

2024 年高中化学奥林匹克北京地区预选赛试题

(2024 年 4 月 20 日上午 8:30-11:30)

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 3 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

H	C	N	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	Ti	Fe	Cu
1.008	12.01	14.01	16.00	22.99	24.31	26.98	30.97	32.06	35.45	47.87	55.85	63.55

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; 温度 $T (\text{K}) = 273.15 + t (\text{°C})$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

第 I 题 选择题 (40 分) (单选, 每题 5 分)

(1) 神舟十七号飞船搭载了“空间蛋白质分子组装与应用研究”，在太空中进行蛋白质结晶实验。下列说法不正确的是

- A. 维持蛋白质二级结构的作用力主要是范德华力
- B. X射线衍射技术可用于测定蛋白质三维结构
- C. 酶催化生物化学反应的过程体现了超分子的分子识别特性
- D. 太空中微重力环境能减少溶液中微粒的对流与沉降，有利于蛋白质形成规整的晶体结构

(2) 在化学实验报告册中，某同学记录以下实验数据：

- ① 用 50mL 烧杯量取 20.0mL 去离子水；
- ② 用 pH 计测得 HCl 溶液的 pH 是 2.36；
- ③ 用托盘天平称取 20.7234g 固体 NaOH；
- ④ 用标准盐酸溶液滴定未知浓度的 NaOH 溶液，用去 21.30 mL 盐酸。

其中合理的数据是

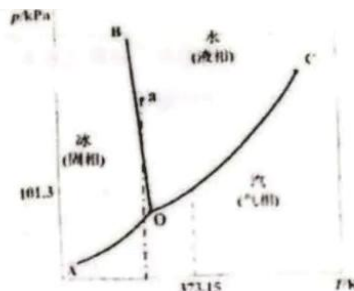
- A. ①④
- B. ③④
- C. ①③
- D. ②④

(3) 今年 2 月，我国多地遭遇冻雨灾害。冻雨是高空中的湿热水汽凝结为雨滴后落下，被低空的冷空气迅速冷却至冰点以下而形成的过冷水状态。过冷状态下的雨滴一经接触到地表物体表面立即结冰，从而对树木、建筑和道路产生损害。下图是水的相图，其中 OA、OB、OC 分别是固气平衡线、固液平衡线、气液平衡线。

以下叙述中，正确的是

公众号·自主选拔在线

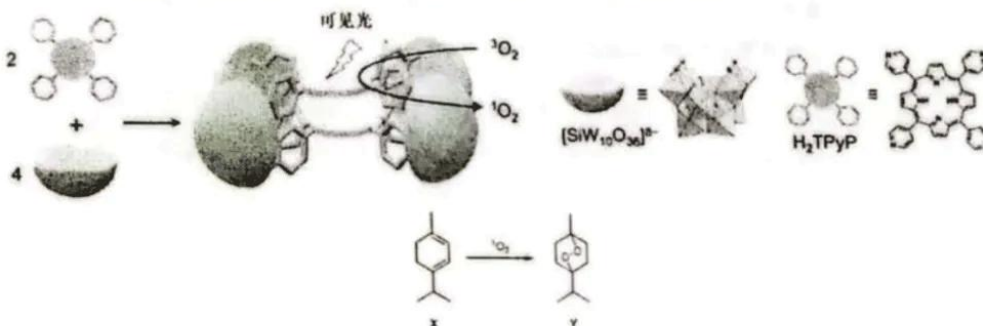
- A. 图中 O 点是常压下水的凝固点
 B. 冻雨是一种热力学不稳定的状态
 C. 冻雨可能处于图中 a 点的状态
 D. 向结冰的道路撒盐促进冰化是利用了盐水的凝固点比纯水高的原理



- (4) 根据等电子体原理, 下列关于分子或离子的空间结构表述不正确的是

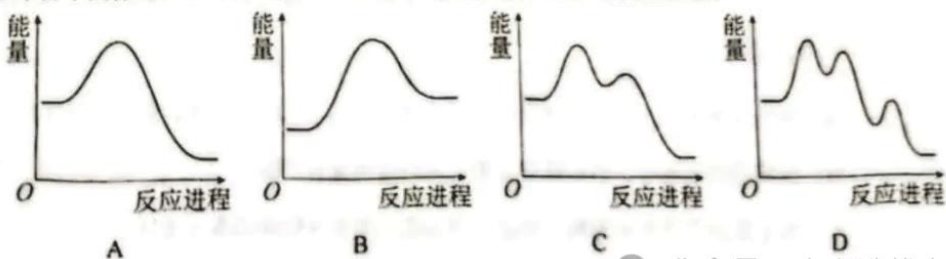
- A. CO_2 、 SCN^- 、 N_3^- 的价电子总数都为 16, 均为直线形
 B. SO_2 、 O_3 、 NO_2 的价电子总数都为 18, 均为 V 形
 C. CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_3^{2-} 的价电子总数都为 24, 均为平面三角形
 D. SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 ClO_4^- 的价电子总数都为 32, 均为正四面体形

