

2012 年全国高中学生化学竞赛（省级赛区）模拟试题

命题人：北京大学 化学与分子工程学院

姜雨生

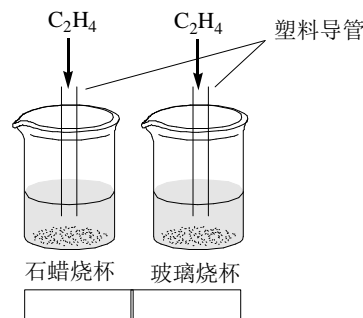
- 竞赛时间 3 小时。迟到超过半小时者不能进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到，把试卷(背面朝上)放在桌面上，立即起立撤离考场。
- 试卷装订成册，不得拆散。所有解答必须写在指定的方框内，不得用铅笔填写。草稿纸在最后一页。不得持有任何其他纸张。
- 姓名、报名号和所属学校必须写在首页左侧指定位置，写在其他地方者按废卷论处。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

元素周期表																	
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 183.8	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 - La	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds								

La 系	La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm 144.9	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Tb 173.0	Lu 175.0
Ac 系	Ac 227	Th 232	Pa 231	U 238	Np 237	Pu 244	Am 243	Cm 247	Bk 247	Cf 251	Es 252	Fm 257	Md 258	No 259	Lr 262

第 1 题(13 分) 化学世界丰富多彩，许多不经意的现象通过详细分析可以得到合理、精彩的化学解释。请回答下列问题。

1-1 实验碘酸钙的制备与定量分析中， $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 使用 1:1 HClO_4 溶样，加热后白色碘酸钙晶体快速溶解。试提出合理解释（2 分），并写出离子方程式（1 分）。并指出实验为何不用更高浓度的 HClO_4 溶样（1 分）。



1-2 在进行溴单质 (Br_2/CCl_4) 对乙烯的加成中，某同学设计了如图所示对照试验。其中，一组溴水褪色，一组没有。试选出褪色的烧杯（画勾，1 分），并给出合理解释（2 分）。为达到实验目的，对塑料

- A 是一种存在于矿物辉石中的碱金属，常被用于生产蓄电池。
- B 是由 Daniel Rutherford 于 1772 年发现的一种单质，是豆科植物上根瘤菌固氮酶的基要组分。
- C 摩尔量为 34.83 g/mol。
- D 是薛定谔方程能较精确解释的唯一单质。
- E 包含 A 元素，和水剧烈反应。
- F 是一种 7.95g/mol 的盐类。
- G 中含氧 69.62%，剩余为另外两种元素。
- H 是一种水溶液显示强碱性的物质。
- I 不稳定，受热爆炸性分解。
- J 是一种气态刺激性气味物质。
- K 是一种用作亲电取代催化剂的盐类。
- L 是有机化学常用还原剂。
- N 是一种气态刺激性气味物质，易溶于水形成强电解质溶液。
- Q 是一种弱酸。

3-1 在下表中填出 A~Q 的化学式 (7.5 分，每个 0.5 分)。

A	B	C
D	E	F
G	H	I
J	K	L
M	N	Q

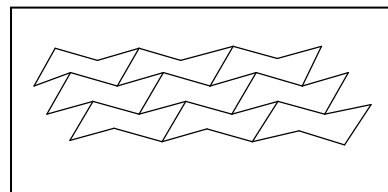
3-2 写出 $E+G \rightarrow H+I+J$ 的化学方程式 (1.5 分)。

第 4 题(9 分) 氟碳化合物是一种重要的物质，广泛应用在医疗、材料方面。

4-1 稍短链全氟碳化合物呈何种状态 (1 分)，在医疗上有什么作用 (1 分)？这种作用可以应用于短期（如手术中的应急），却不能做长期使用，为什么 (3 分)？

4-2 为合成氟碳化合物，需在 400~500℃ 下用 F_2 处理石墨。在用石墨电极电解 KF/HF 制 F_2 时，虽则此时要求温度较低，也能生成“一氟化石墨” CF_x ($0.68 < x < 0.99$)。试解释原因 (2 分)。

4-3 当合成产物中 C:F=1:1 时， C_6 呈现出椅式构象的稠合式样，如右图所示。试在图中标出一 F 键，用“—F”标示 (2 分)，被挡住的键不要标示。



第 5 题(11 分) 一份合金样品 Q 中含 Fe、Al、Si 和其他惰性杂质（不参与任何反应），被送往某大型分析机构进行成分分析。研究人员对该合金采用 A、B 方案进行试验。

