**第31届全国高中化学竞赛清北学堂模拟试卷2**

**（2017年8月27日 9:00 ~ 12:00）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **题号** | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** | **9** | **总分** |
| **满分** | **12** | **10** | **10** | **8** | **14** | **15** | **12** | **9** | **10** | **100** |
| **得分** |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| **评卷人** |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**·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。**



**第1题（12分）**

写出下列反应的化学方程式：

**1-1** 以四苯硼钠为滴定剂，做电位滴定测定季铵碱（以R4N+OH-）含量；

|  |
| --- |
| **1-1** R4N+ +B(C6H5)4- =R4NB(C6H5)4（2分） |

**1-2** 在乙二胺水溶液中，金属钾K与KReO4反应可得到含Re 68.09%的白色化合物；

|  |
| --- |
| **1-2** 18K + KReO4 + 13H2O = K2ReH9 + 17KOH（2分） |

**1-3** 用硝酸铈(IV)测定亚硝酸盐含量；

|  |
| --- |
| **1-3** Ce4++ NO2-+ H2O = Ce3++ NO3- + 2H+（2分） |

**1-4** 碳化铝和HgCl2的盐酸溶液反应；

|  |
| --- |
| **1-4** 2Al4C3+ 3HgCl2+ 18HCl= 3Hg(CH3)2 + 8AlCl3（2分） |

**1-5** CO和B2H6在THF中按2:1比例反应，得到一种环状分子，分子中同种原子都只有一种化学环境；

|  |
| --- |
| **1-5** 6CO+ 3B2H6= B3O3(CH3)3（2分） |

**1-6** 氯铂酸可以加速硼氢化钠的水解反应，写出生成加速水解反应物质的方程式。

|  |
| --- |
| **1-6** BH4-+ 2PtCl62- + 8OH- = 2Pt + 12Cl- + B(OH)4- + 6H2O（2分） |

**第2题（10分）**

**2-1-1** 有人利用叠氮化铯和N5SbF6在SO2溶剂中反应，却未得到N8。写出实际发生的反应的方程式。

|  |
| --- |
| **2-1-1** CsN3 + N5SbF6 → 4N2 + CsSbF6（1分） |

**2-1-2** N8除了链状结构之外，还具有一些其他可能的结构。其中一种N8不含多重键，所有的氮原子的化学环境相同。画出这种N8的结构。

|  |
| --- |
| **2-1-2**（1分） |

**2-1-3** 已知氮氮单键、双键、叄键的键焓分别为159 kJ·mol-1、418 kJ·mol-1、941 kJ·mol-1，试估算**2-1-2**中1 kg的N8爆炸放出的热量（设条件为恒温恒压，下同）。实际放出的热量比此计算值更大还是更小？

|  |
| --- |
| **2-1-3** 1 mol N8爆炸放出的热量：*Q*m = 941 × 4 – 159 × 12 = 1856 kJ·mol-1（1分）*Q* = *Q*m*m* / *M* = 1.66 × 104 kJ（1分）。更大（1分）。 |

**2-1-4** 为何**2-1-2**所述的N8是一种非常不稳定的物质？

|  |
| --- |
| **2-1-4** （1）键角小，张力大（1分）；（2）分解得到氮气，键能大，放出大量的热（1分）；（3）伴随着巨大的熵变（1分）。 |

**2-2** 理论预测表明，碳在一定条件下可形成如图所示的层状结构。试画出其中的一个最小重复单位。



|  |
| --- |
| **2-2**（2分） |

**第3题（10分）**

向K4[Fe(CN)6]的溶液中加入硝酸并加热，然后用碳酸钠中和多余的硝酸，除去溶液中的硝酸钾，浓缩结晶，析出一种鲜红色的反磁性水合二钠盐**X**。**X**的阴离子是单核六配位离子，具有一根四重轴，但没有对称中心，其配体只有两种。

**3-1** 指出**X**中心离子的价电子组态、自旋态（高或低）和氧化态。

|  |
| --- |
| **3-1** t2g6eg0（1分）；低自旋（1分）； +2（1分） |

**3-2** 将**X**在120°C下分解，失重的质量分数为12.1%。通过计算和推理给出**X**的化学式。

|  |
| --- |
| **3-2** 设化学式为Na2[FeXxYy]，由于具有四重轴而无对称中心，必有x=5，y=1；（1分）根据氧化态判断，X为氰根配体，为平衡电荷，Y应为NO+配体；根据失重百分数得化学式为Na2[Fe(CN)5(NO)]·2H2O（2分） |

