

机密★启用前

2025 年黑龙江省普通高等学校招生选择性考试

化学

本试卷共 19 题，共 100 分，共 8 页。考试结束后，将本试题和答题卡一并交回。

注意事项：

- 1.答题前，考生先将自己的姓名、准考证号码填写清楚，将条形码准确粘贴在条形码区域内。
- 2.选择题必须使用 2B 铅笔填涂；非选择题必须使用 0.5 毫米黑色字迹的签字笔书写，字体工整，笔记清楚。
- 3.请按照题号顺序在答题卡各题目的答题区域内作答，超出答题区域书写的答案无效：在草稿纸、试卷上答题无效。
- 4.作图可先使用铅笔画出，确定后必须用黑色字迹的签字笔描黑。
- 5.保持卡面清洁，不要折叠、不要弄破、弄皱，不准使用涂改液、修正带、刮纸刀。

可能用到的相对原子质量：H 1 C 12 O 16 Na 23 W 184

一、选择题：本题共 15 小题，每小题 3 分，共 45 分。在每小题给出的四个选项中，只有一项符合题目要求。

1. 东北三省及内蒙古资源丰富，下列资源转化的主要过程不属于化学变化的是

- A. 石灰石煅烧 B. 磁铁矿炼铁 C. 煤的液化 D. 石油分馏

【答案】D

【解析】

【详解】A. 石灰石煅烧是碳酸钙分解生成氧化钙和二氧化碳，有新物质生成，属于化学变化，A 不符合题意；

B. 磁铁矿炼铁是四氧化三铁被还原为铁单质，有新物质生成，属于化学变化，B 不符合题意；

C. 煤的液化是通过化学反应将煤转化为液态燃料，生成新物质，属于化学变化，C 不符合题意；

D. 石油分馏是利用沸点差异分离混合物，未生成新物质，属于物理变化，D 符合题意；

故答案选 D。

2. 侯氏制碱法突破西方技术垄断，推动了世界制碱技术的发展，其主要反应为

$\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ 。下列有关化学用语或说法正确的是

A. CO_2 的电子式： $\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{O}}$

B. H_2O 的空间结构：直线形

C. NH_4Cl 的晶体类型：离子晶体

D. 溶解度： $\text{NaHCO}_3 > \text{NH}_4\text{HCO}_3$

【答案】C

【解析】

【详解】A. CO_2 中 C 和 O 之间有两对共用电子，其结构为 $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$ ，A 错误；

B. H_2O 的中心原子为 O，根据价层电子对互斥理论，其外层电子对数为 4，VSEPR 模型为四面体形，O 原子与 H 原子形成共价键，剩余两对孤电子对，因此， H_2O 为 V 形分子，B 错误；

C. NH_4Cl 由 NH_4^+ 和 Cl^- 组成为离子化合物，晶体类型为离子晶体，C 正确；

D. NH_4HCO_3 溶液中含有 NH_4^+ 和 HCO_3^- ， NH_4^+ 可以与水分子形成氢键，增大了 NH_4^+ 在水中的溶解度，D 错误；

故答案选 C。

3. Cl_2O 可用于水的杀菌消毒，遇水发生反应： $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$ 。下列说法正确的是

A. 反应中各分子的 σ 键均为 p-p σ 键

B. 反应中各分子的 VSEPR 模型均为四面体形

C. Cl-O 键长小于 H-O 键长

D. HClO 分子中 Cl 的价电子层有 2 个孤电子对

【答案】B

【解析】

【详解】A. 反应中各分子的 σ 键不全是 p-p σ 键。例如， H_2O 中的 H-O 键是 s-p σ 键，而非 p-p σ 键，A 错误；

B. 根据价层电子对互斥理论， Cl_2O 中 O 原子周围的孤电子对数为 $\frac{1}{2}(6-2 \times 1)=2$ ，还含有 2 个成键电子对，因此其 VSEPR 模型为四面体形； H_2O 中 O 原子周围的孤电子对数为 $\frac{1}{2}(6-2 \times 1)=2$ ，还含有 2 个成键电子对，因此其 VSEPR 模型为四面体形； HClO 中 O 原子周围的孤电子对数为 $\frac{1}{2}(6-2 \times 1)=2$ ，还含有 2 个成键电子对，因此其 VSEPR 模型为四面体形；反应中各分子的 VSEPR 模型均为四面体形，B 正确；

C. Cl 的原子半径大于 H，Cl-O 键长应大于 H-O 键长，因此 C 错误；

D. HClO 中 Cl 的最外层电子数为 7，其 1 个价电子与 O 形成共价键，剩余 6 个价电子形成 3 对孤电子对，D 错误；

故答案选 B。

4. 钠及其化合物的部分转化关系如图。设 N_A 为阿伏加德罗常数的值，下列说法正确的是

溶解，B 错误；

C. II 为高分子聚合物，相对分子质量较高，导致熔点较高，常温下为固态，C 正确；

D. 根据 I 转化为 II 的结构分析，双键断开，且没有小分子生成，发生加聚反应，D 错误；

故选 C。

6. 微粒邂逅时的色彩变化是化学馈赠的视觉浪漫。下列对颜色变化的解释错误的是

选项	颜色变化	解释
A	空气中灼烧过的铜丝伸入乙醇中，黑色铜丝恢复光亮的紫红色	$2\text{CuO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
B	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中加入 FeCl_3 溶液，固体由白色变为红褐色	$3\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{Mg}^{2+}$
C	FeSO_4 溶液中加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，浅绿色溶液出现蓝色浑浊	$\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{K}^+ = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$
D	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 NaOH 溶液，溶液由橙色变为黄色	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】A

【解析】

【详解】A. 醇的催化氧化反应中，铜作催化剂，先发生 $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuO}$ ，然后乙醇与 CuO 在加热条件下

$\text{CuO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ，A 错误；

B. 因为溶度积常数 $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ 大于 $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ ，所以 Fe^{3+} 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发生沉淀转化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，符合溶度积规则，B 正确；

C. Fe^{2+} 与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 反应生成 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀，化学方程式为

$\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{K}^+ = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ ，电荷和配平正确，蓝色浑浊现象合理，C 正确；

D. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在碱性条件下转化为 CrO_4^{2-} ，化学方程式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ，颜色由橙变黄，

D 正确；

故选 A。

7. 化学家用无机物甲 (YW_4ZXY) 成功制备了有机物乙 $[(\text{YW}_2)_2\text{XZ}]$ ，开创了有机化学人工合成的新纪元。

其中 W、X、Y、Z 原子序数依次增大，X、Y、Z 同周期，基态 X、Z 原子均有 2 个单电子。下列说法正确的是

A. 第一电离能： $\text{Z} > \text{Y} > \text{X}$

B. 甲中不存在配位键

C. 乙中 σ 键和 π 键的数目比为 6:1

D. 甲和乙中 X 杂化方式分别为 sp 和 sp^2

【答案】D

【解析】

【分析】 $(\text{YW}_2)_2\text{XZ}$ 为有机物，基态 X、Z 原子均有 2 个单电子，X、Z 分别为 IVA 族和 VIA 族元素，X、Y、Z 同周期、原子序数依次增大，若 X、Y、Z 为第三周期元素，则 X、Y、Z 分别为 Si、P、S；若 X、Y、Z 为第二周期元素，则 X、Y、Z 分别为 C、N、O；又 YW_4ZXY 为无机物， $(\text{YW}_2)_2\text{XZ}$ 为有机物，所以 X、Y、Z 分别为 C、N、O，W、X、Y、Z 原子序数依次增大，能形成 YW_4ZXY ，则 W 为 H，综上所述，W、X、Y、Z 分别为 H、C、N、O。

