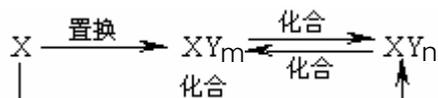


2009 年高中化学竞赛初赛模拟试卷 (1)

第i题 (4分)

元素 X 的单质及 X 与 Y 形成的化合物能按如右图所示的关系发生转化:



1. 若 X 为金属, 则 X 为 _____; $n =$ _____。
2. 若 X 为非金属, 则 X 为 _____; 置换反应方程式为 _____。

第ii题 (8分)

1. 将尿素与钠分散液在 $60 \sim 110^\circ\text{C}$ 发生反应, 然后加热 ($140 \sim 200^\circ\text{C}$) 可制备 NaCNO 。该方法同氧化法相比, 能够制备较纯净的氰酸盐。写出反应方程式。

2. 含某化合物的较浓的溶液中加入少量的 AgNO_3 溶液出现白色沉淀, 然后滴加几滴浓 NaOH 溶液, 振荡后沉淀立即溶解。写出反应方程式。

3. 用 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 直接氧化法将对溴甲苯氧化对溴苯甲醛是一条绿色工艺流程, 写出反应方程式。

第iii题 (7分)

有人建议根据“最高价阳离子”电子排布的相似性和差异性来分主副族。例如: S、Cr 规定为 VIA 族; Se 规定为 VIB 族。

1. 写出 S、Cr、Se 最高价阳离子的电子构型;
2. 周期数和每周期元素个数是否发生变化;
3. 新旧周期表中哪些族的元素是统一的 (即完全相同)
4. 不同的新的主、副族元素在原周期表的基础上做怎样的变动?

第iv题 (7分)

乙烯的制备可以用卤代烷脱卤化氢和乙醇脱水的方法制取。实验室制取乙烯通常采用 95% 的乙醇和浓硫酸 (体积比为 1:3), 混合后在碎瓷片的存在下迅速加热到 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ 制得。

1. 实验室为什么不采用氯乙烷脱氯化氢进行制备;
2. 实验室用乙醇浓硫酸法制取乙烯中浓硫酸的作用是什么?
3. 列举实验室用乙醇浓硫酸法制取乙烯的不足之处;
4. 有人建议用浓磷酸代替浓硫酸与乙醇反应, 结果发现按醇酸体积比为 (1:3) 进行反应时, 反应混合物在 110°C 已经沸腾, 温度升到 250°C 以上仍没有乙烯产生。
 - (1) 解释实验现象;
 - (2) 请提出进一步改进实验的方案。

第v题 (6分)

吡啶-2-甲酸, 是重要的有机合成中间体。电化学直接氧化 2-甲基吡啶法是一条对环境友好的绿色合成路线。下表是某研究者通过实验获得的最佳合成条件。

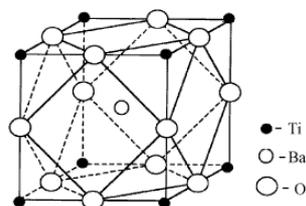
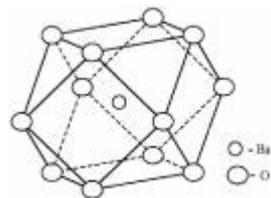
	2-甲基吡啶	H_2SO_4	阳极电位	反应温度	选择性	电流效率
一	0.5mol/L	1.5mol/L	1.95V	40°C	95.3%	45.3%
二	0.6mol/L	1.5mol/L	1.85V	30°C	84.1%	52.5%

1. 写出制备吡啶-2-甲酸的电极反应方程式;
2. 比较途径一、二, 引起选择性、电流效率不同的原因是什么? 请用电极反应表示。



第vi题 (11分)