**3-3** 写出硝酸和K4[Fe(CN)6]反应的离子反应方程式（此反应还生成NH4+和CO2）。

|  |
| --- |
| **3-3** Fe(CN)64- + 4H+ + NO3- →Fe(CN)5(NO)2- + NH4+ + CO2­­­­­­­­­（1分） |

**3-4** 在人体血管平滑肌内，**X**能代谢产生一种小分子物质，进而扩张血管，降低血压。试写出这一小分子物质的化学式。

|  |
| --- |
| **3-4** NO（1分） |

**3-5 X**的水溶液能与NaOH反应，此过程中配体与中心原子之间的键未发生断裂。写出反应的方程式。

|  |
| --- |
| **3-5** Fe(CN)5(NO)2-+ 2OH- →Fe(CN)5(NO2)4- + H2O（2分） |

**第4题（8分）**

金属元素**A**、**B**和非金属元素**C**能形成一种立方晶系的晶体**A***x***B***y***C***z*。晶体中，**B**与**C**形成**BC**6八面体结构，八面体之间通过共用顶点形成无限扩展的三维骨架，所有的**C**原子均被两个八面体所共用，**A**原子有序地填充在骨架之间，相距最近的两个**A**原子之间的距离是晶胞参数*a*的$\sqrt{3}$/2倍，相距最近的两个**B**原子之间的距离是晶胞参数*a*的1/2倍。

**4-1** 给出此晶体的化学式，简述推理过程。

|  |
| --- |
| **4-1** y:z=n(C):n(B)=2:6=1:3（1分）根据距离判断，每个晶胞中有2个A和8个B，x:y=1:4（1分）AB4C12（1分） |

**4-2** 以**A**原子为晶胞的顶点，画出此晶体的一个立方晶胞，只示出**A**原子和**B**原子即可。

|  |
| --- |
| 4-2 （2分） |

**4-3** 指出**C**原子对**A**原子的配位数*m*和**C**原子对**B**原子的配位数*n*。

|  |
| --- |
| **4-3** m=12（1分）；n=6（1分）。 |

**4-4** 假定将晶胞的棱心、面心、体心均填上**A**原子，将是哪种晶体结构类型？

|  |
| --- |
| **4-4** CaTiO3型（1分） |

**第5题（14分）**

化合物**X**是一种对称性较高的多环烷烃，其中碳原子只有一种化学环境。在482 K，101 kPa下将0.807 L气体**X**在充足的氧气中完全燃烧，产生的二氧化碳和水的质量总共为8.63 g。

**5-1** 通过计算和推理给出**X**的化学式和结构式，写出**X**完全燃烧的化学反应方程式。

|  |
| --- |
| **5-1** 由于碳原子仅有一种环境，所以X的化学式为(CH)x或(CH2)x，后者不是多环烷烃，所以X的化学式只能为CxHx（1分）；n(X) = pV/RT = 101 kPa × 0.807 L / 8.314 J·mol-1·K-1 × 482 K = 0.0203 mol（1分）n(CO2) = 8.63 g / (44.01 + 0.5 × 18.02) g·mol = 0.163 mol（1分）x = n(X) / n(CO2) = 8.02 ≈ 8.0（1分）C8H8 （0.5分）；立方烷（0.5分）C8H8 + 10O2 → 8CO2 + 4H2O（1分） |

**5-2** 已知**X**的晶体属三方晶系，在其菱面体晶胞中，*Z* = 1，根据**X**晶体中的键长不同，将C-C键分组并用阿拉伯数字标出（键长相同的用同一个数字标识）。

|  |
| --- |
| **5-2** （3分，结构1分，正确每种键长各1分） |

**5-3** 在**X**的晶体中，C-C-C键角有三种大小，分别是89.3°，89.6°和90.5°。在一个分子中，89.3°的角有几个？

|  |
| --- |
| **5-3** 6个（2分）。 |

**5-4** 晶体衍射数据表明，**X**中碳碳键键长比乙烷中碳碳键键长长出1 pm，试解释原因。

|  |
| --- |
| **5-4** p轨道杂化成分多（1分）。 |

**5-5** 比较环丙烷和乙烷中碳碳键的键长大小，并解释原因。

|  |
| --- |
| **5-5** 乙烷中碳碳键长（1分）。环丙烷中C-C键杂化介于sp2和sp3杂化之间，因此比丙烷中C-C键键长短（1分）。 |

**第6题（15分）**

有人设计了一种测定磷含量的酸碱滴定法：

在硝酸介质中，磷酸与过量钼酸铵(NH4)2MoO4反应，生成黄色的磷钼酸铵沉淀(NH4)3PMo12O40·H2O，沉淀经过滤洗涤后溶于过量NaOH标准溶液中，过量的NaOH用HNO3返滴定至酚酞褪色（pH= 8.0）。

已知：H3PO4的p*K*a1 = 2.12，p*K*a2 = 7.20，p*K*a3 = 12.36；H2MoO4的p*K*a1 ≤ 0， p*K*a2 = 3.9；NH3的p*K*b = 4.74。

**6-1** 写出沉淀和溶解反应的离子方程式。

|  |
| --- |
| **6-1** H3PO4 + 3NH4+ + 12MoO42- + 21H+ = (NH4)3PMo12O40·H2O + 11H2O（1分） (NH4)3PMo12O40·H2O + 27OH- = PO43-+ 3NH3+ 12MoO42- + 16H2O（1分） |