【详解】A. C、N、O 同周期，同一周期主族元素，从左到右第一电离能有逐渐增大的趋势，第 VA 族的第一电离能大于同周期相邻的两种元素，则第一电离能 $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ ，故 A 错误；

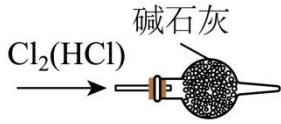
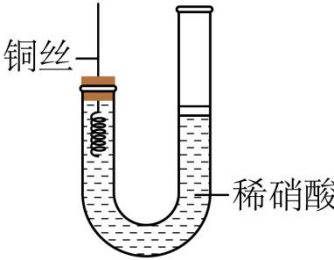

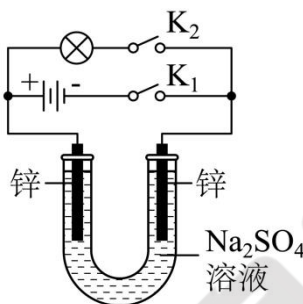
B. 甲为 NH_4OCN ， NH_4^+ 中有 N 原子提供孤对电子、 H^+ 提供空轨道形成的 $\text{N} \rightarrow \text{H}$ 配位键，故 B 错误；

C. 乙为 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ ，其中有 4 个 N-H、2 个 C-N、碳氧原子之间 1 个 σ 键，则一个 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 中有 7 个 σ 键、1 个 π 键， σ 键与 π 键的数目比为 7:1，故 C 错误；

D. 甲为 NH_4OCN ，其中的 C 原子与 N 原子形成三键、与 O 原子形成单键， σ 键电子对数为 2，无孤对电子，C 原子采取 sp 杂化，乙为 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ ，其中的 C 原子形成 3 个 σ 键，即 σ 键电子对数为 3，无孤对电子，C 原子采取 sp^2 杂化，故 D 正确；

故答案为：D。

8. 巧设实验，方得真知。下列实验设计合理的是

A. 除去 Cl_2 中的 HCl	B. 制备少量 NO 避免其被氧化
	
C. 用乙醇萃取 CS_2 中的 S	D. 制作简易氢氧燃料电池
	

A. A

B. B

C. C

D. D

【答案】B

【解析】

【详解】A. 碱石灰为 NaOH 和 CaO 的混合物，既能吸收 HCl 又能吸收 Cl_2 ，不能用碱石灰除去 Cl_2 中的 HCl ，故 A 错误；

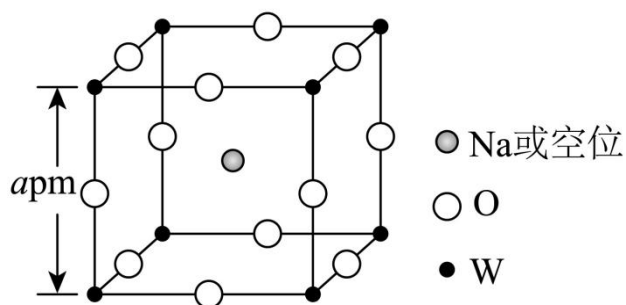
B. 铜丝和稀硝酸反应生成硝酸铜、 NO 和水， NO 难溶于水，U 形管左侧与大气隔绝，即 NO 存在于无氧环境中，故 B 正确；

C. S 微溶于酒精、易溶于 CS_2 ，不能用乙醇萃取 CS_2 中的 S，故 C 错误；

D. 关闭 K_1 、打开 K_2 时，该装置为电解池，锌为活性阳极，无氧气生成，阴极生成氢气，则打开 K_1 、关闭 K_2 时，不能形成氢氧燃料电池，故 D 错误；

故答案为：B。

9. Na_xWO_3 晶体因 x 变化形成空位而导致颜色各异，当 $0.44 \leq x \leq 0.95$ 时，其立方晶胞结构如图。设 N_A 为阿伏加德罗常数的值，下列说法错误的是



A. 与 W 最近且等距的 O 有 6 个

B. x 增大时, W 的平均价态升高

C. 密度为 $\frac{243.5 \times 10^{30}}{a^3 \cdot N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, $x = 0.5$

D. 空位数不同, 吸收的可见光波长不同

【答案】B

【解析】

【详解】A. W 位于立方体的顶角, 以顶角 W 为例, 在此晶胞内, 离该顶角最近且距离相等的 O 原子位于该顶角所在 3 条棱的棱心, 由于该顶角在 8 个晶胞里, 而棱上的原子被 4 个晶胞共有, 所以与 W 最近且距离相等的 O 原子有 $3 \times 8 \times \frac{1}{4} = 6$, 故 A 正确;

B. O 元素化合价为 -2 价, 负化合价总数为 -6, 设 W 元素的平均化合价为 y , 据正负化合价代数和为 0 可得: $-6 + y + x = 0$, $y = 6 - x$, x 的值增大 y 减小, 即 W 元素的平均化合价降低, 故 B 错误;

C. $0.44 \leq x \leq 0.95$ 时, 立方晶胞中 W 个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 、O 个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 若 $x = 0.5$, 晶胞质量为

$$m = \frac{184 + 16 \times 3 + 23x}{N_A} \text{ g}, \text{ 晶胞体积为 } V = (a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3, \text{ 则密度}$$

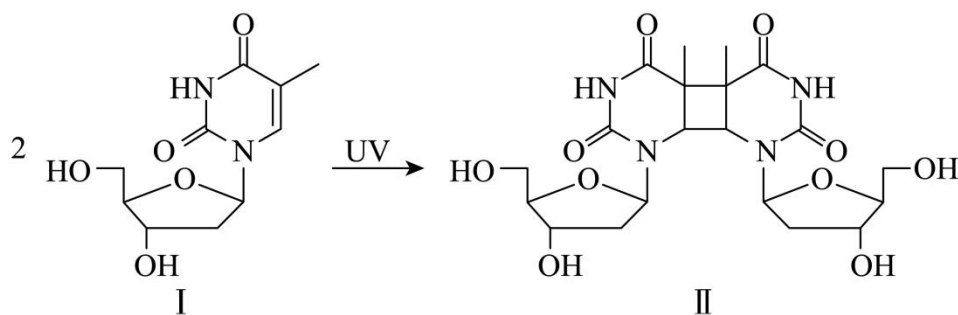
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{184 + 16 \times 3 + 23 \times 0.5}{N_A}}{(a \times 10^{-10})^3} \text{ g/cm}^3 = \frac{243.5 \times 10^{30}}{a^3 \cdot N_A} \text{ g/cm}^3, \text{ 所以密度为 } \frac{243.5 \times 10^{30}}{a^3 \cdot N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ 时, } x = 0.5,$$

故 C 正确;

