

## 2019 年高中化学奥林匹克

## 北京地区预选赛试卷

(2019 年 4 月 14 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	Cu
1.0	12.0	14.0	16.0	32.0	64.0

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

## 第 1 题 选择题 (30 分) (单选或多选, 每题 5 分)

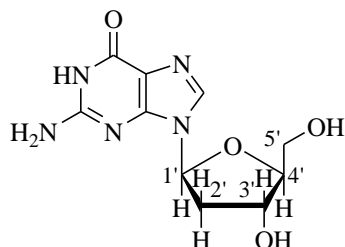
(1) 下列过程中没有发生化学变化的是

- A. 通过空气液化制氧气                      B. 新切开的钠表面逐渐变暗  
C. 浓硫酸使火柴梗变黑                      D. 氨气与含有酚酞的水产生红色喷泉

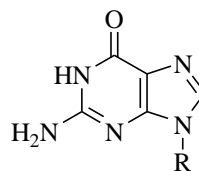
(2) 铜难溶于稀硫酸或稀盐酸, 下述溶解铜的方法对应的离子方程式不正确的是

选项	铜丝浸入的溶液	离子方程式
A.	氯化铁溶液	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$
B.	稀硫酸和双氧水的混合溶液	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
C.	稀硫酸+NaNO <sub>3</sub> 固体	$3\text{Cu} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
D.	浓氨水(空气中)	$2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 4\text{OH}^-$

(3) DNA 复制时, 脱氧核苷在多种酶的作用下通过 5'-OH 和 3'-OH 与 DNA 的磷酸骨架相连。抗病毒药物阿昔洛韦是鸟苷的类似物, 既能竞争与相关酶结合, 又能连接到 DNA 骨架上导致复制中断, 从而抑制病毒繁殖。如果你来设计该药物, “-R” 最佳的选择是



鸟苷



阿昔洛韦

- A.  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                       B.  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
C.                       D.  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$

(4) 具有相同原子数和相同价电子数的分子或离子具有相同的结构特征—等电子原理。符合等电子原理的分子或离子互称为等电子体。下列分子或离子中, 不属于  $\text{CO}_2$  等电子体的是

- A.  $\text{NO}_2^+$       B.  $\text{N}_2\text{O}$       C.  $\text{NO}_2^-$       D.  $\text{N}_3^-$

(5) 价电子数相同的原子簇(或原子)化学性质相似。金属体系中的价电子排布规律符合凝胶模型——将一个原子簇合物视作一个超原子, 形成超原子的各个原子的价电子重新组合, 按能量由低到高的顺序依次填入类似原子轨道的以下能级(括号内数字表示该轨道所能容纳的最大电子数):  $1s(2)$ ,  $1p(6)$ ,  $1d(10)$ ,  $2s(2)$ ,  $1f(14)$ ,  $2p(6)$ ,  $1g(18)$ ,  $2d(10)$ 等, 对应的价电子满壳层结构的价电子总数分别为 2、8、18、20、34、40 等。根据凝胶模型判断, 下列说法不正确的是

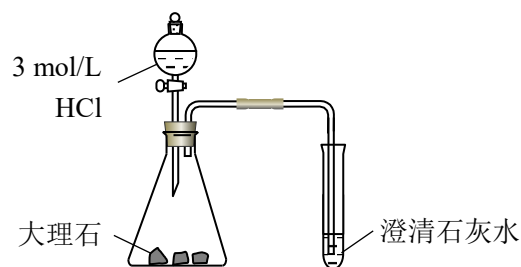
- A. 稳定金属簇合物  $\text{Al}_{13}^n$  中  $n = 1$   
 B.  $\text{Al}_{14}$  簇容易得到 2 个电子, 形成  $\text{Al}_{14}^{2-}$   
 C.  ${}_{74}\text{WC}$  可能具有与贵金属  ${}_{78}\text{Pt}$  相似的化学性质  
 D. 第 7 个满壳层结构的原子簇合物价电子总数为 58

(6) 免疫胶体金技术可用于甲型和乙型流感病毒的快速免疫筛查。胶体金可由氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )溶液和柠檬酸三钠溶液反应制得。在一定条件下, 胶体金可与蛋白质分子的正电荷基团形成牢固的结合, 再通过抗原-抗体结合形成免疫复合物, 使得胶体金富集, 颗粒团聚, 发生颜色变化。便可观察到显色结果。下列说法不正确的是

