

“扬子石化杯”第38届中国化学奥林匹克(初赛)选拔赛暨 2024年江苏赛区复赛试题

(2024年7月28日9:00-12:00)

第1题(15分。本题共5小题, 每小题3分。每小题只有1个正确答案。)

1-1 已知 $K_{sp}(\text{PbSO}_4) = 1.6 \times 10^{-8}$, $K_{sp}(\text{PbI}_2) = 7.1 \times 10^{-9}$, $K_{sp}(\text{PbCO}_3) = 7.4 \times 10^{-14}$ 。混合溶液中含有 SO_4^{2-} , I^- 和 CO_3^{2-} , 浓度均为 0.010 mol/L , 逐滴加入 0.010 mol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时, 最先和最后沉淀的阴离子分别是 ()

- A CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} B CO_3^{2-} 、 I^- C I^- 、 SO_4^{2-} D SO_4^{2-} 、 I^-

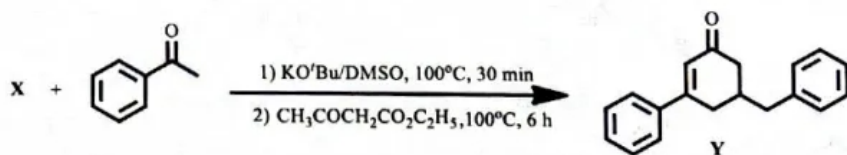
1-2 下列现象与“镧系收缩”无关的是 ()

- A 金属 Pd 和 Pt 晶胞参数相似 B $6s^2$ 惰性电子对效应
C Zr 和 Hf 难以用化学方法分离元素 D HgI_2 晶体为红色

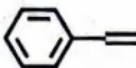
1-3 下列化合物热稳定性比较中, 关系不正确的是 ()

- A $\text{CdCO}_3 > \text{CaCO}_3$ B $\text{K}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{SO}_4$
C $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 < \text{ZnCO}_3$ D $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Ag}_2\text{CO}_3$

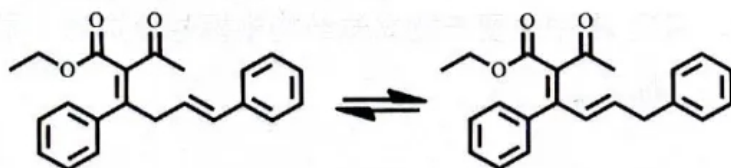
1-4 重要的有机中间体 Y 可通过如下多组分反应“一锅法”合成。



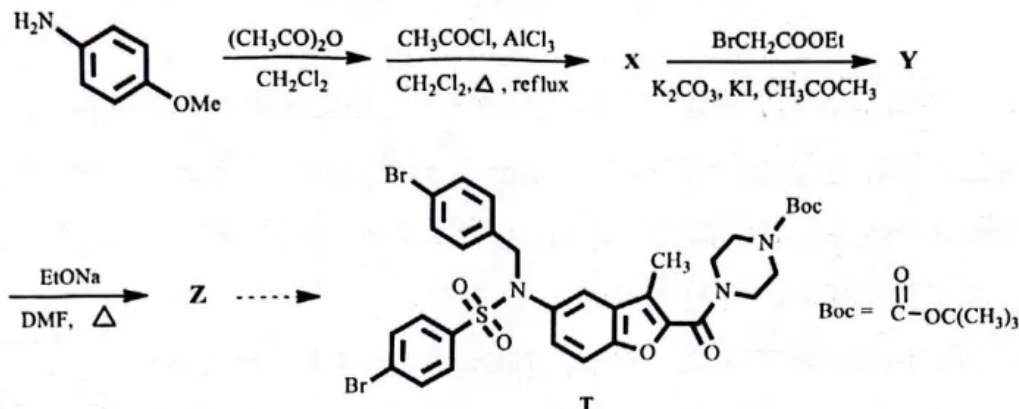
下列说法正确的是 ()

- A 化合物 X 的结构式为 
- B 反应过程没经过醇脱水反应, 但有 CO_2 生成
- C 整个反应过程中, KO^tBu 只促进了第一步反应

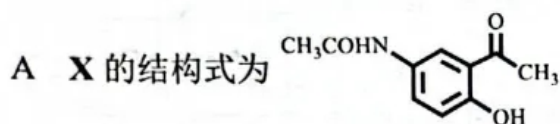
D 反应过程中存在



1-5 化合物 **T** 可能具有抗肿瘤生物活性, 其合成路线如下:



下列说法不正确的是 ()



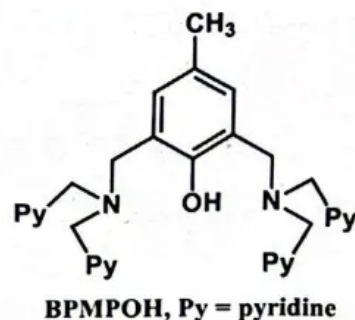
B $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 步骤中, 加入的 KI 可与 $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ 作用生成 $\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, 使 **Y** 更容易生成

C **T** 分子中间的稠环结构中, 参与共轭的电子数是 8, 因此这个结构没有芳香性。

D 哌嗪衍生物 $\text{Me}-\text{N}-\text{piperazine}-\text{N}-\text{Boc}$ 的最稳定的构象是

第2题 (14分) 铜离子是氧化还原反应和生物化学过程的常见参与者之一。氧分子能与 $\text{Cu}(\text{I})$ 键合形成双核配合物并能发生质子化反应。部分研究工作如下:

(1) 在室温和 Ar 保护下, 向含有一定量 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BArF}$ (BArF : $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) 的 MeTHF (有机溶剂) 溶液中加入如图所示的 BPMPOH 配体, 搅拌 10 min 后得到了亮黄色溶液。然后加入一定量的有机碱 $t\text{BuP}_1$, 变为亮橙色溶液, 再加入戊烷后得到了橙色固体。固体经洗涤重结晶后, 质谱分析表明其含有 $[\text{Cu}_2(\text{BPMPO}^-)]^+$ 配离子 (**A**)。顺磁共振波谱测试, 其未出现吸收谱信号。



(2) 在手套箱中将含有一定量 (**A**) 的 MeTHF 溶液冷却至 -90°C 后向其通入 O_2 。UV-vis 原位测试显示, 在 $\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$ 处出现了 $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{-O}_2^{2-}$ 的特征吸收峰, 质谱分析表明其离子组成为 $[\text{Cu}_2(\text{BPMPO}^-)(\text{O}_2^{2-})]^+$ (**B**), (**B**) 的顺磁共振波谱测试也未出现吸收谱信号。而当 (**B**) 的溶液中加入氧化剂 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BArF}$ 后, $\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$ 处的特征吸收峰消失 (该产物溶液标记为 **C**), 其顺磁共振波谱测试出现了吸收谱信号。

(3) -90°C 时, 向 (**B**) 的溶液中加入 2,6-二甲基吡啶三氟甲磺酸, 生成了相应的过氧化物质子化配离子 $[\text{Cu}_2(\text{BPMPO}^-)(\text{OOH}^-)]^{2+}$ (**D**)。

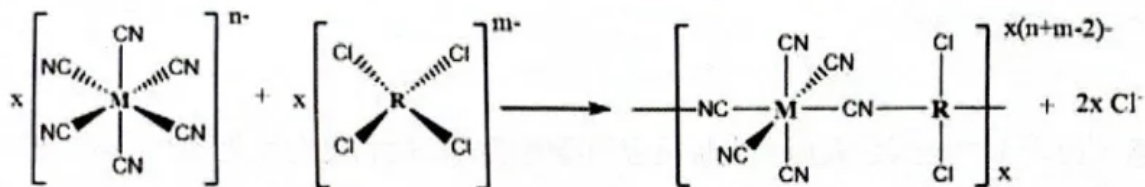
根据题意回答下列问题:

2-1 分别画出 A、B、C 和 D 的结构示意图, 并标注 Cu 的氧化态。

2-2 制备过程中加入一定量有机碱 tBuP_1 的作用是_____; 如不加, 则得到什么结构的配离子? (以结构示意图表示)