D. Na_xWO_3 晶体因 x 变化形成空位而导致颜色各异, 即空位数不同, 吸收的可见光波长不同, 故 D 正确;

故答案为: B。

10. 人体皮肤细胞受到紫外线(UV)照射可能造成 DNA 损伤, 原因之一是脱氧核苷上的碱基发生了如下反应。下列说法错误的是



- A. 该反应为取代反应
B. I和II均可发生酯化反应
C. I和II均可发生水解反应
D. 乙烯在UV下能生成环丁烷

【答案】A

【解析】

【详解】A. 由反应 I→II 可知，2 分子 I 通过加成得到 1 分子 II，该反应为加成反应，A 错误；

B. I 和 II 中都存在羟基，可以发生酯化反应，B 正确；

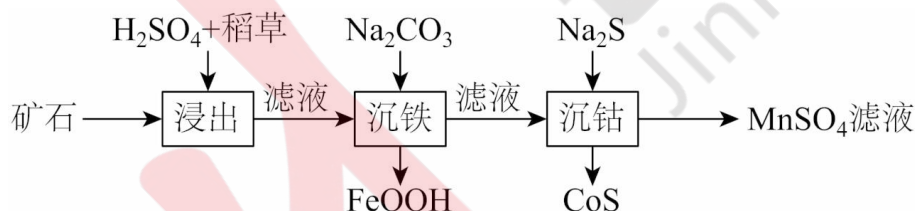
C. I 和 II 中都存在酰胺基，可以发生水解反应，C 正确；

D. 根据反应 I→II 可知，2 分子 I 通过加成得到 1 分子 II，双键加成形成环状结构，乙烯在 UV 下能生成环丁烷，D 正确；

答案选 A。

11. 某工厂利用生物质(稻草)从高锰钴矿(含 MnO_2 、 Co_3O_4 和少量 Fe_2O_3)中提取金属元素，流程如图。已知

“沉钴”温度下 $K_{\text{sp}}(\text{CoS}) = 10^{-20.4}$ ，下列说法错误的是



- A. 硫酸用作催化剂和浸取剂
B. 使用生物质的优点是来源广泛且可再生
C. “浸出”时，3 种金属元素均被还原
D. “沉钴”后上层清液中 $c(\text{Co}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-20.4}$

【答案】C

【解析】

【分析】矿石(含 MnO_2 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3)经过硫酸和稻草浸出过滤得到滤液，滤液含有 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} ，加入 Na_2CO_3 沉铁得到 FeOOH ，过滤，滤液再加入 Na_2S 沉钴得到 CoS ，过滤最后得到硫酸锰溶液。

【详解】A. 根据分析可知，加入硫酸和稻草浸出，硫酸作催化剂和浸取剂，A 正确；

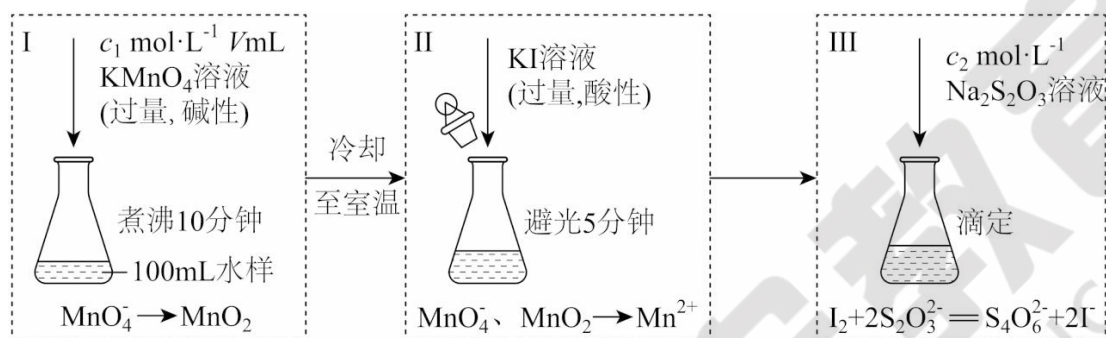
B. 生物质(稻草)是可再生的，且来源广泛，B 正确；

C. 根据图示可知，“浸出”时，Fe 的化合价没有变化，Fe 元素没有被还原，C 错误；

D. “沉钴”后的上层清液存在 CoS 的沉淀溶解平衡，满足 $Q=K_{sp}=c(\text{Co}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})=10^{-20.4}$ ，D 正确；

答案选 C

12. 化学需氧量(COD)是衡量水体中有机物污染程度的指标之一，以水样消耗氧化剂的量折算成消耗 O_2 的量(单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)来表示。碱性 KMnO_4 不与 Cl^- 反应，可用于测定含 Cl^- 水样的 COD，流程如图。



下列说法错误的是

A. II中发生的反应有 $\text{MnO}_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

B. II中避光、加盖可抑制 I^- 被 O_2 氧化及 I_2 的挥发

C. III中消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 越多，水样的 COD 值越高

D. 若I中为酸性条件，测得含 Cl^- 水样的 COD 值偏高

【答案】C

【解析】

【分析】I 中 KMnO_4 与水样中的有机物在碱性条件下反应得到 MnO_2 ，溶液中剩余有 KMnO_4 ，II 中在酸性条件下 KMnO_4 、 MnO_2 与 I^- 反应得到 I_2 单质和 Mn^{2+} ，III 中生成的 I_2 再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。

【详解】A. II 中 MnO_4^- 和 MnO_2 在酸性条件下与过量的 KI 反应得到 I_2 和 Mn^{2+} ，存在 $\text{MnO}_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ，A 正确；

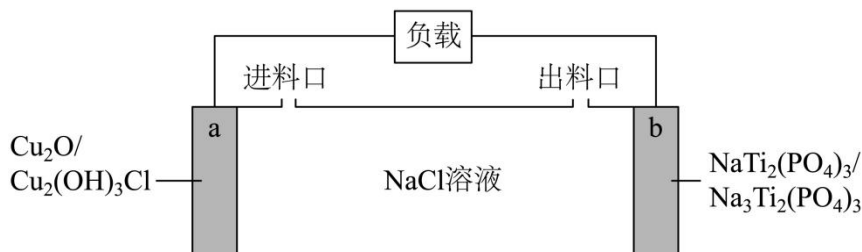
B. II 中避光防止 I_2 升华挥发，加盖防止 I^- 被氧气氧化，B 正确；

C. 整个反应中， KMnO_4 得电子生成 Mn^{2+} ，有机物和碘离子失去电子数目与 KMnO_4 得电子数目相等，III 中消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 越多，说明生成的 I_2 单质越多，也说明有机物消耗的 KMnO_4 的量少，水样中的 COD 值越低，C 错误；

D. 若 I 中为酸性条件， Cl^- 会与 KMnO_4 反应，水样中的 COD 值偏高，D 正确；

答案选 C。

13. 一种基于 Cu_2O 的储氯电池装置如图，放电过程中 a、b 极均增重。若将 b 极换成 Ag/AgCl 电极，b 极仍增重。关于图中装置所示电池，下列说法错误的是