- A. 胶体金带负电荷  
 B. 可用滤纸过滤分离出胶体金  
 C. 制备胶体金的过程中氯金酸被还原  
 D. 免疫筛查(显色)过程中胶体金发生了化学变化

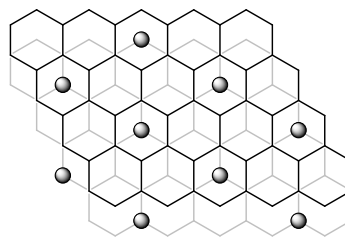
## 第 2 题 回答下列问题 (25 分)

(1) 如右图进行实验, 观察到试管内溶液变浑浊, 又变为澄清。该实验能否说明  $\text{CaCO}_3$  溶于过量  $\text{CO}_2$ ? 结合化学方程式说明理由。



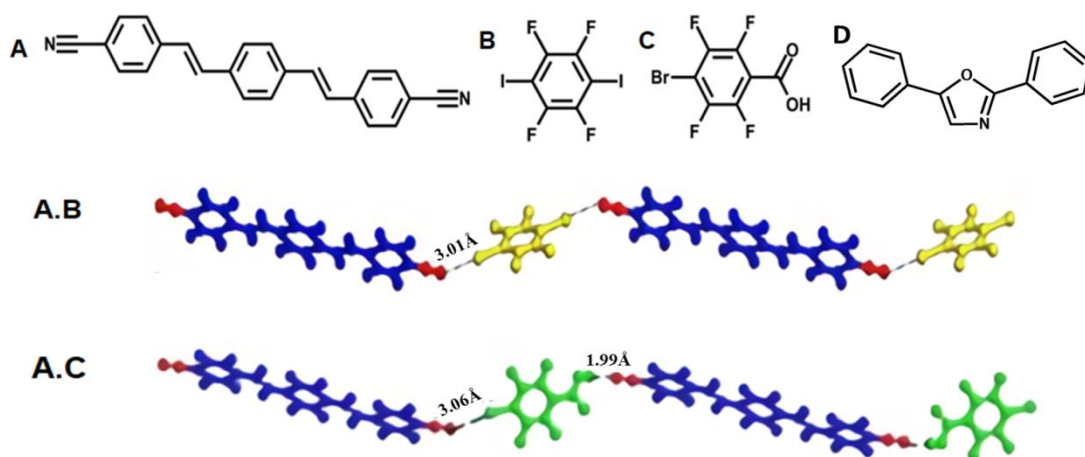
(2)  $\text{N}_2\text{H}_4$  中的 N—N 键长大于  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  中的 N—N 键长, 请从分子结构的角度解释原因。

(3) 单层石墨被称为石墨烯。最近有研究发现 Li 原子可以以可逆的方式渗入两层石墨烯的层间并规则分布, 这是一种潜在的蓄电池材料。右图中所示为一种可能的结构, 锂原子以黑球表示, 请在图中画出这种材料的一个晶胞(以 Li 原子为顶点), 并指出该材料中锂原子与碳原子的数量之比。



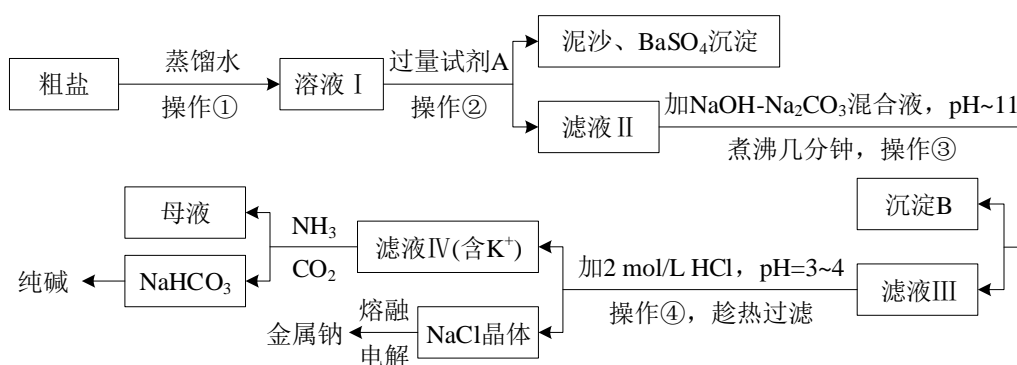
(4) 10 mL 某气态烃 ( $C_xH_y$ ) 在 40 mL  $O_2$  中完全燃烧后, 气体体积变为 30 mL, 经过 KOH 后气体体积变为 10 mL。请根据实验结果写出该烃燃烧的化学方程式。(所有气体体积均在标况下测定)

