 常温下, 分别中和等体积等 pH 的氨水和 NaOH 溶液, 氨水消耗盐酸少

11. 室温下, 根据下列实验过程及现象, 能验证相应实验结论的是()

选项	实验过程及现象	实验结论
A	向 $1\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液中加入过量 FeCl_3 溶液, 充分振荡后滴加 KSCN 溶液, 溶液变成血红色	Fe^{3+} 与 I^- 的反应为可逆反应
B	向苯酚浊液中滴加 Na_2CO_3 溶液, 浊液变澄清	H_2CO_3 的酸性强于苯酚
C	向 2mL 浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 和 NaI 混合溶液中加入 AgNO_3 溶液, 产生黄色沉淀	$K_{sp}(\text{AgI}) < K_{sp}(\text{AgCl})$
D	向滴有酚酞的 Na_2CO_3 溶液中滴加过量 BaCl_2 溶液, 产生白色沉淀, 溶液颜色变浅至褪去	Na_2CO_3 溶液中存在 CO_3^{2-} 的水解平衡

- A. A B. B C. C D. D

12. 碳酸钠俗称纯碱, 是重要的化工原料。一种制纯碱的过程如图:



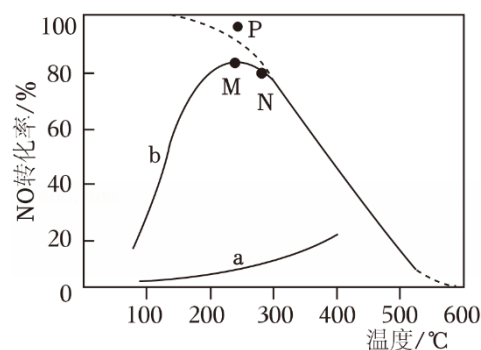
已知: H_2CO_3 的电离常数 $K_{a1}=4.30\times 10^{-7}$, $K_{a2}=5.61\times 10^{-11}$; $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离常数 $K_b=1.77\times 10^{-5}$ 。

下列说法正确的是()

- A. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中存在: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$
- B. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液中存在: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- C. 分离出 NaHCO_3 后的母液中存在: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$
- D. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中存在: $c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-)$

13. 恒压下, 向无催化剂和有催化剂的两个反应容器中, 以相同流速分别通入一定浓度 NO 和 O_2 的混合气体。反应相同时间, 测得不同温度下 NO 转化为 NO_2 的转化率如图中曲线 a 、 b 所示(图中虚线表示相同条件下 NO 的平衡转化率随温度的变化)。下列说法正确的是()

- A. 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H > 0$
- B. 曲线 a 说明温度升高, 反应的平衡转化率增大
- C. 曲线 b 中 M 点到 N 点 NO 转化率减小, 是因为催化剂活性下降
- D. 延长反应时间, 可以使 NO 的转化率从 M 点上升至 P 点



二、非选择题：共 4 题，共 61 分。

14. (14 分)吸收工厂烟气中的 SO_2 ，能有效减少 SO_2 对空气的污染。电解法和 Na_2SO_3 溶液吸收法可实现 SO_2 的资源化利用。

(1) 电 解 法 除 烟 气 中 SO_2 的 装 置 如 图 1 所 示 。

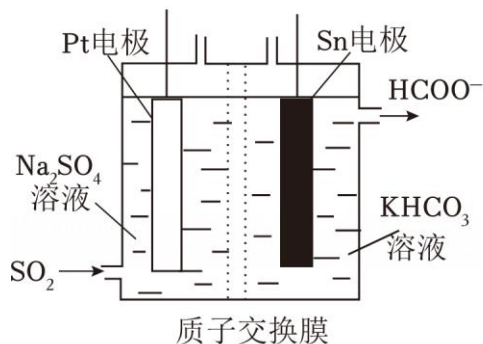


图1

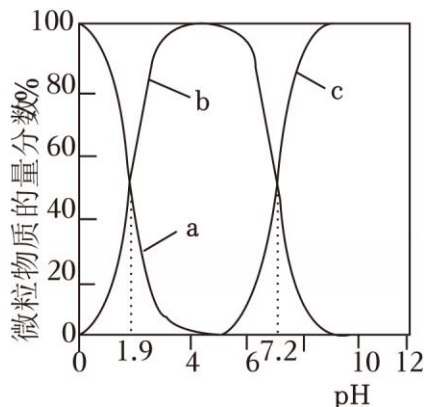


图3

- ① Sn 电极上发生的反应为 _____ (填“氧化”或“还原”)反应。
- ② Pt 电极上的主要反应的电极反应式为 _____。
- ③ 电解过程中， 1mol SO_2 放电时，通过质子交换膜的 H^+ 的物质的量为 _____。

(2) 用 Na_2SO_3 溶液吸收烟气中的 SO_2 吸收后的溶液经热分解再生为 Na_2SO_3 溶液。

已知：室温时，溶液中 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 物质的量分数随 pH 的分布如图 2 所示。

- ① 图中曲线 b 表示的微粒是 _____ (填离子符号)。
- ② Na_2SO_3 溶液吸收 SO_2 的离子方程式为 _____。
- ③ 当 $\frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})} = 10$ 时，吸收液的 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- ④ 吸收和再生过程中，完全热分解放出的 SO_2 量总是小于吸收的 SO_2 量，其主要原因是 _____。与吸收 SO_2 前的溶液相比，再生后的溶液 pH _____ (填“增大”或“减小”或“不变”)。

15. (16 分)氨作为一种无碳燃料可用于热电工业，研究新的制氨方法至关重要。

I. 氨的燃烧：氨气完全燃烧生成氮气和水，同时产生大量的热。

(1) 实验室通常用如图 1 所示装置测量 NH_3 燃烧产生的热量。燃烧室中加一定量氨气，使其完全燃烧，测量水温的变化，并进行计算。

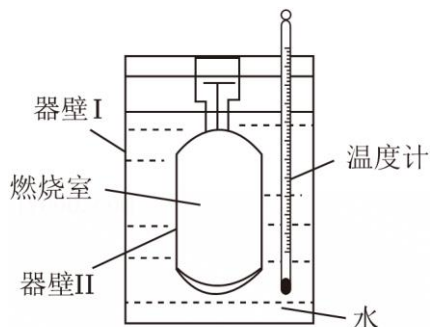


图1

①器壁I和器壁II分别具有的性能是 _____ (填字母)。

A.绝热 绝热 B.绝热导热 C.导热绝热 D.导热导热

②298K、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 1g 氨气完全燃烧, 测得产生 18.6kJ 热量。写出 NH_3 完全燃烧的热化学方程式: _____。

(2)向煤炭中掺入一定量 NH_3 共同燃烧, 可减少 CO_2 排放。煤炭燃烧产物中常含有氮氧化物(NO_x), 相同量的煤炭掺氨燃烧后产生的 NO_x 明显减少, 可能原因是 _____。

II. 氨的获取

(3)在酶的作用下, 利用生物燃料电池可实现室温下氨的合成, 原理如图 2 所示。

①电极 M 为原电池的 _____ (填“正极”或“负极”)。

②电池工作时 H^+ 的移动方向为 _____。

A.M 极室→N 极室

B.N 极室→M 极室

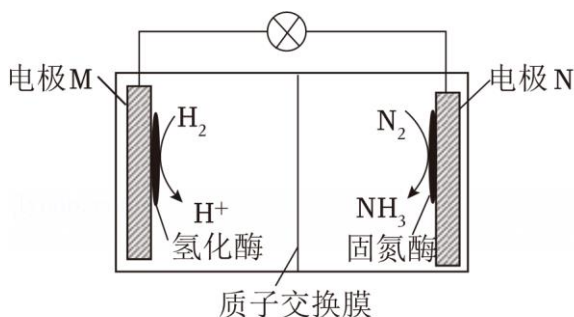


图2

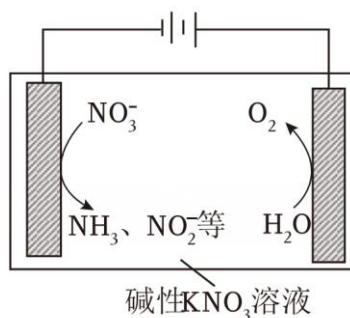


图3

(4)电解还原废水中 NO_3^- 制备氨氮($\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$)的装置如图 3 所示。当电解电压为 1.0V 时, 阴极产物以含氮还原产物(NH_3 、 NO_2^- 等)为主; 当电解电压为 3.0V 时, 只能得到少量含氮还原产物。

①阴极生成 NH_3 的电极反应式为 _____。

②电解电压为 1.0V 时, 若在电解槽中间添加阳离子交换膜(阻止 NO_2^- 、 NO_3^- 等通过), NO_3^- 的转化率明显升高, 其原因可能是: 阴极区 NO_3^- 浓度不会因离子定向移动而减少和 _____。