A. 放电时 Na^+ 向 b 极迁移

B. 该电池可用于海水脱盐

C. a 极反应： $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{H}^+$

D. 若以 Ag/AgCl 电极代替 a 极，电池将失去储氯能力

【答案】D

【解析】

【分析】放电过程中 a、b 极均增重，这说明 a 电极是负极，电极反应式为 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{H}^+$ ，b 电极是正极，电极反应式为 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{e}^- + 2\text{Na}^+ = \text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ，据此解答。

【详解】A. 放电时 b 电极是正极，阳离子向正极移动，所以 Na^+ 向 b 极迁移，A 正确；

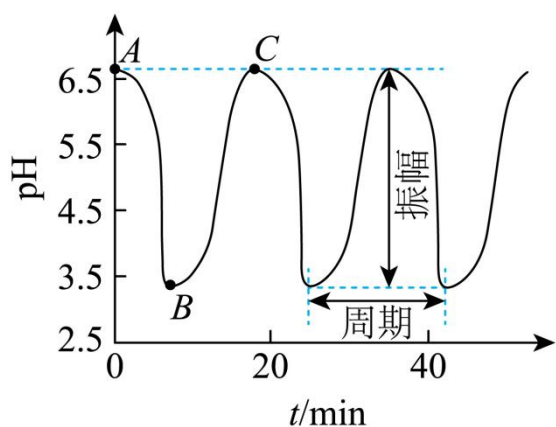
B. 负极消耗氯离子，正极消耗钠离子，所以该电池可用于海水脱盐，B 正确；

C. a 电极是负极，电极反应式为 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{H}^+$ ，C 正确；

D. 若以 Ag/AgCl 电极代替 a 极，此时 Ag 失去电子，结合氯离子生成氯化银，所以电池不会失去储氯能力，D 错误；

答案选 D。

14. 一定条件下，“ $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{H}^+$ ”4 种原料按固定流速不断注入连续流动反应器中，体系 pH-t 振荡图像及涉及反应如下。其中 AB 段发生反应①~④，①②为快速反应。下列说法错误的是



①	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_3^-$
②	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3$
③	$3\text{HSO}_3^- + \text{BrO}_3^- = 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 3\text{H}^+$
④	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{BrO}_3^- \rightarrow$
⑤	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Br}^- + 6[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$

- A. 原料中 $c(\text{H}^+)$ 不影响振幅和周期
- B. 反应④: $3\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{BrO}_3^- = 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 6\text{H}^+$
- C. 反应①~④中, H^+ 对 SO_3^{2-} 的氧化起催化作用
- D. 利用 pH 响应变色材料, 可将 pH 振荡可视化

【答案】A

【解析】

【详解】A. 根据图像可知氢离子浓度影响振幅大小, A 错误;

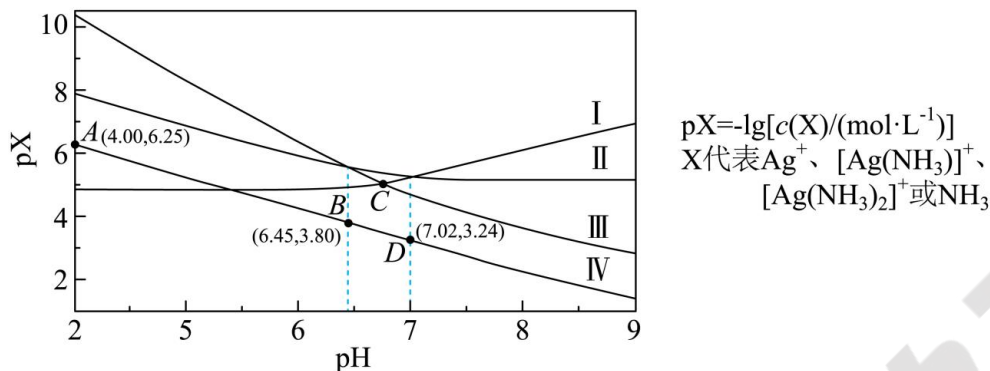
B. 反应④中亚硫酸被氧化, 反应的离子方程式为 $3\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{BrO}_3^- = 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 6\text{H}^+$, B 正确;

C. 由于①②为快速反应, 而溴酸根离子直接氧化的是亚硫酸, 所以反应①~④中, H^+ 对 SO_3^{2-} 的氧化起催化作用, C 正确;

D. 根据题干信息和图像可知利用 pH 响应变色材料, 可将 pH 振荡可视化, D 正确;

答案选 A。

15. 室温下, 将 0.1mol AgCl 置于 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液中, 保持溶液体积和 N 元素总物质的量不变, pX-pH 曲线如图, $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 和 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的平衡常数分别为 K_1 和 K_2 : NH_4^+ 的水解常数 $K_h(\text{NH}_4^+) = 10^{-9.25}$ 。下列说法错误的是



A. III 为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的变化曲线

B. D 点: $c(\text{NH}_4^+) - c(\text{OH}^-) > 0.1 - c(\text{H}^+)$

C. $K_1 = 10^{3.24}$

D. C 点: $c(\text{NH}_3) = 10^{-3.52}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

【答案】B

【解析】

【分析】pH 越小, 酸性越强, Ag^+ 浓度越大, 氨气浓度越小, 所以 III 代表 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, II 代表 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, IV 代表 NH_3 , I 代表 Ag^+ , 据此解答。

【详解】A. 根据以上分析可知 III 为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的变化曲线, A 正确;

B. 溶液中存在电荷守恒, D 点时溶液显碱性, 则 $c(\text{NH}_4^+) - c(\text{OH}^-) < 0.1 - c(\text{H}^+)$, B 错误;

C. 根据图像可知 D 点时 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 和 Ag^+ 浓度相等, 此时氨气浓度是 $10^{-3.24}$, 根据

$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 可知 $K_1 = 10^{3.24}$, C 正确;

D. C 点时 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 Ag^+ 浓度相等, B 点时 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 浓度相等, 所以反应的

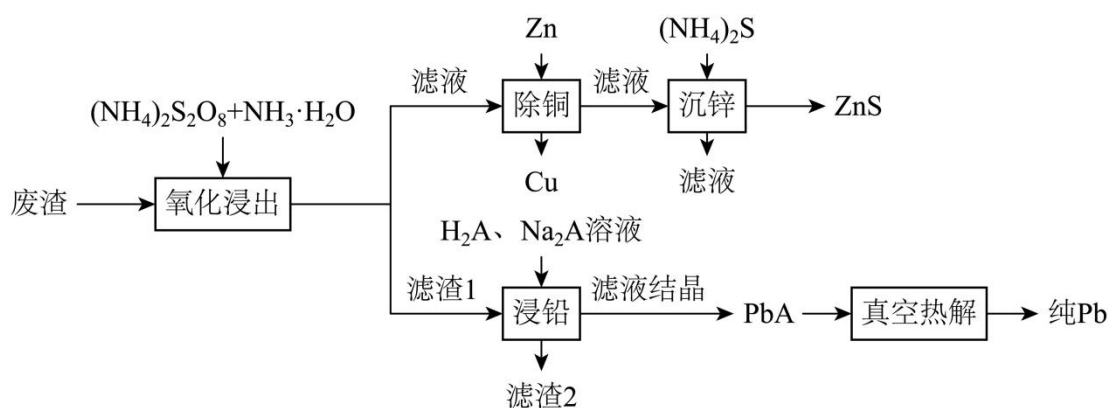
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的平衡常数为 $10^{3.8}$, 因此 $K_2 = 10^{3.24} \times 10^{3.8} = 10^{7.04}$, C 点时

