

2018年高中化学奥林匹克

北京地区预选赛试卷

(2018年4月15日上午9:00-11:00)

- 姓名、准考证号和所属区、县、学校必须填写在答题纸指定位置，写在其他位置按废卷处理。
- 竞赛时间2小时。迟到超过30分钟者不得进场。开赛后1小时内不得离场。考试结束后，把试卷（背面向上）放在桌面上，立即离场。
- 答案全部写在答题纸指定位置上，使用黑色或蓝色圆珠笔、签字笔、钢笔答题，使用红色笔或铅笔答题者，试卷作废无效。
- 允许使用非编程计算器及直尺等文具。
- 试卷按密封线封装。

可能用到的元素相对原子质量如下：

H	C	N	O	F	Br
1.0	12.0	14.0	16.0	19.0	80.0

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ 温度 } T \text{ (K)} = 273 + t \text{ (}^{\circ}\text{C)}$$

第1题 选择题(30分)(单选或多选,每题5分)

(1) 下列玻璃仪器的洗涤方法不涉及氧化还原反应的是

- A. 附有银镜的试管用稀硝酸清洗
- B. 附有油脂的烧杯用热纯碱溶液清洗
- C. 附有MnO₂的烧瓶用热的浓盐酸清洗
- D. 附有硫的燃烧匙用热的烧碱溶液清洗

(2) 室温下,某兴趣小组用下图装置在通风橱中进行如下实验:

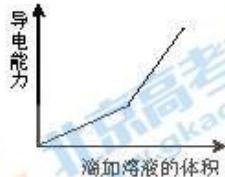
实验	现象
	试管I中开始无明显现象,逐渐有微小气泡生成,越来越剧烈,液面上方出现浅红棕色气体,溶液呈蓝色。
	试管II中剧烈反应,迅速生成大量红棕色气体,溶液呈绿色;之后向绿色溶液中持续通入N ₂ ,溶液变为蓝色。

下列说法正确的是

- A. 试管I中浅红棕色气体为NO₂,由硝酸还原生成
- B. 等质量的Cu完全溶解时,I中消耗的HNO₃更多
- C. 换成Fe之后重复实验,依然是试管II中反应更剧烈
- D. 试管II中反应后溶液颜色与试管I中的不同,是由于溶有NO₂

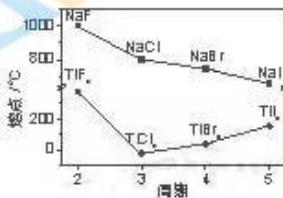
(3) 溶液的导电性与溶液中离子的种类和浓度有关。下列各组实验过程的被滴加溶液导电性变化与右图对应的是

- A. 向 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中滴加 H_2SO_4 溶液
- B. 向醋酸溶液中滴加 NaOH 溶液
- C. 向糖水中滴加 NaCl 溶液
- D. 向盐酸中滴加氨水

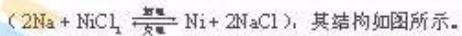


(4) 卤化钠(NaX)和四卤化钛(TiX_4)的熔点如图所示。下列判断不正确的是

- A. TiF_4 的熔点反常升高是由于氢键的作用
- B. NaX 随 X^- 半径增大，离子键减弱
- C. NaX 均为离子化合物
- D. TiCl_4 为共价化合物

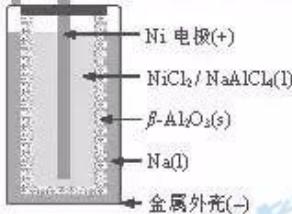


(5) 钠-氯化镍电池是以 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{O}$)作为固体电解质构成的一种新型高能电池

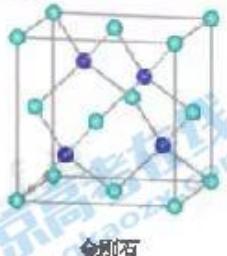


下列关于该电池的叙述错误的是

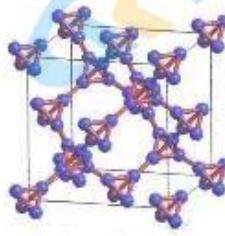
- A. 放电时 NaCl 在熔融电解质中生成
- B. 充电时阴极反应: $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$
- C. 氯离子通过 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3(s)$ 在两电极间移动
- D. 如果电池过度放电, AlCl_4^- 可能被还原