③电解电压为 3.0V 时, 阴极的主要产物为 _____ (填化学式)。

16. (17 分)工业废水中的 Cu^{2+} 通常采用沉淀和萃取、反萃取等方法处理, 达标后排放。

已知: ①常温下, $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.2 \times 10^{-20}$, $K_{sp}[\text{FeS}] = 1.60 \times 10^{-19}$, $K_{sp}[\text{CuS}] = 1.25 \times 10^{-36}$, H_2S 的电离常数: $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$ 。

②国家规定 Cu^{2+} 含量低于 $6.4 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 约为 7 的废水符合排放标准。

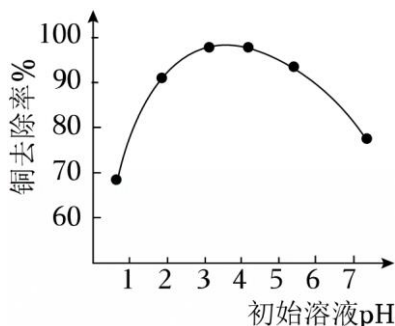
I. 沉淀法

(1)碱沉淀: 常温下, 向含铜酸性废水中加碱生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 当调节废水 pH 为 7 时 $c(\text{Cu}^{2+})$ = _____。

(2)硫沉淀：酸性条件下，向含铜废水中加入 FeS 可使 Cu^{2+} 转化为 CuS 沉淀。

①反应 $\text{FeS}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{CuS}(s) + \text{Fe}^{2+}(aq)$ 的平衡常数 $K =$ _____ (填数值)。

②保持 FeS 的投入量相同，废水中铜去除率随初始 pH 的变化如图所示，废水初始 pH 小于 3，随 pH 减小，铜去除率降低的原因是 _____。



II. 萃取、反萃取法

用含黄原酸(ROCSSH)的有机溶剂作为萃取剂可去除废水中 Cu^{2+} 原理为：

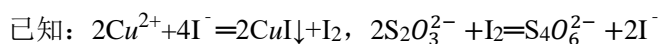


(3)调节废水 pH 为 4~6，pH 增大萃取后废水中 Cu^{2+} 浓度减小，可能原因是 _____。

(4)用硫酸做反萃取剂，为使 Cu^{2+} 尽可能多地进入水层，应选择的实验条件或采取的实验操作有 _____ (填两项)。

III. 废水中 Cu^{2+} 含量的测定

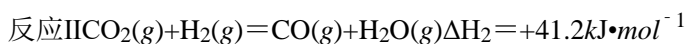
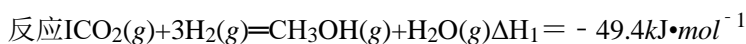
准确量取 20.00mL 含 Cu^{2+} 废水(其它物质不参加反应)于锥形瓶中，加入 1.0gKI 晶体(过量)摇匀；加入淀粉溶液作指示剂，用 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点；重复 3 次实验，平均消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 25.00mL。



(5)滴定终点的现象为 _____。

(6)计算废水样品中铜离子的含量为 _____ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (写出计算过程)。

17. (14 分)以 CO_2H_2 为原料合成 CH_3OH 过程中的主要反应为：



$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{或 CO}) \text{的选择性}(x) = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH}) \text{或} n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2) \text{参与反应}} \times 100\%$$

(1)反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \Delta H =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

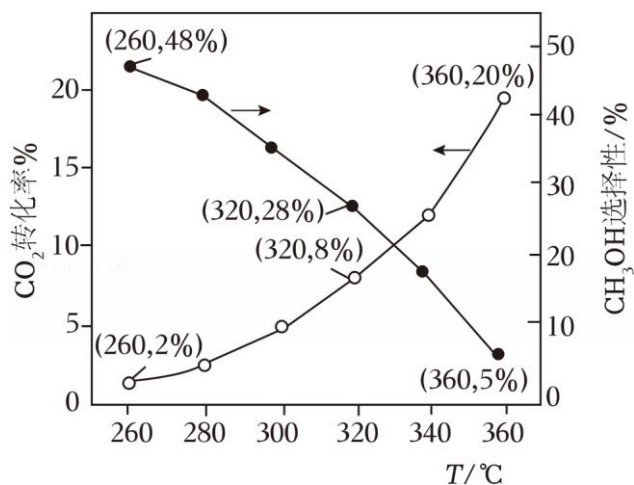
(2)将 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)} = 1:3$ 的混合气体置于密闭容器中反应。

①相同压强，不同温度下 CH_3OH 的平衡选择性： $x(210^\circ\text{C})$ _____ $x(260^\circ\text{C})$ (填“>”或“<”或“=”)。

②高于 350°C 压强对 CO_2 的平衡转化率几乎没有影响，原因是 _____。

(3) 0.5MPa 下，将 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)} = 1:3$ 的混合气体以一定流速通过装有催化剂的反应器，反应相同时间，测

得 CO_2 的转化率、 CH_3OH 的选择性随温度的变化如图所示。



① 260~360°C 反应器出口处 CH_3OH 浓度变化的趋势是 _____ (填序号)。

A. 增大 B. 先增大后减小 C. 减小 D. 先减小后增大

② 320°C 时，欲使 CO_2 实际转化率上升至 30% (此温度下 CO_2 的平衡转化率为 28%)，不改变反应温度，可采取的措施有 _____。

(4) 在某铜基催化剂表面发生 CO_2 加氢制甲醇的反应，请补充完整下列反应过程。

第一步： $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$ _____

第二步： $\text{HCOO}\cdot + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{O}$

第三步： $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

2024-2025 学年江苏省苏州市高二(上)期末化学试卷(学业阳光指标)

参考答案与试题解析

一. 选择题(共 10 小题)

题号	1	2	3	4	8	9	10	11	12	13
答案	C	C	A	B	B	D	B	D	B	C

一、单项选择题: 共 13 题, 每题 3 分, 共 39 分。每题只有一个选项最符合题意。

1. 新能源是新质生产力的重要组成部分。下列能源不属于新能源的是()

- A. 地热能 B. 风能 C. 石油 D. 太阳能

【分析】根据新能源一般是指在新技术基础上加以开发利用的可再生能源进行分析。

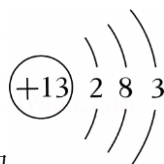
【解答】解: 新能源一般是指在新技术基础上加以开发利用的可再生能源, 包括太阳能、生物质能、水能、风能、地热能、海洋能、氢能、沼气、酒精、甲醇等, 石油为化石燃料, 是不可再生能源, 故 C 正确,

故选: C。

【点评】本题主要考查使用化石燃料的利弊及新能源的开发等, 注意完成此题, 可以从题干中抽取有用的信息, 结合已有的知识进行解题。

2. 泡沫灭火器使用时发生反应 $Al^{3+} + 3HCO_3^- = Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$ 。下列说法正确的是()

- A. 中子数为 10 的氧原子可表示为 $^{10}_8O$



- B. Al^{3+} 的结构示意图为

C. $Al_2(SO_4)_3$ 的电离方程式: $Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$

D. HCO_3^- 水解的离子方程式: $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$

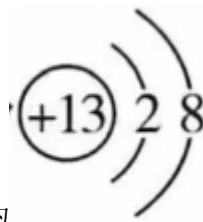
【分析】A. 中子数为 10 的氧原子可表示为 ^{18}O ;

B. Al^{3+} 的质子数为 13, 核外电子数为 10;

C. $Al_2(SO_4)_3$ 的电离方程式: $Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$;

D. HCO_3^- 水解的离子方程式为: $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ 。

【解答】解: A. 中子数为 10 的氧原子可表示为 ^{18}O , 故 A 错误;



B. Al^{3+} 的质子数为 13, 核外电子数为 10, 其结构示意图为 , 故 B 错误;

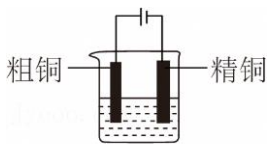
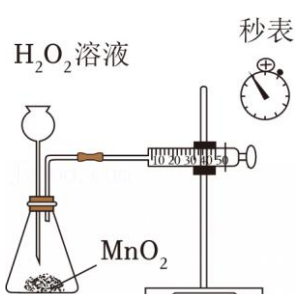
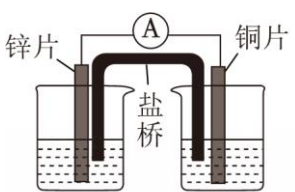

C. $Al_2(SO_4)_3$ 的电离方程式: $Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$, 故 C 正确;

D. HCO_3^- 水解的离子方程式为: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, 故 D 错误;

故选: C。

【点评】本题主要考查化学用语, 为高频考点, 题目难度不大。

3. 下列实验原理、操作及装置能达到实验目的的是()