2-3 物质 B 无顺磁吸收谱信号而 C 有, 原因为_____。

第3题 (10分) 以醇类等小分子为燃料的直接液体燃料电池中, 其阳极电催化剂直接决定了电池的性能、寿命和成本。不同合成策略用来实现对阳极电催化剂的形貌和结构调控。一般合成过程表述为: 贵金属氯化物 $[\text{RCl}_4]^{2-}$ ($\text{R}=\text{Pd}$ 和 Pt 等) 和过渡金属氰化物 $[\text{M}(\text{CN})_n]^{a-}$ ($n=4$ 或 6 , $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 等) 在一定条件下经配位取代反应形成生成“氰胶”(一类具有凝胶特性的无机双金属高分子聚合物, 如下图所示)。氰胶在还原剂作用下可生成贵金属合金催化剂。



如研究者使用 K_2PdCl_4 和 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为前驱体合成了一种新颖的含氰基的无机聚合物凝胶 A, 凝胶中物质的量比 $n(\text{Pd}) : n(\text{Fe}) = 2:1$, 存在桥键氰基 (即 $\text{Fe}-\text{CN}-\text{Pd}$ 键)。研究者利用 K_2PdCl_4 和 $\text{Mo}(\text{CO})_y$ 作为反应物, 在油相高温条件下合成出几个纳米厚度的超薄二维 Pd 纳米片, 其平面方向暴露的晶面是 (111); 而用抗坏血酸替代 $\text{Mo}(\text{CO})_y$, 则生成无规则的 Pd 纳米小颗粒。根据题意回答下列问题:

3-1 画出 A 的结构式。

3-2 K_2PdCl_4 中 Pd 的价电子组态为_____。

3-3 $\text{Mo}(\text{CO})_y$ 中的 $y =$ _____; 中心元素的杂化形式为_____; 配合物构型为_____; 配位键为_____;
Mo 的价电子构型为 (用晶体场理论中 t_{2g} 和 e_g 表示) _____。

3-4 $\text{Mo}(\text{CO})_y$ 在形成超薄 Pd 纳米片中的两个主要作用为①_____、②_____。

第4题 (10分) 烧碱 (氢氧化钠) 在生产和贮存过程中因吸收空气中 CO_2 而成为 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合碱。在测定烧碱中 NaOH 含量的同时, 通常要测定 Na_2CO_3 的含量, 故称为混合碱的分析。分析方法常采用双指示剂法, 测定时先在混合碱试液中加入酚酞, 用浓度为 c 的 HCl 标准溶液滴定至终点; 再加入甲基橙并继续滴定至第二终点。根据两个滴定终点时消耗的 HCl 标准溶液的体积, 计算混合碱中各成分含量。

某混合碱试液可能是 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 或它们的固体混合物的溶液。用 20.00 mL $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液, 以酚酞为指示剂滴定至终点。

4-1 试液中所含 NaOH 与 Na_2CO_3 物质的量比为 3 : 1，继续以甲基橙作指示剂滴定至终点，需加入多少毫升 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液？

4-2 原固体试样中所含 NaHCO_3 和 NaOH 的物质的量比为 2 : 1，继续以甲基橙作指示剂滴定至终点，需加入多少毫升 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液？

4-3 若加入甲基橙后滴加半滴 HCl 溶液，试液即呈终点颜色。判断试液组成如何？

4-4 苹果酸 H_2A ($\text{pK}_{\text{a}1} = 3.4$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 5.10$) 是一种具有生理活性的二元羧酸，在生物体新陈代谢、疾病预防和治疗、新型材料研发等方面发挥着重要作用。

4-4-1 若苹果酸水溶液的总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在近生理 $\text{pH} = 7.30$ 时，苹果酸主要以 _____ 形式存在。(填 H_2A 、 HA^- 或 A^{2-})

4-4-2 向 50.00 mL 的 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苹果酸溶液中，加入多少毫升 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液，才能将 pH 调至 5.60？

第 5 题 (10 分) 电池反应是两个电极反应的净结果，一般表现为氧化还原反应。但一些特别的电池，总的反应也可以是非氧化还原反应，仅表现为物质从高浓度向低浓度的转移。

5-1 试设计电池计算出 298 K 时水的离子积，已知 298 K 碱性条件下的氢电极标准电极电势 $\varphi^\ominus(\text{OH}^-|\text{H}_2) = -0.828 \text{ V}$ 。