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 Ag^+ 浓度相等, 所以 $c(\text{NH}_3) = \sqrt{10^{7.04}} = 10^{-3.52}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, D 正确;

答案选 B。

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 55 分。

16. 某工厂采用如下工艺回收废渣(含有 ZnS 、 PbSO_4 、 FeS 和 CuCl)中的 Zn、Pb 元素。



已知：①“氧化浸出”时， PbSO_4 不发生变化， ZnS 转变为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ；

$$\textcircled{2} K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 10^{-14.8};$$

③酒石酸(记作 H_2A)结构简式为 $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ 。

回答下列问题:

(1) H_7A 分子中手性碳原子数目为_____。

(2) “氧化浸出”时，过二硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)转变为_____ (填离子符号)。

(3) “氧化浸出”时, 浸出率随温度升高先增大后减小的原因为_____。

(4) “除铜”步骤中发生反应的离子方程式为_____。

(5) 滤渣 2 中的金属元素为 (填元素符号)。

(6) “浸铅”步骤, PbSO_4 和 Na_2A 反应生成 PbA 。 PbA 产率随体系 pH 升高先增大的原因为_____ ,
pH 过高可能生成_____ (填化学式)。

(7) 290℃ “真空热解”生成 2 种气态氧化物，该反应的化学方程式为_____。

【答案】(1) 2 (2) SO_4^{2-}

(3) 温度升高, 浸出速率增大, 浸出率升高, 温度过高时, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解生成 NH_3 逸出, 且温度高时过二硫酸铵分解, 造成浸出率减小

$$(4) \text{Zn} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cu}$$

(5) Fe (6) ①. pH 值升高, OH⁻浓度增大, 平衡 $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$ 逆向移动, A²⁻离子浓度增

大, 平衡 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbA} + \text{SO}_4^{2-}$ 正向移动, PbA 产率增大 ②. $\text{Pb}(\text{OH})_2$

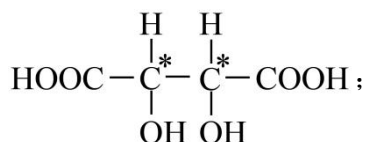
$$(7) \text{Pb}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO}) \xrightarrow[\text{真空热解}]{290^{\circ}\text{C}} \text{Pb} + 4\text{CO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$$

【解析】

【分析】废渣用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 氧化浸出过滤，滤液中有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，滤渣1有 PbSO_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，滤液加 Zn 置换出 Cu ，除铜后的溶液加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 沉锌，得到 ZnS ，滤渣1用 H_2A 和 Na_2A 浸铅后过滤，滤渣2含 Fe 元素，滤液经过结晶得到 PbA ，再真空热解得到纯 Pb 。

【小问1详解】

碳原子周围连接四个不同的原子或原子团为手性碳原子， H_2A 分子中手性碳原子有2个，



【小问2详解】

“氧化浸出”时，过二硫酸根作氧化剂，过二硫酸根转变为 SO_4^{2-} ；

【小问3详解】

“氧化浸出”时，温度升高，浸出速率增大，浸出率升高，温度过高时， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解生成 NH_3 逸出，且温度高时过二硫酸铵分解，造成浸出率减小；

【小问4详解】

加入 Zn 发生置换反应，从 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 置换出 Cu 单质，离子方程式为： $\text{Zn} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cu}$ ；

【小问5详解】

根据分析，滤渣1有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 PbSO_4 ，用 H_2A 和 Na_2A 浸铅后过滤，滤渣2含 Fe 元素的沉淀；

【小问6详解】

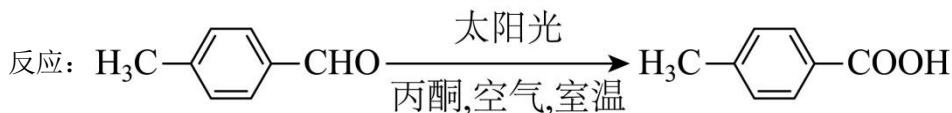
“浸铅”步骤发生 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbA} + \text{SO}_4^{2-}$ ， Na_2A 溶液中存在 $\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$ ， pH 值升高， OH^- 浓度增大，平衡 $\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$ 逆向移动， A^{2-} 离子浓度增大，平衡 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbA} + \text{SO}_4^{2-}$ 正向移动， PbA 产率增大； pH 过高时， OH^- 浓度过大，会生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀，造成 PbA 产率降低；

【小问7详解】

290°C “真空热解” PbA 即 $\text{Pb}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})$ 生成 Pb 单质和2种气态氧化物为 CO 和 H_2O ，反应的

的化学方程式为： $\text{Pb}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO}) \xrightarrow[\text{真空热解}]{290^\circ\text{C}} \text{Pb} + 4\text{CO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ 。

17. 某实验小组采用如下方案实现了对甲基苯甲酸的绿色制备。



步骤：

I. 向反应管中加入 0.12g 对甲基苯甲醛和 1.0mL 丙酮，光照，连续监测反应进程。

II. 5h 时，监测结果显示反应基本结束，蒸去溶剂丙酮，加入过量稀 NaOH 溶液，充分反应后，用乙酸乙酯洗涤，弃去有机层。

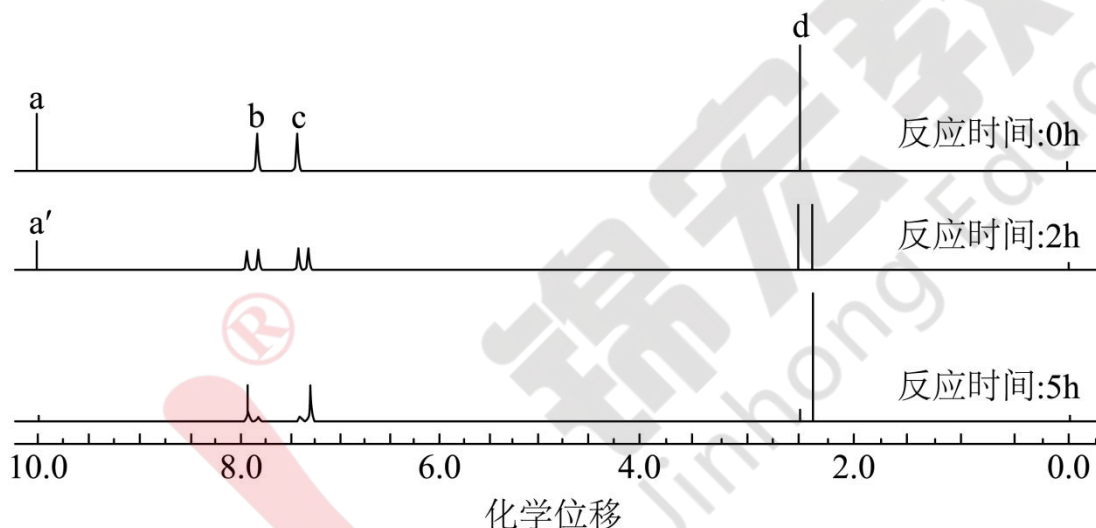
III. 用稀盐酸调节水层 pH=1 后，再用乙酸乙酯萃取。

IV. 用饱和食盐水洗涤有机层，无水 Na_2SO_4 干燥，过滤，蒸去溶剂，得目标产物。

回答下列问题：

(1) 相比 KMnO_4 作氧化剂，该制备反应的优点为_____、_____ (答出 2 条即可)。

(2) 根据反应液的核磁共振氢谱(已去除溶剂 H 的吸收峰，谱图中无羧基 H 的吸收峰)监测反应进程如下图。已知峰面积比 $a:b:c:d=1:2:2:3$ ， $a:a'=2:1$ 。反应 2h 时，对甲基苯甲醛转化率约为_____ %。