- A. 
 CuSO_4 溶液 粗铜精炼
- B. 
 H_2O_2 溶液 秒表 MnO_2 测 H_2O_2 分解速率
- C. 
 CuSO_4 溶液 ZnSO_4 溶液 构建锌铜原电池
- D. 
 标准盐酸溶液 滴有石蕊的待测 NaOH 溶液 测 NaOH 溶液浓度

【分析】A. 粗铜精炼时, 粗铜与电源的正极相连作阳极;

B. 生成的氧气易从长颈漏斗逸出;

C. 左侧烧杯中 Zn 与硫酸铜溶液反应;

D. 中和滴定不使用石蕊作指示剂。

【解答】解: A. 粗铜精炼时, 粗铜与电源的正极相连作阳极, 电解质溶液含铜离子, 故 A 正确;

B. 生成的氧气易从长颈漏斗逸出, 应改为分液漏斗, 故 B 错误;

C. 左侧烧杯中 Zn 与硫酸铜溶液反应, 应将两个烧杯中溶液互换, 故 C 错误;

D. 中和滴定不使用石蕊作指示剂, 应使用酚酞作指示剂, 故 D 错误;

故选: A。

【点评】本题考查化学实验方案的评价，为高频考点，把握物质的性质、电化学、反应速率、中和滴定、实验技能为解答的关键，侧重分析与实验能力的考查，注意实验的评价性分析，题目难度不大。

4. 下列有关金属防腐措施的说法不正确的是()

- A. 金属导线外包裹塑料
- B. 钢闸门与电源正极连接
- C. 海轮外壳上装若干锌块
- D. 家用铁锅使用后擦干水分

【分析】金属的防护措施有牺牲阳极的阴极保护法、外加电流的阴极保护法，另外还有电镀、喷镀、喷油漆等方法使金属与空气、水等物质隔离，以防止金属腐蚀。

【解答】解：A. 金属导线外包裹塑料属于外加防护膜的保护法，可以隔绝空气而防止生锈，故 A 正确；
B. 钢闸门与电源正极连接会发生氧化反应，会加速钢闸门的腐蚀，故 B 错误；
C. 海轮外壳上装若干锌块，锌的化学性质比铁活泼，先被腐蚀，可保护海轮外壳，故 C 正确；
D. 家用铁锅使用后擦干水分，可以破坏生锈的条件，故 D 正确；

故选：B。

【点评】本题考查了金属的腐蚀与防护，明确金属生锈原理是解本题关键，把握减慢金属生锈的方法，难度不大。

阅读下列资料，完成 5~7 题。

氯及其化合物应用广泛。 Cl_2 、 ClO_2 、 NaClO 、 FeCl_3 是常见的水处理剂。 MnO_2 与浓盐酸共热或电解饱和食盐水可获得 Cl_2 。向 NaClO_3 的酸性溶液中通 SO_2 气体可制备 ClO_2 。硫酰氯(SO_2Cl_2)是生产医药、农药的重要原料，可在催化剂作用下通过如下反应合成： $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \Delta H < 0$ 。

5. 下列化学反应表示不正确的是()

- A. 电解饱和食盐水阴极反应： $2\text{H}_2\text{O} - 2e^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$
- B. MnO_2 与浓盐酸共热： $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- C. FeCl_3 的水解反应： $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$
- D. ClO_2 的制备原理： $\text{SO}_2 + 2\text{ClO}_3^- = 2\text{ClO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$

【分析】A. 电解饱和食盐水时，阴极是 H_2O 电离出的 H^+ 得电子，电极反应式应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ；

B. MnO_2 与浓盐酸共热生成 MnCl_2 、 Cl_2 和 H_2O ；

C. FeCl_3 的水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和 HCl ，水解反应为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$ ；

D. 向 NaClO_3 的酸性溶液中通 SO_2 气体可制备 ClO_2 ，离子方程式 $\text{SO}_2 + 2\text{ClO}_3^- = 2\text{ClO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ 。

【解答】解：A. 电解饱和食盐水时，阴极是 H_2O 电离出的 H^+ 得电子，电极反应式应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ，而不是 $2\text{H}_2\text{O} - 2e^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ ，故 A 错误；

B. MnO_2 与浓盐酸共热生成 MnCl_2 、 Cl_2 和 H_2O ，化学方程式为 $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故 B 正确；

C. FeCl_3 的水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和 HCl ，水解反应为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$ ，故 C 正确；
 D. 向 NaClO_3 的酸性溶液中通 SO_2 气体可制备 ClO_2 ，离子方程式 $\text{SO}_2 + 2\text{ClO}_3^- = 2\text{ClO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ ，故 D 正确；
 故选：A。

【点评】本题考查氯及其化合物的性质，氢氧化铁胶体的制备等离子方程式，为综合性强的基础考点。

6. 对于反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 下列说法正确的是()

- A. $\Delta S > 0$
- B. 反应物总能量小于生成物总能量
- C. 升高温度，该反应平衡常数增大
- D. 反应中每生成 $1\text{mol SO}_2\text{Cl}_2$ 转移 2mole^-

【分析】A. 该反应是气体分子数减少的反应， $\Delta S < 0$ ；

B. 已知 $\Delta H < 0$ ，该反应为放热反应，反应物总能量大于生成物总能量；

C. 该反应为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，平衡常数减小；

D. 在反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 中，S 元素从 +4 价升高到 +6 价，Cl 元素从 0 价降低到 -1 价，每生成 $1\text{mol SO}_2\text{Cl}_2$ ，转移 2mole^- 。

【解答】解：A. 该反应是气体分子数减少的反应， $\Delta S < 0$ ，故 A 错误；

B. 已知 $\Delta H < 0$ ，该反应为放热反应，反应物总能量大于生成物总能量，故 B 错误；

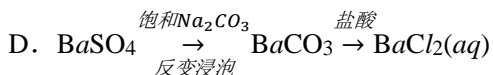
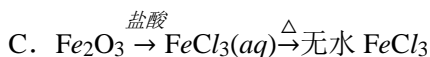
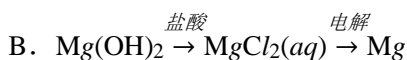
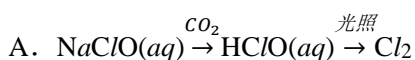
C. 该反应为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，平衡常数减小，故 C 错误；

D. 在反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 中，S 元素从 +4 价升高到 +6 价，Cl 元素从 0 价降低到 -1 价，每生成 $1\text{mol SO}_2\text{Cl}_2$ ，转移 2mole^- ，故 D 正确；

故选：D。

【点评】本题主要考查反应热和焓变，分析平衡常数以及氧化还原反应中电子转移情况，为综合性强的基础考点。

7. 在指定条件下，下列选项所示的物质间转化能实现的是()



【分析】A. NaClO 溶液中通入 CO_2 生成 HClO ， HClO 在光照条件下分解生成 O_2 和 HCl ，不会生成 Cl_2 ；

B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与盐酸反应生成 MgCl_2 溶液，电解 MgCl_2 溶液得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 H_2 和 Cl_2 ，得不到 Mg ，电解熔融的 MgCl_2 才能得到 Mg ；

C. Fe_2O_3 与盐酸反应生成 FeCl_3 溶液， FeCl_3 溶液加热时， Fe^{3+} 水解，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 HCl ， HCl 挥发，最终得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，不能得到无水 FeCl_3 ，要得到无水 FeCl_3 需要在 HCl 气流中加热；

D. BaSO_4 加入饱和 Na_2CO_3 溶液，当 $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) > K_{sp}(\text{BaCO}_3)$ 时，可转化为 BaCO_3 ， BaCO_3 与盐

酸反应生成 BaCl_2 溶液；

【解答】解：A. NaClO 溶液中通入 CO_2 生成 HClO ， HClO 在光照条件下分解生成 O_2 和 HCl ，不会生成 Cl_2 ，故 A 错误；

B. Mg(OH)_2 与盐酸反应生成 MgCl_2 溶液，电解 MgCl_2 溶液得到 Mg(OH)_2 、 H_2 和 Cl_2 ，得不到 Mg ，电解熔融的 MgCl_2 才能得到 Mg ，故 B 错误；

C. Fe_2O_3 与盐酸反应生成 FeCl_3 溶液， FeCl_3 溶液加热时， Fe^{3+} 水解，生成 Fe(OH)_3 和 HCl ， HCl 挥发，最终得到 Fe(OH)_3 ，不能得到无水 FeCl_3 ，要得到无水 FeCl_3 需要在 HCl 气流中加热，故 C 错误；

D. BaSO_4 加入饱和 Na_2CO_3 溶液，当 $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) > K_{sp}(\text{BaCO}_3)$ 时，可转化为 BaCO_3 ， BaCO_3 与盐酸反应生成 BaCl_2 溶液，故 D 正确；

