

2020 年高中化学奥林匹克 北京地区预选赛试卷

(2020 年 6 月 18 日下午 17:15-19:15)

- 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，写在其他处者按废卷处理。
- 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。
- 竞赛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。

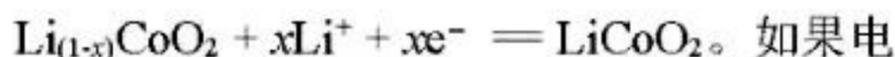
可能用到的元素相对原子质量如表：

H	C	N	O	S	Cl	Cr	Mn	Fe	Cu	Pd
1.01	12.01	14.01	16.00	32.06	35.45	52.00	54.94	55.85	63.54	106.42

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

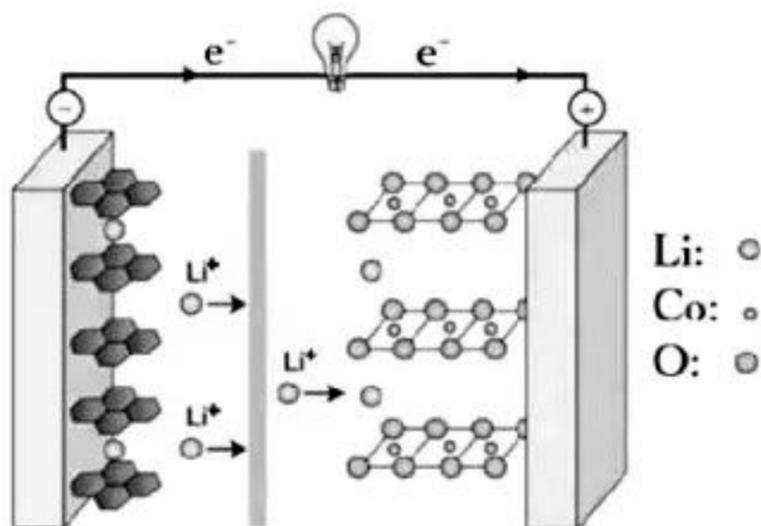
第 1 题 选择题 (30 分) (单选或多选, 每题 5 分)

- (1) 居家生活时若白色衣物不慎沾上了碘酒，以下物质中对于去除碘酒污渍无效的是
A. 纯碱 B. 食盐 C. 84 消毒液 D. 维生素 C
- (2) 下列有机物作为杀菌消毒剂时，利用其氧化性的是
A. 过氧乙酸 B. 戊二醛 C. 苯酚 D. 酒精
- (3) 锂离子电池以嵌锂化合物为电极材料，通常是嵌锂钴酸盐和嵌锂石墨，电解液是溶解在有机溶剂中的锂盐，工作原理如右图所示。在充放电过程中，锂离子通过电解液从一个电极移动到另一个电极。如在放电过程中，电池半反应为：



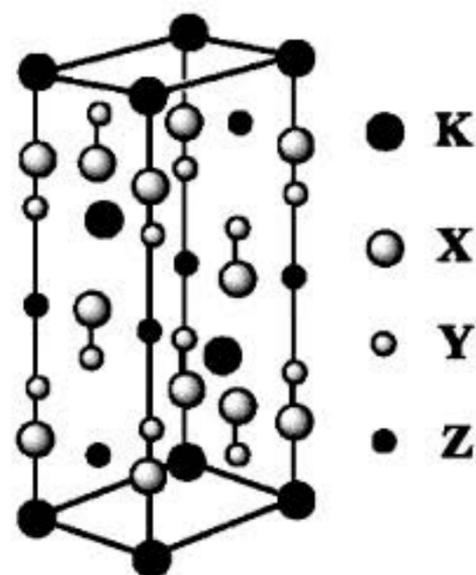
如果电池充电过度，其中一个电极上会生成金属锂，形成极大的安全隐患。以下判断正确的是：

- A. 放电时， Li^+ 从钴酸盐中脱嵌
B. 放电时，钴元素化合价升高
C. 充电时， Li^+ 从石墨电极移向钴酸盐
D. 充电过度，石墨电极生成金属锂



(2) 氟代硼铍酸钾晶体 ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) 能够将激光转化为 176 纳米波长 (深紫外) 激光, 从而可以制造出深紫外固体激光器; 实验室可用 BeO 、 KBF_4 和 B_2O_3 在 700°C 左右灼烧获得氟代硼铍酸钾多晶料 (晶胞如右图所示, 其中氧原子略去), 并放出 BF_3 气体。

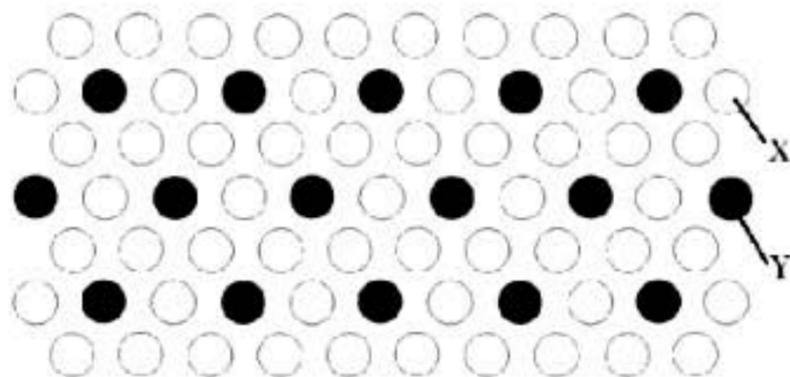
问题: ①写出生成 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 的化学反应方程式; ②指出图中代表硼原子的字母。



(3) 写出 B_2H_6 的结构式和 BF_3 的电子式; BH_3 不存在, BF_3 能存在, 说明原因。

(4) Ag 在 HI 中可置换出 H_2 , 而在 HCl 中不能。请简述原因。

(5) 某种离子晶体具有 A1 型密置堆积结构, 其密置层排列方式如右图, 其中白球代表阴离子 X, 黑球代表阳离子 Y。在层间形成的完全由 X 离子包围的正八面体空隙中, 填充了另一种阳离子 Z。①请写出该晶体的化学式; ②以 Y 为顶点, 画出该晶体的一个晶胞。