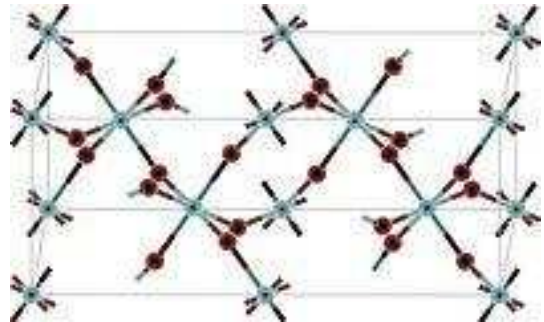
A 方案：取 m_1 g 合金样品，用浓盐酸煮沸一定时间，使之溶解。过滤后洗涤、收集滤液、干燥沉淀，称重为 m_2 g，用浓 NaOH 煮解，过滤，洗涤干燥，沉淀剩余 m_3 g。滤液加入足量的 $NH_3 \cdot H_2O$ ，放置一段时间后过滤，沉淀加强热，冷却，恒重，称量为 m_4 g。

B 方案：取 m_1 g 合金样品，用浓 NaOH 煮沸一定时间，使之溶解。过滤后洗涤、收集滤渣，加浓 HCl 溶解，过滤洗涤后加大量 H_2O_2 煮沸，稀释，调 pH，加入足量 KI，用 c_1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定至终点，用 V_1 mL。滤液中加入足量浓 HCl，过滤，用 c_2 mol/L EDTA 标准溶液滴定至终点，用 V_2 mL。第二次滤渣洗涤、加强热后，称重为 m_5 g。

5-1 试指出 A、B 实验方案哪个有更高精度（1 分）并说明原因（2 分）。

5-2 试分别列出 A、B 方案下 Q 的各成分含量计算式（8 分）。

第 6 题(10 分) 化合物 X 由元素 A、B 构成，其中 A 元素含量为 49.49% w.t.。X 是浅绿色结晶状固体。X 和其同主族同系物的性质有很大不同。X 在水中溶解度显著低于其同主族同系物。其晶体结构如右图所示，其中红色（深色）原子为 B，青色（浅色）为 A。



6-1 用 A、B 表示，给出 X 的化学式（2 分）。

6-2 给出 A、B 的配位数（1 分），B 元素的堆积方式（1 分）和 A、B 的配位方式（2 分）。

6-3 X 是第四主族过渡金属化合物，推测 A、B 的元素符号（2 分）。

6-4 解释题干中所述的溶解度的差异（2 分）。

第 7 题(9 分) 在我国传统中医药 (TCM) 制作中，“炮制”为一道重要工序。中药炮制产物称为中药饮片，可作临床处方药及中成药原料药。“炮”即将生药放在热帖锅里炒，使之焦黄爆裂。自然铜 (FeS_2 ，含有 As_2S_3 、 PbS) 是中医骨伤科常用药，须锻制 ($30-800^\circ C$ 隔绝空气)、冷却、醋淬后入药。锻制过程中在容器盖出气孔中溢出淡黄色烟雾，遇冷结晶。

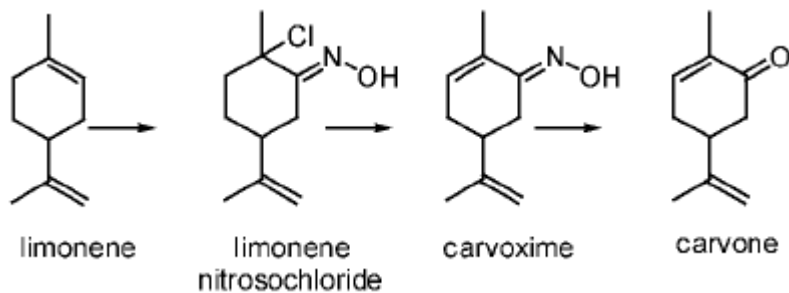
7-1 试指出该种烟雾的化学式（1 分）并写出锻制过程的物理化学方程式（2 分）。

7-2 醋淬后，药物表面形成透明结晶，药物质地疏松易碎，更易入药。试写出该过程的离子方程式（2分）。

7-3 锻制过程中混入空气或揭盖，则自然铜的毒副作用会降低。试用化学方程式解释原因（2分）。

7-4 炉甘石 ($ZnCO_3$) 炮制后产生 ZnO ，针对疱疹（主要含水）、细菌感染等疾病有收敛、抗生作用。试猜测作用机理（2分）。

第 8 题(12 分) 有机合成中常用肟的合成来保护羰基。下图显示的是某研究团队研发的从柠檬烯 (limonene) 到香芹酮 (carvone) 的合成。



8-1 用系统命名法命名原料柠檬烯（1分）。

8-2 给出从 limonene 到 limonene nitrosochloride 的合成步骤，不超过 6 步（5分）。

注：可采用“选择性环氧化”策略进行定点反应。

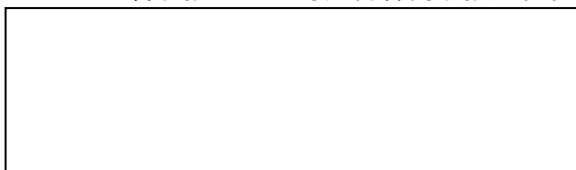
8-3 合成策略的末尾，脱肟反应是必要的。氧化脱肟、还原脱肟、生物降解都是可行方法。请给出另一种方法（1分）。