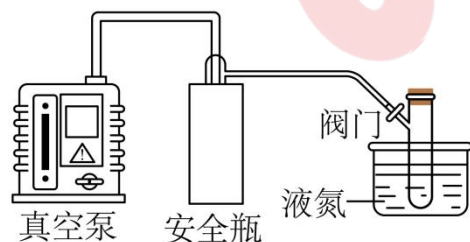


(3) 步骤II中使用乙酸乙酯洗涤的目的是_____。

(4) 步骤III中反应的离子方程式为_____、_____。

(5) 用同位素示踪法确定产物羧基 O 的来源。丙酮易挥发，为保证 $^{18}\text{O}_2$ 气氛，通 $^{18}\text{O}_2$ 前，需先使用“循环冷冻脱气法”排出装置中(空气中和溶剂中)的 $^{16}\text{O}_2$ ，操作顺序为：

①→②→_____→_____→_____ (填标号)，重复后四步操作数次。



- ①关闭阀门
- ②液氮冷冻反应液
- ③打开阀门抽气
- ④反应液恢复室温

同位素示踪结果如下表所示，则目标产物中羧基 O 来源于醛基和_____。

反应条件	质谱检测目标产物相对分子质量
太阳光, $^{18}\text{O}_2$, 室温, CH_3COCH_3 , 5h	138
太阳光, 空气, 室温, $\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{OCH}_3$, 5h	136

【答案】(1) ①. 绿色环保 ②. 减少副产物的生成

(2) 50 (3) 除去未反应完的 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$

(4) ①. $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ②. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

(5) ①. ③ ②. ① ③. ④ ④. 氧气

【解析】

【分析】0.12g 对甲基苯甲醛和 1.0mL 丙酮在有空气存在、光照条件下反应，反应基本结束后，蒸去溶剂丙酮，加入过量稀 NaOH 溶液，充分反应后，用乙酸乙酯洗涤，弃去有机层，然后用稀盐酸调节水层 $\text{pH} = 1$ 后，再用乙酸乙酯萃取，用饱和食盐水洗涤有机层，无水 Na_2SO_4 干燥，过滤，蒸去溶剂，得目标产物。

【小问 1 详解】

KMnO_4 作氧化剂时可将 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 氧化为对苯二甲酸，即有副反应发生，该制备反应在有空气存在、光照条件下发生时，以空气中氧气为氧化剂，既绿色环保，又没有对苯二甲酸生成，所以反应的优点为绿色环保，减少副产物的生成；

【小问 2 详解】

起始 0h 时只有 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ ，5h 时只有 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ， $a : a' = 2 : 1$ ，则

2h 时反应液中既有 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 又有 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ，且两者物质的量之比为 1 : 1，即对甲基苯甲醛转化率约为 50%；

【小问 3 详解】

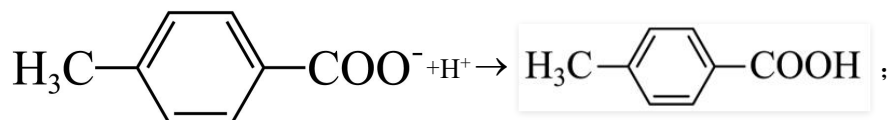
蒸去溶剂丙酮后，加入过量稀 NaOH 溶液将对甲基苯甲酸转化为对甲基苯甲酸钠进入水层，则充分反应后，

用乙酸乙酯洗涤的目的是除去未反应完的 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ ；

【小问 4 详解】

步骤Ⅱ加入过量稀 NaOH 溶液将对甲基苯甲酸转化为对甲基苯甲酸钠，步骤Ⅲ中加稀盐酸调节水层 $\text{pH} = 1$ 反

应的离子方程式为： $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 、



【小问 5 详解】

丙酮易挥发，为保证 $^{18}\text{O}_2$ 气氛，通 $^{18}\text{O}_2$ 前，需先使用“循环冷冻脱气法”排出装置中(空气中和溶剂中)的

$^{16}\text{O}_2$ ，即反应液中有 $^{16}\text{O}_2$ ，冷冻可排走一部分溶解的 $^{16}\text{O}_2$ ，然后打开阀门抽气，一段时间后，再关闭阀门，

待反应液恢复室温后，再冷冻反应液，即“循环冷冻脱气法”，所以操作顺序为：①→②→③→①→④(填

标号)，重复后四步操作数次； $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 的相对原子质量为 136，太阳光，空气，室温，

$\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{OCH}_3$ ，5h 得到的物质相对原子质量为 136，为 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ，而太阳光， $^{18}\text{O}_2$ ，

室温， CH_3COCH_3 ，5h 得到的物质相对原子质量为 138，说明目标产物中羧基 O 来源于醛基和空气中的氧气。

18. 乙二醇是一种重要化工原料，以合成气(CO 、 H_2)为原料合成乙二醇具有重要意义。

I. 直接合成法： $2\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ ，不同温度下平衡常数如下表所示。

温度	298K	355K	400K
平衡常数	6.5×10^4	1.0	1.3×10^{-3}

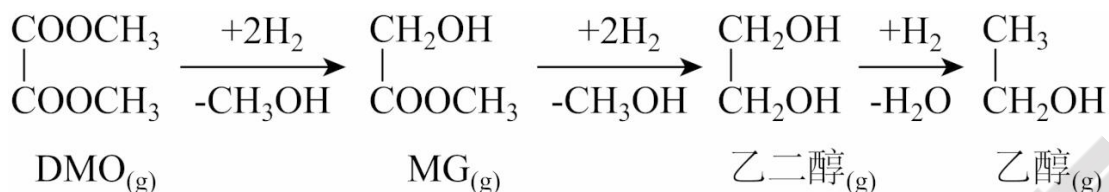
(1) 该反应的 ΔH _____ 0(填“>”或“<”)。

(2) 已知 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ 的燃烧热(ΔH)分别为

$-\text{a} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-\text{b} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-\text{c} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则上述合成反应的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (用 a、b 和 c 表示)。