5-2 298K 时，电池： $\text{Pb(s)}|\text{PbBr}_2(\text{s})|\text{CuBr}_2(\text{aq})|\text{Cu(s)}$ ， CuBr_2 水溶液的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，此时该电池的电动势 $E = 0.442 \text{ V}$ 。已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$ 。试通过这些测量数据，设计电池计算出 $\text{PbBr}_2(\text{s})$ 的 $K_{\text{sp}}^\ominus$ 。

第 6 题 (10 分) 古人有一种用银针试毒的方法，如果有毒银针会变黑。实际上是很不科学的，只有银针和一种不纯的砒霜中的硫化物起反应，才生成黑色的硫化银。如果碰到很纯的砒霜或者是其它不含硫的有毒物质，银针是不会变色的。银针在硫化氢气体中也会变黑。已知下列数据 ($p^\ominus$, 298 K)，回答下列问题：

物质	$\text{H}_2\text{S(g)}$	$\text{Ag}_2\text{S(s)}$	Ag(s)	$\text{H}_2(\text{g})$	S(斜方)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-20.15	-31.80	0	0	0
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	205.64	146.0	42.70	130.59	32.55

6-1 求 $\text{Ag}_2\text{S(s)}$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ (298 K)。

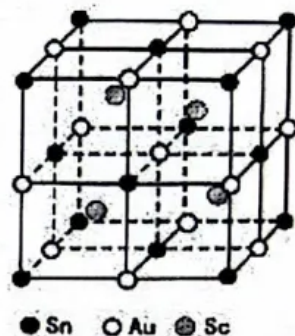
6-2-1 写出银针在硫化氢气体中受腐蚀的反应。

6-2-2 298 K 时，如果将银针放入总压为 $p^\ominus$ 由等量的 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S(g)}$ 混合而成的气体中，银针是否会被腐蚀？(写出计算过程)

6-3 如果银针在硫化氢气体中的反应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度无关, 求 500 K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

第7题 (11分) 发展新型能源是我国当前的重要国策。ABC型和 AB_2 型晶体材料在新能源方面扮演着重要角色。拓扑绝缘体材料 Half-Heusler 合金是 ABC 型的典型代表, 该类材料具有超导性、手性反常负磁阻等性质。储氢材料 MgH_2 属于 AB_2 型晶体材料, 其储氢量超过相同体积的液态氢, 且具有质量轻、价格便宜等优点。

$ScAuSn$ 属于 Half-Heusler 材料的一种。晶体结构测试表明: $ScAuSn$ 是立方晶系, 晶胞结构如图所示, 理论计算密度为 9.06 g/cm^3 。Sn 呈现面心立方的堆积方式; Au 占据八面体空隙, Sc 占据四面体空隙。根据题意回答下列问题:



7-1 晶体中 Sc 的堆积方式为_____; Sc 和 Sn 形成的结构空间点阵型式为_____; 结构基元的内容为_____。

7-2 试通过计算说明 Sc 和 Sn 之间的最短原子间距。

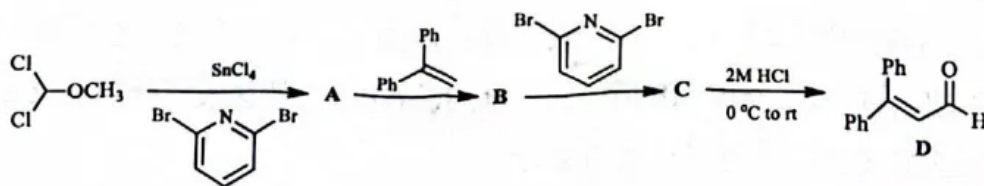
7-3 如果 Sc 占据 Sn 的全部四面体空隙, 则形成 AB_2 的结构形式, 试画出其正当晶胞沿体对角线方向的投影(用实线圆圈表示 Sn 原子的投影, 用黑点表示 Sc 原子的投影)。

7-4 MgH_2 晶体属四方晶系, 金红石(TiO_2)型结构, 晶胞参数 $a = 450.25 \text{ pm}$, $c = 301.23 \text{ pm}$, 密度 1.45 g/cm^3 。原子坐标为 Mg (0, 0, 0; 0.5, 0.5, 0.5), H (0.305, 0.305, 0; 0.805, 0.195, 0.5; -0.305, -0.305, 0; -0.805, -0.195, -0.5)。H 周边 Mg 的配位构型为_____; Mg 周边 H 的配位构型为_____。