- (5) 氧气的活化一直是化学家们研究的重点之一。如下图所示的含钨杂多酸根离子固定的双层卟啉化合物是一种新发现的氧气活化催化剂, 其原理是可以高效的实现三线态氧气分子 ($^3\text{O}_2$) 和单线态氧气分子 ($^1\text{O}_2$) 之间的转变, 使氧气以更高活性的状态参与到目标化学反应中。

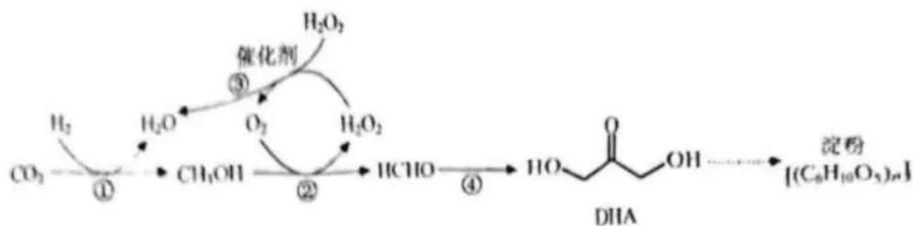


以下说法中正确的是

- A. 基态氧气为三线态, 激发态氧气为单线态
 B. 激发态氧气具有高活性的原因是其具有双自由基的性质
 C. 卟啉结构呈平面是因为能够形成稳定的 Π_{16}^0 大 π 键
 D. 二烯烃 X 与激发态氧气反应的产物 Y 中含有 2 个手性碳原子, 有 4 种光学异构体
- (6) 以下哪个图像是 2-溴-2 甲基丙烷在乙醇中溶剂解过程反应势能变化图



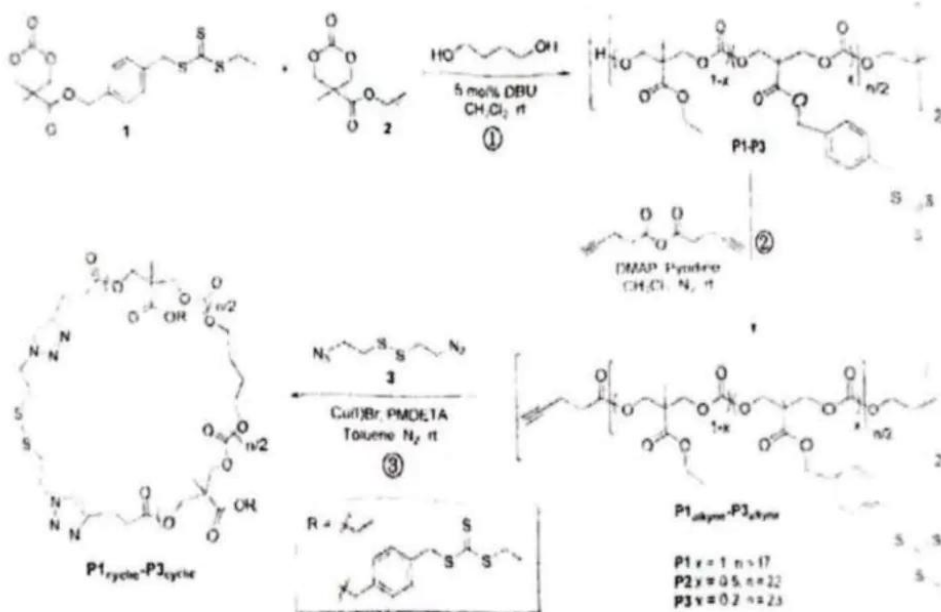
(7) 我国科学家研究成果“无细胞化学酶系统催化 CO₂ 合成淀粉”取得重要进展，其中一步核心反应如下图所示所示。



下列说法错误的是

- A. 反应①中每消耗 44 g CO₂，转移 6 mol 电子
- B. 反应③中的催化剂，实验室中可用 MnO₂
- C. HCHO 与 DHA 的混合物 30 g 中含有 2 mol O
- D. 淀粉与纤维素，不互为同分异构体

