

全国化学竞赛初赛模拟试卷（01）

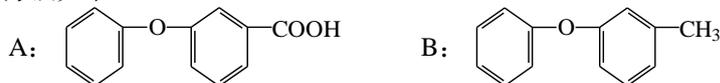
第一题（7分）

金属镁是银白色、有金属光泽的活泼金属，但镁带表面呈现灰黑色。用砂纸磨下镁带表面固体粉末，在空气中强热，有水气生成；另取粉末，加入稀酸，产生气体导入澄清石灰水中，产生混浊。如果将灰黑色灰黑色的镁条在纯氧中点燃，燃烧产物中有黑色物质生成。

1. 预测：镁条表面的灰黑色物质的组成是_____；黑色燃烧产物是_____。（填名称）
2. 设计实验确定灰黑色物质的具体组成；
3. 说明产生黑色燃烧产物的原因，并设计实验确认该产物成分。

第二题（8分）

有机物 A（右图）主要用于制备菊酯类杀虫剂，新制备方法是以有机物 B 为原料，用间接电氧化法合成，具体方法如下：



在电解槽的阴极区注入 10% H_2SO_4 溶液，阳极区注入 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合液，电解；结束后将电解液转入反应器中，并加入有机物 B。……

1. 系统命名法命名有机物 A 和 B；
2. 写出电极反应方程式；
3. 写出电解液氧化 B 的反应方程式和现象；
4. 请补充完整上述制备方法。

第三题（11分）

单质 A 和 B 能反应生成 C，C 是无色不燃性气体；A 的氧化物和 B 的氢化物也能反应生成 C 和 H_2O (①)；C 在 NaOH 溶液中反应生成 D 和 E；A 的氧化物与 NaOH 反应生成 D，而 B 的氢化物与 NaOH 反应不生成 E；E 在氨水中发生氨解生成 A 的氧化物沉淀 (②)，所得溶液中加入 NaAlO_2 可生成晶体 F (③)，E 和 F 的阴离子具有相同的空间构型。

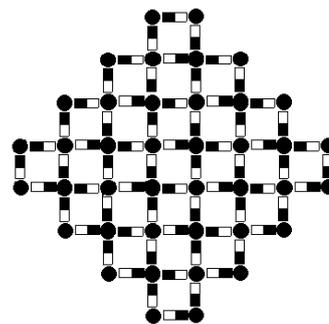
1. 写出 A~F 各物质的化学式；
2. 写出 E、F 的阴离子的空间构型；
3. 写出反应①、②、③的化学方程式；
4. 写出工业上用 3 个常见化工原料制取 C 的反应方程式；

第四题（10分）

1. 解释由高分子量烃组成的矿物油可以溶解于正己烷而不溶于水或者乙醇的原因。

2. 列举 2 种分子，要求：①非极性气体分子；②只有 1 个中心原子；③中心原子上有孤对电子；④中心原子的杂化类型不同；

3. $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 可以简单的看成层型结构, 其结构模型如右图所示 (■表示 CN^- ; ●表示 Pd^{2+})。指出结构基元的内容, 并画出二维正当素格子 (把此层状结构模型看作二维点阵)



4. 反式和顺式-1, 2-环戊二醇的红外光谱在 $3450\sim 3570\text{cm}^{-1}$ 区域内有一个宽的吸收带, 而在稀的 CCl_4 溶液中, 顺式异构体的这个谱带保持不变, 而反式异构体的这个谱带却移向高频, 并且变得尖锐。试说明这种区别。

第五题 (10分)

有 A、B 两种常见固体粉末, 均能溶于盐酸, 其中 A 释放出气体而 B 没有; 取 35.03g A 和 B 混合均匀装入反应器, 压实后密闭加热, 恰好完全反应, 生成 C 和 D 的混合物; 将该混合物溶于足量盐酸, 溶液颜色逐渐发生变化, 至反应完全后消耗 0.6mol HCl, 还有 12.71g 不溶物 D; 如果将混合产物溶于足量稀硝酸中, 则消耗 1.4mol HNO_3 , 并生成 4.48L (标况) 气体。

1. 写出 A、B、C、D 的化学式和 A、B 反应生成 C、D 的化学方程式;
2. 说明盐酸溶解混合产物后的溶液颜色变化现象和反应方程式。
3. 将 A、B 混合物装入反应器后必须压实, 为什么?