(6) 最近我国科学家预测并据此合成了新型碳材料: T-碳。可以看作金刚石结构中的一个碳原子被四个碳原子构成一个正四面体结构单元替代(如下图所示,所有小球都代表碳原子)。下列说法正确的是



金刚石

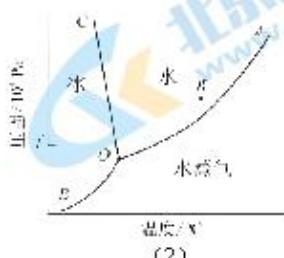
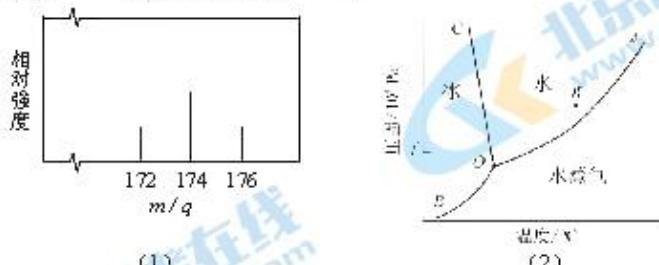


T-碳

- A. T-碳与石墨、金刚石互为同素异形体
- B. T-碳晶体与金刚石晶体类似, 属于原子晶体
- C. T-碳晶体和金刚石晶体中含有的化学键不同
- D. T-碳与金刚石中的碳原子采取的杂化方式不同

第2题 回答下列问题(30分)

(1) 质谱中同位素带来的特征峰可用来鉴定某些元素。某氯代烃或溴代烃的质谱中分子离子峰如左下图所示。氯和溴的天然同位素丰度比分别为 $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} \approx 3 : 1$; $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} \approx 1 : 1$ 。该有机物是_____代烃; 其分子式是_____。



(2) 右上图是水的相图, 每一条线表示两相共存, 比如, OC 表示冰-水共存。

I. 冰-气共存线是_____;

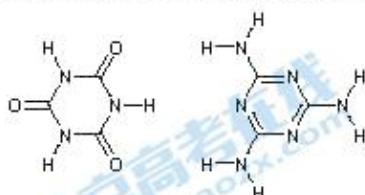
II. 夏天将衣服晾干, 请在图中用虚线画出水的状态变化 (g 点是湿衣服中水的起始状态, 此时空气中水的蒸气压为 f Pa)。

(3) 已知: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构式为 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。某同学测定下列配合物在水中的摩尔电导率如下表所示。试从结构角度说明下列各配合物摩尔电导率变化的原因。

配合物	摩尔电导率 / $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	523
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	229
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	97
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0

(4) 多重氢键在生命体、分子自组装和响应型功能材料领域都有重要应用。三聚氯酸和三聚氯胺 (1:1) 可以通过多重氢键自组装构成二维片状结构, 被形象地称为“分子饼”。

请用虚线在下图中直接画出两个分子间存在的氢键, 并画出二维片状结构中的一个环的结构 (分别以 \times 和 \circ 表示三聚氯酸和三聚氯胺分子)。



(5) 查文献知: 29°C 时, PbCrO_4 在不同条件下的溶解度如下:

溶剂	H_2O	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4	$0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH
溶解度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	5.3×10^{-7}	4.3×10^{-6}	1.3×10^{-4}	3.7×10^{-2}