(8) 巴里·夏普莱斯等人因“点击化学”获得 2022 年诺贝尔化学奖。“点击化学”利用化学卡扣（如缺叠氮化物）快速、高产率地将分子片段拼接在一起，可以高效合成链状或环状大分子。利用该方法合成环状聚碳酸酯的过程如下。



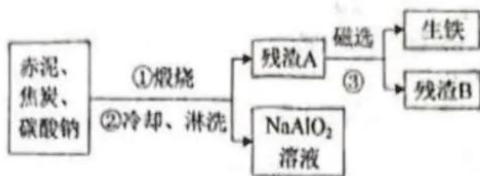
下列说法不正确的是

- A. 反应①参加反应的 1 和 2 的总物质的量与 1,4-丁二醇的物质的量之比为 n:1
- B. 反应③的过程中，也可能得到更长链的线性聚合产物
- C. 为了得到环状聚碳酸酯，最后一步反应，需要在较稀浓度下进行
- D. 环状聚碳酸酯 P_{1cyclic}、P_{2cyclic}、P_{3cyclic} 孔径相同

第2题 赤泥的回收利用 (12分)

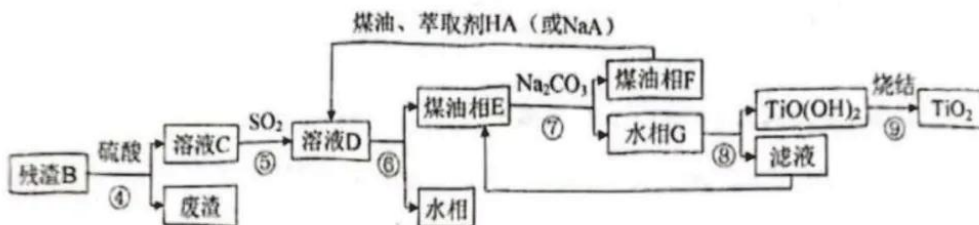
由铝土矿生产氧化铝的过程中产生的废渣(赤泥)中含有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 和微量的稀土元素化合物, 可以通过下列工艺将各金属元素回收利用。

I. Al 和 Fe 的回收



- (1) 焦炭的作用是_____ (填“氧化剂”或“还原剂”).
 (2) 写出煅烧时生成 $NaAlO_2$ 的化学方程式_____.

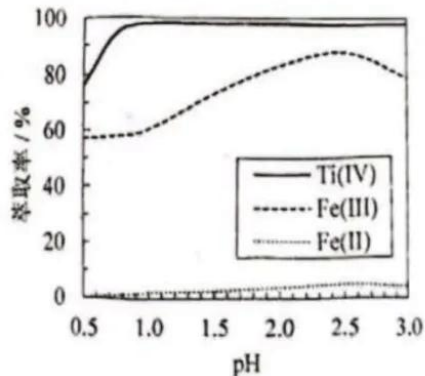
II. 萃取法回收 Ti 和稀土元素



已知: 萃取剂 HA 是一种有机弱酸, 易溶于有机溶剂, 水溶液中能发生电离 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$.

A^- 可以与钛、铁和稀土金属等离子络合, 形成易溶于有机溶剂的配合物。

- (3) ⑥的实验操作是_____。
 (4) HA 对钛和铁的萃取率 (进入有机相的离子占投料离子的质量分数) 随 pH 变化如右图。
 i. 结合右图说明⑤通入 SO_2 的目的是_____。
 ii. $pH < 1$ 时, HA 对钛的提取率明显降低, 结合平衡移动原理解释原因_____。
 iii. 提取过程中控制溶液的最佳 pH 约为_____。
 (5) 写出⑦中有机相中的 $TiOA_2$ 转化成水相中 $TiO(OH)_2$ 沉淀的离子方程式_____。
 (6) 该流程中稀土元素可在_____中富集。



第3题 氢气的储存 (10分)

氢能是一种优秀的新型清洁能源, 储氢材料的发展对氢气的高效存储起到至关重要的作用, 也是氢气能否被广泛利用的关键。

- (1) 氢气沸点低, 加压也难以液化的原因是: _____。
 (2) AMH_4 型分子是一类无机小分子储氢材料, 其中 A 可为 Li、Na、K, M 可为 B、Al、Ga。
 ①研究发现, 该类分子中 A^+ 离子半径越大、M 元素电负性越强, 分子越稳定, 则该类分子中最稳定

