

炎德·英才·名校联考联合体 2024 届高三第四次联考

化学参考答案

一、选择题(本题共 14 小题,每小题 3 分,共 42 分。每小题只有一个选项符合题目要求)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
答案	C	B	D	B	A	C	B	B	B	C	C	D	B	C

5. A 【解析】X 为 Be, Y 为 O, Z 为 Al, W 为 Si。与 Al 同周期的元素中,第一电离能介于 Al 与 Si 的元素有 1 种,是 Mg, A 正确;电负性最大的是 O,熔点最高的是硅单质, B 错误;中心原子的价层电子对数: $\text{SiH}_4 = \text{H}_2\text{O}$, 键角: $\text{SiH}_4 > \text{H}_2\text{O}$, C 错误; Be 和 Al 类似,可以和氢氧化钠溶液反应, D 错误。

8. B 【解析】水钴矿的主要成分为 Co_2O_3 , 还含有少量的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 , 加入稀硫酸、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液浸取, Co_2O_3 被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原为 Co^{2+} , Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 均与稀硫酸反应生成相应的硫酸盐, 同时 Fe^{3+} 也被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原为 Fe^{2+} , SiO_2 不反应, CaSO_4 微溶于水, 故滤渣 I 为 SiO_2 、 CaSO_4 , 氧化步骤中, 加入 NaClO_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 调 $\text{pH}=5$, 将 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为氢氧化物沉淀, 故滤渣 II 的成分是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 除杂步骤中加入 CoF_2 晶体, 沉淀 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 生成 MgF_2 、 CaF_2 固体, 过滤, 滤液中含有 Co^{2+} , 转化步骤中通入氧气, 并加入氨水和氯化铵溶液, 生成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 再在 HCl 氛围下蒸发浓缩, 冷却结晶、减压过滤得到产品, 据此分析作答。

“浸取”时, Co_2O_3 被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原为 Co^{2+} , 则 Co_2O_3 发生反应的离子方程式为 $2\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 6\text{H}^+ = 4\text{Co}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, A 正确; “氧化”时, NaClO_2 溶液的作用是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 便于除去 Fe^{3+} , 调 $\text{pH}=5$, 将 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为氢氧化物沉淀, 故滤渣 II 的成分是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, B 错误; “除杂”时, 若所得滤液中 Mg^{2+} 刚好沉淀完全, 此时溶液中 $c(\text{Mg}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{F}^-) = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{MgF}_2)}{c(\text{Mg}^{2+})}} = 10^{-2.5} \text{ mol/L}$, 则 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{CaF}_2)}{c^2(\text{F}^-)} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, C 正确; “转化”时, Co^{2+} 转化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 其反应的离子方程式为 $4\text{Co}^{2+} + 20\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{NH}_4^+ = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 22\text{H}_2\text{O}$, 生成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 溶液, D 正确。

10. C 【解析】 Zn/ZnO 电极为负极, MoS_2 电极为正极, A 正确; 正极区消耗的 H^+ 源于双极膜解离出的 H^+ , NO 在正极得电子生成 NH_3 , 电极的反应式为 $\text{NO} + 5\text{e}^- + 5\text{H}^+ = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, B 正确; 电池工作过程中, 负极 Zn/ZnO 电极的反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$, C 错误; 负极区溶液的 pH 减小, OH^- 透过双极膜向左侧移动, D 正确。

11. C 【解析】根据均摊法, 图中晶胞含 $\text{Li}: 8 \times \frac{1}{4} = 2$, $\text{O}: 2 \times \frac{1}{2} = 1$, $\text{Cl}: 4 \times \frac{1}{4} = 1$, 晶体的化学式为 Li_2OCl , A 正确; 图示晶胞中, O 位于面心, 与 O 等距离最近的 Li 有 6 个, O 原子的配位数为 6, B 正确; $\text{Cl}-\text{O}$ 原子的最近距离: $\frac{\sqrt{3}}{2}a \text{ pm}$, $\text{Li}-\text{O}$ 原子的最近距离: $\frac{1}{2}a \text{ pm}$, C 错误; 1 个晶胞的质量为 $\frac{3 \times 7 + 16 + 35.5}{N_A} \text{ g} = \frac{72.5}{N_A} \text{ g}$, 晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, 则晶体的密度为 $\frac{72.5}{N_A} \text{ g} \div (a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3) = \frac{72.5}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g/cm}^3$, D 正确。