(5) 卤键是近年来学者们发现的一种描述分子间相互作用的新键型, 成为继氢键以后又一种重要的键型。卤键通常是 Br 或 I 原子等与强给电子的原子 (如吡啶或氰基上的氮原子) 形成的作用力。例如在下列化合物中, X 射线单晶衍射证明 A 与 B 自组装体系中 AB 之间以 1:1 比例组装存在卤键, A 与 C 分子之间以 1:1 比例组装形成 AC 则同时存在卤键和氢键。



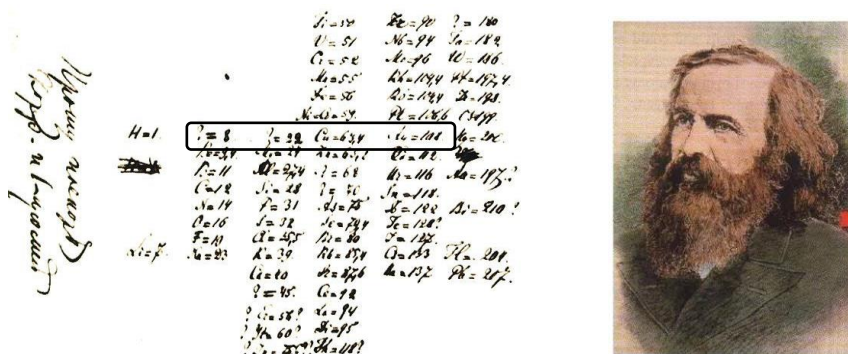
D 分子分别与 B、C 分子之间以 2:1 比例形成的复合物中存在卤键或氢键, 分别画出两种复合物的结构 (无需考虑分子取向和键距离, D 中苯基可以用 Ph 代替, 即  $\text{C}_6\text{H}_5-$  = Ph—)。

**第 3 题 (14 分)** 某实验室模拟以粗盐 (含杂质  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$  和  $SO_4^{2-}$ ) 为原料进行制备 NaCl 及其综合利用的一些过程如下图所示。



- (1) 操作①中, 为加快溶解, 可采取的措施是\_\_\_\_\_ (写出三种), 试剂 A 是\_\_\_\_\_。
- (2) 加入  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸将滤液的 pH 调整到 3~4 除去的离子是\_\_\_\_\_。
- (3) 操作④是\_\_\_\_\_。
- (4) NaCl 晶体可用于电解制备金属钠, 写出化学方程式: \_\_\_\_\_。
- (5) 滤液 IV 可用于制纯碱, 写出生成  $\text{NaHCO}_3$  的化学方程式: \_\_\_\_\_。该过程中不需要除  $K^+$ , 试解释原因: \_\_\_\_\_。

**第 4 题 (8 分)** 2019 年是门捷列夫发现周期表的 150 周年, 也是 IUPAC 成立的 100 周年。联合国大会决定将今年定为“化学元素周期表国际年”(IYPT2019), 以表彰化学元素周期表的重要性。元素周期表是我们认识世界的一把钥匙。



请观察门捷列夫的第一张元素周期表, 并回答下列问题:

- 门捷列夫按照相对原子质量从小到大的顺序排列元素, 并把\_\_\_\_\_相同的元素放在同一行(例如, 他把 Be、Mg、Zn、Cd(图中方框内的元素)放在同一行)。
- “?=68”代表的元素是第一个门捷列夫预言后被发现的元素, 被称为“类铝”。根据元素名称分析, 下列哪一项不是门捷列夫对“类铝”性质的预言: \_\_\_\_\_。
  - 灼热时能与水反应
  - 易受空气的侵蚀
  - 能生成类似明矾的矾类物质
- 门捷列夫通过对比元素的性质和\_\_\_\_\_, 先后调整了 17 种元素的序列, 例如将 Be 的位置调整到 Li 和 B 之间, 并将其相对原子量由 14 纠正为 9(当时, 一些元素的相对原子质量测得不准)。
- 现在看来, 在不知道原子结构的基础上, 仅根据相对原子量的大小对元素进行排序存在一定的局限性。元素的性质不是随着相对原子量的递增呈现周期性变化, 是随着原子序数的增加\_\_\_\_\_而呈现周期性变化, 这是元素周期律的本质。