第 3 题 (12 分) 可从电解精炼铜时产生的阳极泥 (含 Au 、 Pt 、 Pd 等) 中提取贵金属。用王水 (浓盐酸:浓硝酸 3:1) 处理阳极泥后得到溶液 1, 通过如下过程得到贵金属单质或化合物。



(1) 金、铂与王水反应分别生成氯金酸 (HAuCl_4)、氯铂酸 (H_2PtCl_6) 和氯钯酸 (H_2PdCl_4) 以及一氧化氮, 请写出铂溶解的化学方程式: _____。

(2) ①X 和 Y 通过过滤得到, 写出 X 和 Y 的化学式: _____。

②写出生成氢氧化铁沉淀的离子方程式: _____。

③溶液 2 加入适量氨水可生成沉淀 Z, 氨水过量的目的: _____。

(3) Z 为平面正方形构型, 所含元素的物质的量之比为: $\text{Pd}:\text{Cl}:\text{N}:\text{H}=1:2:2:6$ 。画出 Z 的可能结构。

第 4 题 (10 分) CO_2 的固定利用有助于缓解温室效应带来的环境问题。

已知：键能数据

共价键	C=O	C—O	H—H	H—O	C—H
键能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	799	343	436	463	413

(1) 在催化剂作用下, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

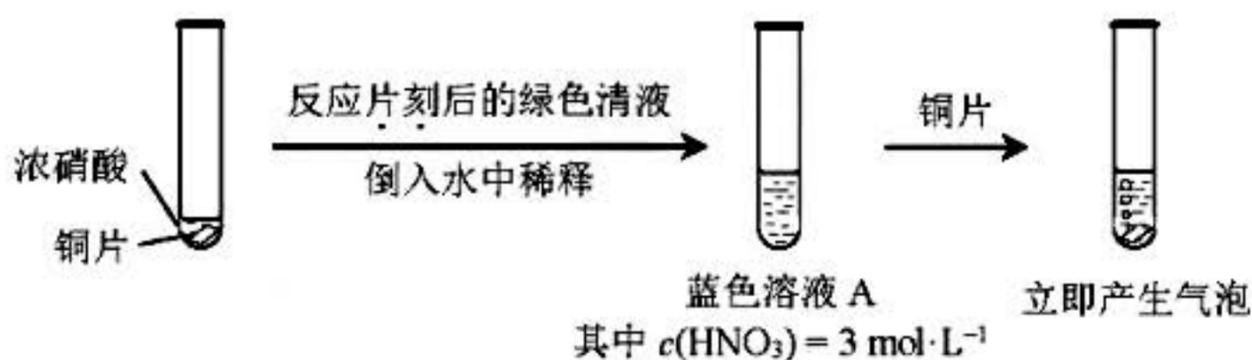
①该反应的热化学方程式为_____。

②该反应在密闭容器中达平衡后, 欲提高 CO_2 的转化率, 可以采取的措施有 (答 2 种) _____。

(2) 可以利用光电池将 CO_2 和 H_2O 转化为 HCOOH 和 O_2 , CO_2 在电极表面发生的反应为_____, 该极为_____ (填“阳极”或“阴极”)。

(3) 常温常压下以纳米二氧化钛 (TiO_2) 膜为工作电极, 酸性条件下电解 CO_2 可以得到聚乙烯, 该电极反应方程式为_____。

第 5 题 (12 分) 某小组探究 Cu 与 HNO_3 反应, 发现有趣的现象。室温下, 溶液 A 遇铜片即产生气泡, 而相同条件下 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀硝酸 (溶液 B) 遇铜片短时间内无明显变化, 一段时间后才少量气泡产生。



(1) 铜与稀硝酸反应的化学方程式: _____。

(2) 分析溶液 A 的成分后, 同学们探究溶液 A 与铜片能够立即发生反应的原因。

①假设 1: _____ 对该反应有催化作用。

实验验证: 向 B 中加入少量硝酸铜, 溶液呈浅蓝色, 放入铜片, 没有明显变化。

结论: 假设 1 不成立。

②假设 2: NO_2 对该反应有催化作用。

I. 方案 1: 向放有铜片的 B 中通入少量 NO_2 , 铜片表面立即产生气泡, 反应持续进行。有同学认为应补充对比实验: 向放有铜片的 B 中加入数滴 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸, 无明显变化。补充该实验的目的是_____。

II. 方案 2: 向 A 中鼓入 N_2 数分钟得溶液 C。相同条件下, 铜片与 A~C 溶液反应速率 $v(\text{A}) > v(\text{C}) > v(\text{B})$ 。该实验能够证明假设 2 成立的理由是_____。

③经检验, A 溶液中还含有少量 HNO_2 。实验证明 HNO_2 也对该反应也有催化作用, 操作和现象是: 向含有铜片的 B 溶液中_____。

结论: NO_2 和 HNO_2 对铜与硝酸的反应有催化作用。

(3)结合 NO_3^- 和 NO_2 的结构解释 NO_3^- 在金属表面得电子的能力弱于 NO_2 的原因:_____。

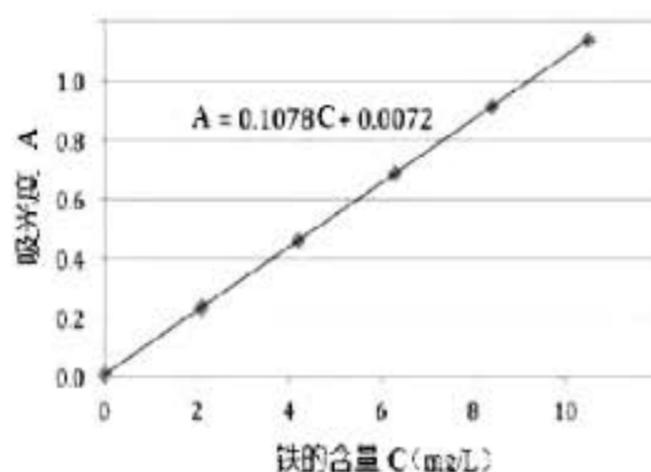
(4)请推测 Cu 与稀硝酸反应中 NO_2 和 HNO_2 参与的可能催化过程:



ii. _____

iii. _____

第 6 题 (8 分) 为测定某型号不锈钢 (含铁、铬、锰等) 各元素的含量, 某研究组采用原子吸收光谱进行了如下实验。首先测得已知铁含量的溶液的吸光度制作标准曲线 (如右图), 推得铁的含量 C (mg/L) 与吸光度 A 的关系为 $A = 0.1078C + 0.0072$ 。