12. D 【解析】由图像可知, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{R}$ 溶液全部电离为 HR^- , 说明第一步电离为完全电离, Na_2R 中的 R^{2-} 发生水解, 其离子方程式为 $\text{R}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HR}^- + \text{OH}^-$, A 正确; $\text{pH}=3$ 时, $c(\text{R}^{2-}) = c(\text{HR}^-)$, 则 Na_2R 水解常数 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} = 10^{-11}$, B 正确; H_2R 溶液全部电离, 不存在 H_2R 分子, 则由元素质量守恒可知, $c(\text{R}^{2-}) + c(\text{HR}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; $\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^{2-}$, 电离常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)}$, 当 $c(\text{R}^{2-}) = c(\text{HR}^-)$, $K_a = 10^{-4}$, $K_a > K_h(\text{R}^{2-})$, 等物质的量浓度的 NaHR 、 Na_2R 等体积混合, HR^- 的电离程度大于 R^{2-} 的水解程度, 所得 $c(\text{HR}^-) < c(\text{R}^{2-})$, 故 $\text{pH} > 3.0$, D 错误。

13. B 【解析】结合反应 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})}$ 越大, CO 转化率越大, 直到接近 100%, 故 b 表示 CO 转化率; 随着 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})}$ 的增大, CO 接近完全转化, CH_4 产率逐渐增大, 直到接近 100%, 故 c 表示 CH_4 产率变化的曲线, A 正确; b 表示 CO 转化率, B、C 均在曲线 b 上, 温度相同, 结合反应 I、II, 两反应均为放热反应, 则温度越低 CO 转化率越高, A 点转化率高, 故温度 $B=C > A$, B 错误; 设 $n(\text{CO}) = n$, 则 $n(\text{H}_2) = 3n$, 列出反应 I 三段式:

	$\text{CO}(\text{g})$	$+ 3\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_4(\text{g})$	$+ \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
起始(mol)	n	$3n$		0	0
转化(mol)	x	$3x$		x	x
平衡(mol)	$n-x$	$3n-3x$		x	x

反应II前后气体体积不变,反应I前后总物质的量减少 $2x$,根据初始压强为 p ,达到平衡时总压为 $\frac{3p}{4}$,则

$$\frac{x+x+n-x+3n-3x}{4n} = \frac{3}{4}, \text{解得 } x=0.5n;$$

CO的平衡转化率为 a ,列出反应II三段式为:

	CO(g)	+	H ₂ O(g)	→	CO ₂ (g)	+	H ₂ (g)
起始(mol)	0.5n		0.5n		0		1.5n
转化(mol)	na		0.5n		na		0.5n
平衡(mol)	n(1-a)		n(1-a)		n(a-0.5)		n(1+a)

则CH₄的选择性 $=\frac{0.5n}{(a-0.5)n+0.5n} \times 100\% = \frac{50}{a}\%$,C正确;平衡时,CO的分压为 $\frac{n(1-a)p}{4n} = \frac{(1-a)p}{4}$,H₂的分压为

$\frac{(1+a)np}{4n} = \frac{(1+a)p}{4}$,CH₄的分压为 $\frac{0.5np}{4n} = \frac{p}{8}$,H₂O分压为 $\frac{0.5n-(a-0.5)n}{4n} = \frac{(1-a)p}{4}$,I的K_p =

$$\frac{[\frac{(1-a)p}{4}] \times (\frac{p}{8})}{[\frac{(1-a)p}{4}]^2} = \frac{8}{(1-a)^2} \times p, \text{D正确.}$$

11. C 【解析】催化剂在反应前后保持不变,只参与中间反应,A正确;在Step 1和Step 3的反应中,反应物、生成物没有化合价变化,为非氧化还原反应,B正确;反应过程中氮元素化合价没有发生变化,C错误;CO与H₂在催化剂作用下反应生成CH₃OH和H₂O,总反应方程式为CO + 3H₂ $\xrightarrow{\text{催化剂}}$ CH₃OH + H₂O,D正确。