分别说明 PbCrO_4 在三种溶液中的溶解度都在比水中的大的原因。

第 3 题 (11 分) 烟花爆竹常常在重大节日庆典中燃放。烟花的主要成分可以分为氧化剂、还原剂、发色剂、黏合剂等。

- (1) 爆竹的主要成分是黑火药，含有硝酸钾、硫黄和木炭。生成物中有一种单质，该单质分子的电子式是_____。
- (2) 用高氯酸钾代替硝酸钾，用糖类代替木炭和硫黄，可避免硫化钾、二氧化硫等有害物质的排放。请写出高氯酸钾(KClO_4)与葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)反应的化学方程式：_____。
- (3) 烟花中的发光剂，可用短周期金属的粉末，其燃烧时会发出白炽的强光。写出该金属的化学符号_____。
- (4) 烟花中还含有发色剂，利用焰色反应可使烟花放出五彩缤纷的色彩。焰色反应的原理是_____。

第 4 题 (11 分) 土壤中的硫循环如右图所示，回答下列问题。

- (1) 土壤中的硫酸盐部分来自于降水，写出 SO_2 转化为酸雨的化学方程式：_____。
- (2) I 中，土壤中的黄铁矿 (FeS_2) 会转化成硫酸亚铁和硫酸，写出化学方程式：_____。
- (3) 某种反硫化细菌在过程 II 中要消耗乳酸，乳酸的作用是_____。
- (4) 某些硫酸盐溶液向地下深层渗透，遇到难溶硫化物时，缓慢转变为更难溶的硫化物。用离子方程式表示 CuSO_4 遇 ZnS 的变化：_____。



第 5 题 (9 分) 卡尔-费休 (Karl-Fischer) 法是测定有机溶剂中的微量水含量的经典方法。所用试剂由碘、二氧化硫、吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 有机碱, 与 H^+ 反应生成 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) 和无水甲醇按一定比例配制而成。该试剂与待测溶剂中的水反应后，产物的含量用库仑滴定法来测定。

- (1) 该方法的基本原理是利用碘与二氧化硫反应，化学方程式为_____。
- (2) 上述反应在测量条件下，是可逆反应，加入吡啶的作用是_____。
- (3) 加入甲醇可以进一步稳定产物，生成 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHSO}_4\text{CH}_3$ ，请写出总反应的化学方程式：_____。
- (4) 测定 20.0 mL 有机溶剂含水量。库仑滴定时，以 24.8 mA 恒定电流通电 302 s 时达到反应终点 (电极反应： $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$)。求该有机溶剂的含水量 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。
已知：1 mol 电子的电量为 $9.65 \times 10^4 \text{ C}$ ，电量计算公式 $Q = It$

第 6 题 (12 分) 根据下列实验数据，写出 $\text{CuSO}_4(s)$ 转化为 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$ 的热化学方程式 (给出具体计算过程，保留整数)。

- I. 称取 3.2 g CuSO_4 ($160 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 置于盛有 H_2O 的烧杯 (33.5 g) 中搅拌溶解，得到 50 mL CuSO_4 溶液，溶液温度升高 5.5 °C。
- II. 称取 5.0 g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 置于盛有 H_2O 的烧杯 (33.5 g) 中搅拌溶解，得

到 50 mL CuSO₄ 溶液，溶液温度降低 1.0 °C。

已知：烧杯、CuSO₄ 溶液的比热容分别为 0.84 J·g⁻¹·K⁻¹、4.2 J·mL⁻¹·K⁻¹。

第 7 题(13 分) 文献记载，铁粉在稀硝酸中会放出氢气。某同学进行如下验证和对比实验。

实验 I. 室温下(20°C)，在恒压密闭容器内放入过量铁粉和 2.0 mL 0.5 mol·L⁻¹ HNO₃，立即有气体生成。充分反应后，所得溶液几乎无色，收集到无色气体 6.0 mL。将该气体通入有空气的试管，无明显变化。点燃气体，有尖锐爆鸣声，试管壁出现液滴。取反应后溶液，加入足量 NaOH 溶液得到灰绿色沉淀。煮沸时，蒸气略有刺激性气味并能使湿润红色石蕊试纸变蓝。