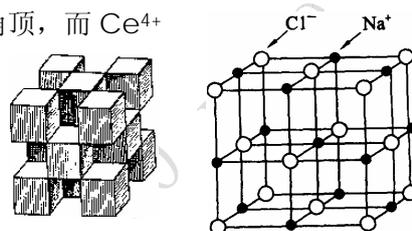
以 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和无水 TiO_2 粉体为反应物, 在 300°C 时连续反应 8h 得到 BaTiO_3 晶体。该晶体具有显著的压电性能, 用于超声波发生装置中。该晶体中每个 Ba^{2+} 离子被 12 个 O^{2-} 离子包围成立方八面体; BaO_{12} 十二面体在晶体中的趋向相同, 根据配位多面体生长习性法则的特例, 晶体的理论习性与 BaO_{12} 多面体的形状相同。由于 BaO_{12} 多面体的形状为立方八面体, 因此该晶体的生长习性为立方八面体。



1. BaTiO_3 晶体的晶胞如右图所示。该晶体中 Ba、O 联合组成哪种类型的堆积形式; Ti 的 O 配位数和 O 的 Ba 配位数分别是多少?

2. 我们在研究该晶体时, 溶液中存在的生长基元为 2 种阴离子, 其 O 配位数与晶体中相同。请写出这 2 种生长基元和形成生长基元的反应方程式。

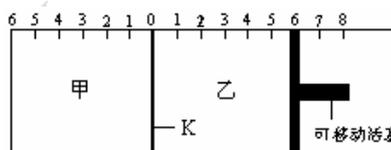
3. 右图所示 CeO_2 结构, O^{2-} 离子位于各小立方体的角顶, 而 Ce^{4+} 离子位于小立方体的中心。判断 CeO_2 晶体的生长习性为什么, 说明判断理由。



4. 判断 NaCl 晶体的生长习性, 画出 NaCl 晶胞中体现其生长习性的单元。

第vii题 (4分)

如图所示, 甲、乙之间的隔板 K 可以左右移动, 甲中充入 2 mol A 和 1 mol B, 乙中充入 2 mol C 和 1 mol He, 此时 K 停在 0 处。在一定条件下发生可逆反应: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$, 反应达到平衡后, 恢复到反应发生前时的温度。是否可以根据活塞滑动与否可判断左右两边的反应是否达到平衡? 如果能, 说明理由; 如果不能, 计算活塞还在 6 处时隔板 K 最终停留在何处 (不能解出答案, 列方程也可)?



第viii题 (8分)

有机物 X 属于芳香族混合物, 化学式为 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$; 是目前树脂生产中常用的一种耐热改性剂。已知 X 是平面型分子, 且呈现镜面对称。

1. 写出 X 的结构简式;
2. 系统命名法命名 X;
3. 选用 2 种常见的有机物, 分 2 步合成 X。已知反应过程中仅生成水分子。

(1) 写出反应物及中间产物

(2) 上述合成中需用乙酸乙酯、醋酸酐和无水醋酸钠。其中无水醋酸钠作催化剂, 那么乙酸乙酯、醋酸酐的作用分别是什么?

第ix题 (8分)

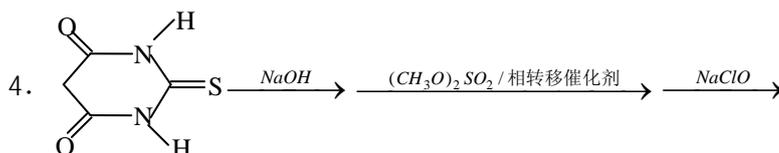
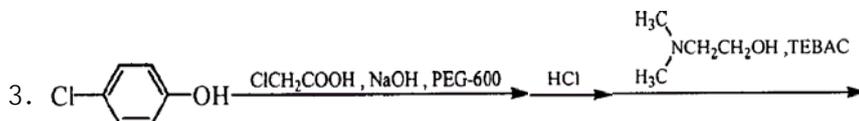
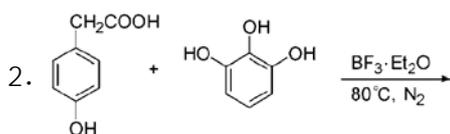
研究发现, 氯化钴与 6-甲基吡啶-2-甲醇反应形成电中性分子的单核配合物分子, 实验测得其钴的质量分数为 17.4%。