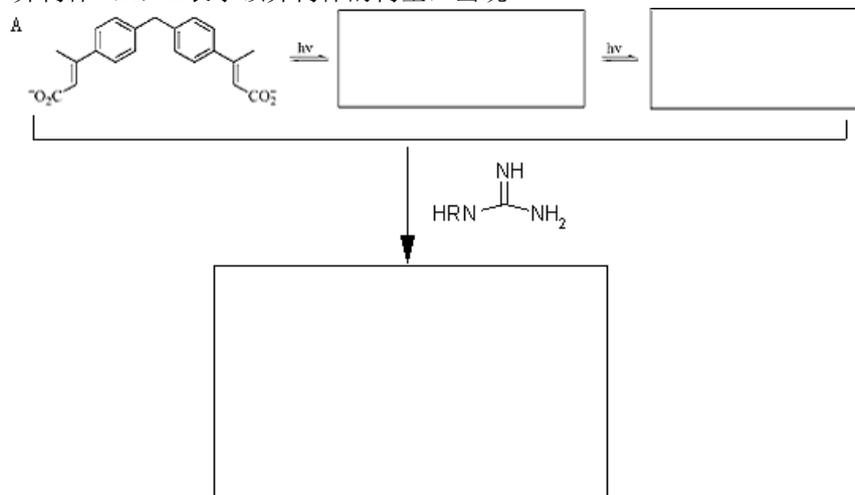
第六题 (10分)

动态组合化学是利用可逆反应构建动态组合物库, 在动态库中加入靶标分子, 使组合库的构建单元和靶标分子发生识别作用, 在动态库中诱导组装出与靶标分子具有最好结合效果的产物, 并加以富集。这一方法为确认具有催化和药物活性的主客体化合物提供了新的思路。

下图所示为动态组合化学库识别过程:



例如在光照的条件下, 利用光诱导分子双键互变, 产生双键 trans 与 cis 互变异构。Eliseev 发现有机物 A 的溶液在光照下会产生不等量的三种异构体, 当加入一个胍 ($\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$) 作为靶标驱动反应平衡移动时, 会发现有更多的 (X, Y) 一异构体 (X, Y 表示该异构体的构型) 出现。



1. 分别在图中画出另外两个异构体的结构式。
2. 胍为何能作为靶标分子驱动产生大量 (X, Y) 一异构体? 在方框内画图表示 (R 为异丙基)。
3. 请你概括动态组合化学的应用过程包括哪两个部分。

第七题 (6 分)

将 1.568L (标准状况) 的氯气通入 70℃、50mL 氢氧化钠溶液中, 被完全吸收, 并将溶液稀释到 250mL。吸此稀溶液 25mL, 用醋酸酸化后, 加入过量碘化钾溶液充分反应, 用标准硫代硫酸钠滴定, 消耗硫代硫酸钠溶液 5.0mL 时恰好到终点。将滴定后的溶液用盐酸调至强酸性, 用上述硫代硫酸钠再滴定到终点, 需要硫代硫酸钠溶液 30.0mL。

1. 通过计算写出符合上述条件的总化学方程式。
2. 计算稀释后溶液中 Cl^- 物质的量浓度。

第八题 (11 分)

某饱和烃分子 X 由仲、叔、季三种类型的碳原子组成, 且其个数比是 5 : 3 : 1 (仲 : 叔 : 季); 通过核磁共振检测发现, X 分子内的氢原子处于 5 种不同的化学环境, 并准确测得其中 4 类氢原子的个数比是 1 : 1 : 2 : 2; 通过凝固点下降法测得 X 的摩尔质量不超过 300g/mol; 拉曼光谱显示 X 分子由若干个六元环组成, 其中有 1 条碳碳键比其余全部碳碳键都要长。

1. 请写出 X 的化学式, 并分析理由;

2. X 的一氯取代物有 _____ 种; X 分子中碳碳键有 _____ 条;
3. 画出 X 的结构简式。

X:

第九题 (11 分)

硫化锰 MnS 是赭色物质, 用碱金属硫化物沉淀制得。

1. 计算纯水中 MnS 的溶解度?