的一种的化学式为_____。

②NaAlH₄可以通过热分解放氢，其反应如下：



则NaAlH₄的可逆储氢容量(储存的氢气所占的质量分数)为_____%(保留一位小数)。

③NaBH₄可以通过水解反应放氢，反应的化学方程式为_____。

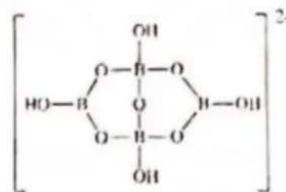
将水解产物通过一定方法转化为硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O)，再用H₂重新还原为NaBH₄，即可实现储氢，硼砂中阴离子的结构如图，以下有关说法正确的是_____。

A. 硼砂中Na⁺与结晶水分子的个数比为1:4

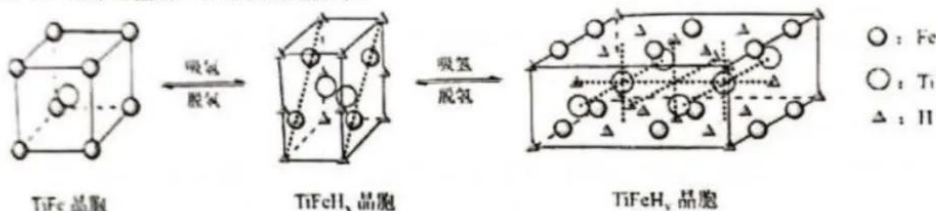
B. 硼砂阴离子是一个平面结构

C. 硼砂中B与O的杂化方式都相同

D. 硼砂中存在离子键、共价键、氢键等相互作用



(3) TiFe合金是近年倍受关注的新型储氢合金，氢气在合金表面分解为氢原子，并进入金属原子形成的空隙中，TiFe合金的一种储氢过程如下：



①TiFe晶胞属于立方晶系，Ti位于体心，它的点阵型式为_____；若TiFe晶体中Ti的半径为0.137 nm，Fe的半径为0.121 nm，则TiFe晶体的密度为_____g·cm⁻³(保留3位有效数字)

②在TiFeH₉的晶胞中，氢原子嵌入由Ti和Fe共同组成的_____空隙中(填“四面体”或“八面体”)。

③1 mol TiFe完全转变为TiFeH₉可以吸收标准状况下_____L H₂。

④已知TiFe合金形成金属氢化物的过程为放热反应，从平衡角度分析提高TiFe储氢率的措施有_____。

A. 提高温度 B. 降低温度 C. 提高H₂分压 D. 将TiFe合金粉碎成更小颗粒

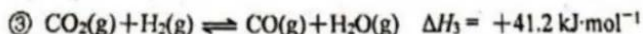
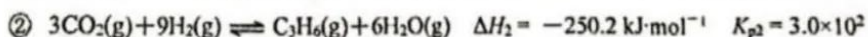
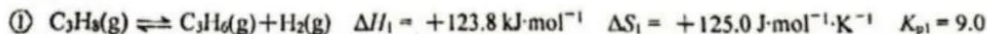
第4题 化学平衡(10分)

CO₂与烷烃的耦合反应有利于减少空气中CO₂的含量，实现“碳达峰”、“碳中和”的目标。

I. CO₂与C₃H₈的耦合反应：

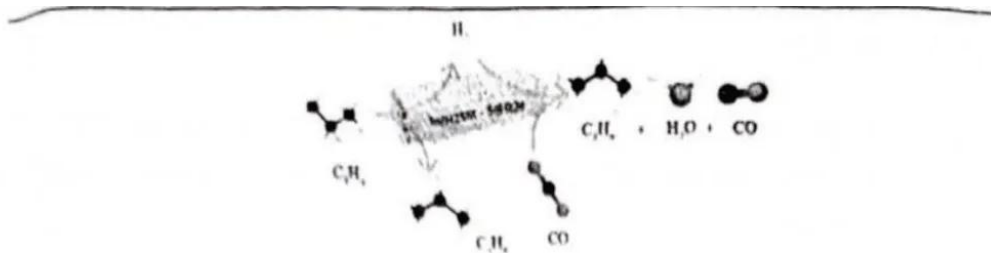
已知：用分压表示的平衡常数为K_p，分压=总压×物质的量分数

温度为T℃时，反应：



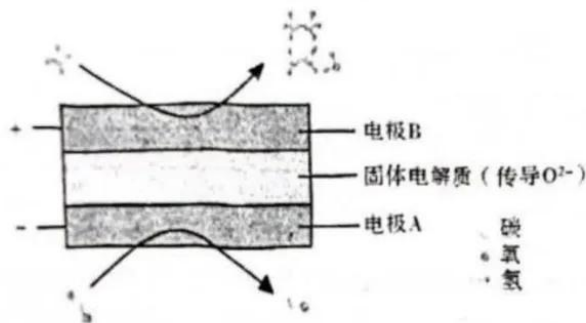
(1) CO₂与C₃H₈耦合反应在In/HZSM-5催化剂作用下的微观过程如下：