(3) 实验表明, 在 500K 时, 即使压强(34MPa)很高乙二醇产率(7%)也很低, 可能的原因是_____ (答出 1 条即可)。

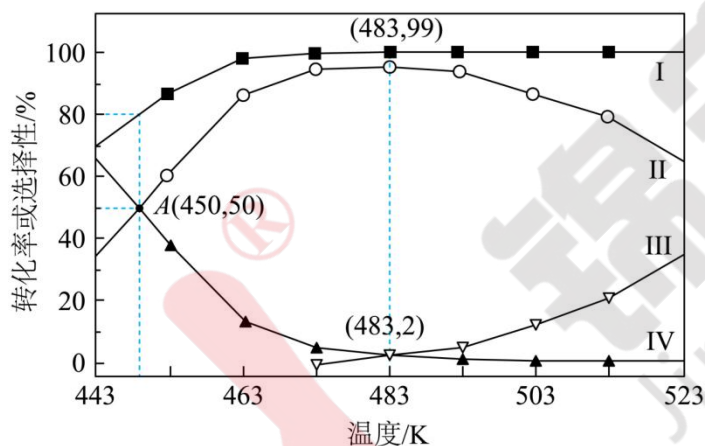
II. 间接合成法: 用合成气和 O_2 制备的 DMO 合成乙二醇, 发生如下 3 个均放热的连续反应, 其中 MG 生成乙二醇的反应为可逆反应。



(4) 在 2MPa、Cu/SiO₂ 催化、固定流速条件下, 发生上述反应, 初始氢酯比 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{DMO})} = 52.4$, 出口处

检测到 DMO 的实际转化率及 MG、乙二醇、乙醇的选择性随温度的变化曲线如图所示[某物质的选择性

$$= \frac{n_{\text{全成}}(\text{该物质})}{n_{\text{消耗}}(\text{DMO})} \times 100\%]$$



①已知曲线II表示乙二醇的选择性, 则曲线_____ (填图中标号, 下同)表示 DMO 的转化率, 曲线_____ 表示 MG 的选择性。

②有利于提高 A 点 DMO 转化率的措施有_____ (填标号)。

- A. 降低温度 B. 增大压强
C. 减小初始氢酯比 D. 延长原料与催化剂的接触时间

③483K 时, 出口处 $\frac{n(\text{乙醇})}{n(\text{DMO})}$ 的值为_____ (精确至 0.01)。

④A 点反应 $\text{MG}(g) + 2\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(g) + \text{CH}_3\text{OH}(g)$ 的浓度商 $Q_x = \underline{\hspace{2cm}}$ (用物质的量分数代替浓度计算, 精确至 0.001)。

【答案】(1) < (2) $-2a-3b+c$ (或 $c-2a-3b$)

(3) 温度过高, 反应平衡常数较小导致产率过低(或温度过高, 催化剂的催化活性下降导致产率过低)

(4) ①. I ②. IV ③. BD ④. 1.98 ⑤. 0.025

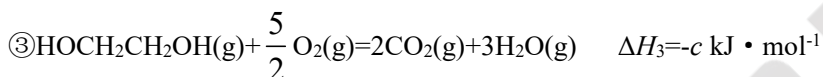
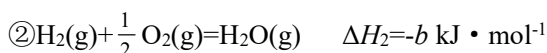
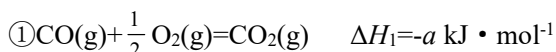
【解析】

【小问 1 详解】

根据表格中的数据, 反应温度升高反应的平衡常数减小, 说明反应向逆反应方向移动, 又因升高温度向吸热反应方向移动, 故逆反应为吸热反应, 正反应为放热反应, 该反应的 $\Delta H < 0$ 。

【小问 2 详解】

根据已知条件可以写出如下热化学方程式:



根据盖斯定律, 用反应③减去 2 倍的反应①和 3 倍的反应②即可得到目标方程式, 故目标方程式的 $\Delta H = (c - 2a - 3b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【小问 3 详解】

根据表格中的平衡常数, 反应温度在 500K 时, 平衡常数 $K < 1.3 \times 10^{-3}$, 此时平衡常数过小, 导致乙二醇产率过低; 或温度过高, 催化剂的催化活性下降, 导致乙二醇打标产率过低。

【小问 4 详解】

根据图示的曲线, 随着反应的温度升高 I 曲线的变化趋势为上升后逐渐平衡, 此时说明 DMO 的转化率区域恒定, 故 I 曲线为 DMO 的实际转化率曲线; 又已知 II 为乙二醇的选择性曲线, 观察曲线 II 和曲线 IV 可知, 随着反应的进行 MG 逐渐转化为乙二醇, 故曲线 IV 为 MG 的选择性曲线, 因此曲线 III 为乙醇的选择性曲线。

①根据上述分析, 曲线 I 为 DMO 的实际转化率曲线; 曲线 IV 为 MG 的选择性曲线;

②A. 根据图示, 降低温度, DMO 的转化率降低, A 不符合题意;

B. 增大压强, 反应体系中的活化分子数增加, 化学反应速率加快, DMO 的转化率增大, B 符合题意;

C. 减小初始的氢酯比导致体系中氢含量下降, DMO 的转化率降低, C 不符合题意;

D. A 点时 DMO 的转化率为 80%, 升高温度后转化率持续上升说明 A 点时反应未平衡, 延长原料和催化剂的反应时间可以促进反应的继续进行, 增大 DMO 的转化率, D 符合题意;

故答案选 BD;

③483K 时，DMO 的实际转化率为 99%，设起始投入反应的 DMO 为 100mol，则出口流出的乙醇的物质的量为 $100\text{mol} \times 99\% \times 2\% = 1.98\text{mol}$ ，此时还有 1mol DMO 未反应从出口流出，因此出口处

$$\frac{n(\text{乙醇})}{n(\text{DMO})} = \frac{1.98\text{mol}}{1\text{mol}} = 1.98;$$

④设初始时 H_2 与 DMO 的投料分别为 52.4mol 和 1mol，A 点时 DMO 的实际转化率为 80%，MG 和乙二醇的选择性为 50%，假设该反应分步进行，第一步发生 DMO 转化为 MG，可写出如下关系：

	DMO(g)	+	2H ₂ (g)	=	MG(g)	+	CH ₃ OH(g)
起始(mol)	1		52.4		0		0
反应(mol)	0.8		1.6		0.8		0.8
終了(mol)	0.2		50.8		0.8		0.8