已知 MnS 的 K_{sp} 为 3×10^{-14} , H_2S 的 K_1 和 K_2 分别为 1.0×10^{-7} 和 1.2×10^{-13}

2. α - MnS 晶体属于立方晶系, 用 X 射线粉末法测得该晶体晶胞参数 $a = 522.4 \text{ pm}$;

(1) 26℃ 测得该晶体的密度为 4.05 g/m^3 , 请计算一个晶胞中的离子数;

(2) 若某 α - MnS 纳米颗粒形状为立方体, 边长为 α - MnS 晶胞边长的 10 倍, 请估算其表面原子占总原子数的百分比。(已知 S^{2-} 的半径 0.184 nm)

第十题 (16 分)

$\text{Ni}(\text{II})$ 的配合物可以形成四配位的四面体形或平面正方形, 亦可形成六配位的八面体形; 而 $\text{Ni}(\text{0})$ 的配合物往往以四面体形的四配位形式存在。

1. 以 CN^- 和 H_2O 为配体, 写出符合下列条件的配合物化学式。

(1) 一种非电解质的八面体配合物 _____。

(2) 两个平面正方形配合物 A 和 B, 它们均是 1 : 1 电离类型, A 是 _____, B 是 _____。

(3) 在 $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中可能形成的配离子 _____。

2. 10℃ 下将 H_3BO_3 和 NiCl_2 在一定条件下反应, 用 NaOH 溶液中和后得钠盐 C。C 是单核配合物 (不带结晶水), 配离子中有环状结构。经元素分析 X 中 $w(\text{Ni}) = 18.82\%$ 。

画出 C 的结构示意图, 并写出反应生成 C 的离子反应方程式。

3. 金属 Ni 与环稀烃 D 一定条件下以物质的量 1 : 2 反应生成配合物分子 E; E 分子有很好的对称性, 核磁共振显示 E 分子中只有 2 种类型的 H 原子; 取一定量的 E, 在足量纯氧中燃烧, 所得固体质量为原质量的 27.15%。画出 E 的结构简式。

4. 金属镍一般由其氧化物的热还原法进行制备, 但纯度不高。如何由粗镍制备高纯度的镍。



参考答案 (01)

第一题 (7分)

1. 碱式碳酸镁 (2分) 碳 (1分)
2. 将镁带表面固体粉末在空气中强热, 产物先用浓硫酸吸收, 再用碱石灰吸收, 确定增重质量的比值。(2分)

3. 镁与热分解产生的 CO_2 反应 (1分)

黑色燃烧产物难溶于稀硫酸中, 在浓硫酸中加热溶解, 产生极性气味气体 (1分)

第二题 (8分)

1. A: 间苯氧基苯甲酸 B: 间甲基二苯醚 (各 0.5 分)

2. 阳极: $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ 阴极: $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2 \uparrow$ (各 1 分)

3. $m\text{-ph-O-ph-CH}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow m\text{-ph-O-ph-COOH} + 2\text{Cr}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}$

溶液呈墨绿色 (各 1 分)

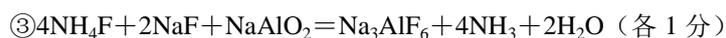
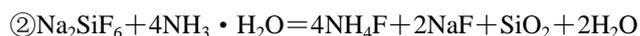
4. 将反应液冷却至室温, 固液分离得到 A 固体粗品, 滤液进一步油水分离, 油相为未反应 B, 水相为含 Cr(III)的酸性水溶液, 返回电解槽, 电解再生为 Cr(VI), 循环使用。粗品 A 以 10% NaOH 溶液溶解后, 滤除杂质, 然后再以 10% HCl 酸析、冷水洗, 即得精制的 A。(3 分, 答出要点)

