

清北学堂 2012 化学模拟试题四

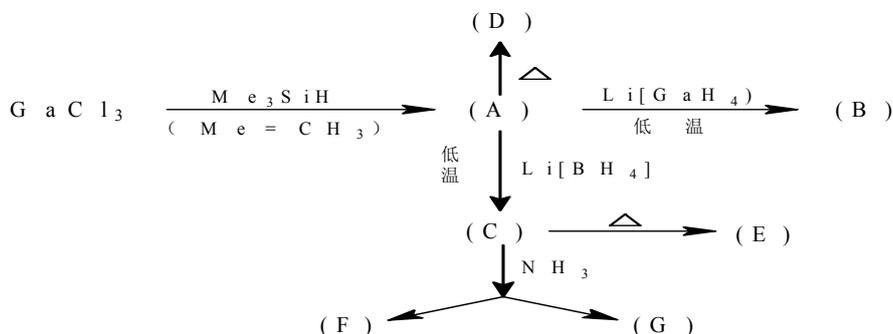
张祖德

相对原子质量																	
H 1.008															He 4.003		
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc [98]	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La-Lu	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac-Lr	Rf [262]	Db [266]	Sg [264]	Bh [277]	Hs [268]	Mt [281]	Ds [272]	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup			

第一题： Lewis 酸碱定义为凡是能接受电子对的物种称为 Lewis 酸，凡是能给出电子对的物种称为 Lewis 碱。

- 试写出 $\text{XeF}_2(\text{g})$ 与 $\text{SbF}_5(\text{g})$ 以摩尔比：① 1 : 1，② 2 : 1，③ 1 : 2，进行 Lewis 酸碱反应的方程式。
- 试画出反应物分子的空间几何构型，指出中心原子的杂化类型（中心原子上的孤电子对要标出来）。
- 试画出三种原子以上的离子团物种的几何构型。

第二题： IIA、IIIA 族元素的单核共价化合物属缺电子化合物，它们往往以多聚的形式出现：如 Be_3Cl_6 、 B_2H_6 、 Al_2Cl_6 ，化合物分子中含有桥键，如， $\text{B} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \end{matrix}$ 称为氢桥键， $\text{Al} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Al} \end{matrix}$ 称为氯桥键。三氯化镓发生下面一系列反应：



- (A) 是结构对称的，具有氯桥键的镓的氢化物，分子中的镓原子符合八隅律。试画出(A)的几何构型。
- (B) 是镓的二元共价化合物，(C) 是含硼、镓的三元共价化合物。画出(B)和(C)的结构式。
- (D) 是镓的混合价态的二元离子化合物，当(A)加热生成(D)时，有最轻的气体放出。

试写出该反应的离子方程式[其中(D)必须以离子式表示]

4. 1mol(C)与 2mol NH₃ 反应, 生成(F)共价化合物混合物与(G)离子化合物。

- (1) 写出生成(F), (G)的反应方程式。
- (2) 画出(G)中正、负离子团的结构式。

第三题: 1. 甲酸与二甲基胺缩合, 形成 N,N-二甲基甲酰胺(A)

- (1) 试画出(A)的共振结构式, 标出形式电荷
- (2) 试比较 N-甲基乙酰胺(B), 丙酰胺(C)和(A)的熔点高低: ____ > ____ > ____ (填入化合物的编号 A、B、C)。并解释之。

2. 化学式为(CHCOOH)₂ 为两种异构体的酸(A)和(B)。其中一种酸称为马来酸(maleic acid), 另一种酸称为富马酸(fumaric acid)。

- (1) 试画出(CHCOOH)₂ 的两种异构体的结构式, 指出它们属于何种类型的异构体。
- (2) 富马酸的 pK_{a1} = 3.02, pK_{a2} = 4.38, 而马来酸的 pK_{a1} = 1.92, pK_{a2} = 6.23, 试指出上述两种结构分别对应于什么酸? 说明你的判断依据。