7-5 已知 H 原子的范德华半径为 120 pm, Mg^{2+} 的半径为 72 pm, 试通过计算说明 MgH_2 晶体中 H 是以 H^- 形式存在。

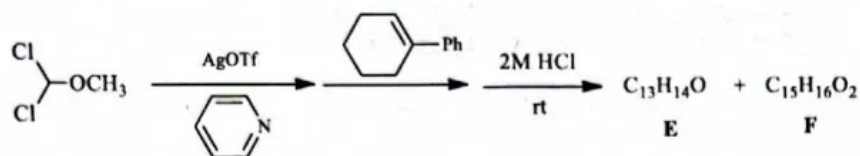
第8题 (12分)

8-1 利用 $MeOCHCl_2$ 和 $SnCl_4$ /2,6-二溴吡啶与烯烃反应, 可实现烯烃的甲酰化。化合物 D 的合成路线如下:



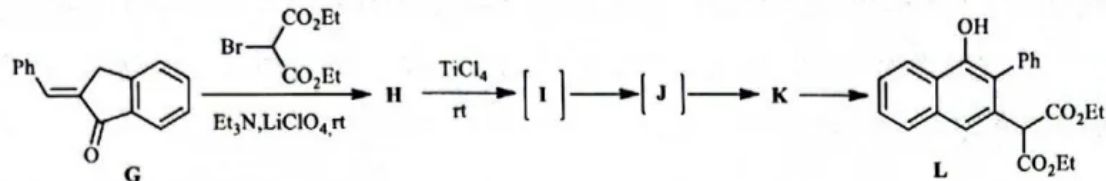
画出阳离子中间体 A、B 和中间产物 C 的结构简式。

8-2 利用 MeOCHCl_2 和 AgOTf /吡啶与烯烃反应, 也可实现烯烃的甲酰化。



画出产物 **F** 的结构简式。

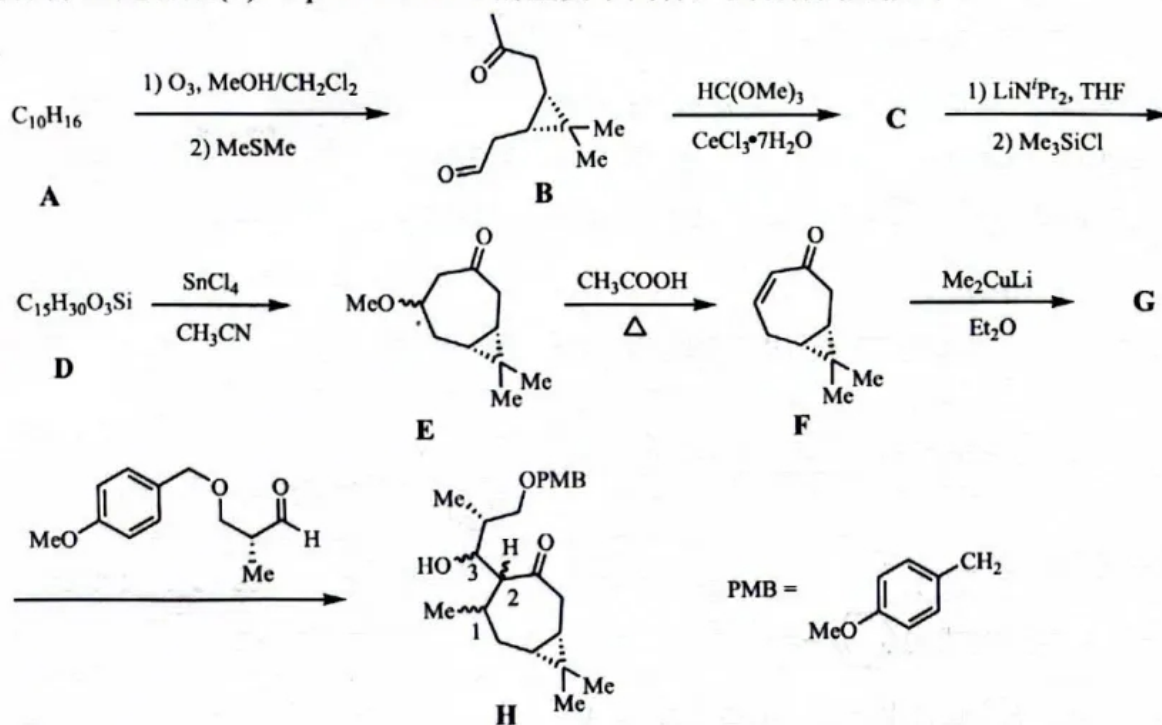
8-3 电子供体-受体螺环丙烷化合物 **H** 在 TiCl_4 作用下可合成扩环产物 **L**, 其合成路线如下:



8-3-1 画出螺环中间产物 **H**、1,3-偶极中间体 **I** 和中间产物 **K** 的立体结构简式。

8-3-2 化合物 **K** 到 **L** 转化中发生的是什么反应类型?

第9题 (8分) (+)-Euphorikanin **A** 是从大戟科植物甘遂的块根中分离出来的二萜类天然产物。化合物 **H** 是合成(+)-Euphorikanin **A** 的重要中间体, 其合成路线如下:



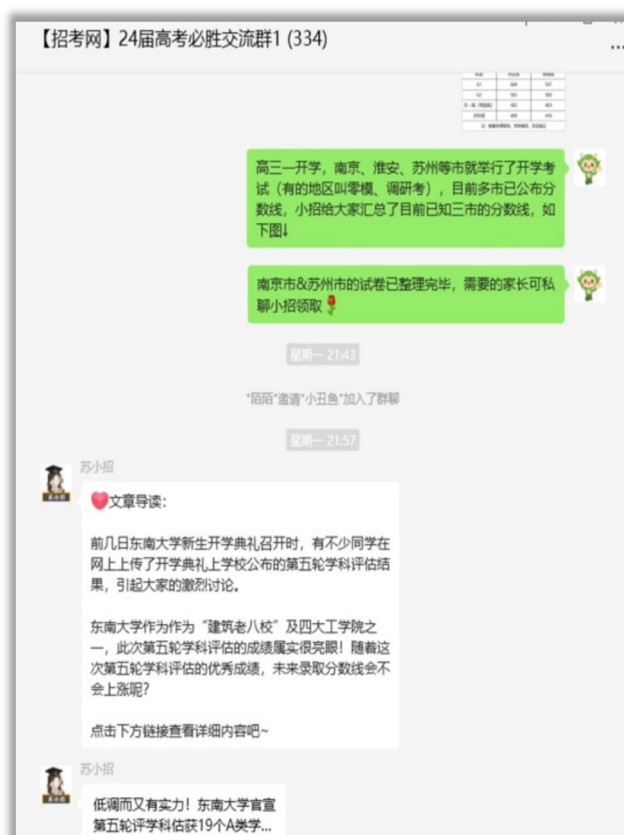
9-1 写出化合物 **A**、**C** 和中间体 **G** 的立体结构式。

9-2 **H** 为异构体混合物, 写出 **H** 中主要产物立体结构中标号分别为 1 和 2 的碳原子构型 (用 R/S 表示): 标号 1____, 标号 2____。

如需第一时间获取相关资讯及备考指南，欢迎加入江苏招生考试网建立的【江苏高考交流群】，群内会分享一手高考资讯、往年真题、学习资料、综评、强基、志愿填报等干货及答疑，群内还有不定时福利发放哦，快加入吧！



(招考网 qq 群资料)



(招考网微信群分享)

↓↓ 扫描下方二维码，添加苏小招微信，邀请您加入高考交流群，助力孩子高考！



另外，江苏招生考试网联合志愿通策划了多册升学资料，均可免费分享给需要的家长，欢迎咨询获取。

江苏招生考试网&志愿通专属资料库



高一高二高三适用



高一高二适用



高一高二高三适用



高一高二高三适用



高一高二高三适用



高一高二高三适用



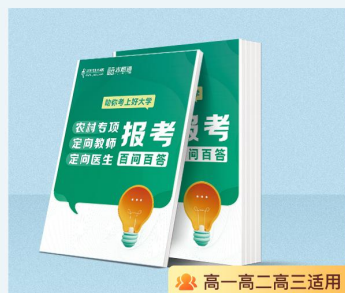
高三适用



高三适用



高三适用



高一高二高三适用



高一高二高三适用



高一高二高三适用