故选：D。

【点评】本题主要考查氯及其化合物的性质，以及在反应中物质之间的相关转化，为综合性强的题型。

8. 下列有关合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \Delta H < 0$ 的说法正确的是()

A. 反应的 $\Delta H = E(\text{N}—\text{N}) + 3E(\text{H}—\text{H}) - 6E(\text{N}—\text{H})$ (E 表示键能)

B. 将氨液化从体系中分离出去，有利于提高氨的产率

C. 使用铁触媒作催化剂，降低了反应的焓变

D. 反应在高温、高压条件下进行可提高 H_2 的平衡转化率

【分析】A. 反应的 $\Delta H = \text{反应物总键能} - \text{生成物总键能}$ ，氮气中存在氮氮三键而不是氮氮单键；

B. 分离出液氨后生成物浓度减小，平衡正向移动；

C. 催化剂不影响反应热；

D. 该反应放热，升高温度平衡逆向移动。

【解答】解：A. 反应的 $\Delta H = \text{反应物总键能} - \text{生成物总键能}$ ，氮气分子中存在氮氮三键，则反应的 $\Delta H = E(\text{N} \equiv \text{N}) + 3E(\text{H}—\text{H}) - 6E(\text{N}—\text{H})$ ，故 A 错误；

B. 将氨液化从体系中分离出去，生成物浓度减小，平衡正向移动，有利于提高氨的产率，故 B 正确；

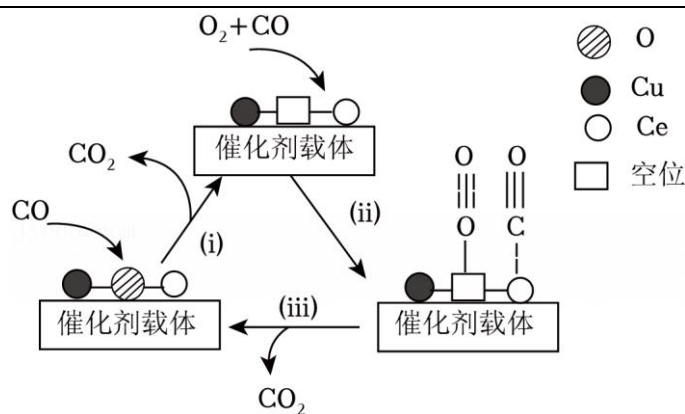
C. 使用铁触媒作催化剂，可加快反应速率，但不影响该反应的焓变，故 C 错误；

D. 该反应为气体体积缩小的反应，在高压条件下进行可提高 H_2 的平衡转化率，但该反应为放热反应，高温条件下平衡逆向移动， H_2 的平衡转化率减小，故 D 错误；

故选：B。

【点评】本题考查化学平衡的影响因素、反应热与焓变等知识，明确外界条件对化学平衡的影响为解答关键，注意掌握键能与反应热的关系，题目难度不大。

9. 利用铜 - 铈氧化物 ($x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$ Ce 是活泼金属) 催化氧化除去 H_2 中混有的少量 CO ，总反应为 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$ 。催化氧化过程中 Cu、Ce 的化合价均发生变化，反应机理如图所示。下列说法正确的是()



A. 该总反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2)}$

B. 步骤(i)中 Ce 元素化合价升高

C. 步骤(ii)若用 $^{18}\text{O}_2$ 参与反应一段时间后, 铜 - 铈氧化物中检测不到 ^{18}O

D. 步骤(iii)中存在共价键的断裂和共价键的生成

【分析】A. 根据平衡常数 K 的含义书写表达式;

B. 步骤(i)中, 失去 O, 被还原;

C. 步骤(ii) O_2 中有一个 O 进入铜 - 铈氧化物中;

D. 步骤(iii)中存在 $\text{O}=\text{O}$ 键的断裂和 $\text{C}=\text{O}$ 键的生成。

【解答】解: A. 该总反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{CO}_2)}{c^2(\text{CO})c(\text{O}_2)}$, 故 A 错误;

B. 步骤(i)中, 失去 O, 被还原, Ce 元素化合价降低, 故 B 错误;

C. 步骤(ii)若用 $^{18}\text{O}_2$ 参与反应一段时间后, 铜 - 铈氧化物中能够检测到 ^{18}O , 故 C 错误;

D. 步骤(iii)中存在 $\text{O}=\text{O}$ 共价键的断裂和 $\text{C}=\text{O}$ 共价键的生成, 故 D 正确;

故选: D。

【点评】本题主要考查反应机理的探究, 理解流程原理是解决本题的关键, 属于基本知识的考查, 难度不大。

10. 下列说法正确的是()

A. 常温下, 向 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中加水稀释, $c(\text{OH}^-)$ 减小

B. 将 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液加热, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 的值增大

C. 常温下, CaCO_3 悬浊液中滴入盐酸逐渐溶解, 水中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 逐渐减小

D. 常温下, 分别中和等体积等 pH 的氨水和 NaOH 溶液, 氨水消耗盐酸少

【分析】A. 加水稀释促进弱电解质电离, 温度一定, 溶液中存在离子积常数;

B. 盐的水解是吸热反应, 加热促进水解;

C. 常温下, CaCO_3 悬浊液中存在沉淀溶解平衡;

D. 一水合氨溶液中存在电离平衡, 等体积等 pH 的氨水和 NaOH 溶液中一水合氨浓度大于氢氧化钠。

【解答】解: A. 常温下, 向 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中加水稀释, 溶液中氢离子浓度减小, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 故 A 错误;

B. 将 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液加热, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 的值增大, 故 B 正确;

C. 常温下, CaCO_3 悬浊液中滴入盐酸逐渐溶解, 沉淀溶解平衡正向进行, 水中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 随盐酸滴入基本保持不变, 全部溶解后碳酸根离子浓度减小, 故 C 错误;

D. 常温下, 一水合氨溶液中存在电离平衡, 分别中和等体积等 pH 的氨水和 NaOH 溶液, 氨水消耗盐酸多, 故 D 错误;

故选: B。

【点评】本题考查了弱电解质电离平衡影响因素分析判断, 注意沉淀溶解平衡状态下的离子浓度变化, 题目难度不大。

11. 室温下, 根据下列实验过程及现象, 能验证相应实验结论的是()

选项	实验过程及现象	实验结论
A	向 $1\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液中加入过量 FeCl_3 溶液, 充分振荡后滴加 KSCN 溶液, 溶液变成血红色	Fe^{3+} 与 I^- 的反应为可逆反应
B	向苯酚浊液中滴加 Na_2CO_3 溶液, 浊液变澄清	H_2CO_3 的酸性强于苯酚
C	向 2mL 浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 和 NaI 混合溶液中加入 AgNO_3 溶液, 产生黄色沉淀	$K_{sp}(\text{AgI}) < K_{sp}(\text{AgCl})$
D	向滴有酚酞的 Na_2CO_3 溶液中滴加过量 BaCl_2 溶液, 产生白色沉淀, 溶液颜色变浅至褪去	Na_2CO_3 溶液中存在 CO_3^{2-} 的水解平衡

A. A

B. B

C. C

D. D

【分析】A. 氯化铁溶液过量, 反应后有剩余;

B. 苯酚与碳酸钠溶液反应生成苯酚钠、碳酸氢钠;

C. 浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 和 NaI 混合溶液中加入少量 AgNO_3 溶液, K_{sp} 小的先沉淀;

D. 钡离子与碳酸根离子结合生成沉淀, 使碳酸根离子的水解平衡逆向移动。

【解答】解: A. 氯化铁溶液过量, 反应后有剩余, 应控制氯化铁溶液不足, 反应后检验铁离子, 证明反应的限度, 故 A 错误;

B. 苯酚与碳酸钠溶液反应生成苯酚钠、碳酸氢钠, 溶液变澄清, 则苯酚的酸性大于碳酸氢根离子的酸性, 不能证明 H_2CO_3 的酸性强于苯酚, 故 B 错误;

C. 浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 和 NaI 混合溶液中少量加入 AgNO_3 溶液, K_{sp} 小的先沉淀, 先生成黄色沉淀, 可知 $K_{sp}(\text{AgI}) < K_{sp}(\text{AgCl})$, 但加入硝酸银的量未知, 不能比较 $K_{sp}(\text{AgI})$ 、 $K_{sp}(\text{AgCl})$ 的大小, 故 C 错误;