(1) 气体产物为氢气的证据是_____。

(2) 根据实验现象，写出铁粉与 0.5 mol·L⁻¹ 硝酸反应时还原反应的半反应方程式。



(3) 该同学对产生氢气的原因提出假设：

假设 1：该浓度的硝酸中 H⁺ 的氧化性大于 NO₃⁻；

假设 2：H⁺ 的还原速率大于 NO₃⁻ 的还原速率；

I. 验证假设 1：用_____ (Cu 或 Mg) 粉与_____ 硝酸反应，说明假设 1 不成立。
实验证据是_____。

II. 验证假设 2：改变条件重复实验 I，结果如下（气体成分和溶液成分检验的现象与实验 I 相似）。

序号	金属状态	反应温度	实验现象
a	铁粉	40°C	溶液略带黄色，气体 3.4 mL。
b	铁粉	60°C	黄色溶液，气体 2.6 mL。

①根据实验现象，你认为假设 2 是否成立？简述理由。

②试分析温度对铁粉与硝酸反应生成氢气体积的影响。

(4) 改用 3 mol·L⁻¹ HNO₃ 与过量铁粉反应，有无色气体生成，溶液变为深棕色。气体接触空气显红棕色，不可燃。根据以上结论解释生成还原产物的原因。

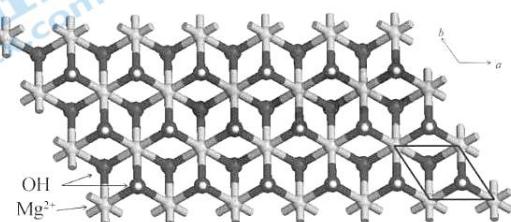
(5) 综上所述，金属与硝酸生成氢气，需要控制哪些条件？

第 8 题(12 分) 一类阴离子型层状化合物，其主体层板由二元(或多元)金属氢氧化物构成，最典型的例子是水滑石结构。

(1) 下图代表了氢氧化镁的层板结构。图中黑线连接的菱形是一个最小二维晶胞，其中晶

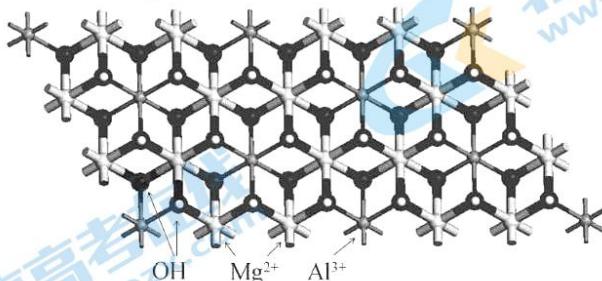
胞参数 $a = b = a_0$, $\alpha =$

120°。

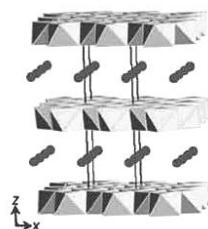


一个晶胞中含有_____个 OH⁻, Mg²⁺ 的配位数是_____。

(2) 将上图氢氧化镁的层板结构中的部分 Mg^{2+} 用 Al^{3+} 取代, 可得化学式为 $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_x \cdot H_2O$ 的一种水滑石层板 (结构如下图所示), $x = \underline{\quad(1)\quad}$, 其层板带 $\underline{\quad(2)\quad}$ 电荷, $\underline{\quad(3)\quad}$ 进入层间平衡电荷。请在下图中画出最小二维晶胞 (以图中 Al 为顶点)。每个镁氧八面体周围有 $\underline{\quad(4)\quad}$ 个相邻铝氧八面体和 $\underline{\quad(5)\quad}$ 个相邻镁氧八面体。忽略 Al^{3+} 取代 Mg^{2+} 对层板结构的影响, 则天然的水滑石晶胞参数 $a' = \underline{\quad(6)\quad} a_0$ 。