8-4 氧化脱肟操作简便、适用范围广、目标产物收率高，因而备受关注， $Mn(III)$ 、IBX、DMP、 $KHSO_5$ 都是适用氧化剂。

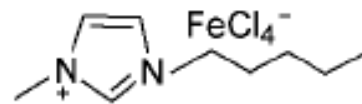
在如下产物中勾选可能氧化产物 (2分)。

- ① NO ② HN₃ ③ N₂H₄ ④ HNCO ⑤ CO(NO₂)₂ ⑥ NO₃⁻

8-5 著名的丁二酮肟是何种离子的定性检验剂, 显示何种特征 (1分)? 绘出鉴定产物结构 (2分)。



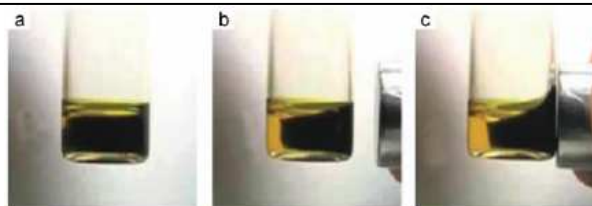
第9题(11分) 室温离子液体简称离子液体 (ionic liquid, IL), 是由有机阳离子与无机阴离子构成的盐类。在室温下呈现液体状态。图示为离子液体[bmim]FeCl₄的结构。



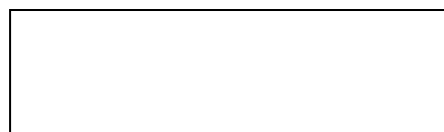
9-1 以[bmim]FeCl₄为例, 解释离子液体呈现液态的原因 (3分)。



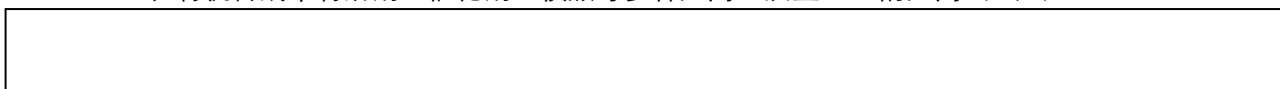
9-2 2004年, 日本东京大学滨口宏夫研究组合成了题干中所述的离子液体[bmim]FeCl₄, 并发现它对于磁铁吸引有应答反应。因而提出了“磁性离子液体”MIL的概念。推测在该物种中, 顺磁性来源于阴离子还是阳离子 (1分), 并定量说明原因 (3分)。



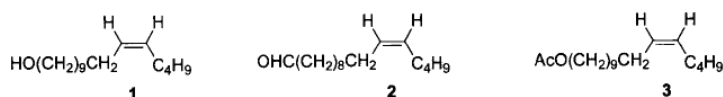
9-3 吉田 (音译, Yoshida) 等人合成的 MIL 由咪唑阳离子和 TEMPO-SO₃ 阴离子组成。顺磁性来源于阴离子中的 NO 自由基。绘出自由 NO 的共轭结构式。



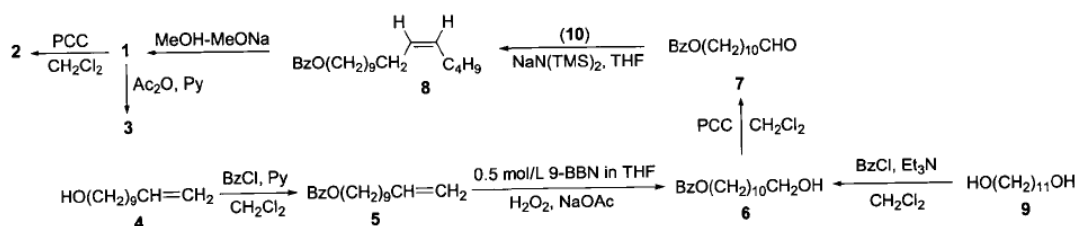
9-4 IL 在有机合成中有溶剂、催化剂、模版等多种应用。展望 MIL 的应用 (2分)。



第10题(9分) 小菜蛾 [*Plutella xylostella*(L.)] 是一种害虫, 对十字花科植物最具破坏性。《有机化学》2011年第31卷刊载了农业部农药化学与应用技术重点开放实验室对小菜蛾性信息素 (见下图 Scheme 1) 的合成报告, 该合成步骤以十一碳烯醇与另一物质为原料, 路线短, 操作简便, 收率高, 有望较大规模应用于实际生产的害虫防治中。下图 Scheme 2 为合成步骤:



Scheme 1



Scheme 2

10-1 系统命名法命名 3 (1 分)。

10-2 7→8 一步为合成中的关键步骤，图中试剂(10)被抹去。试给出试剂(10)的结构 (1 分)。该反应是什么反应 (0.5 分)？该步过后要进行什么操作 (0.5 分)？

10-3 PCC 在合成中用于氧化醇，写出该试剂的人名命名：_____试剂。(1 分)

10-4 指出小菜蛾性信息素的施用防止农作物被害虫戕害的机理 (1 分)。

10-5 给出 5→6 一步的反应机理 (4 分)。