公众号·自主选拔在线



写出该过程的热化学方程式_____。

- 2) 在一定温度下, 向恒容密闭容器中充入一定量 C_3H_8 , 发生反应①, 达到平衡时压强增大 20%, 则平衡时混合气体的平均摩尔质量是起始的_____倍, C_3H_8 的转化率为_____。
- 3) 温度为 $T^\circ C$ 时, CO_2 与 C_3H_8 耦合反应时发生另一反应 $9C_3H_8(g) + 3CO_2(g) \rightleftharpoons 10C_2H_4(g) + 6H_2O(g)$, 则该反应的平衡常数 $\lg K_p =$ _____ (写出计算过程)。
11. 科学家利用电化学装置实现了 CH_4 和 CO_2 两种分子的耦合转化, 其原理如下图所示:



- 4) 阴极上的反应式为_____。同温同压下, 若生成的乙烯和乙烷的体积比为 2 : 1, 则消耗的 CH_4 和 CO_2 体积比为_____。

第 5 题 主族元素推断 (13 分)

主族元素 X 可以形成各种各样的含氧酸, 在这些含氧酸中它表现出多种不同的氧化态。

单质 X 在加热条件下可以溶解在浓氢氧化钠溶液中, 这个反应的产物很多, 主要产物是气体 G 和盐 B1。盐 B1 的溶液酸化产生酸 A1, 其可以通过用乙醚从水液中萃取而分离出来。纯净的酸 A1 为白色晶体, 熔点为 $26.5^\circ C$ 。

如果 X 的另一个较为稳定的同素异形体在碱中被亚氯酸钠或双氧水氧化, 则生成盐 B2。将盐 B2 通过阳离子交换柱可以制得含 X 的酸 A2 的二结晶水合物 ($w(H_2O) = 18.18\%$)。A2 利用在 P_2O_5 进一步进行真空脱水可以获得无水酸, A2 酸分子具有对称中心、二重旋转轴和与之垂直的镜面。

酸 A2 在 $73^\circ C$ 分解, 而在微热下也可以同时发生两种转化: 一是异构成酸 A3, 另一种是歧化生成等物质的量的两种酸 A4 和 A5。A3 分子不具有二重轴和镜面, 核磁共振谱说明其中 X 原子具有两种不同的环境。A4 和 A5 分子具有相似的结构, 二者都具有镜面, 而 A5 分子中含有更多氧原子, 同时具有与第一个镜面垂直的镜面和一个沿两镜面相交线的二重旋转轴。

- (1) 写出题中涉及的除 G 外所有未知物的化学式。

公众号 · 自主选拔在线

(2) 画出酸 A1-A5 的结构。

(3) 指出测定 A3 分子中 X 的环境使用的是哪一种核磁共振谱。

X 还有其他的含氧酸,但它们中的许多难以纯净的形式分离出来,它们的盐大部分是已知的。其中,一些简单钠盐 B6、B7、B8 包含相同数量的钠原子和 X 原子,并且氧原子数递增 1 个, B6 和 B7 中氧的质量分数分别为 38.10% 和 40.91%。

(4) 写出 B6-B8 的化学式,并画出它们的结构。

第 6 题 铁离子的颜色之谜—铁的配合物化学 (15 分)

铁盐的水溶液通常显黄色,但这并非水合铁离子的颜色,文献表明, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 显浅紫色,其磁矩 $\mu = 5.8\mu_B$ 。(提示:磁矩与未成对电子数相关, $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$,其中 n 为未成对电子数)

(1) 根据价键理论, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中 _____ (填元素符号) 的孤电子对填入中心离子的 _____ 杂化轨道,形成配位键。

(2) 为探究铁盐溶液呈黄色的原因,进行了实验:

序号	实验操作	现象
1	向 2mL 浓硫酸中小心滴加 2 滴饱和 FeSO_4 溶液	溶液呈浅紫色
2	向 2mL 0.05 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中滴加少量 3 mol/L H_2SO_4	溶液黄色变浅
3	向 2mL 0.1 mol/L FeCl_3 中滴加少量 6 mol/L HCl	溶液黄色加深