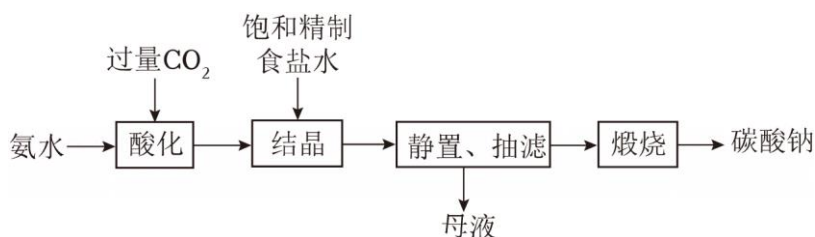
D. 钡离子与碳酸根离子结合生成沉淀, 使碳酸根离子的水解平衡逆向移动, 则产生白色沉淀, 溶液颜色变浅至褪去, 故 D 正确;

故选: D。

【点评】本题考查化学实验方案的评价, 为高频考点, 把握化学平衡、难溶电解质、盐类水解、实验技

能为解答的关键，侧重分析与实验能力的考查，注意实验的评价性分析，题目难度不大。

12. 碳酸钠俗称纯碱，是重要的化工原料。一种制纯碱的过程如图：



已知： H_2CO_3 的电离常数 $K_{a1}=4.30\times 10^{-7}$ ， $K_{a2}=5.61\times 10^{-11}$ ； $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离常数 $K_b=1.77\times 10^{-5}$ 。

下列说法正确的是()

- A. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中存在： $c(\text{NH}_4^+)>c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$
- B. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液中存在： $c(\text{NH}_4^+)+c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=c(\text{CO}_3^{2-})+c(\text{HCO}_3^-)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- C. 分离出 NaHCO_3 后的母液中存在： $c(\text{NH}_4^+)+c(\text{H}^+)=c(\text{Cl}^-)+c(\text{OH}^-)$
- D. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中存在： $c(\text{H}^+)+c(\text{HCO}_3^-)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)=c(\text{OH}^-)$

【分析】A. $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是弱碱，微弱电离生成 NH_4^+ 和 OH^- ；

B. 根据物料守恒关系分析判断；

C. 分离出 NaHCO_3 后的母液中含有 NH_4Cl 和少量 NaHCO_3 ，结合电荷守恒关系分析判断；

D. 根据质子守恒关系分析判断。

【解答】解：A. $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质，微弱电离生成 NH_4^+ 和 OH^- ，则氨水中存在： $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})>c(\text{NH}_4^+)$ ，故 A 错误；

B. NH_4HCO_3 是弱酸弱碱盐，其水溶液中物料守恒关系为 $c(\text{NH}_4^+)+c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=c(\text{CO}_3^{2-})+c(\text{HCO}_3^-)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ ，故 B 正确；

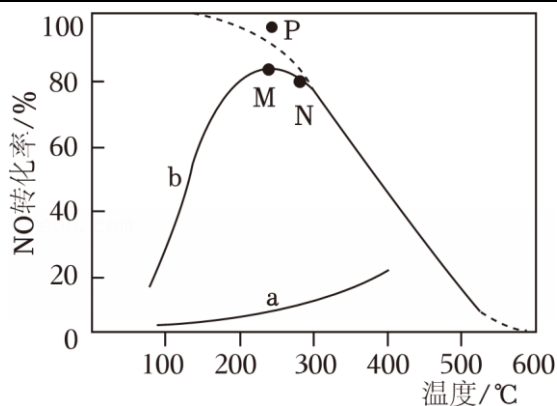
C. 分离出 NaHCO_3 后的母液中含有 NH_4Cl 和少量 NaHCO_3 ，电荷守恒关系为 $c(\text{NH}_4^+)+c(\text{H}^+)+c(\text{Na}^+)=c(\text{Cl}^-)+c(\text{OH}^-)+2c(\text{CO}_3^{2-})+c(\text{HCO}_3^-)$ ，故 C 错误；

D. Na_2CO_3 溶液中存在的质子守恒关系为 $c(\text{H}^+)+c(\text{HCO}_3^-)+2c(\text{H}_2\text{CO}_3)=c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)+c(\text{HCO}_3^-)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ ，故 D 错误；

故选：B。

【点评】本题考查离子浓度大小比较、弱电解质电离平衡，侧重分析判断能力和基础知识综合运用能力考查，把握弱电解质的电离平衡特点、溶液中守恒关系式的应用是解题关键，题目难度中等。

13. 恒压下，向无催化剂和有催化剂的两个反应容器中，以相同流速分别通入一定浓度 NO 和 O_2 的混合气体。反应相同时间，测得不同温度下 NO 转化为 NO_2 的转化率如图中曲线 a 、 b 所示(图中虚线表示相同条件下 NO 的平衡转化率随温度的变化)。下列说法正确的是()



- A. 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H > 0$
- B. 曲线 *a* 说明温度升高，反应的平衡转化率增大
- C. 曲线 *b* 中 M 点到 N 点 NO 转化率减小，是因为催化剂活性下降
- D. 延长反应时间，可以使 NO 的转化率从 M 点上升至 P 点

【分析】 A. 由图虚线可知，NO 的平衡转化率随温度升高而减小，说明升高温度时平衡逆向移动；

B. 曲线 *b* 中对应点 NO 的转化率大于曲线 *a*，说明曲线 *a* 对应容器中未加入催化剂，反应速率随温度升高而增大；

C. 升高温度过高时催化剂失去活性，催化效果降低；

D. P 点在平衡曲线上方，其转化率大于对应条件下的平衡转化率，反应逆向移动。

【解答】 解：A. 由图虚线可知，NO 的平衡转化率随温度升高而减小，说明升高温度时平衡逆向移动，则该反应是放热反应， $\Delta H < 0$ ，故 A 错误；

B. 曲线 *b* 中对应点 NO 的转化率大于曲线 *a*，说明曲线 *a* 对应容器中未加入催化剂，反应速率随温度升高而增大，NO 的转化率也随温度升高而增大，但反应放热，反应的平衡转化率随温度升高而减小，故 B 错误；

C. 催化剂在一定温度范围内活性较强，温度过高时会失去活性，催化效果降低，则曲线 *b* 中 M 点到 N 点 NO 转化率减小，是因为催化剂活性下降，反应速率减慢，故 C 正确；

D. P 点在平衡曲线上方，其转化率大于对应条件下的平衡转化率，M 点时反应没有达到平衡状态，延长反应时间可使反应达到平衡状态，NO 的转化率升高达到平衡转化率，但不能达到 P 点状态，故 D 错误；

故选：C。

【点评】 本题考查化学平衡图象分析，侧重考查分析能力和运用能力，明确化学平衡影响因素、平衡状态判断是解答关键，题目难度中等。

二、非选择题：共 4 题，共 61 分。

14. (14 分) 吸收工厂烟气中的 SO_2 ，能有效减少 SO_2 对空气的污染。电解法和 Na_2SO_3 溶液吸收法可实现 SO_2 的资源化利用。

(1) 电解法除烟气中 SO_2 的装置如图 1 所示。

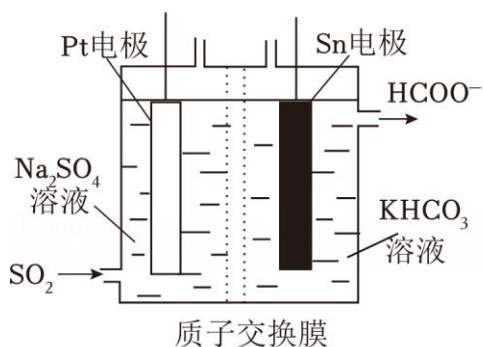


图1

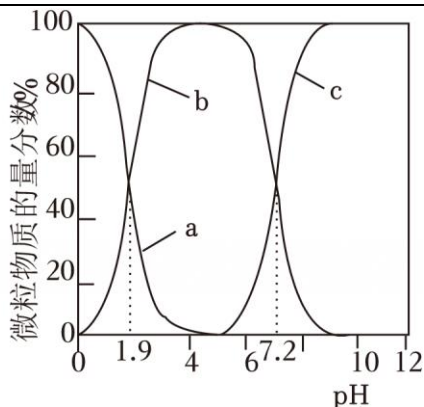


图3

①Sn 电极上发生的反应为 还原 (填“氧化”或“还原”)反应。

②Pt 电极上的主要反应的电极反应式为 $\text{SO}_2 - 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 。

③电解过程中, 1mol SO_2 放电时, 通过质子交换膜的 H^+ 的物质的量为 2mol 。

(2)用 Na_2SO_3 溶液吸收烟气中的 SO_2 吸收后的溶液经热分解再生为 Na_2SO_3 溶液。

已知: 室温时, 溶液中 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 物质的量分数随 pH 的分布如图 2 所示。

①图中曲线 b 表示的微粒是 HSO_3^- (填离子符号)。

② Na_2SO_3 溶液吸收 SO_2 的离子方程式为 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{HSO}_3^-$ 。

③当 $\frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})} = 10$ 时, 吸收液的 pH = 6.2。