**6-2** 返滴定后N，P，Mo主要以什么形式存在，假设P的总浓度为0.10 mol·L-1，计算终点时溶液中含N，P，Mo的全部物种浓度（保留3位有效数字）。N，P，Mo以及总体被多滴或者少滴的百分数各为多少？

|  |
| --- |
| **6-2** NH4+、HPO42-、MoO42-（各0.5分）。*c*(P) = 0.10 mol·L-1、*c*(N) = 0.30 mol·L-1（1分）、*c*(Mo) = 1.20 mol·L-1（1分）[H3PO4] = 1.80 × 10-8 mol·L-1（0.5分）[H2PO4-] = 0.0137 mol·L-1（0.5分）[HPO42-] = 0.0863 mol·L-1（0.5分）[PO43-] =3.77 × 10-6 mol·L-1（0.5分）P：+13.7%（0.5分）[NH4+] = 0.284 mol·L-1（0.5分）[NH3] = 0.0156 mol·L-1（0.5分）N：**-**5.2%（0.5分）[HMoO4-] = 9.53 × 10-5 mol·L-1（0.5分）[MoO42-] = 1.20 mol·L-1（0.5分）Mo：~0%（0.5分）总体：(0.0137 – 0.0156 + 0) / (0.1 + 0.3 + 1.2) = 0.12%（1分） |

**6-3** 上一问的计算结果说明此人设计的方法可行吗？为什么？

|  |
| --- |
| **6-3** 总体误差小于2‰，可行。（1分）pH = 8.0时，一部分HPO42-被多滴成了H2PO4-，但还有部分NH3未被滴定，这两部分的误差基本互相抵消了，并且由于十二个MoO42-均未被滴定，使得误差变得更小。（2分）注：有些教材上磷钼酸铵的化学式为(NH4)2HPMo12O40·H2O，这个化学式在pH= 8.0时，误差0.22%稍大；在pH= 8.1时，误差0.12%，也是可行的。 |

**第7题（12分）**

Curtius重排反应是酰基叠氮经过氮宾中间体生成异氰酸酯的反应。

**7-1** 画出以下反应中不带电荷的中间体或产物**A**、**B**、**C**的结构简式。



|  |
| --- |
| **7-1**（各1分） |

**7-2**下面是一个利用Curtius重排制备氨基酸的反应，画出**D**、**E**、**F**的结构简式。



|  |
| --- |
| **7-2**（每个1分，产物写内盐或铵盐也可） |

**7-3** 比较化合物**P**和**Q**的稳定性，说明理由。



|  |
| --- |
| **7-3** P的稳定性大于Q。（1分）由共振式可看出：（1分）（1分）Q的共振式具有芳香性，此结构对整体的贡献较大，导致C-N键更弱。（1分） |

**7-4** 下面反应在气相进行时，产生的两种产物的比例几乎相等。试给出反应生成**X**的过程中的关键中间体。



|  |
| --- |
| **7-4**（2分） |

**第8题（9分）**

最近，人们提出了一种无催化剂条件下合成喹啉并吡咯并喹啉衍生物的方法。该方法首先是利用芳醛与活性亚甲基化合物发生Knoevenagel缩合反应形成中间体**P**，然后5-氨基吲哚的4号碳与**P**发生Michael加成反应形成中间体**Q**，**Q**发生分子内的亲核加成形成中间体**R**，**R**脱水形成最终产物**X**。



**8-1** 下列化合物均可认为是**3**及其互变异构体，其中最稳定的是哪一个？



|  |
| --- |
| **8-1** B（1分） |

**8-2** 已知**X**的氮原子上均连有氢原子，画出**P**、**Q**、**R**、**X**的结构简式。

|  |  |
| --- | --- |
| （2分） | （2分） |
| （2分） | （2分） |

**第9题（10分）**

**9-1**对于以下反应：



**9-1-1**下列说法正确的有：（BC）（1分）

A.产物**a**和**b**是一对对映异构体。 B.产物**a**和**b**是一对非对映体。

C.此反应中**a**和**b**的产率不相等。 D.产物中的氧原子均来自第一个原料。

**9-1-2** 在酸性条件下，**a**和**b**之间可以相互转化：



画出转化过程中电中性中间体的结构。

|  |
| --- |
| **9-1-2**（2分） |

**9-2** 对于以下反应，哪个是产物**c**的正确结构？说明理由。





|  |
| --- |
| **9-2** c3（2分）。硝基甲烷负离子碳端亲核性强于氧端，故碳端进行麦克尔加成；平面上方空阻大，故从下方进行反应（1分）。 |

**9-3** 以下两个反应得到的主产物**d**、**e**均是含有三元环的化合物。给出**d**、**e**的结构简式。





|  |  |
| --- | --- |
| （2分） | （2分） |