二、非选择题(本题共4小题,共58分)

15. (除标注外,每空2分,共15分)

- (1)检验装置的气密性(1分) SO₂和CO₂
- (2)Na₂CO₃ + 2Na₂S + 4SO₂ = 3Na₂S₂O₃ + CO₂
- (3)除去水中的溶解氧,防止Na₂S被氧化
- (4)平衡压强,观察反应速率
- (5)①5S₂O₈²⁻ + 8MnO₄²⁻ + 14H⁺ = 8Mn²⁺ + 10SO₄²⁻ + 7H₂O
②当滴入最后半滴酸性KMnO₄溶液后,溶液由无色变为浅紫色,且30 s内不褪色,则已达到滴定终点
③99.2%

【解析】(1)组装好仪器后,首先进行的操作是检验装置的气密性;尾气成分为SO₂和CO₂。

(3)Na₂S具有还原性,能被氧气氧化,煮沸蒸馏水可以除去溶解在水中的氧气,防止Na₂S被氧化。

(4)装置A为制取SO₂的装置,生成SO₂的速率可以通过装置B中的气泡快慢进行判断,装置B还起到平衡压强的作用。

(5)①根据题意可知,消耗酸性KMnO₄溶液体积应取20.05 mL、19.95 mL的平均值为20.00 mL,则n(KMnO₄) = 0.10 mol · L⁻¹ × 20.00 × 10⁻³ L = 0.008 mol,根据5S₂O₈²⁻ + 8MnO₄²⁻ + 14H⁺ = 8Mn²⁺ + 10SO₄²⁻ + 7H₂O可知:n(Na₂S₂O₃) = $\frac{5}{8} \times 0.008 \text{ mol} = 0.005 \text{ mol}$,m(Na₂S₂O₃ · 5H₂O) = 0.005 mol × 248 g · mol⁻¹ = 1.24 g,产品中Na₂S₂O₃ · 5H₂O的质量分数为 $\frac{1.24 \text{ g}}{1.25 \text{ g}} \times 100\% = 99.2\%$ 。

16. (除标注外,每空2分,共14分)

- (1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{B}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ (1分) sp² (1分)
- (2) Mg₂B₂O₇ + 2OH⁻ + H₂O = 2BO₂⁻ + 2Mg(OH)₂
- (3) Fe₂O₃、Mg(OH)₂
- (4) 蒸发浓缩、冷却结晶(1分) 异丙胺(1分)
- (5) 16Na + 8H₂ + 7SiO₂ + Na₂B₂O₇ $\xrightarrow{\text{高温}}$ 4NaBH₄ + 7Na₂SiO₃
- (6) 阳离子(1分) 减小(1分) H₂O₂ + 2e⁻ = 2OH⁻

【解析】将硼镁矿(主要成分为Mg₂B₂O₇ · H₂O,含少量杂质Fe₂O₃)粉碎后,用浓NaOH溶液溶解,过滤得到含NaBO₂的溶液;经蒸发浓缩、冷却结晶得到Na₂B₂O₇ · 10H₂O;再将所得晶体脱水得Na₂B₂O₇;高温下,将Na₂B₂O₇和Na、H₂、SiO₂反应得到NaBH₄和Na₂SiO₃;用异丙胺溶解反应后所得的混合物,经过滤、蒸馏得到NaBH₄,由此分析。

(1)BH₄⁻的电子式为 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{B}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$,BH₄⁻的中心原子的杂化轨道类型是sp³。

(2)由流程图知,碱溶时,硼元素转化为NaBO₂,发生反应的离子方程式为Mg₂B₂O₇ + 2OH⁻ + H₂O = 2BO₂⁻ + 2Mg(OH)₂↓。

(3) Fe_2O_3 不溶于浓 NaOH 溶液, 以滤渣的形式析出, 另外, 碱溶时生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也以滤渣的形式析出, 所以, 滤渣的成分为 Fe_2O_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