(1) 将质量为 0.1148 g 的钢样在浓硝酸中消解, 冷却、除去不溶物后配制成 500.0 mL 溶液 (钢样中的所有铁均转化为 Fe^{3+} , 铬转化为 Cr^{3+} , 锰转化为 Mn^{2+})。另取该溶液 10.00 mL, 稀释至 500.0 mL。测得溶液的吸光度为 0.421 (吸光度仅与 Fe^{3+} 浓度有关)。

①溶液配制过程中, 所用玻璃仪器有烧杯、玻璃棒、移液管和_____。

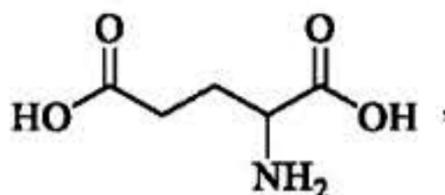
②稀释的目的是_____。

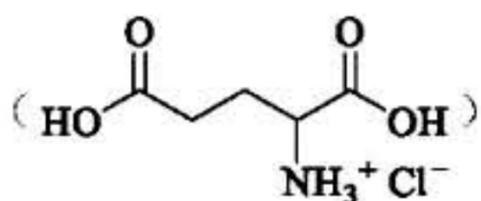
③不锈钢样品中铁的质量分数是_____。

(2) 取 0.3647 g 该不锈钢样品, 类似处理后, 经络合滴定, 测得该样品中 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 的总物质的量为 1.144 mmol。另取 0.1848 g 同一样品溶于硝酸, 所得溶液用过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 处理, 将 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 。煮沸分解剩余的过硫酸盐, 冷却、过滤后, 用 $0.05683 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液滴定, 消耗 34.70 mL。

①写出 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 Mn^{2+} 的离子方程式_____;

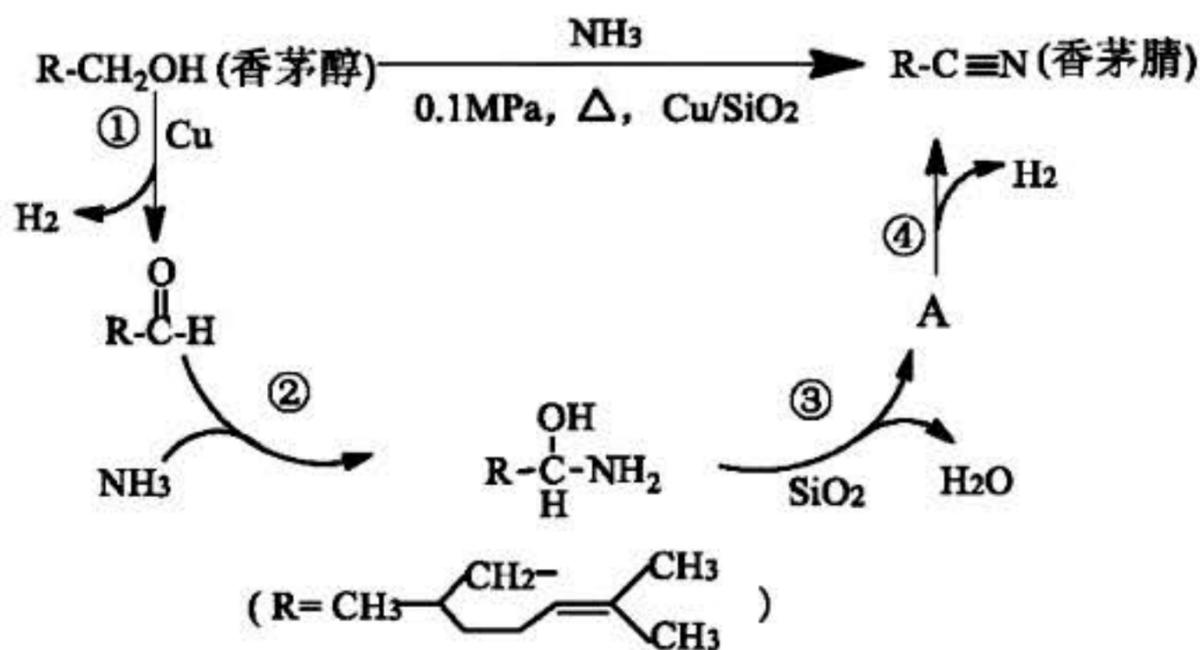
②不锈钢样品中铬的质量分数是_____。

第 7 题 (10 分) 已知: 谷氨酸的结构简式为  , 其盐酸盐

() 的 $pK_{a1} = 2.13$, $pK_{a2} = 4.32$, $pK_{a3} = 9.95$ 。

- 谷氨酸分子中, 氨基相邻位置上的羧酸性比另一个羧基_____ (填“强”或“弱”), 简述判断依据: _____。
- 在某 pH 值下, 氨基酸主要以净电荷为零的两性离子形式存在, 此时的 pH 值称为该氨基酸的等电点。等电点时谷氨酸主要存在形式的结构简式为_____, 其等电点时的 pH 为_____。
- 味精的主要成分是谷氨酸一钠 ($C_5H_8NO_4Na$); 谷氨酸二钠不具有鲜味。生产味精适宜的 pH 值约为_____。
A. 2 B. 4 C. 7 D. 10
- 味精不宜在高温烹饪条件下使用, 因其受热会发生分子内脱水, 生成焦谷氨酸钠, 失去鲜味。请写出焦谷氨酸钠的结构简式: _____。
- 谷氨酸的熔点为 $205^{\circ}C$, 其熔点比一般有机酸高, 主要原因是_____。