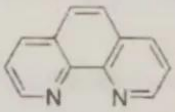
下列说法不正确的是 _____。

- A. 实验 1 中选择浓硫酸的原因是酸性强且含水量少,能防止 Fe^{2+} 水解,同时能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}
- B. FeCl_3 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液显黄色的原因相同,即 Fe^{3+} 水解产生的 $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 等物质显黄色
- C. 将实验 3 所得溶液分为两份,分别加入稀硝酸和稀硝酸酸化的 AgNO_3 溶液,后者颜色更浅
- D. 上述实验说明 OH^- 对 Fe^{3+} 的配位能力强于 H_2O

(3) Fe^{3+} 水解生成多种有色离子,其中包括二聚离子 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$,画出其结构。

(4) 实验 2 未能得到浅紫色溶液的原因是 Fe^{3+} 水解能力很强,少量水解产物的黄色即可掩盖 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浅紫色。根据晶体场理论,写出 Fe^{3+} 的价电子排布式,并分析 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 显紫色的原因。

(5) Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的定性、定量检测也涉及多种配合物,常用于检验 Fe^{3+} 的试剂是 KSCN ,用于检验 Fe^{2+} 的

试剂是邻二氮菲(缩写 phen,结构为 ) ,请画出所有 $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的结构。(用 $\text{N}\sim\text{N}$ 表示邻二氮菲)

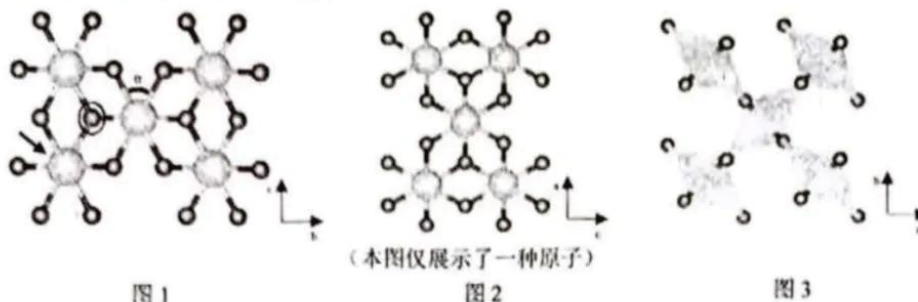
(6) 邻二氮菲对 Fe^{2+} 的配位能力强于 Fe^{3+} 。已知 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的稳定常数 $K_{\text{st}} = 2.00 \times 10^{21}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77\text{V}$, $\varphi^\ominus([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}) = +1.15\text{V}$,求 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 的稳定常数。

(7) 邻二氮菲检测 Fe^{2+} 对溶液的 pH 有一定的要求,若向某溶液中加入 $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 邻二氮菲、 $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ FeSO_4 ,要使溶液中 90% 以上的 Fe^{2+} 转化为 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$,溶液的 pH 不能低于多少?

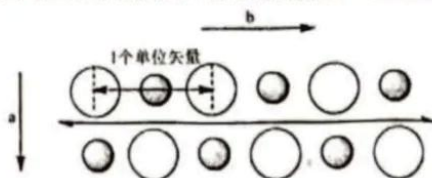
已知 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 4.87 \times 10^{-17}$, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{phen}) = 9.14$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的稳定常数 $K_{\text{st}} = 2.00 \times 10^{21}$ 。

第7题 金红石的结构 (10分)

金红石是含钛的主要矿物之一,广泛用于光触媒材料。其晶胞沿不同方向的投影如图1~图3所示,晶胞参数 $a = b = 459.37\text{pm}$, $c = 295.87\text{pm}$ 。