(4) 操作 1 是将含 NaBO_2 的溶液经蒸发浓缩、冷却结晶得到 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; NaBH_4 易溶于异丙胺, 且异丙胺的沸点较低, 结合流程图知, 蒸馏 NaBH_4 -异丙胺溶液, 蒸馏分离得到的异丙胺可重复利用。

(5) “高温合成”步骤中还原剂只有 Na , 反应的化学方程式为 $16\text{Na} + 8\text{H}_2 + 7\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \xrightarrow{\text{高温}} 1\text{NaBH}_4 + 7\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。

(6) 根据该电池工作原理, a 电极区域通入一定量的 $\text{NaBH}_4(\text{aq})$ 和 $\text{NaOH}(\text{aq})$, 产生 $\text{NaBO}_2(\text{aq})$, 则该电极的电极方程式为 $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- - 8\text{e}^- = \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O}$, 反应消耗 OH^- , 溶液 pH 减小; b 电极区域通入 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 和 $\text{NaOH}(\text{aq})$, 产生 $\text{NaOH}(\text{aq})$, 则该电极的电极反应方程式为 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$; 根据 a、b 两极的电极反应可知, Na^+ 由 a 极向 b 极移动, 则离子交换膜 C 为阳离子交换膜。

17. (每空 2 分, 共 14 分)

(1) -49

(2) A

(3) 1 091

(4) $\text{COOH}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}^- = \text{COOH}^- + 2\text{H}^+ - \text{OH}^-$ (或 $\text{H}_2\text{O}^- = \text{H}^+ - \text{OH}^-$)

(5) ①② ③ CO , CH_3OH ④ 增大

【解析】(1) 根据盖斯定律可知反应 b+c 可得反应 a, 所以 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = +41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 反应 a: $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_1 = -49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = -175 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0.175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 当 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 的反应能自发进行, 则 $-49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T(-0.175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) < 0$, $T < 280 \text{ K}$, 即温度低于 7°C 时反应能自发进行, 选 A。

(3) 由 $\Delta H_1 =$ 反应物键能之和 - 生成物键能之和, 有 $-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (E - 2 \times 136) - (3 \times 113 + 351 + 463) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 得 $E = 1 091 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 过渡态物质相对能量与始态物质相对能量相差越大, 活化能越大, 反应速率越慢, 整体反应速率由反应历程中最慢的步骤决定, 由题图 1 知, 最大活化能 $E_a = 1.86 \text{ eV} - (-0.16 \text{ eV}) = 2.02 \text{ eV}$, 该步起始物质为 $\text{COOH}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$, 产物为 $\text{COOH}^- + 2\text{H}^+ + \text{OH}^-$, 所以该步反应是决速步骤, 化学方程式为 $\text{COOH}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}^- = \text{COOH}^- + 2\text{H}^+ + \text{OH}^-$, 因反应前后 COOH^- 和 1 个 H^+ 未发生改变, 也可以写成 $\text{H}_2\text{O}^- = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

(5) ① 由题可知, $\Delta H_1 < 0$, $\Delta H_2 < 0$, 即生成甲醇的反应均为放热反应, 所以, 温度升高平衡时甲醇的物质的量分数应减小, $\Delta H_2 > 0$, 生成 CO 的反应为吸热反应, 所以随温度升高 CO 平衡时的物质的量分数会变大, 二者共同作用导致水蒸气减小幅度小于甲醇, 所以 Z 代表 H_2O , Y 代表 CH_3OH , X 代表 CO 。反应 b 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}$, 该反应前后气体体积计量数之和不变, 所以可以用物质的量分数来代表浓度估算 K 值, 据图可知 250°C 时, CO 与 H_2 的物质的量分数大于 CO 和 H_2O 的物质的量分数, 所以 $K < 1$ 。

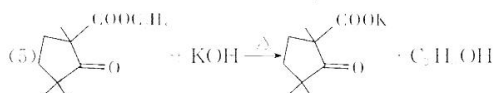
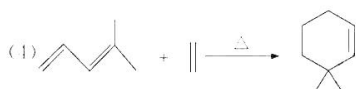
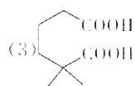
② 根据①的分析可知 X 代表 CO , Y 代表 CH_3OH 。