1. 确定该配合物的化学式;
2. 画出它的立体结构, 指出构型。
3. 实际测得该配合物分子以二聚体形式存在, 且呈现双螺旋结构。
 - (1) 二聚体分子间的作用力是什么?
 - (2) 画出该配合物的双螺旋结构。

第x题 (11分)



写出下面有机反应产物的结构简式：



第xi题 (10分)

将由短周期 4 种元素 (不含氢) 组成的物质 X 4.83g 溶解于 1L 水中。用碱滴定所得溶液的等分试样 ($V=10.0\text{mL}$)，消耗 0.028mol/L NaOH 溶液 23.8mL 。经过一段时间，重新从溶液中取等分试样 ($V=10.0\text{mL}$)，滴定消耗 0.028mol/L NaOH 溶液 47.5mL 。将第二次滴定之后所得的溶液分为二等份，向一份溶液中加入 MgSO_4 溶液，生成沉淀 5.2mg ；向第二份溶液中加入 BaCl_2 溶液，生沉淀的质量为 53.5mg 。

1. 确定 X 的化学式；
2. 试写 X 与水反应的化学方程式。
3. 以 $\text{pH}-V(\text{X}) : V(\text{NaOH})$ 为坐标画出第二个等分试样的 pH 滴定简图。

第xii题 (16分)

某离子化合物 X 由一种有机阳离子和一种无机阴离子组成；元素分析得到 H: 5.33%、C: 21.17%、N: 6.17%、S: 35.33%、Ge: 32.00%；该阳离子和阴离子都具有正四面体型的空间对称性。

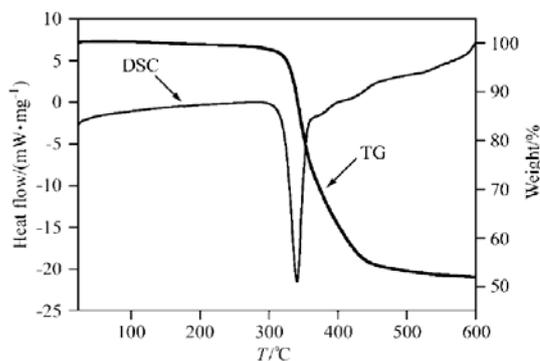
1. 确定 X 的组成式 (阴阳离子分开写)；
 2. 画出阴离子的空间构型；
- 一定条件下 X 能与 HgI_2 反应，通过自组装合成了微孔硫化物 Y；Y 的阴离子是通过 X 的阴离子和 HgS_4 变形四面体共用 S 形成的无限网状结构。
3. 写出合成 Y 的反应方程式；
 4. 2,3-二巯基丙醇在合成 Y 中是不可缺少的，其可能作用是什么？
 5. Y 的阴离子是通过 1 个 X 中的阴离子和几个 (2、3、4) Hg 相连的，说明理由；

衍射法测得该晶体 Y 属于四方晶系，晶胞参数 $a=0.9269\text{nm}$ ， $c=1.4374\text{nm}$ ， $Z=2$ 。

6. 计算晶体 Y 的密度。

对样品进行了 DSC-TG 研究，在 320°C 附近有一个强的吸热峰，详见右图。

7. 试确定残留物中的主要成分是什么？



参考答案

第i题 (4分)

1. Fe 3
2. $C + H_2O \xrightarrow{\Delta} CO + H_2 \uparrow$ (各1分)

第ii题 (8分)

1. $2Na + 2NH_2CONH_2 \xrightarrow{60 \sim 110^\circ C} 2NaNHCONH_2 + H_2 \uparrow$
 $NaNHCONH_2 \xrightarrow{140 \sim 200^\circ C} NaCNO + NH_3 \uparrow$ (各1.5分)
2. $NH_4Cl + AgNO_3 = AgCl \downarrow + NH_4NO_3$
 $AgCl + 2NH_4^+ + 2OH^- = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$ (各1.5分)
3. $Br-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 + 2Mn_2O_3 + 4H_2SO_4 = Br-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO} + 4MnSO_4 + 5H_2O$ (2分)