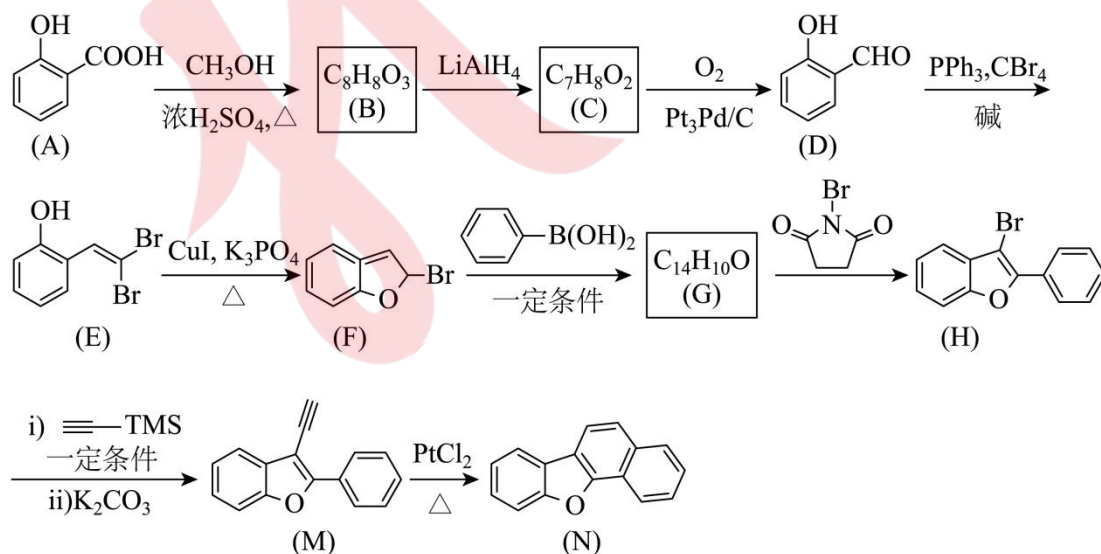
第二步反应，MG 转化为乙二醇，可写出如下关系：

	MG(g)	+	2H ₂ (g)	\rightleftharpoons	乙二醇(g)	+	CH ₃ OH(g)
起始(mol)	0.8		50.8		0		0.8
反应(mol)	0.4		0.8		0.4		0.4
終了(mol)	0.4		50.0		0.4		1.2

这时，体系中 DMO 的物质的量为 0.2mol、MG 的物质的量为 0.4mol、 H_2 的物质的量为 50.0mol、 CH_3OH 的物质的量为 1.2mol、乙二醇的物质的量为 0.4mol，体系中总物质的量为 $0.2+0.4+50.0+1.2+0.4=52.2\text{mol}$ 。

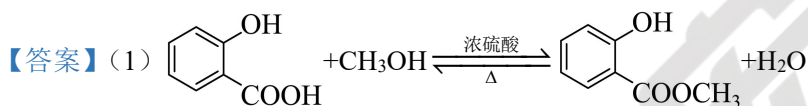
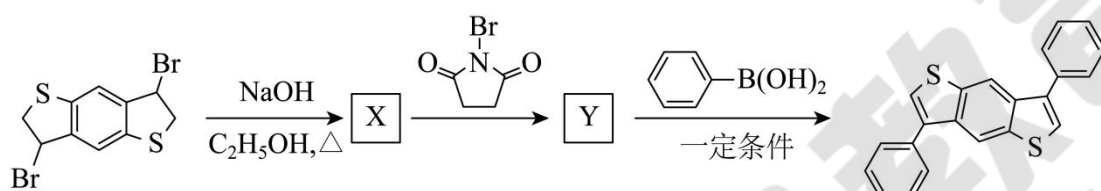
$$Q_x = \frac{\frac{0.4\text{mol}}{52.2\text{mol}} \times \frac{1.2\text{mol}}{52.2\text{mol}}}{\frac{0.4\text{mol}}{52.2\text{mol}} \times \left(\frac{50.0\text{mol}}{52.2\text{mol}}\right)^2} = 0.025.$$

19. 含呋喃骨架的芳香化合物在环境化学和材料化学领域具有重要价值。一种含呋喃骨架的芳香化合物合成路线如下：



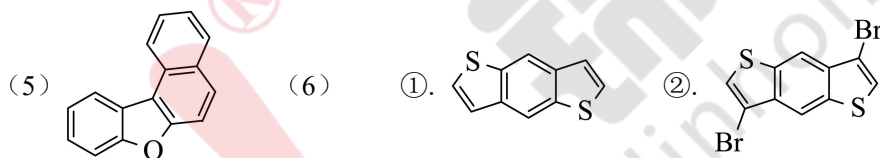
回答下列问题:

- (1) A→B的化学方程式为_____。
- (2) C→D 实现了由_____到_____的转化(填官能团名称)。
- (3) G→H 的反应类型为_____。
- (4) E 的同分异构体中, 含苯环(不含其他环)且不同化学环境氢原子个数比为3:2:1的同分异构体的数目有_____种。
- (5) M→N 的三键加成反应中, 若参与成键的苯环及苯环的反应位置不变, 则生成的与 N 互为同分异构体的副产物结构简式为_____。
- (6) 参考上述路线, 设计如下转化。X 和 Y 的结构简式分别为_____和_____。



(2) ①. 羟基 ②. 醛基

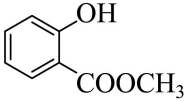
(3) 取代反应 (4) 4

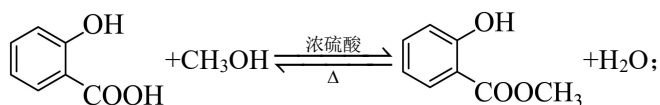


【解析】

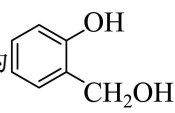
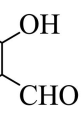
【分析】A 为邻羟基苯甲酸, 与甲醇发生酯化反应生成 B (), 在 LiAlH_4 的作用下, 发生还原反应生成 C (), C 被氧气氧化为 D (), D 和 CBr_4 反应生成 E (), E 在 CuI 作用下, 生成 F (), F 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-B(OH)}_2$ 反应生成 G, 结合 H 的结构可推出 G 为 , G 与 反应生成 H, H 在一定条件下转化为 M (), M 与 PtCl_2 反应生成 N (), 据此解答。

【小问 1 详解】

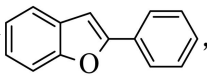
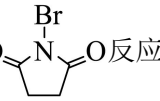
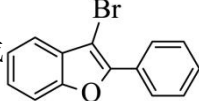
由分析可知，A 为邻羟基苯甲酸，与甲醇发生酯化反应生成 B ，化学方程式为



【小问 2 详解】

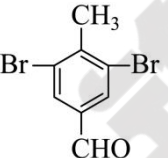
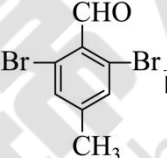
由分析可知，C 为 ，C 被氧气氧化为 D ()，羟基转化为醛基，故答案为：羟基；醛基；

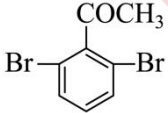
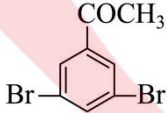
【小问 3 详解】

G 为 ，与  反应生成 ，属于取代反应的特征，故答案为：取代反应；

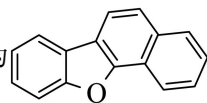
【小问 4 详解】

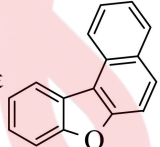
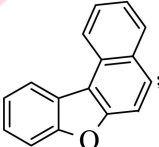
E 为 ，含苯环(不含其他环)且不同化学环境氢原子个数比为 3:2:1 的同分异构体，如果为醛基，

溴原子，甲基的组合时，可形成   两种，如果为酮碳基，溴原子组合时可形成

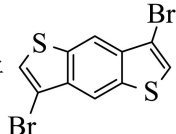
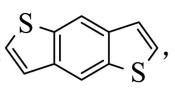
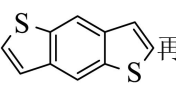

 ，一共有 4 种，故答案为：4；

【小问 5 详解】

M→N 的三键加成反应中，若参与成键的苯环及苯环的反应位置不变，N 为 ，与 N 互为同

分异构体的结构可以是  ，故答案为：

【小问 6 详解】

参考上述路线，可先将  消去生成 ， 再与  反应生成