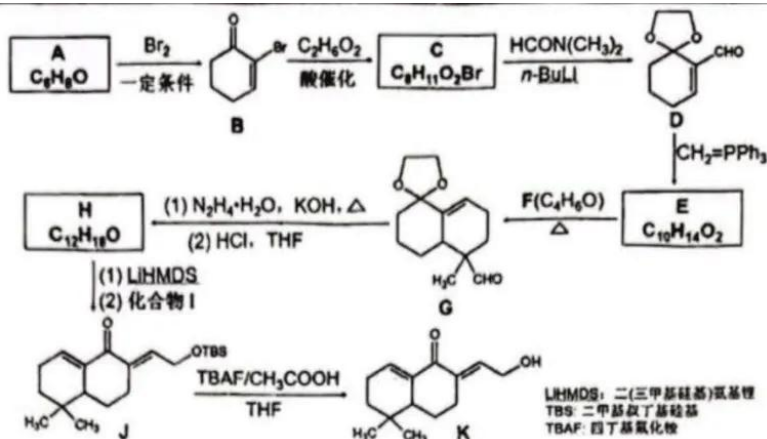
- (1) 该晶体中的 O 原子的配位数是____, Ti 原子的配位数是_____。
- (2) 沿 c 轴方向的 Ti-O 八面体的连接方式是____ (填“共棱”、“共面”或“共顶点”)。
- (3) 该晶体属于____晶系,其点阵类型是_____。
- (4) 计算金红石 TiO_2 的晶体密度。
- (5) 已知该晶体中存在两种 Ti-O 键,图1“O”中的原子与体心原子距离为 198.00 pm , 两条 Ti-O 键夹角 $\alpha = 81.21^\circ$ 。
 - ①计算另一种 Ti-O 键长。
 - ②以图1箭头所指的原子为原点,沿图中所给坐标轴方向建系,写出晶胞中所有氧原子的分数坐标。
- (6) 金红石的 O 原子可近似地看作六方最密堆积,堆积层原子呈波浪形起伏排列。以大写字母 AB...代表氧原子的排列方式,小写字母 ab...代表 Ti 原子的排列方式,不同位置的原子可以用下加角标加以区分,如 a_1a_2 , 请写出该晶体的堆积形式。
- (7) 螺旋轴是晶体微观对称性所特有的,其对应的对称操作是旋转和平移联合对称操作,螺旋轴 n_m 的基本操作是绕旋转轴转 $2\pi/n$, 再沿轴的方向平移 m/n 个和轴平行的单位矢量。
例如:下图为 NaCl 晶体的平面二维结构,大球代表 Cl^- , 小球代表 Na^+ 。图中按水平的二重螺旋轴旋转 180° 、再沿向量 b 方向平移 $1/2$ 单位矢量,图形得到复原,即 NaCl 晶体中存在 2_1 螺旋轴。



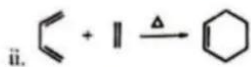
TiO_2 晶体中存在两种不同类型的螺旋轴 (分别用 Δ 、 \times 表示)。判断两种螺旋轴的类型并在图1、图3中用符号标出相应的位置: Δ 代表____螺旋轴; \times 代表____螺旋轴。

第8题 (12分) 药物合成

我国科学家从甘西鼠尾草分离出的二萜类化合物可用于治疗心血管疾病,目前已实现人工合成,其中中间体 K 的一条合成路线如下。



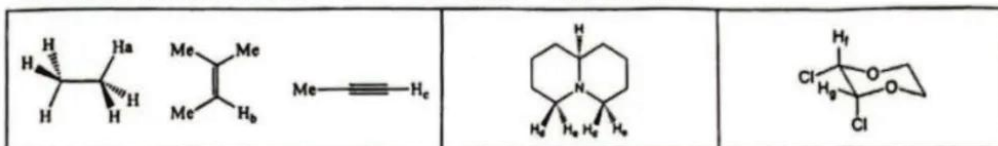
已知: i. $R-CHO \xrightarrow{CH_2=PPh_3} R-CH=CH_2$



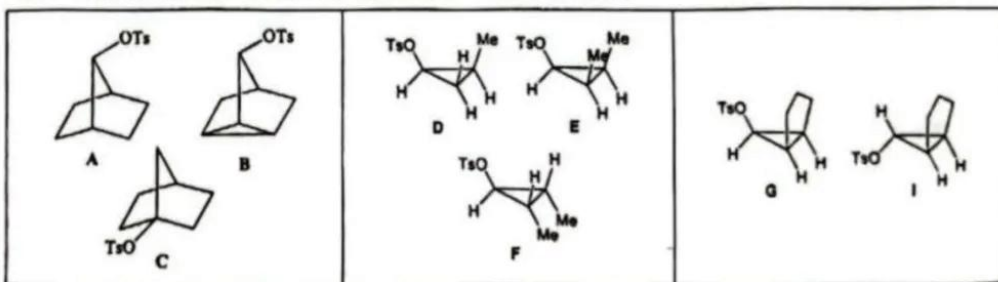
- (1) K 分子中是否含有手性碳原子? (如果有, 答出手性碳原子个数) _____.
- (2) A 中所含的官能团有_____.
- (3) B→C 的化学方程式是_____.
- (4) E 的结构简式为_____.
- (5) ① E→G 的反应类型是_____;
② F 的结构简式为_____.
- (6) I 为醛类化合物, H 和 I 的结构简式是_____.