第 8 题 (8 分) 用 Cu/SiO_2 催化香茅醇制取香料香茅腈的反应及机理如下:



- 写出总反应的化学方程式: _____;
写出香茅醇的结构简式, 并用*标明香茅醇中的手性碳: _____。
- ①的反应类型是_____。
- 中间体 A 的结构简式是_____
- 先用 $Cu(NO_3)_2$ 和 Na_2SiO_3 溶液热浴中混合, 过滤, 洗涤, 干燥, 得到 $xCuO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, 再经通氢气热还原制得 Cu/SiO_2 催化剂。
i. 热浴的作用是_____;
ii. 还原过程升温不够高会使得还原不充分, 制得的催化剂活性偏低, 原因是_____。

第 9 题 (10 分) 某金属 X 的氧化物晶胞结构如右图所示, 该晶体属于立方晶系, 晶胞参数 $a = 429.5 \text{ pm}$, 晶体密度为 $6.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

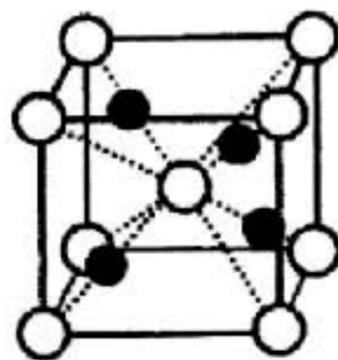
(1) 通过计算, 推断该金属氧化物的化学式。

(2) 已知: 其中一个黑球所代表离子的分数坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$,

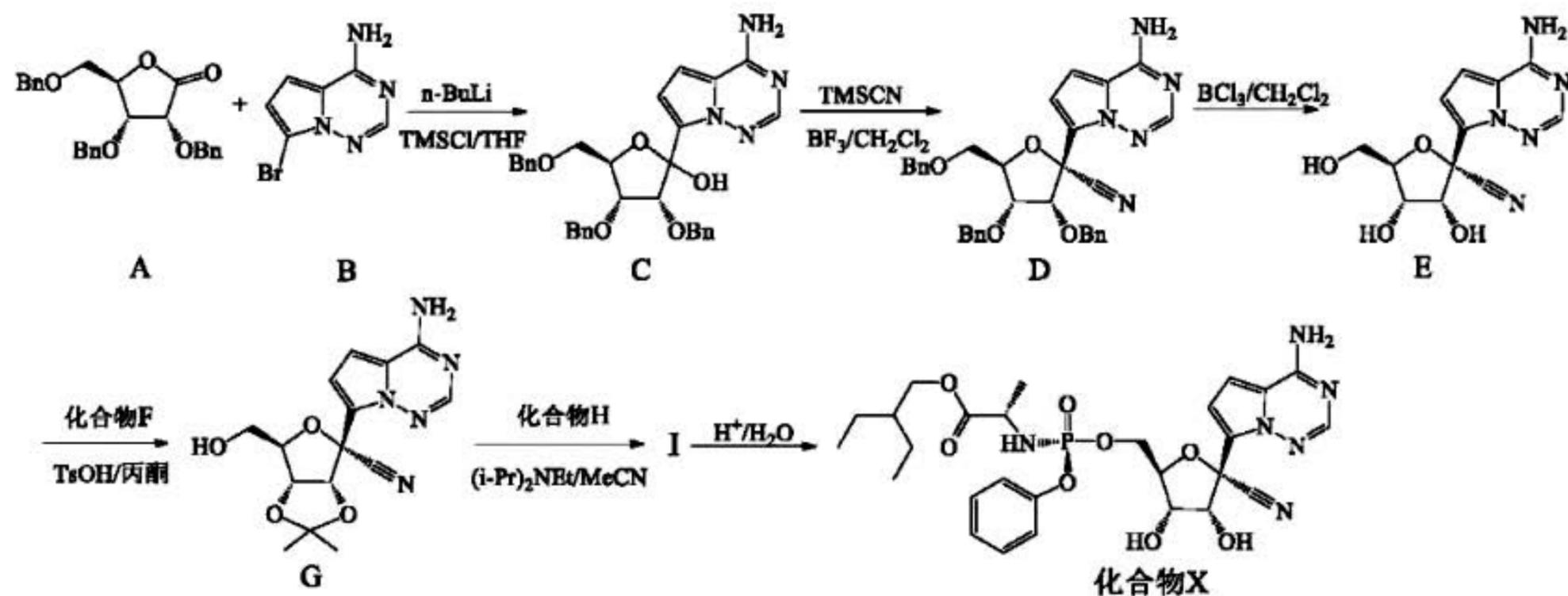
写出其余三个黑球的分数坐标。

(3) 写出该晶胞的结构基元和点阵类型。

(4) 计算 X-O 的间距。



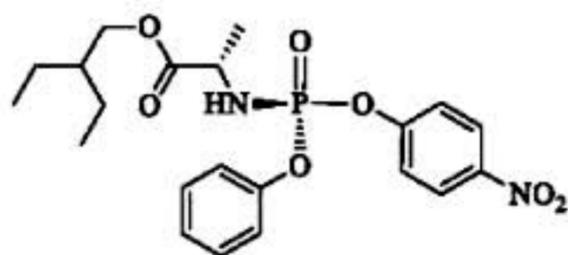
第 10 题 (25 分) 某种具有生物活性的化合物 X 的合成路线如下图所示:



提示: ①Bn: 苄基 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ ②TMSCN: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$

③TsOH: 对甲基苯磺酸

④H 的结构式为:



(1) A 中官能团的名称为_____、_____;