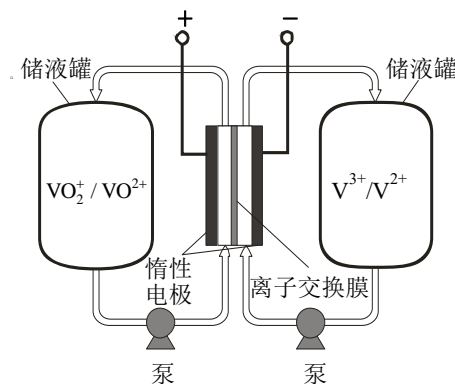
**第 5 题 (9 分)** 全钒液流储能电池是一种新型的绿色环保储能系统(工作原理如下图, 电解液含硫酸)。

已知:

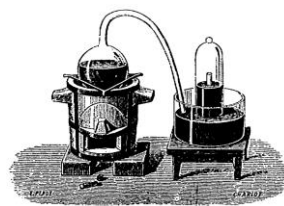
离子种类	$\text{VO}_2^+$	$\text{VO}^{2+}$	$\text{V}^{3+}$	$\text{V}^{2+}$
颜色	黄色	蓝色	绿色	紫色

请回答下列问题。

- 该电池总反应的离子方程式是\_\_\_\_\_。
- 当完成储能时, 正极溶液的颜色是\_\_\_\_\_。
- $E^0(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+})$  \_\_\_\_\_ (填“>”或“<”)  $E^0(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+})$
- 电池工作时, \_\_\_\_\_透过离子交换膜向\_\_\_\_\_ (填“正”或“负”)极区移动。
- 该电池能提供稳定的输出功率, 原因是\_\_\_\_\_。



**第 6 题 (9 分)** 在研究空气组成时,“现代化学之父”拉瓦锡将少量的 Hg 在密闭的曲颈甑中长时间加热(右图),得到了红色的氧化汞,与此同时曲颈甑里的空气体积减少了五分之一,剩下的“空气”可以使蜡烛熄灭,并使老鼠死亡。随后,拉瓦锡将氧化汞收集起来,在另一个密闭容器中继续加强热,又得到了汞和氧气,而且氧气体积恰好等于曲颈甑里减少的空气体积。



有关物质的热力学数据如下:

	HgO(s)	Hg(l)	Hg(g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-90.8	0	61.4	0
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	70.3	75.9	175.0	205.2

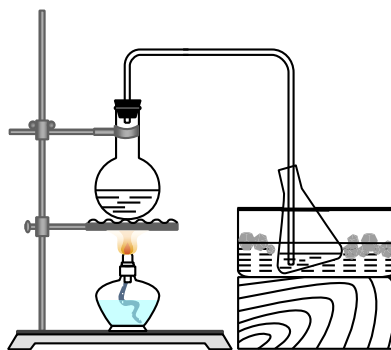
已知: Hg 的沸点为 356.7°C。

请回答下列问题。

- (1) 通过计算,判断 298.15 K 下氧气是否能够将汞氧化为氧化汞? 加热的目的是什么?
- (2) 计算当分解所得气体的总压  $p_{\text{总}} = p^\ominus$  时,氧化汞在密闭容器中的理论分解温度。

**第 7 题 (14 分)**  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  是一种易溶于水的深蓝色晶体,常用作高效、安全的广谱杀菌剂。为了确定其组成,进行如下实验。

- ① 将 0.4622 g 样品放入圆底烧瓶,加入 70 mL 蒸馏水溶解后加入 20 mL 10% NaOH 溶液;
- ② 移取 25.00 mL 0.5096 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液放入锥形瓶;
- ③ 按右图组装仪器,煮沸 30 min;
- ④ 边用蒸馏水冲洗长导管末端内外径边取出长导管,在锥形瓶中滴加 2~3 滴甲基橙后,用 0.4895 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液滴定至滴定终点,消耗 10.66 mL;

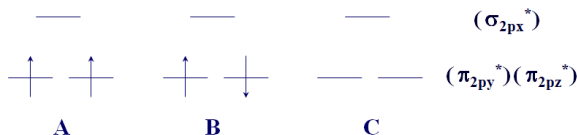


- ⑤ 另取 0.4624 g 样品,加 10 mL 蒸馏水溶解,滴加 6 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH 至 1~2,溶液转为蓝色。定量转移至 250 mL 容量瓶中定容。移取 25.00 mL 于锥形瓶中,加入 2 g KI 固体,溶液转为棕色并有沉淀析出。加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液调节 pH 至 8~9,用 0.01547 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液滴定,接近滴定终点时再加入淀粉指示剂,最终消耗 12.15 mL。