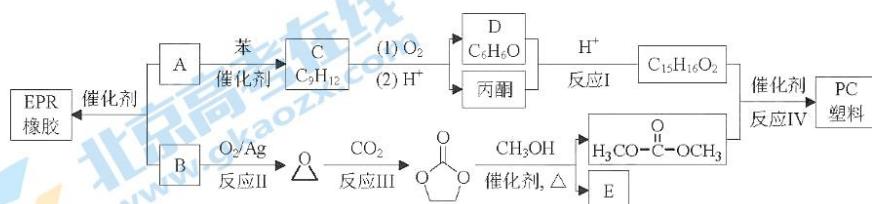
(3) 层状复合金属氢氧化物在 Z 方向的堆积方式有两种, 其中一种如下图所示。假设两个层板之间的距离为 d_0 , 层板厚度为 t_0 , 则此种堆积方式的晶胞参数 c 为 _____。



(4) 水滑石层间的阴离子可以被其他阴离子取代, 因此水滑石可以作为离子交换剂, 去除水体中阴离子。去除效果依次为: $PO_4^{3-} > CrO_4^{2-} > NO_3^-$, 其原因是 _____。

第 9 题 (12 分) EPR 橡胶 ($\left[-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{|}CH-CH_2\right]_n$) 和 PC 塑料

($H-O-C_6H_4-C(CH_3)(CH_3)-C_6H_4-O-CO-CO-O-CH_3$) 的合成路线如下:



(1) A 的名称是 _____。

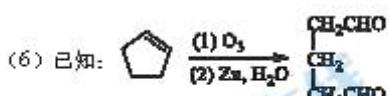
(2) C 结构简式是 _____。

(3) 下列说法正确的是 (选填字母) _____。

- A. 反应II的原子利用率为100%
 B. 反应I为取代反应
 C. 1 mol E 与足量金属Na反应，最多可生成标准状况下 22.4 L H₂
 D. CH₃OH 在合成PC塑料的过程中可以循环利用

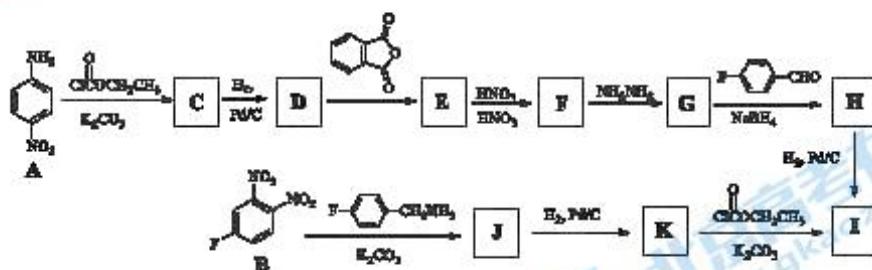
(4) 反应I的化学方程式是_____。

(5) 反应IV的化学方程式是_____。



以 D 和乙酸为起始原料合成 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{OCCH}_3$ ，无机试剂任选，写出合成路线（用结构简式表示有机物，用箭头表示转化关系，箭头上注明试剂和反应条件）。

第10题 (10分) 化合物 I 是一种抗癫痫药物，我国科学家近来发现 I 对消除由蜈蚣叮咬产生的严重临床症状有良好效果。I 的两条合成路线如下图所示。



- (1) A 中含氮官能团的名称是_____。
 (2) G 的分子式是 $\text{C}_8\text{H}_11\text{N}_3\text{O}_4$ ，写出 D、F、H、K、I 的结构简式。
 (3) 由 E 生成 F 和由 B 生成 J 的反应类型都是芳香取代反应，它们之间的不同之处是_____。
 (4) 写出由 B 生成 J 反应中的中间体的各共振式 (写出4个)。

2018 年高中化学奥林匹克

北京地区预选赛试题参考答案及评分标准

第 1 题 (30 分, 每小题 5 分)

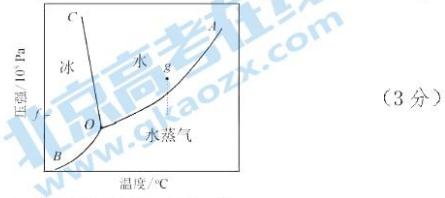
- (1) B (2) D (3) B (4) A (5) C (6) AB
 # (6) 双选, 答对一个(即, A 或 B)得 3 分, 对错都有的, 得 1 分