第四题: 硫氢化铵是一种不稳定的化合物, 易按下式分解

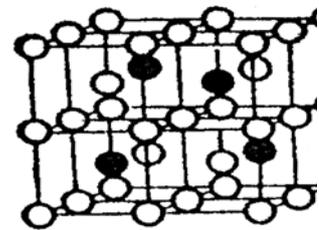


25°C 时, 上述反应的 K_p = 0.0990

1. 假设 1mol NH₄HS(s)放入 25.00dm³ 的空的容器中, 试计算在 25°C 时分解反应达平衡时容器中气体的总压是多少? (假设固体 NH₄HS 的体积可忽略)
2. 若把 25.00dm³ 的容器变成 100.00dm³, 那么同样条件的容器中气体的总压又是多少?

第五题: 一种 Al-Fe 合金的立方晶胞如右图所示, 请回答:

1. 导出此晶体中 Fe 原子与 Al 原子的个数比, 并写出此种合金的化学式。



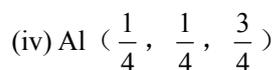
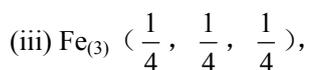
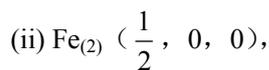
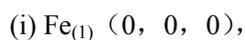
● Al ○ Fe

2. 若此晶胞的边长 a = 0.578nm, 计算此合金的密度

3. 试求 Fe-Al 原子之间的最短距离 (相对原子的质量: Al:27 Fe:56)

4. 描述以下结晶学上不同的各原子周围的配位情况 (即最邻近原子的数目和类型及其

它们的几何排列构型)。



5. 若以 Al 原子为顶点画晶胞, 试写出晶胞中所有原子的坐标。

第六题: 1. 配合物 $[\text{PtCl}_2(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)]_n$ 可以是单核 ($n=1$), 也可以是双核 ($n=2$) 配合物, 试画出它们的结构式并讨论 n 值的要求, 说明理由。

2. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 是电中性配合物, 其双聚物可以为 1:1 型电解质(A)与 1:2 型电解质(B)。

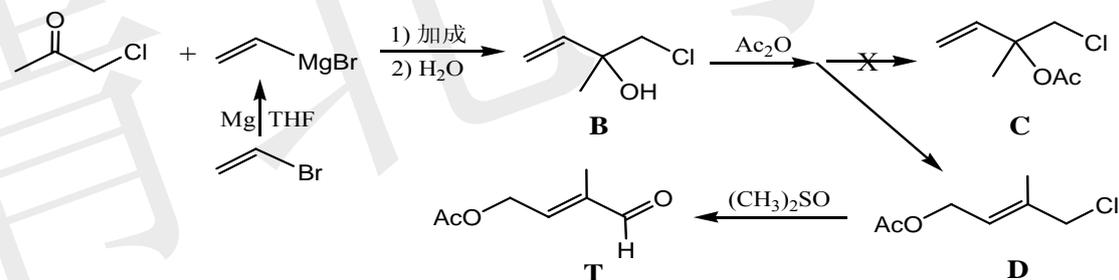
(1) 试画出电解质(A)的同分异构体结构式并命名, 说明它们属于何种类型异构体?

(2) 试画出电解质(B)的结构式并命名。

(3) 如何鉴别(A)和(B)两种电解质?

第七题: 化合物 T 是 BASF 公司经典的维生素 A 工业生产合成路线中的重要中间体,

其合成路线如下:



1. 起始原料 α -氯代丙酮可由丙酮的 α -H 氯代反应制备, 该反应只能在_____条件下进行, 而不能在_____条件下进行, 因为在后一条件下反应将_____氯代丙酮。

2. 制备 Grignard 试剂时, 使用无水 THF, 而不是常用的无水乙醚, 其原因是:

3. 中间体 B 有两种异构体, 其三维结构及相应标示符可分别表示为:

4. 中间体 B 用醋酸酐处理后, 得到的是 D 而不是 C, 其可能经历的过程是:

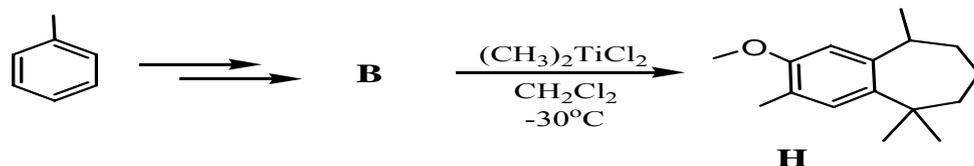
5. 在最后一步由 D 向 T 转换的合成中采用了伯卤代烃用 DMSO 经 Kornblum 氧化而转化为醛基的反应。该反应先经历亲核取代, 再还原消除具有刺激性气味的气体物质, 该

过程可能生成的中间体及最后消除的具有刺激性气味物质的可能结构分别是：

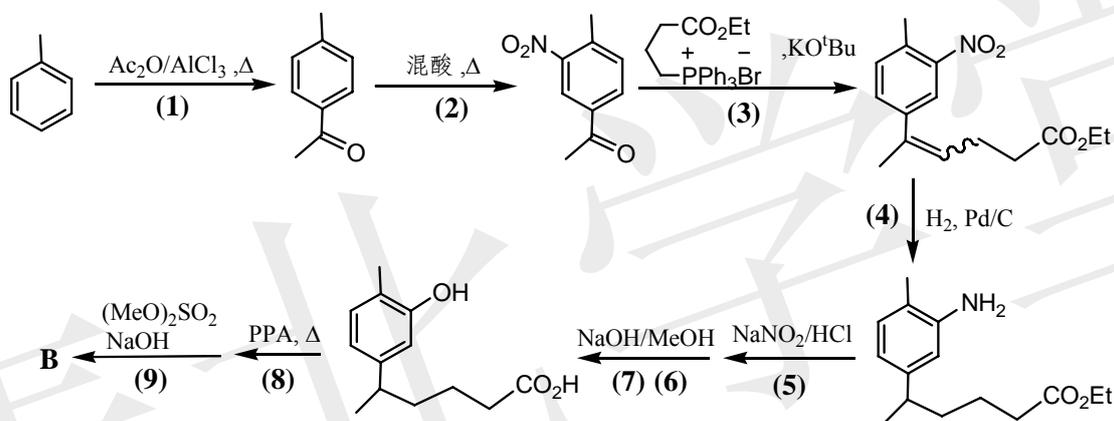
6. DMSO 的共振结构可以很好说明其亲核性质，该共振结构是：

7. 根据系统命名法，化合物 T 的名称是_____。

第八题：用 Ti 试剂 $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$ 可以精巧地实现从一个羰基官能团上构建偕二甲基，在由甲苯为原料合成名贵香料 Himachalan 酚类衍生物 H 中得到重要应用：



由甲苯为原料合成 B 的过程如下：



1. 化合物 B 很容易发生互变异构，化合物 B 及其互变异构体的结构式为：
2. 化合物 B 的不饱和度为_____。
3. 上述由甲苯合成化合物 B 的过程中，经历的 (1) ~ (9) 步反应分别属于什么反应类型（反应类型描述须具体，例如加成反应须指明是亲核加成还是亲电加成或自由基加成等）。

- | | | |
|-----|-----|-----|
| (1) | (2) | (3) |
| (4) | (5) | (6) |
| (7) | (8) | (9) |

4. 合成化合物 B 的第一步和第二步反应次序可否调换？问什么？

5. 由化合物 B 向 H 转化一步反应中，每个羰基单位需要 2 当量的 $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$ 试剂。实验测得 Ti—O 键的键能 $\Delta H \approx 480\text{kJ/mol}$ ，Ti—C 键的键能 $\Delta H \approx 250\text{kJ/mol}$ ，可以推断两者间的巨大差异是该反应的推动力之一。根据上述实验观察和 B 的结构特点，该反应可能经历了离子对中间体过程。据此推测，可能存在的两个重要中间体结构为：