(2) B 的分子式为_____, 不饱和度为_____;

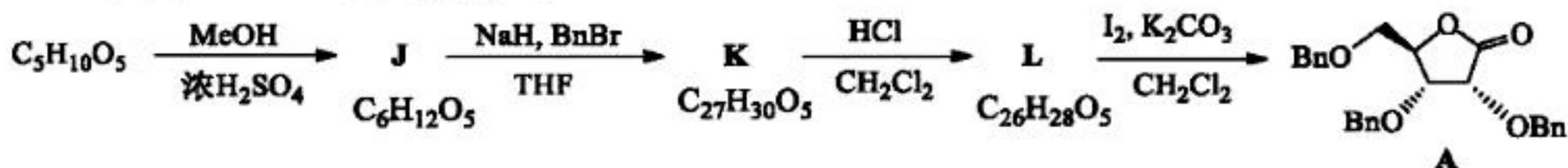
(3) C 生成 D 的反应类型属于_____反应;

(4) 已知 F 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$, 分子中含有醚键, 其核磁共振氢谱只有 2 组峰, F 的结构简式为: _____, 由 E 制备 G 的目的是_____;

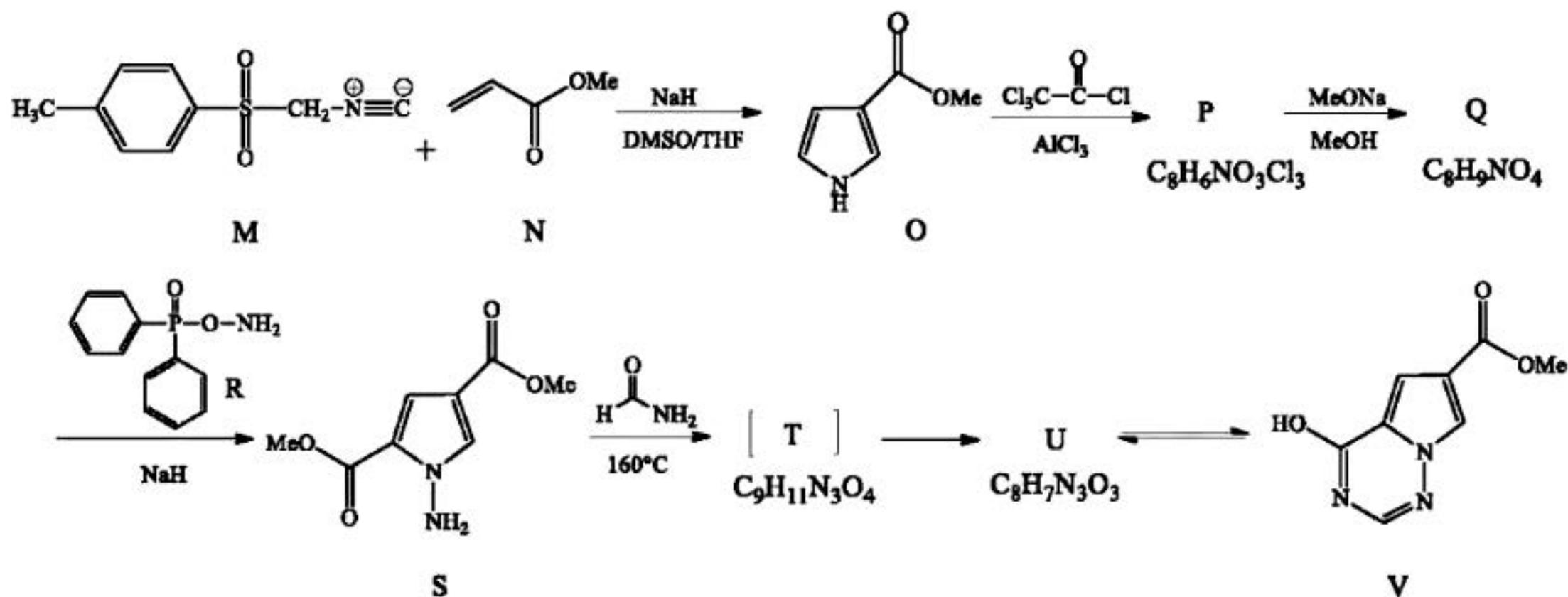
(5) 得到单一构型的化合物 H 至关重要, 具体实验方法是: 消旋化合物在异丙醚溶剂中重结晶分离提纯获得 H, 则 H 中磷原子的立体构型是_____;

(6) 在 G 生成 I 的过程中, 离去基团是_____, 使用共振式以及必要的化学用语解释原因_____。

(7) A 可以由 D-(-)-核糖 ($C_5H_{10}O_5$) 合成, 具体合成路线如下。写出核糖的 Fischer 投影式, 以及 J、K、L 的结构简式。



(8) B 属于吡咯并三嗪类杂环化合物, 下图给出了一条制备该类衍生物 V 的路线。



①给出 P、T、U 的结构式。

②由 Q 制备 S 的过程中, 试剂 R 是一种_____试剂 (填“亲电”或“亲核”)。

③写出由 M 和 N 合成 O 的反应的机理 (用箭头表示电子的流动过程)。

2020 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) A (3) D (4) B (5) CD (6) D

(5) 双选, 答对一个 (即, C 或 D) 得 3 分, 对错都有的得 1 分

第 2 题 (25 分)

(1) ① $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow, \text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$

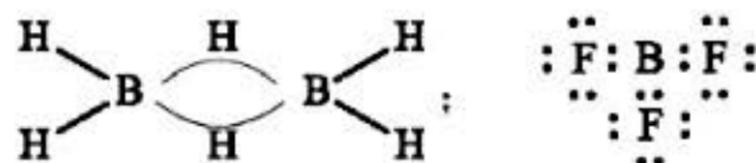
(每个 2 分, 共 4 分)