④吸收和再生过程中, 完全热分解放出的 SO_2 量总是小于吸收的 SO_2 量, 其主要原因是 溶液中易被氧化生成。与吸收 SO_2 前的溶液相比, 再生后的溶液 pH 减小 (填“增大”或“减小”或“不变”)。

【分析】(1)该电解池中 Sn 电极上 HCO_3^- 发生得电子的还原反应生成 HCOO^- , 则 Sn 电极为阴极, Pt 电极为阳极, 阴极反应式为 $\text{HCO}_3^- + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$, 阳极反应式为 $\text{SO}_2 - 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, 阳离子通过质子交换膜移向阴极, 据此分析解答;

(2)溶液中 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 物质的量分数随 pH 的分布如图 2, 随着 pH 增大, $c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 逐渐减小, $c(\text{HSO}_3^-)$ 先增大后减小, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 逐渐增大, 则曲线 a、b、c 分别表示 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 的物质的量分数随 pH 的分布, 且 $\text{pH} = 7.2$ 时 $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{SO}_3^{2-})$, 此时 H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a2} = \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} \times c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) = 10^{-7.2}$, 据此分析解答。

【解答】解: (1)①由上述分析可知, 电解池中 Sn 电极为阴极, Pt 电极为阳极, Sn 电极上 HCO_3^- 发生得电子的还原反应生成 HCOO^- ,

故答案为: 还原;

②Pt 电极为阳极, 阳极上 SO_2 失电子生成, 阳极反应式为 $\text{SO}_2 - 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$,

故答案为: $\text{SO}_2 - 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$;

③阳极反应式为 $\text{SO}_2 - 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, 则 1mol SO_2 放电时电路中转移电子 2mol , 通过质子交换膜的 H^+ 的物质的量为 2mol ,

故答案为: 2mol ;

(2)①由上述分析可知，曲线 a 、 b 、 c 分别表示 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 的物质的量分数随 pH 的分布，故答案为： HSO_3^- ；

② Na_2SO_3 溶液吸收 SO_2 生成 $NaHSO_3$ ，离子方程式为 $SO_3^{2-} + H_2O + SO_2 = 2HSO_3^-$ ，

故答案为： $SO_3^{2-} + H_2O + SO_2 = 2HSO_3^-$ ；

③由上述分析可知， H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a2} = \frac{c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)} \times c(H^+) = 10^{-7.2}$ ，当 $\frac{c(HSO_3^-)}{c(SO_3^{2-})} = 10$ 时 $c(H^+) = 10^{-6.2} mol/L$ ， $pH = 6.2$ ，

故答案为：6.2；

④ Na_2SO_3 和 $NaHSO_3$ 均具有强还原性，易被空气中 O_2 氧化生成 Na_2SO_4 ，反应为 $2SO_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-}$ 或 $2HSO_3^- + O_2 = 2SO_4^{2-} + 2H^+$ ，导致完全热分解放出的 SO_2 量总是小于吸收的 SO_2 量，与吸收 SO_2 前的溶液相比，再生后的溶液的碱性减弱， pH 减小，

故答案为：溶液中易被氧化生成；减小。

【点评】 本题考查电解原理及弱电解质的电离平衡，侧重分析判断能力和综合运用能力考查，明确电解原理及电极反应式书写、电离平衡常数计算及其应用、氧化还原反应规律的应用是解题关键，题目难度中等。

15. (16分)氨作为一种无碳燃料可用于热电工业，研究新的制氨方法至关重要。

I. 氨的燃烧：氨气完全燃烧生成氮气和水，同时产生大量的热。

(1) 实验室通常用如图 1 所示装置测量 NH_3 燃烧产生的热量。燃烧室中加一定量氨气，使其完全燃烧，测量水温的变化，并进行计算。

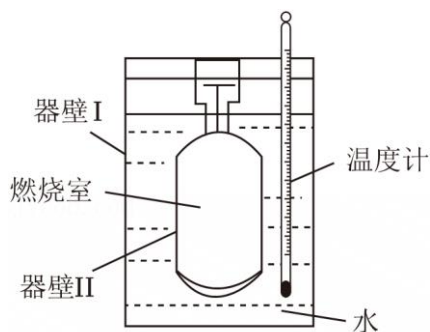
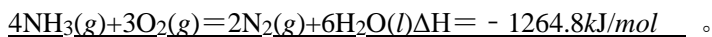


图1

①器壁I和器壁II分别具有的性能是 B (填字母)。

- A. 绝热 绝热
- B. 绝热 导热
- C. 导热 绝热
- D. 导热 导热

②298K、 $1.01 \times 10^5 Pa$ 时，1g 氨气完全燃烧，测得产生 18.6kJ 热量。写出 NH_3 完全燃烧的热化学方程式：



(2) 向煤炭中掺入一定量 NH_3 共同燃烧，可减少 CO_2 排放。煤炭燃烧产物中常含有氮氧化物(NO_x)，相同量的煤炭掺氨燃烧后产生的 NO_x 明显减少，可能原因是 氨燃烧产生的富水气氛，促进了 CO 与 OH

的反应，使 CO 质量浓度降低，同时 NH_3 优先与 O_2 结合，导致碳不完全燃烧，减少了 NO_x 的生成原料，另外，氨受热预分解为 N_2 和 H_2 ，进一步减少了氨中燃料氮直接转化形成 NO_x 。

II. 氨的获取

(3) 在酶的作用下，利用生物燃料电池可实现室温下氨的合成，原理如图 2 所示。

① 电极 M 为原电池的 负极 (填“正极”或“负极”)。

② 电池工作时 H^+ 的移动方向为 A。

A. M 极室 \rightarrow N 极室

B. N 极室 \rightarrow M 极室

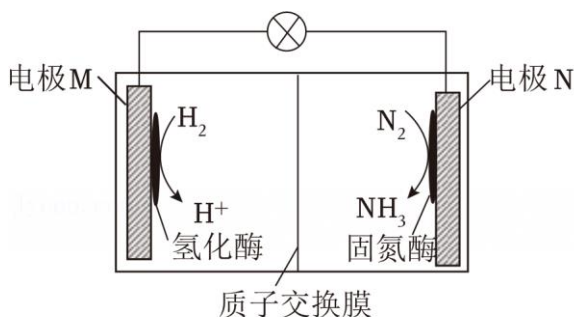


图2

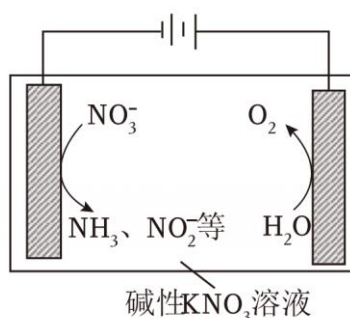


图3

(4) 电解还原废水中 NO_3^- 制备氨氮 ($\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$) 的装置如图 3 所示。当电解电压为 1.0V 时，阴极产物以含氮还原产物 (NH_3 、 NO_2^- 等) 为主；当电解电压为 3.0V 时，只能得到少量含氮还原产物。

① 阴极生成 NH_3 的电极反应式为 $\text{NO}_2^- + 6e^- + 5\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\uparrow + 7\text{OH}^-$ 。

② 电解电压为 1.0V 时，若在电解槽中间添加阳离子交换膜 (阻止 NO_2^- 、 NO_3^- 等通过)， NO_3^- 的转化率明显升高，其原因可能是：阴极区 NO_3^- 浓度不会因离子定向移动而减少和 减小。

③ 电解电压为 3.0V 时，阴极的主要产物为 H_2 (填化学式)。

【分析】 (1) ① 测量 NH_3 燃烧产生的热量时，为了减少热量损失，器壁 I 需要绝热，防止热量向外散失；器壁 II 需要导热，以便将燃烧产生的热量传递给周围的水，从而通过测量水温变化来计算热量；

② 1g 氨气完全燃烧产生 18.6kJ 热量，1mol 氨气的质量为 17g，则 1mol 氨气完全燃烧放出的热量为 $18.6\text{kJ/g} \times 17\text{g} = 316.2\text{kJ}$ ， NH_3 完全燃烧生成氮气和水，热化学方程式为 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H = -1264.8\text{kJ/mol}$ ；

(2) 煤炭掺氨燃烧后 NO_x 明显减少，可能原因是氨燃烧产生的富水气氛，促进了 CO 与 OH 的反应，使 CO 质量浓度降低，同时 NH_3 优先与 O_2 结合，导致碳不完全燃烧，减少了 NO_x 的生成原料，另外，氨受热预分解为 N_2 和 H_2 ，进一步减少了氨中燃料氮直接转化形成 NO_x ；