第三题 (11分)

1. A: Si B: F_2 C: SiF_4 D: Na_2SiO_3 E: Na_2SiF_6 F: Na_3AlF_6 (各 1 分)

2. 正八面体 (1分)

3. ① $3\text{SiF}_4 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$



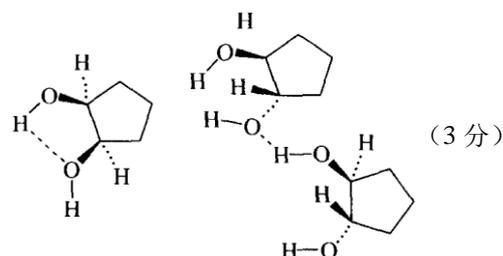
4. $2\text{CaF}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 分)

第四题 (10分)

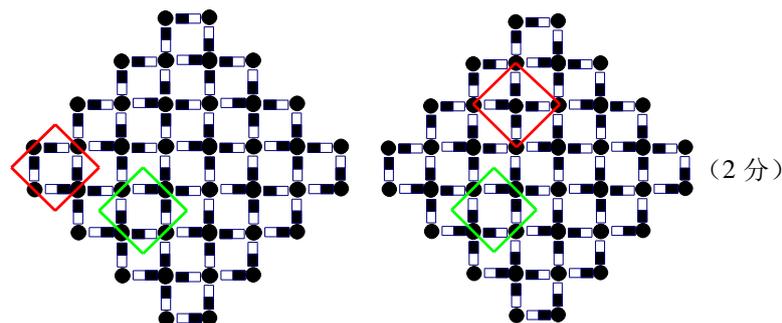
1. 像矿物油和正己烷这类非极性分子间的吸引力是非常弱的, 因而这种分子可以容易地相互混合和溶解。而在极性水分子或者乙醇分子间的引力是强的氢键, 大多数非极性分子不能克服这些氢键, 因而也不能在这种极性质子溶剂中溶解。(2分)

2. XeF_2 ; XeF_4 (各 1 分)

3. 顺式异构体的 OH 参与形成分子内氢键, 如左图所示, 它不受稀释的影响。在反式异构体中, 氢键为分子间氢键, 如右图所示, 稀释后这些氢键被破坏, 因此宽的谱带消失, 而代之以处于高频的、尖锐的 OH 吸收带。



4. 结构基元是: $2\text{Pd}(\text{CN})_2$ (1分)



第五题 (10分)

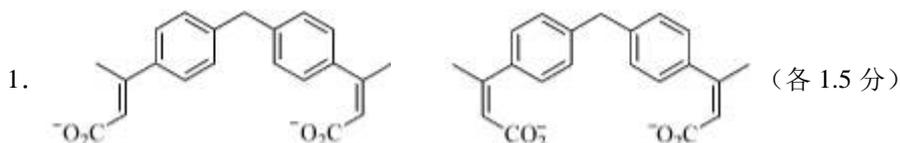
1. A: Fe B: CuO C: Fe₂O₃ D: Cu (各 1.5 分)



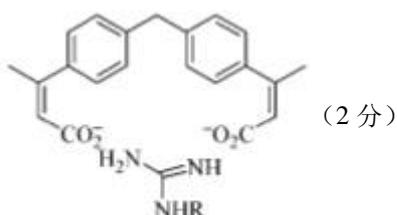
2. 溶液由黄色转变为蓝绿色 (1 分) $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ (1 分)

3. 防止空隙中的 O₂ 对实验产生干扰。(1 分)

第六题 (10 分)



2. 主要靠静电力和氢键结合。-NHR 上氢原子不参与作用 (位阻) (2 分)



3. 动态组合化学的应用过程包括:

①制备一个内部成分可以相互转换的混合体, 即建立一个有效的动态组合化学库;