#写 Cl_2 与 CO_3^{2-} 反应, 也得分; 若合写成 1 步反应, 也得 4 分,

②将石墨棒插在塑料瓶底部并胶封 (使阳极生成的 Cl_2 能与溶液充分接触); 电解液中加入 1% 的 Na_2CO_3 溶液 (有利于吸收 Cl_2) (每项 2 分, 共 4 分)

#写出措施即得分

(2) ① $6\text{BeO} + 3\text{KBF}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 = 3\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2 + 2\text{BF}_3\uparrow$; ② Z (3 分、1 分, 共 4 分)

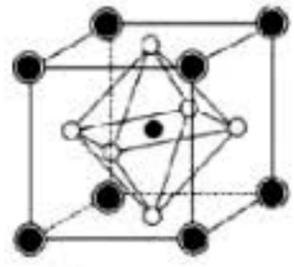
(3)  (每个 2 分, 共 4 分)

BH_3 属于缺电子结构; BF_3 中心 B 原子采用 sp^2 杂化, 其中一个未参与杂化的 p 轨道与 F 原子充满电子的 p 轨道重叠形成离域 π 键, 即 π_4^6 , 因而更稳定。(每个 1 分, 共 2 分)

(4) $E(\text{AgI}/\text{Ag}) < E(\text{H}^+/\text{H}_2) < E(\text{AgCl}/\text{Ag}) < E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ (3 分)

#写出前三个即得分

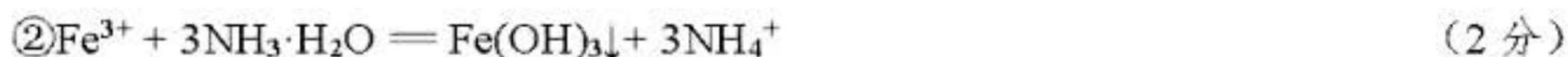
#从化学平衡角度解释合理也得分

(5) ① YZX_3 ; ②  (大黑球为 Y, 小白球为 X, 小黑球为 Z)

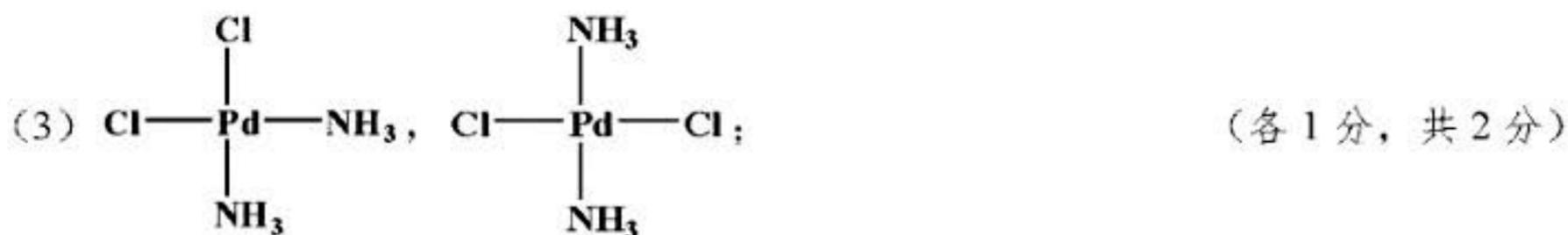
(各 2 分, 共 4 分)

#其他 写成 ZYX_3 也得 2 分, 晶胞正确, 但未指示 X、Y、Z 各球, 或不能区分, 扣 1 分

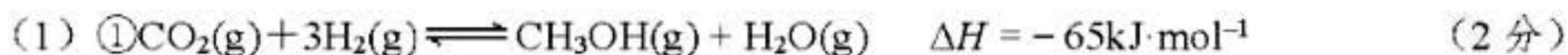
第3题 (12分)



③ 溶解 Z, 便于除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (2分)

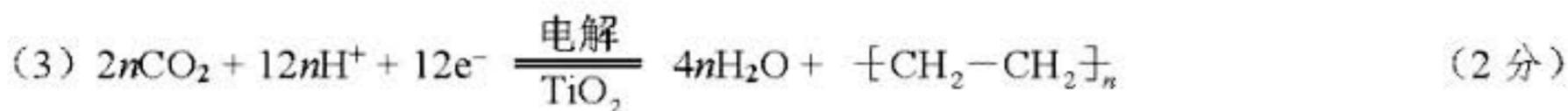


第4题 (10分)

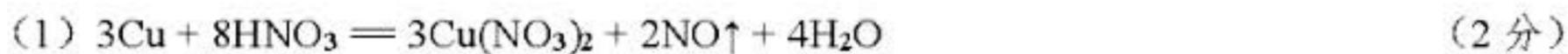


② 加压、降温、增大 H_2 的浓度、将产物分离出去 (2分)

写出任意 2 项, 得 2 分



第5题 (12分)



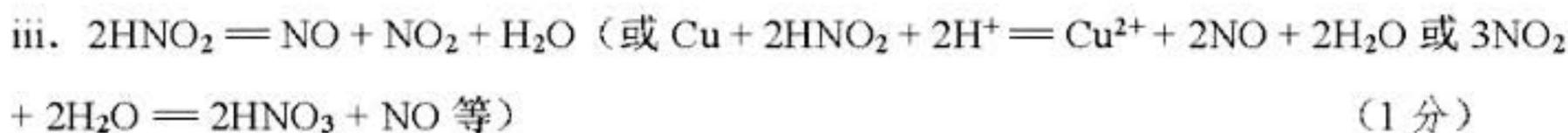
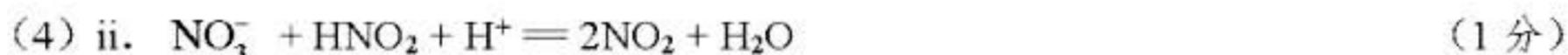
② I. 排除通 NO_2 带来的硝酸浓度增大的影响 (1分)