第9题 有机化合物性质的比较 (10分)

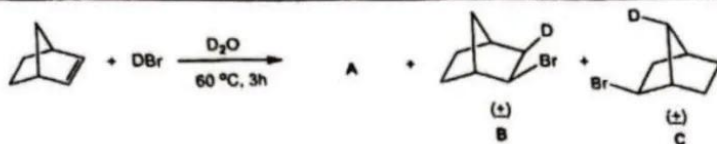
(1) 比较下列各组化合物中的 C-H_x (x=a-g) 的键长 (从大到小排序)



(2) 比较下列化合物在 EtOH 中溶剂解的速率 (从大到小排序)

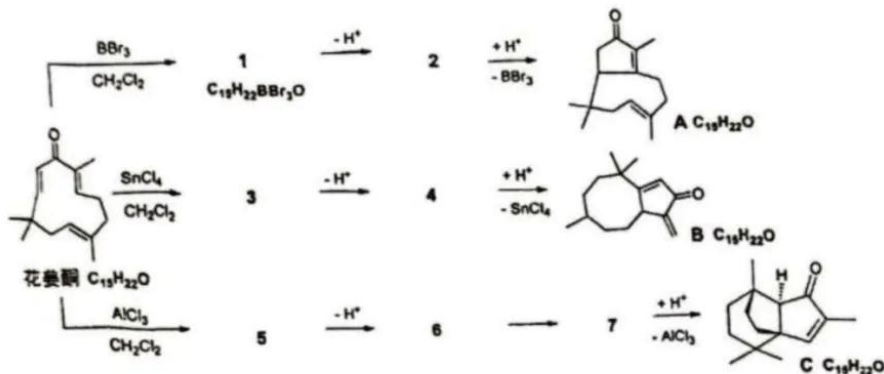


(3) 画出降冰片烯与溴化氙反应的产物 A 的结构式 (要求立体化学), 并解释产物 B 和 C 生成的原因。



第10题 花姜酮的合成 (18分)

花姜酮 (zerumbone) 是一种单环倍半萜类化合物, 具有抗癌、抗炎等生物活性, 在 Lewis 酸作用下, 花姜酮可转化为化合物 A~C。



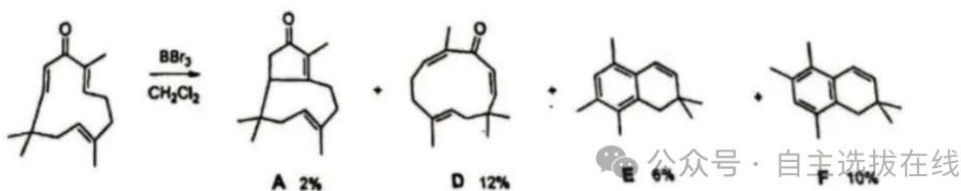
(1) 下列有关花姜酮叙述正确的是_____。

- a) 花姜酮分子结构中含有 3 个反式双键;
- b) 花姜酮分子结构含有 4 个不饱和度;
- c) 花姜酮官能团的名称是羰基和烯烃;
- d) 花姜酮分子具有手性;
- e) 花姜酮与化合物 A~C 互为碳架异构体。

(2) 化合物 1~6 为并环化合物, 7 为螺环化合物, 画出中间体 1、4、6、7 的结构式。

(3) 进一步研究发现, 花姜酮在 BBr₃ 作用下, 除了生成 A 外, 还得到了 D~F, 且 D~F 的产率比 A 高。

画出由 D 生成 E 和 F 的关键中间体 (6 个), 简要解释 D~F 的产率比 A 高的原因。



关于自主选拔在线

自主选拔在线聚焦名校拔尖人才培养, 提供新高考生涯规划、强基计划、综合评价、三位一体、专项计划、少年班、研学实践、学科竞赛、综合素质评价、新高考选科、大学专业、志愿填报、港澳升学、中外合作校、大学保研留学等政策资讯, 致力于帮助更多考生圆梦理想高校! 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 95% 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**。



微信搜一搜

自主选拔在线

关注自主选拔在线微信公众号，领取更多福利

对话框发送【**思维导图**】，领取《**高中九大学科思维导图（彩图版）**》

对话框发送【**福利**】，领取新人专属福利，不定时更新