(3) ① 由生物燃料电池的示意图可知，M 极室中 MV^+ 失电子发生氧化反应生成 MV^{2+} ，所以电极 M 为原电池的负极；

② 电池工作时，氢离子通过交换膜由负极区 (M 极室) 向正极区 (N 极室) 移动；

(4) ① 阴极生成 NH_3 的电极反应式为 $\text{NO}_2^- + 6e^- + 5\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\uparrow + 7\text{OH}^-$ ；

② 电解电压为 1.0V 时，在电解槽中间添加阳离子交换膜， NO_2^- 的转化率明显升高，原因可能是阴极区 NO_2^- 浓度不会因离子定向移动而减少，同时阻止了阳极产生的 H^+ 进入阴极区，避免 H^+ 与 OH^- 反应，有

利于 NO_2^- 的还原;

③电解电压为 3.0V 时, 阴极的主要产物为 H_2 。

【解答】解: (1)①测量 NH_3 燃烧产生的热量时, 为了减少热量损失, 器壁 I 需要绝热, 防止热量向外散失; 器壁 II 需要导热, 以便将燃烧产生的热量传递给周围的水, 从而通过测量水温变化来计算热量, 故答案为: B;

②1g 氨气完全燃烧产生 18.6kJ 热量, 1mol 氨气的质量为 17g, 则 1mol 氨气完全燃烧放出的热量为 $18.6\text{kJ/g} \times 17\text{g} = 316.2\text{kJ}$, NH_3 完全燃烧生成氮气和水, 热化学方程式为 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H = -1264.8\text{kJ/mol}$,

故答案为: $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H = -1264.8\text{kJ/mol}$;

(2)煤炭掺氨燃烧后 NO_x 明显减少, 可能原因是氨燃烧产生的富水气氛, 促进了 CO 与 OH 的反应, 使 CO 质量浓度降低, 同时 NH_3 优先与 O_2 结合, 导致碳不完全燃烧, 减少了 NO_x 的生成原料, 另外, 氨受热预分解为 N_2 和 H_2 , 进一步减少了氨中燃料氮直接转化形成 NO_x ,

故答案为: 氨燃烧产生的富水气氛, 促进了 CO 与 OH 的反应, 使 CO 质量浓度降低, 同时 NH_3 优先与 O_2 结合, 导致碳不完全燃烧, 减少了 NO_x 的生成原料, 另外, 氨受热预分解为 N_2 和 H_2 , 进一步减少了氨中燃料氮直接转化形成 NO_x ;

(3)①由生物燃料电池的示意图可知, M 极室中 MV^+ 失电子发生氧化反应生成 MV^{2+} , 所以电极 M 为原电池的负极,

故答案为: 负极;

②电池工作时, 氢离子通过交换膜由负极区(M 极室)向正极区(N 极室)移动,

故答案为: A;

(4)①阴极生成 NH_3 的电极反应式为 $\text{NO}_2^- + 6\text{e}^- + 5\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\uparrow + 7\text{OH}^-$,

故答案为: $\text{NO}_2^- + 6\text{e}^- + 5\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\uparrow + 7\text{OH}^-$;

②电解电压为 1.0V 时, 在电解槽中间添加阳离子交换膜, NO_2^- 的转化率明显升高, 原因可能是阴极区 NO_2^- 浓度不会因离子定向移动而减少, 同时阻止了阳极产生的 H^+ 进入阴极区, 避免 H^+ 与 OH^- 反应, 有利于 NO_2^- 的还原,

故答案为: 减小;

③电解电压为 3.0V 时, 阴极的主要产物为 H_2 ,

故答案为: H_2 。

【点评】本题侧重考查方程式的书写, 属于基本知识的考查, 难度不大。

16. (17 分)工业废水中的 Cu^{2+} 通常采用沉淀和萃取、反萃取等方法处理, 达标后排放。

已知: ①常温下, $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.2 \times 10^{-20}$, $K_{sp}[\text{FeS}] = 1.60 \times 10^{-19}$, $K_{sp}[\text{CuS}] = 1.25 \times 10^{-36}$, H_2S 的电离常数: $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$ 。

②国家规定 Cu^{2+} 含量低于 $6.4 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 约为 7 的废水符合排放标准。

I. 沉淀法

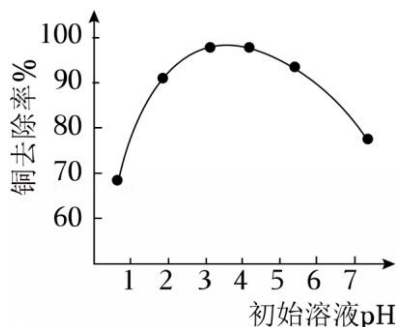
(1)碱沉淀: 常温下, 向含铜酸性废水中加碱生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 当调节废水 pH 为 7 时 $c(\text{Cu}^{2+}) = \underline{2.2 \times 10^{-6}}$

$^{-6}\text{mol/L}$ 。

(2)硫沉淀：酸性条件下，向含铜废水中加入 FeS 可使 Cu^{2+} 转化为 CuS 沉淀。

①反应 $\text{FeS}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{CuS}(s) + \text{Fe}^{2+}(aq)$ 的平衡常数 $K = \underline{1.28 \times 10^{17}}$ (填数值)。

②保持 FeS 的投入量相同，废水中铜去除率随初始 pH 的变化如图所示，废水初始 pH 小于 3，随 pH 减小，铜去除率降低的原因是 FeS 溶于稀酸， CuS 不溶于稀酸，随 pH 减小，溶液酸性增强， FeS 能溶于酸，平衡 $\text{FeS}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{CuS}(s) + \text{Fe}^{2+}(aq)$ 逆向进行，则铜去除率降低。



II. 萃取、反萃取法

用含黄原酸(ROCSSH)的有机溶剂作为萃取剂可去除废水中 Cu^{2+} 原理为：

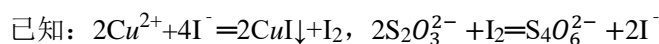


(3)调节废水 pH 为 4~6， pH 增大萃取后废水中 Cu^{2+} 浓度减小，可能原因是 pH 增大，溶液中氢氧根离子浓度增大，和氢离子反应促进萃取反应正向进行，萃取后废水中 Cu^{2+} 浓度减小。

(4)用硫酸做反萃取剂，为使 Cu^{2+} 尽可能多地进入水层，应选择实验条件或采取的实验操作有 选择合适的硫酸浓度，多次反萃取 (填两项)。

III. 废水中 Cu^{2+} 含量的测定

准确量取 20.00mL 含 Cu^{2+} 废水(其它物质不参加反应)于锥形瓶中，加入 1.0gKI 晶体(过量)摇匀；加入淀粉溶液作指示剂，用 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点；重复 3 次实验，平均消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 25.00mL。



(5)滴定终点的现象为 滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，溶液蓝色褪去且半分钟不恢复，说明反应达到终点。

(6)计算废水样品中铜离子的含量为 1.6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (写出计算过程)。

【分析】(1)常温下， $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = c(\text{Cu}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-) = 2.2 \times 10^{-20}$ ，向含铜酸性废水中加碱生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，当调节废水 pH 为 7 时， $c(\text{H}^+) = 10^{-7}\text{mol/L}$ ， $c(\text{OH}^-) = 10^{-7}\text{mol/L}$ ，结合溶度积常数计算；

(2)①反应 $\text{FeS}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{CuS}(s) + \text{Fe}^{2+}(aq)$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{K_{sp}(\text{CuS})}$ ；

② FeS 溶于稀酸， CuS 不溶于稀酸，随 pH 减小，溶液酸性增强， FeS 能溶于酸，平衡 $\text{FeS}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{CuS}(s) + \text{Fe}^{2+}(aq)$ 逆向进行；

(3) pH 增大，溶液中氢氧根离子浓度增大，和氢离子反应促进萃取反应

$2\text{ROCSSH} + \text{Cu}^{2+} \xrightleftharpoons[\text{反萃取}]{\text{萃取}} (\text{ROCSS})_2\text{Cu}(\text{有机层}) + 2\text{H}^+$ 正向进行;

(4)用硫酸做反萃取剂,为使 Cu^{2+} 尽可能多地进入水层,选择合适的浓度,多次反萃取等;

(5)①淀粉做指示剂,遇到碘单质变蓝色,随着硫代硫酸钠溶液的滴入,反应终点蓝色褪去;

②结合反应的等量关系 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$, $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$, 得到 $2\text{Cu}^{2+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 据此计算。

【解答】解: (1)常温下, $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = c(\text{Cu}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-) = 2.2 \times 10^{-20}$, 向含铜酸性废水中加碱生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 当调节废水 pH 为 7 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{K_{sp}}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{(10^{-7})^2} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,

故答案为: $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;

(2)① 反应 $\text{FeS}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{K_{sp}(\text{CuS})} = \frac{1.60 \times 10^{-19}}{1.25 \times 10^{-36}} = 1.28 \times 10^{17}$,

故答案为: 1.28×10^{17} ;