II. 鼓入 N_2 可以带走溶液中的 NO_2 , 因此三份溶液中 NO_2 的浓度 $A > C > B$, 反应速率随 NO_2 浓度降低而减慢, 说明 NO_2 对该反应有催化作用 (2分)

③ 加入少量的 NaNO_2 , B 中铜片上立即生成气泡, 反应持续进行 (1分)

(3) NO_2 有单电子 (且单电子位于分子正电荷中心), 很容易得到一个电子形成更稳定的 NO_2^- ; NO_3^- 为平面正三角形结构, 有离域大 π 键, 结构稳定, 且带一个负电荷, 因此难以获得电子 (2分)

指出 NO_2 有单电子或 NO_3^- 带负电荷 给 2 分



不区分 ii、iii, 其他合理答案得分

第 6 题 (8 分)

- (1) ①容量瓶 (2 分)
 ②使测定溶液的吸光度在标准曲线的给定的范围内 (2 分)
 ③83.6% (83.4~83.8 均得分) (1 分)
- (2) ① $5S_2O_8^{2-} + 2Mn^{2+} + 8H_2O = 10SO_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+$ (2 分)
 ②13.04% (12.8~13.2%均得分) (1 分)

第 7 题 (10 分)

- (1) 强; 氨基具有吸电子诱导效应, 且随距离增大迅速减弱, 受该效应影响, 离氨基越近的羧基的电子云密度降低越明显, 酸性越强 (各 2 分, 共 4 分)

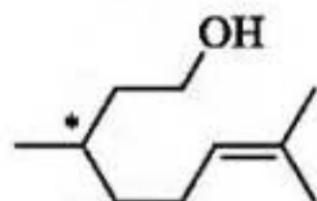
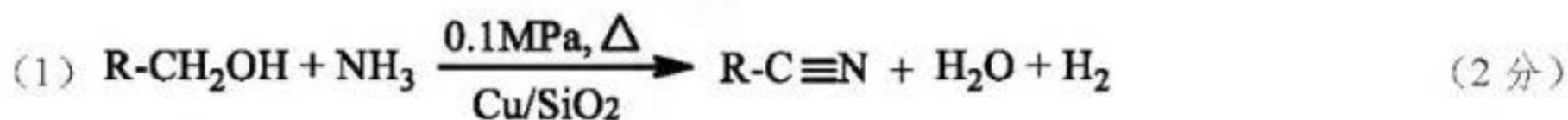


- (3) C (2 分)



- (5) $-COO^-$ 和 $-NH_3^+$ 之间存在较强的静电相互作用 (离子键) (1 分)

第 8 题 (8 分)



- (2) 氧化反应 (2 分)

- (3) $R-CH=NH$ (1 分)

- (4) i. 促进 Cu^{2+} 和 SiO_3^{2-} 的水解、以及促进对应水解产物的分解; ii. 氧化铜被氢气还原不充分, 生成了氧化亚铜导致催化剂铜量不足 (2 分)

第 9 题 (10 分)

(1) 由晶胞结构图知, 该晶体的化学式为 X_2O 或 XO_2 , 晶胞的 $Z = 2$, 该晶体的密度:

$$\rho = \frac{ZM_r}{N_A V} = \frac{2M_r}{6.022 \times 10^{23} \times (429.5 \times 10^{-10})^3} = 6.00, \text{ 解得 } M_r = 143 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ 假设}$$

其化学式为 X_2O , 则 X 的原子量为 63.5, X 是铜; 假设其化学式为 XO_2 , 没有对应的元素。所以该金属氧化物的化学式为 Cu_2O 。 (4 分)

#推理计算和化学式各 2 分

(2) $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ (各 1 分, 共 3 分)

(3) 结构基元为 4 个 Cu 和 2 个 O (或 2 个 Cu_2O), 点阵类型为简单立方 (2 分)

#从顶点和体心 O 原子的配位四面体的取向上看, 二者不等价

(4) 186.0 pm (1 分)

第 10 题 (25 分)

(1) 醚基、酯基 (各 1 分, 共 2 分)

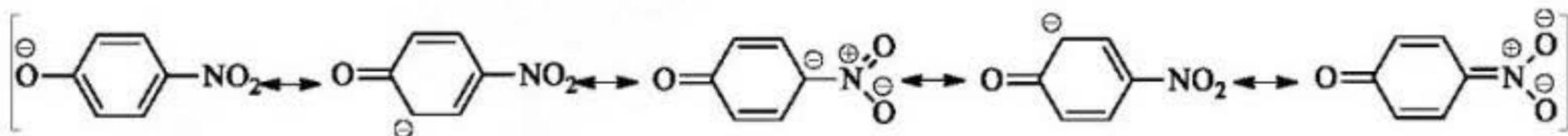
(2) $C_5H_5N_4Br$ 6 (各 1 分, 共 2 分)

(3) 取代 (1 分)

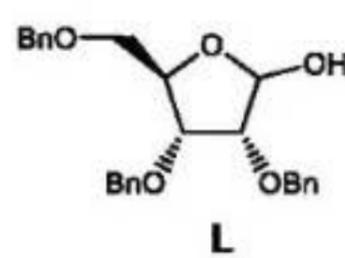
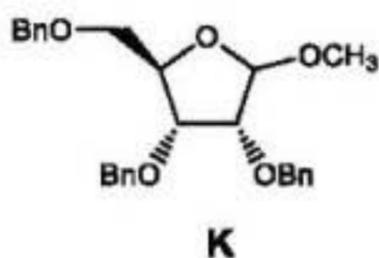
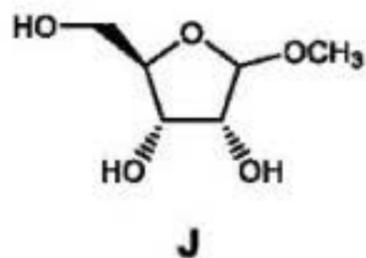
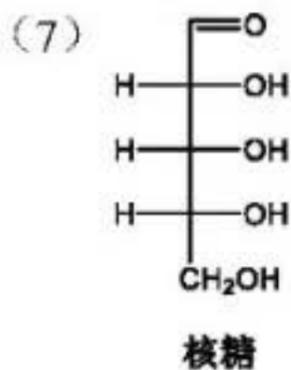
(4) $(CH_3O)_2C(CH_3)_2$ 选择性保护 E 分子中的二级羟基, 剩余一级羟基与 H 反应 (各 1 分, 共 2 分)