③ 由反应 a、c 是气体分子数减小的反应可知, 增大压强, 平衡正向移动, 反应 b 气体分子数不变, 压强对反应 b 没有影响, 所以温度一定时, 压强增大, CO 的平衡转化率增大。

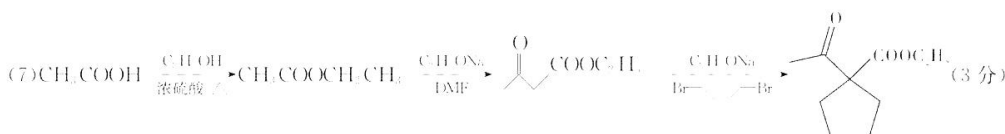
18. (除标注外, 每空 2 分, 共 15 分)

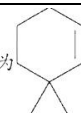
(1) ① 碳碳双键(1 分) ② 加成反应(1 分)


(2) ① 10N_2 (1 分) ② 3(1 分)



(6) 1


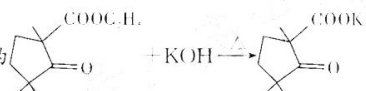


【解析】由 A、B 的分子式并结合 D 的结构特点可知，A 和 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 发生加成反应成环，可以推知 B 的结构简式为 ，由反应

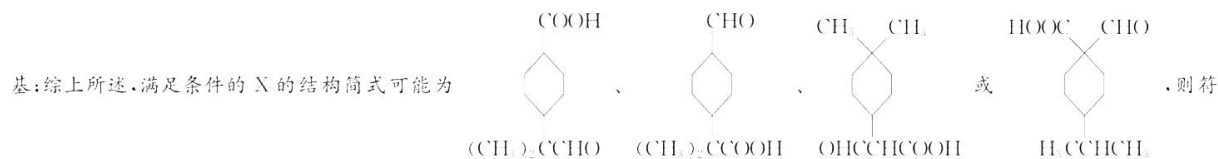
条件可知 C 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 发生酯化反应生成 D，由 D 的结构简式可知，C 为 ，D 发生取代反应生成 E，E 发生取代反应生成

F，F 在碱性条件下水解后酸化得到 G。

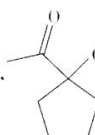


(2) ② A → G 中含有手性碳原子的物质有 E、F、G 共 3 种。

(5) F 与 KOH 溶液在加热条件下发生水解反应生成 ，化学方程式为 。

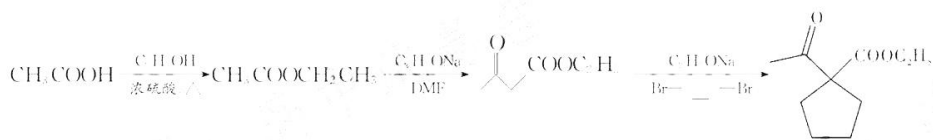
(6) X 是 F 的同分异构体，满足条件：①含有六元碳环结构；②能与 NaHCO_3 溶液反应，说明其中含有羧基；③能发生银镜反应，说明其中含有醛基；④核磁共振氢谱有七组峰，且峰面积之比为 1:1:1:1:1:1:6，说明 X 是对称的结构且其中含有 2 个对称的甲基；综上所述，满足条件的 X 的结构简式可能为



合条件的 X 有 1 种。

(7) 由逆向合成法分析， 可由  和 1,1-二溴丁烷发生 E 生成 F 的反应得到， 可由

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{DMF}$ 中发生已知反应得到， $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 可由乙醇和乙酸发生酯化反应得到，合成路线为：



关于我们

自主选拔在线是致力于提供新高考生涯规划、强基计划、综合评价、三位一体、学科竞赛等政策资讯的升学服务平台。总部坐落于北京，旗下拥有网站（网址：www.zizzs.com）和微信公众平台等媒体矩阵，用户群体涵盖全国 90% 以上的重点中学师生及家长，在全国新高考、自主选拔领域首屈一指。

如需第一时间获取相关资讯及备考指南，请关注**自主选拔在线**官方微信号：**zizzsw**。