②保持 FeS 的投入量相同, 废水中铜去除率随初始 pH 的变化如图所示, 废水初始 pH 小于 3, FeS 溶于稀酸, CuS 不溶于稀酸, 随 pH 减小, 溶液酸性增强, FeS 能溶于酸, 平衡 $\text{FeS}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 逆向进行, 则铜去除率降低,

故答案为: FeS 溶于稀酸, CuS 不溶于稀酸, 随 pH 减小, 溶液酸性增强, FeS 能溶于酸, 平衡 $\text{FeS}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 逆向进行, 则铜去除率降低;

(3)调节废水 pH 为 4~6, pH 增大萃取后废水中 Cu^{2+} 浓度减小, 可能原因是: pH 增大, 溶液中氢氧根离子浓度增大, 和氢离子反应促进萃取反应正向进行, 萃取后废水中 Cu^{2+} 浓度减小,

故答案为: pH 增大, 溶液中氢氧根离子浓度增大, 和氢离子反应促进萃取反应正向进行, 萃取后废水中 Cu^{2+} 浓度减小;

(4)用硫酸做反萃取剂, 为使 Cu^{2+} 尽可能多地进入水层, 应选择的实验条件或采取的实验操作是: 选择合适的硫酸浓度, 多次反萃取,

故答案为: 选择合适的硫酸浓度, 多次反萃取;

(5)①加入淀粉溶液作指示剂, 滴定终点的现象是: 滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 溶液蓝色褪去且半分钟不恢复, 说明反应达到终点,

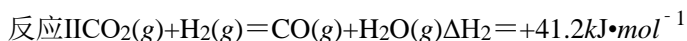
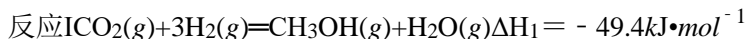
故答案为: 滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 溶液蓝色褪去且半分钟不恢复, 说明反应达到终点;

②准确量取 20.00mL 含 Cu^{2+} 废水(其它物质不参加反应)于锥形瓶中, 加入 1.0gKI 晶体(过量)摇匀; 加入淀粉溶液作指示剂, 用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 重复 3 次实验, 平均消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 25.00mL, 已知: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$, $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$, 反应的等量关系, $2\text{Cu}^{2+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $n(\text{Cu}^{2+}) = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0250 \text{ L} = 0.0005 \text{ mol}$, 废水样品中铜离子的含量 = $\frac{0.0005 \text{ mol} \times 64 \text{ g/mol}}{0.020 \text{ L}} = 1.6 \text{ g/L}$,

故答案为：1.6。

【点评】本题考查了沉淀溶解平衡、滴定实验过程分析和计算、平衡影响因素的分析判断等知识点，注意知识的熟练掌握，题目难度中等。

17. (14 分)以 CO_2 为原料合成 CH_3OH 过程中的主要反应为：



$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{或 CO}) \text{ 的选择性}(x) = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH}) \text{ 或 } n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2) \text{ 参与反应}} \times 100\%$$

(1) 反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \Delta H = \underline{-90.6} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

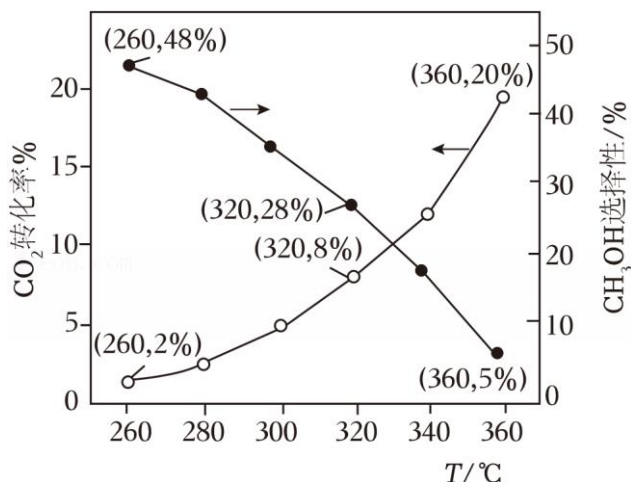
(2) 将 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)} = 1:3$ 的混合气体置于密闭容器中反应。

① 相同压强，不同温度下 CH_3OH 的平衡选择性： $x(210^\circ\text{C}) \underline{>} x(260^\circ\text{C})$ (填“>”或“<”或“=”)。

② 高于 350°C 压强对 CO_2 的平衡转化率几乎没有影响，原因是 反应 II 的 $\Delta n = 0$ ，压强变化不影响其平衡状态。

(3) 0.5 MPa 下，将 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)} = 1:3$ 的混合气体以一定流速通过装有催化剂的反应器，反应相同时间，

测得 CO_2 的转化率、 CH_3OH 的选择性随温度的变化如图所示。



① $260 \sim 360^\circ\text{C}$ 反应器出口处 CH_3OH 浓度变化的趋势是 B (填序号)。

A. 增大

B. 先增大后减小

C. 减小

D. 先减小后增大

② 320°C 时，欲使 CO_2 实际转化率上升至 30% (此温度下 CO_2 的平衡转化率为 28%)，不改变反应温度，可采取的措施有 移除产物；增大压强；优化催化剂活性；。

(4) 在某铜基催化剂表面发生 CO_2 加氢制甲醇的反应，请补充完整下列反应过程。

第一步： $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \underline{\text{HCOO} \cdot + \text{H} \cdot}$ 。

第二步： $\text{HCOO}\cdot + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{O}$

第三步： $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

【分析】(1)根据盖斯定律求解；

(2)①根据勒夏特列原理，升高温度会使平衡向逆反应方向移动，降低 CH_3OH 的选择性；

②根据勒夏特列原理，压强变化对 $\Delta n = 0$ 的反应无影响，因此 CO_2 的平衡转化率几乎不受压强影响；

(3)①在低温段($260 \sim 320^\circ\text{C}$)：温度升高加快反应速率， CH_3OH 浓度增加，在高温段($320 \sim 360^\circ\text{C}$)：反应 I 的逆反应被促进(放热反应)，且副反应(如反应 II)增强，导致 CH_3OH 浓度下降；

②欲使 CO_2 实际转化率上升至 30%(此温度下 CO_2 的平衡转化率为 28%)，不改变反应温度，可采取的措施可以有移除产物(如 H_2O 或 CH_3OH)：推动平衡向正反应方向移动；增加压强是平衡正向移动；优化催化剂活性：提高反应速率，缩短达到平衡的时间；

(4)根据第二步与第三步的反应过程推导第一步的反应产物；

【解答】解：(1)反应 I： $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ， $\Delta H_1 = -49.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

反应 II： $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_2 = +41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

将反应 I 减去反应 II 得到 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -49.4 \text{ kJ/mol} - 41.2 \text{ kJ/mol} = -90.6 \text{ kJ/mol}$ ；
故答案为：-90.6；

(2)①反应 I 是放热反应($\Delta H_1 = -49.4$)，根据勒夏特列原理，升高温度会使平衡向逆反应方向移动，降低 CH_3OH 的选择性。因此，温度较低(210°C)时的选择性应该高于 260°C ；

故答案为：>；

②当温度高于 350°C 时，反应 II(吸热反应)占主导，其反应前后气体物质的量不变($\Delta n = 0$)。根据勒夏特列原理，压强变化对 $\Delta n = 0$ 的反应无影响，因此 CO_2 的平衡转化率几乎不受压强影响；

故答案为：反应 II 的 $\Delta n = 0$ ，压强变化不影响其平衡状态；

(3)①在低温段($260 \sim 320^\circ\text{C}$)：温度升高加快反应速率， CH_3OH 浓度增加，在高温段($320 \sim 360^\circ\text{C}$)：反应 I 的逆反应被促进(放热反应)，且副反应(如反应 II)增强，导致 CH_3OH 浓度下降，故 CH_3OH 浓度先增大后减小；

故答案为：B；

②欲使 CO_2 实际转化率上升至 30%(此温度下 CO_2 的平衡转化率为 28%)，不改变反应温度，可采取的措施可以有移除产物(如 H_2O 或 CH_3OH)：推动平衡向正反应方向移动；增加压强是平衡正向移动；优化催化剂活性：提高反应速率，缩短达到平衡的时间；

故答案为：移除产物；增大压强；优化催化剂活性；

(4)根据第二步生成的 $\text{HCOO}\cdot$ 和第三步生成的 $\text{H}\cdot$ 确定第一步的反应过程为：第一步：
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOO}\cdot + \text{H}\cdot$ ；

故答案为： $\text{HCOO}\cdot + \text{H}\cdot$ ；

【点评】本题考查反应中的能量变化和化学平衡，侧重考查学生热化学方程式书写、平衡状态的判断和条件改变平衡移动的掌握情况，试题难度中等。