- (1) ③中,圆底烧瓶内出现黑色固体,经检验是 CuO。写出圆底烧瓶内的化学反应方程式(化学式及配平中可使用 x)\_\_\_\_\_。
- (2) 水槽中应放入\_\_\_\_\_。反应结束后仍要继续保持沸腾一段时间,目的是\_\_\_\_\_。
- (3) 若在实验过程中分别出现以下列举情况,请对氨含量的测定结果进行误差分析。
  - 未冲洗长导管末端内外径: \_\_\_\_\_ (填“偏大”、“偏小”或“无影响”。)
  - 使用酚酞代替甲基橙作指示剂: \_\_\_\_\_ (填“偏大”、“偏小”或“无影响”。)
- (4) 写出操作⑤中发生氧化还原反应的离子反应方程式\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
- (5) 结合(4)中方程式及相应数据,计算样品中  $n(\text{Cu}^{2+}) =$ \_\_\_\_\_。
- (6) 经计算,该深蓝色晶体的化学式为\_\_\_\_\_。

**第 8 题 (8 分)** 光动力疗法 (简称 PDT) 是在光照条件下, 利用光敏剂药物将基态氧分子 (三线态氧) 转化为单线态氧来杀伤肿瘤细胞的新型疗法。回答下列问题。

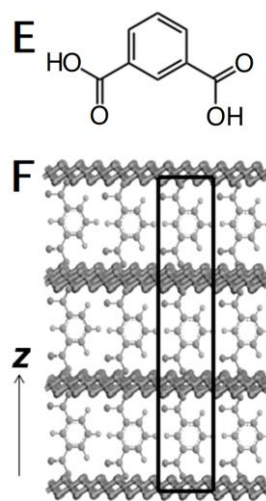
(1) 基态氧分子的前线分子轨道电子构型如 A 所示。单线态氧 ( $O_2$  中自旋方向相反的电子数相等) 是氧分子的激发态, 其中能量较低的两种单线态氧是 B 和 C。请画出 C 的电子构型。



(2) 以下说法错误的是\_\_\_\_\_。

- 氧气是顺磁性的
- 周围氧分子浓度越大, 越有利于杀伤肿瘤细胞
- 光敏剂产生的单线态氧分子与基态氧分子的化学组成相同
- 单线态氧分子可以长时间存在于细胞中, 可保持对肿瘤细胞的持续杀伤力

(3) 2018 年, 我国学者在《自然·通讯》期刊上报道了一种高效而廉价的光敏剂, 是将间苯二甲酸阴离子与带正电的复合金属氢氧化物组装获得, 其单态氧产率可达 74%。图 E 是间苯二甲酸阴离子的分子结构, X 射线衍射表明这种复合物是一种有序层状化合物, 其中间苯二甲酸阴离子和复合金属氢氧化物之间存在较强的作用力, 请指出两种作用力分别是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。图 F 是复合物的结构模型。若层板厚度为 0.48 nm, 间苯二甲酸阴离子在层间垂直尺寸为 0.82 nm, 则该二维层状结构在 z 轴方向的晶胞参数为\_\_\_\_\_。



**第 9 题 (11 分)** 最近的研究发现, 在高压下 Fe 可以与 N 形成多种不同形式的化合物:

(1) 在 50 GPa 压力下, Fe 与 N 可以生成化合物 A, A 的晶体结构如图 9-1 所示, 属于六方晶系, 图中大球代表 Fe, 小球代表 N, 请写出 A 的化学式并指出该晶体的结构基元。写出一个晶胞中所有原子的分数坐标。

(2) 在 135 GPa 压力下, Fe 与 N 还能进一步生成化合物 B, 其晶胞如图 9-2 所示, 图 9-3 示出了化合物 B 晶体沿某一晶轴的投影图。请写出化合物 B 的化学式。请问在化合物 B 中, Fe 与 N 的配位数分别是多少?

(3) 化合物 B 中, Fe 为 +2 价, N 原子聚合形成了之字型链状结构, 请写出 N 聚合物的一个重复单元的 Lewis 结构式, 已知 N 链中 N-N 键长有三种, 分别为 129 pm, 130 pm 和 143 pm, 请判断 N2-N3 键长为多少?