第iii题 (7分)

1. $S^{6+}: 1s^2 2s^2 2p^6$; $Cr^{6+}: [Ne] 3s^2 3p^6$; $Se^{6+}: [Ne] 3s^2 3p^6 3d^{10}$. (0.5分)
2. 不变 (1分)
3. IA, IIA, IB, IIB族是统一的, 即IIIA~VIIA族为不完全相同的族, IIIB~VIIIB族为完全不同的族. (2分)
4. 其变化情况如下: 原周期表中第四、五、六周期的IIIA~VIIIA族元素, 依次为新周期表中IIIB~VIIIB族元素, 原周期表中第一、二、三周期的IIIA~VIIA族元素, 依次和IIIB~VIIIB族元素合并成为新周期表中的IIIA~VIIA族元素. (2.5分)

第iv题 (7分)

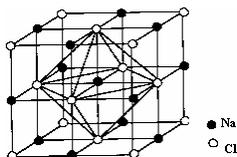
1. 氯乙烷沸点低, 蒸气有毒, 应尽量防止吸入 (1分)
2. 催化剂、干燥剂 (各0.5分)
3. 产生乙烯的温度难控制; 副反应多, 产生的乙烯纯度低, 产率低; 验耗时长, 且实验效果不够理想. (2分)
4. (1) 磷酸中含水较多, 乙醇沸点较低, 整个反应混合物挥发性较强有关. (1.5分)
(2) 加入适量 P_2O_5 固体 (1.5分)

第v题 (6分)

1. 阳极: $C_5H_4N-CH_3 + 2H_2O \rightarrow C_5H_4N-COOH + 6H^+ + 6e^-$ (2分)
阴极: $2H^+ + 2e^- = H_2$ (1分)
2. 选择性低由于发生副反应: $C_5H_4N-CH_3 + H_2O \rightarrow C_5H_4N-CHO + 4H^+ + 4e^-$ (1.5分)
电流效率低由于发生副反应: $2H_2O = O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^-$ (1.5分)

第vi题 (11分)

1. 立方密堆积 6 4 (各1分)
2. $Ba(OH)_{12}^{10-}$ $Ti(OH)_6^{2-}$ (各1分)
 $Ba^{2+} + 2OH^- + 10H_2O = Ba(OH)_{12}^{10-} + 10H^+$
 $Ti^{4+} + 4OH^- + 4H_2O = Ti(OH)_6^{2-} + 4H^+$ (或 $TiO_3^{2-} + 3H_2O = Ti(OH)_6^{2-}$) (各0.5分)
3. 立方体 (1.5分) Ce^{4+} 离子的配位数为 8 (1分)

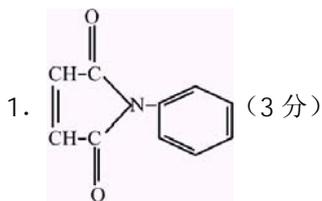


4. 八面体 (1.5分) (1分)

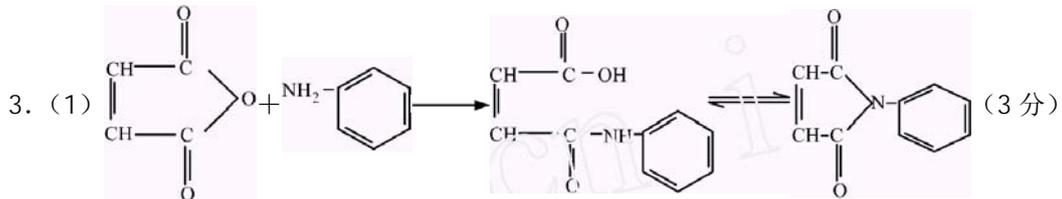
第vii题 (4分)