(5) S 构型 (1 分)

(6) 对硝基苯氧基 (1 分)



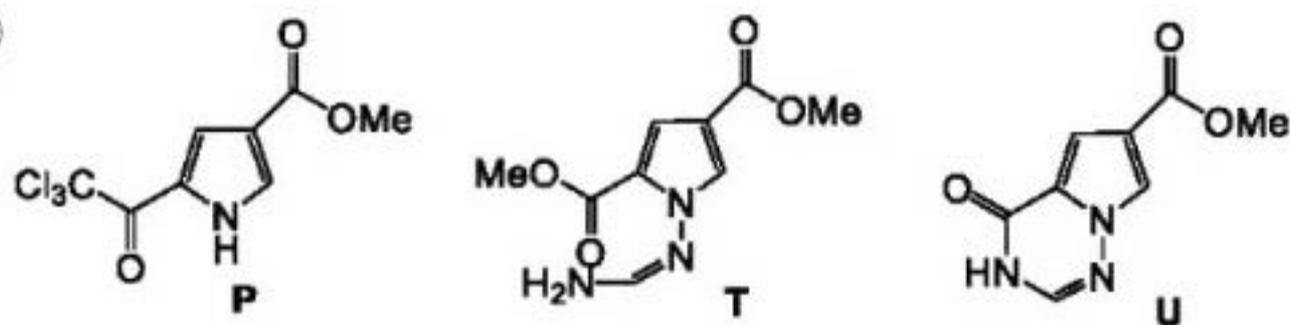
离去基团中含有硝基, 有利于共振式中负电荷的分散, 使其更稳定 (写出 3 个共振式即可) (3 分)



(每个 1 分, 共 4 分)

(8) ①

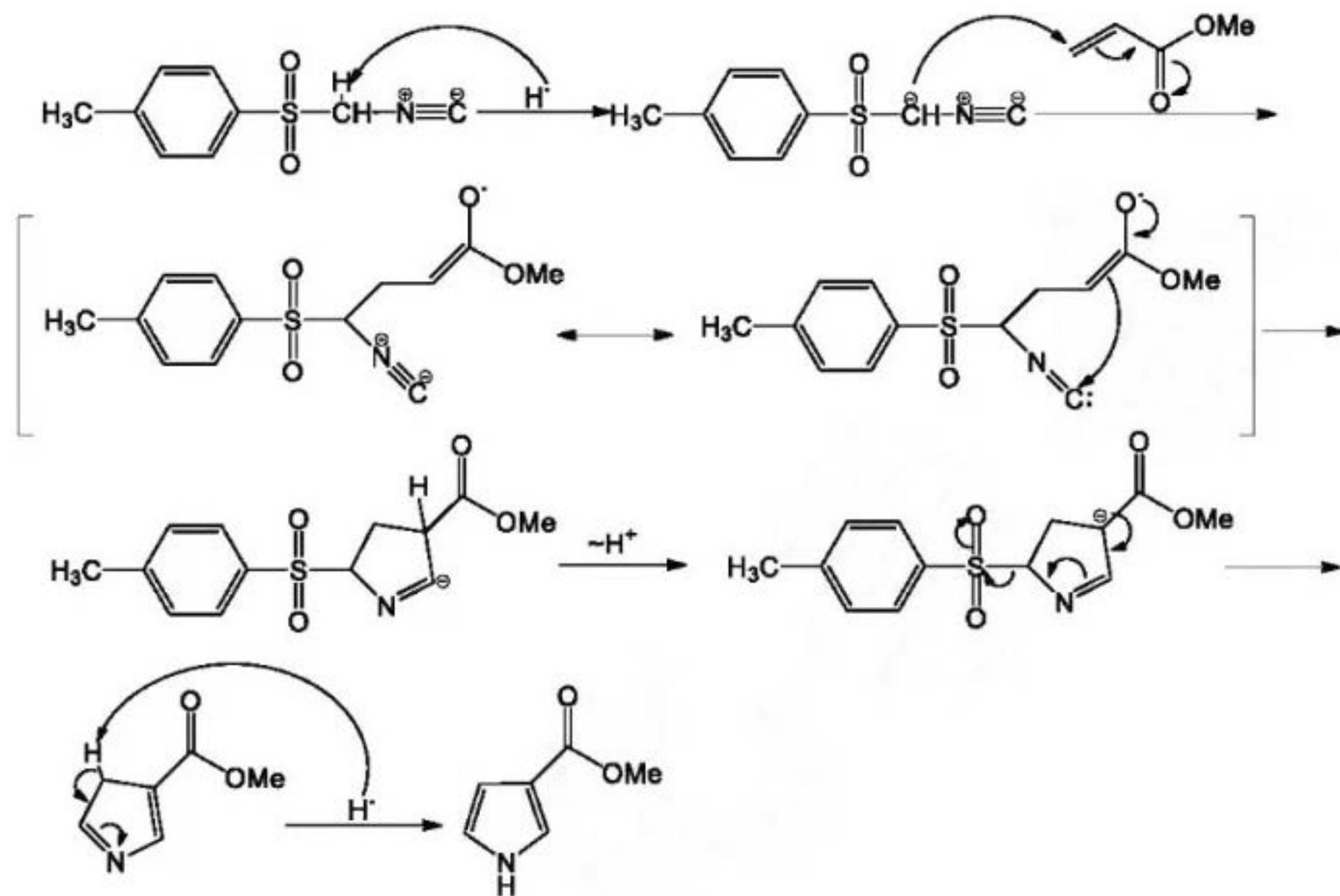
(每个1分, 共3分)



②亲电

(1分)

③



(5分)

给出中间体的其他共振式亦得分