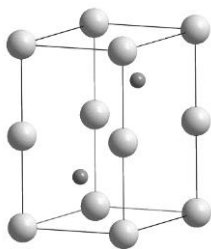


图 9-1

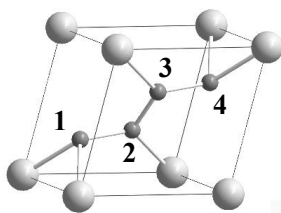


图 9-2

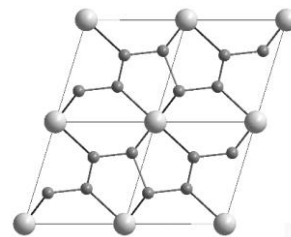
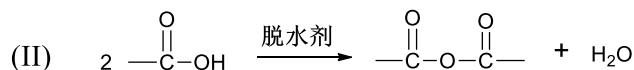
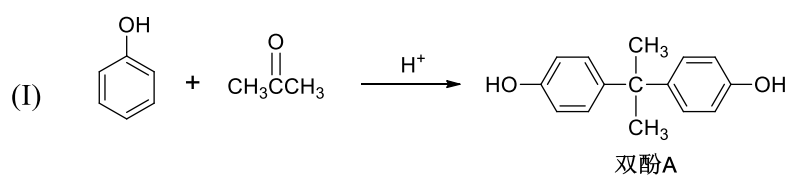


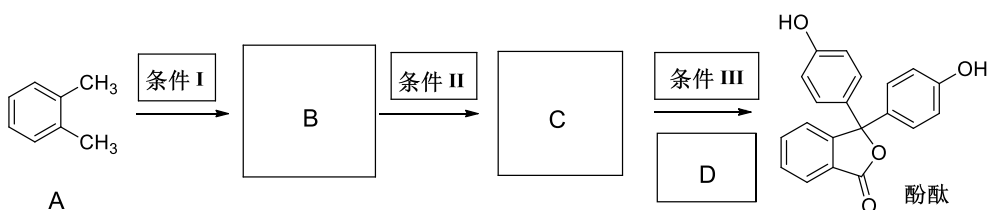
图 9-3

第 10 题 (22 分) 以苯酚为原料可以制备双酚 A 和酚酞等多种重要的有机物。

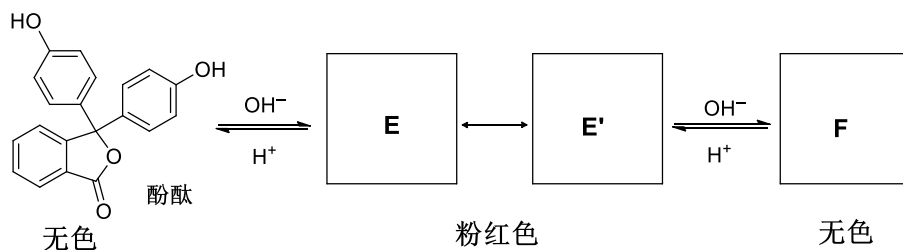
已知:



- (1) 双酚 A 的分子式是\_\_\_\_\_，其官能团的名称为\_\_\_\_\_。
- (2) 酸性条件下，以苯酚和甲醛为原料可以制备一种重要的高分子化合物，其名称是\_\_\_\_\_；同样条件下苯酚与丙酮反应不得到聚合物，这说明与苯酚反应甲醛的反应活性比丙酮 \_\_\_\_\_ (填写高或者低)，其原因是\_\_\_\_\_。
- (3) 以二甲苯和苯酚为原料通过 3 步反应可以制备酚酞，填写下列合成路线中间体化合物 B、C 和反应物 D 的结构式；反应条件 I 为：\_\_\_\_\_，条件 II 是\_\_\_\_\_，条件 III 为\_\_\_\_\_。由 A 生成 B 的反应类型是\_\_\_\_\_；由 B 生成 C 的反应类型是\_\_\_\_\_。



- (4) 如下图所示，酚酞的水溶液在不同的 pH 范围内呈现不同的颜色。E 与 E' 互为共振式，其分子中含有大的共轭体系和两个负电荷；F 含有三个负电荷。画出 E、E' 和 F 的结构式。



- (5) 酸性条件下丙酮与苯酚反应生成双酚 A 的机理如下图所示，画出方框中的中间体的结构式。