第 2 题 (30 分)

- (1) (6 分) 溴; CH_2Br_2 (6 分, 每空 3 分)

每空 3 分; 溴写成 Br 不扣分

- (2) (6 分) OB (3 分)

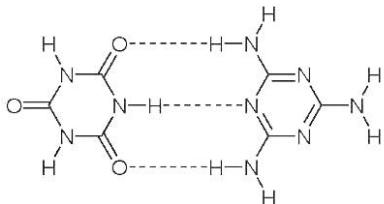


非等温变化, 扣 1 分

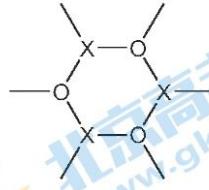
- (3) (6 分) 各配合物的结构式分别为: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 。(3 分)

所含离子的数目逐渐增多, 摩尔导电率增大 (3 分)。

- (4) (6 分)



(4 分)



(2 分)

画出 2 个氢键或 1 个氢键, 给 1 分

画出六元环且 O、X 交替就得 2 分, 画出六元环且 O、X 不交替, 得 1 分

- (5) (6 分) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$: Pb^{2+} 与 CH_3COO^- 间发生配位作用。 (2 分)



(2 分)



(2 分)

写成 PbO_2^{2-} 不扣分, 产物 1 分, 配平 1 分

第 3 题 (11 分)

- (1) $\begin{array}{c} \text{:N}\cdots\text{N}: \\ | \\ \text{:N}\cdots\text{N}: \end{array}$ (3 分)

写成 $\text{:N}\equiv\text{N:}$ 或 $\text{N}\equiv\text{N}$ 不扣分

- (2) $3\text{KClO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2\uparrow + 3\text{KCl}$ (3 分)

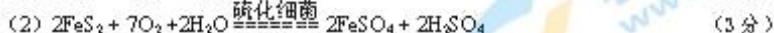
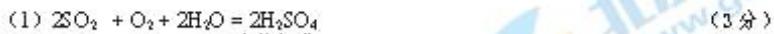
产物 2 分, 配平 1 分, 不写 \uparrow 不扣分

(3) 镁或 Mg 或铝或 Al (3 分)

写出任何一个都得 3 分

(4) 电子跃迁，放出光的波长在可见光范围。 (2 分)

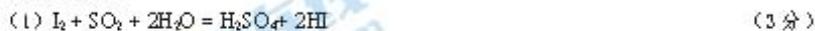
第4题 (11分)



(3) 还原剂、提供能量 (2 分)

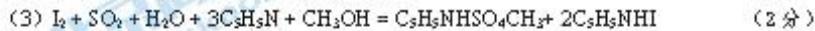


第5题 (9分)



产物 2 分，配平 1 分

(2) 中和(1)中产生的酸，使其反应完全 (2 分)



(4) $m = \frac{JtM}{96500n} = \frac{24.8 \times 300 \times 16.0}{96500 \times 2} = 0.694 \text{ mg} ; \quad 34.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (2 分)

有负数扣 1 分

第6题 (10分)

(1) $(50 \times 4.2 + 33.5 \times 0.84) \times 5.5 = 1310 \text{ J} = 1.3 \text{ kJ}$ (1 分)

$1.3 \text{ kJ} \times 160 \text{ g/mol} / 3.2 \text{ g} = 65 \text{ kJ/mol}^{-1}$ (1 分)

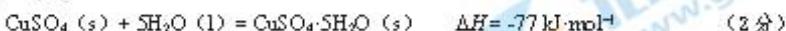
即, $\text{CuSO}_4(s) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H = -65 \text{ kJ/mol}^{-1}$ (a) (2 分)

由 (2) $(50 \times 4.2 + 33.5 \times 0.84) \times 1.0 = 238 \text{ J} = 0.24 \text{ kJ}$ (1 分)

$0.24 \text{ kJ} \times 250 \text{ g/mol} / 5.0 \text{ g} = 12 \text{ kJ/mol}^{-1}$ (1 分)

即, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H = 12 \text{ kJ/mol}^{-1}$ (b) (2 分)

(a) - (b):



第7题 (13分)

(1) 无色气体遇空气无明显变化。点燃气体，有尖锐爆鸣声，试管壁出现液滴。(2 分)



(3) I. Cu; 0.5 mol·L⁻¹; 溶液变蓝，同时没有氢气放出 (3 分)

II. ①不成立。实验现象没有说明两个反应哪个更快，即使 H⁺的还原速率不大于 NO₃⁻的还原速率也能得到氢气；②很显然随着温度升高两个还原速率都在增大，但是，得到的氢气体积却在减少，所以说，NO₃⁻的还原速率增大的更多。 (3 分)

(4) 硝酸浓度增大，产物变为 NO，还原速度剧增，远远大于 H⁺的还原速率，以至于得不到氢气。 (1 分)

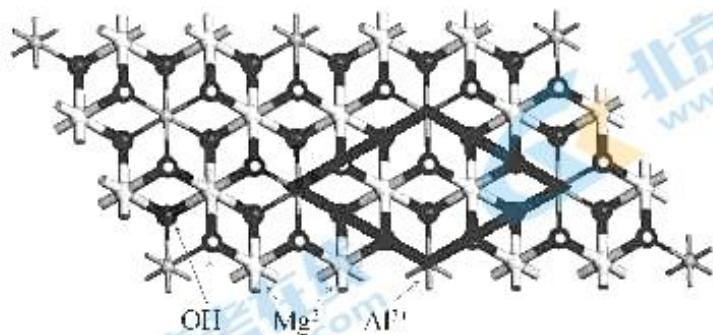
(5) 降低硝酸浓度，低温 (1 分)

第8题 (12分)

(1) 2; 6

(2分)

(2) (8分) ① 0.5; ② 正; ③ CO_3^{2-} ; ④ 3; ⑤ 3; ⑥ $\sqrt{3}$ (6分, 每空1分)



(2分)

(3) $2d_0 + 2l_0$

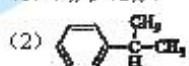
(1分)

(4) 阴离子带电荷越高, 受到吸引力越强

(1分)

第9题 (12分)

(1) 丙烯 (2分)

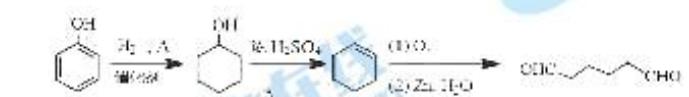
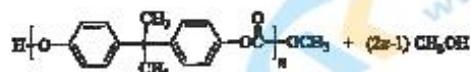
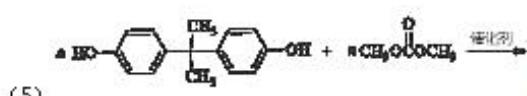
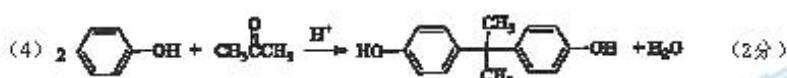


(2分)

(3) acd

(2分)

#每选对1分, 错选扣1分。

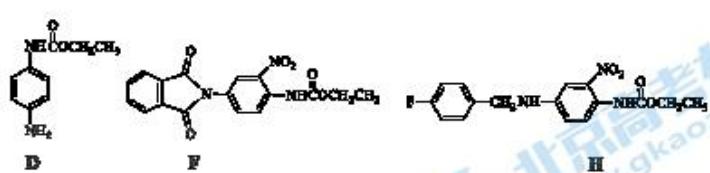


(2分)

#写出任何一步, 都得1分, 全写出得2分

第10题 (10分)

(1) 硝基, 氨基 (1分)



(2)

(5分)

每个结构 1 分

(3) E 生成 F 是芳香亲电取代反应; 由 B 生成 J 是芳香亲核取代反应 (2分)

(4) (2分)

2 个 1 分, 写出以下关键结构也得分 .