②建立一套由靶标分子驱动的筛选机制; 动态组合化学的主要特点在于利用反应的可逆性, 把构库单元连接起来, 形成一个多种化合物的混合体, 混合物中各组分动态平衡存在, 在热力学的推动下, 动态组合化学库组成发生改变, 组合库通过靶标分子的识别去放大某一组分。(各 1.5 分)

第七题 (6 分)

1. $n(\text{NaClO}) : n(\text{NaClO}_3) = 1 : 2$ (2 分)



2. $c(\text{Cl}^-) = 0.2 \text{ mol/L}$ (2 分)

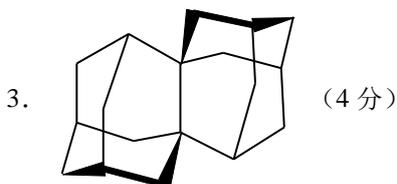
第八题 (11 分)

1. C₁₈H₂₆ (2 分)

C : H = (5+3+1) : (5×2+3) = 9 : 13 (1 分) 最简式 C₉H₁₃ (121g/mol)

氢原子不可能是奇数, 且摩尔质量 ≤ 300g/mol, 只能是 C₁₈H₂₆ (1 分)

2. 5 (1.5 分, 即氢原子类型数) 23 (1.5 分, (10×2+6×3+2×4)/2)



分析: 5 种类型的氢原子的个数比应是 1 : 2 : 2 : 4 : 4 (不可能 7 : 1 : 1 : 2 : 2)

5 种类型氢原子说明仲、叔碳原子共有 5 种类型,

进一步拆分得 叔: 1、2; 仲: 1、2、2

整个分子应该存在二重对称性 (存在对称中心),

对称中心上存在一条碳碳键 (碳碳键总数为奇数), 这条碳碳键应由季碳原子组成以这条碳碳键为中心, 向两侧勾画六元环。

第九题 (分)

1. $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^- \quad K_b = K_w / K_2 = 0.083$

MnS 的溶解度为 x mol/L, $x = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{HS}^-] = [\text{OH}^-]$ 。

$$[\text{S}^{2-}] = [\text{HS}^-][\text{OH}^-] / K_b = x^2 / 0.083$$

$$[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = x(x^2 / 0.083) = K_{sp} = 3 \times 10^{-14} \quad x = 1.4 \times 10^{-5} \quad (4 \text{ 分})$$

2. (1) $Z = N_A V D / M = 4$ 即晶胞中含有 4 个 $[\text{MnS}]$, 8 个离子。(3 分)

(2) 该纳米颗粒 (立方体) 边长为 $10 \times 522.4 \text{ pm} = 5.224 \text{ nm}$ 。

设表面层厚度为 S^{2-} 的直径, 即 $2 \times 0.184 \text{ nm} = 0.368 \text{ nm}$

表面原子占总原子数的百分比为:

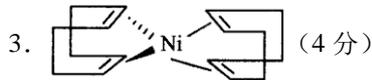
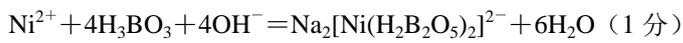
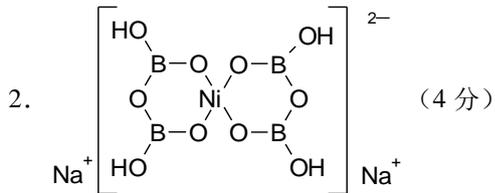
$$1 - (5.224 - 0.368)^3 \text{ nm}^3 / (5.224 \text{ nm})^3 \times 100\% = 20\% \quad (3 \text{ 分})$$

第十题 (16 分)

1. (1) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CN})_2]$ (1 分)

(2) A: $[\text{Ni}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CN}$ B: $\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (各 1 分)

(3) $[\text{Ni}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ $[\text{Ni}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (各 1 分)



4. 一定条件下使粗 Ni 与 CO 反应生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 分离后再将 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 加热分解, 便得到高纯度的镍。(2 分)