不能判断 (1分) K 所在位置的数值 x 满足: $[x/(2-x)]^5 = (3+0.5x)/(3-0.5x)$ (3分)

第viii题 (8分)



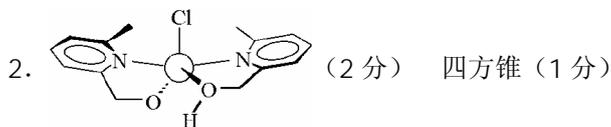
2. N-苯基丁烯二酰亚胺 (N-苯基马来酰亚胺) (1分)



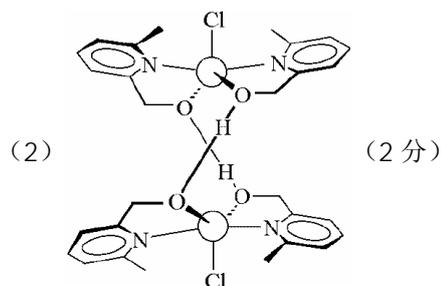
(2) 乙酸乙酯作溶剂、醋酸酐作脱水剂 (各 0.5 分)

第ix题 (8分)

1. $\text{CoC}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ (2分)

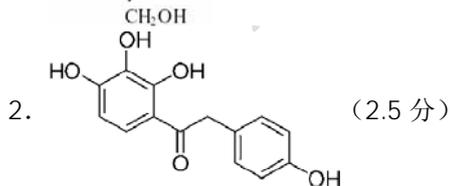


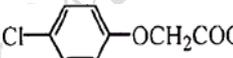
3. (1) 氢键 (1分)

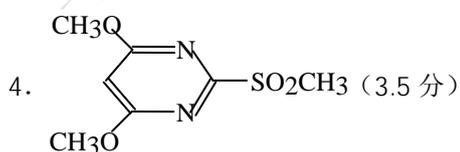


第x题 (11分)

1.  (2.5分)

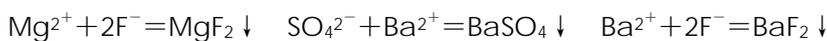


3.  $\cdot \text{HCl}$ (2.5分)

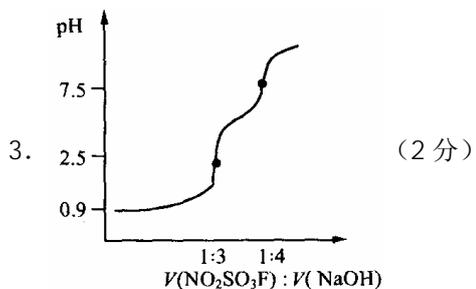


第xi题 (10分)

1. $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ (5分)

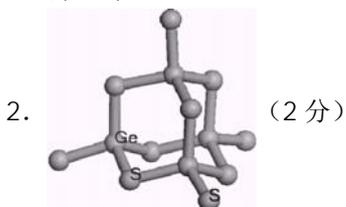


2. $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HSO}_3\text{F}$ $\text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ (缓慢进行) (各 1.5 分)



第xii题 (16分)

1. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (3分, 最简式给1分)



3. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} + \text{HgI}_2 = [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{HgGe}_4\text{S}_{10} + 2(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ (1分)
4. 与 Hg^{2+} 形成稳定的可溶性螯合物 (起矿化剂作用, 同时也阻止了难溶 HgS 沉淀的生成) (1分)
5. 每个 Ge_4S_{10} 与 3 个 HgS_4 相连, 每个 HgS_4 与 3 个 Ge_4S_{10} 相连 (1.5分)
- 4 个相连时为正四面体结构; 2 个相连时为无限线型结构 (各 1分)



6. $V = a^2c = 1.2349\text{nm}^3$ (1分) $\rho = ZM/N_A V = 2.58\text{g}/\text{cm}^3$ (2分)
7. GeS_2 (GeS_2 、 GeS) (2.5分)