

姓名
学校
赛场
报名号
省市区
赛区

2011 年第 25 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）模拟试卷

2011 年 09 月 11 日 9:00-12:00

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	总分
满分	5	6	9	10	10	14	12	8	15	11	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。

相对原子质量																	He 4.003		
H 1.008																		Ne 20.18	
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ar 39.95		
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Kr 83.80		
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	Xe 131.3		
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 98.91	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	Rn [222]		
Cs 132.9	Ba 137.3	La-Lu [226]	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]			
Fr [223]	Ra [226]	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											

第 1 题(5 分) 1996 年，德国重离子研究所 GSI 科学家西格德-霍夫曼等人利用锌离子照射铅箔从而制造出了第 112 号元素。然而，这种元素的原子随即衰退，因此霍夫曼只知道他们已经制造出一种新元素。直到 2004 年，日本一家实验室重新发现这种新元素后，才验证第 112 号元素 Uub(Ununbium)的存在。2009 年，IUPAC 为了纪念哥白尼将它命名为 Cn(Copernicium)，中文译名“鐽”。

1-1 写出 GSI 合成这种元素的核化学方程式 (^{70}Zn 、 ^{208}Pb) (1 分) 产物核立刻放出中子获得 B，写出 B 的核表示 (1 分)。

1-2 Wikipedia 上给出了另一个合成，即用 ^{48}Ca 轰击 ^{238}U ，写出方程式 (1 分)。

1-3 Dubna 实验室在 2006 年验证了 Uuo 的某种同位素可经过 3 次 α 衰变获得同位素鐽-282。试写出 Uuo 该种同位素的核表示 (1 分) 和 α 衰变反应方程式 (1 分)。

第 2 题(6 分) 已知 Sc^{3+} 半径为 78pm， N^{3-} 半径为 132pm。

2-1 计算说明 ScN 晶体应该是何种类型的晶胞 (0.5 分)，并写出这种晶胞下 Sc^{3+} 与 N^{3-} 的配位数 (1 分)，说明 N^{3-} 是何种堆积 (0.5 分)。

--

2-2 求 ScN 晶体的密度 (1 分)。

--

2-3 写出该晶胞的对称元素，不要求反轴 (3 分)。

--

第 3 题(9 分) 1923 年，N·V·Sidgwick 提出了 EAN 规则。EAN 规则描述为稳定配合物中中心体上电子数与配体提供电子数之和等于某稀有气体电子数。又称 18 电子规则。

3-1 用 18 电子规则判断下列配合物的稳定性 (3 分)：

A. $\text{Co}(\text{CO})_4$ B. $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ C. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$

--

3-2 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 不符合 EAN 规则，故易双聚为 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ，画出其结构式。(2 分)

3-3 同样不符合 EAN 规则的 $\text{V}(\text{CO})_6$ 却不易双聚，试解释其原因。(1.5 分)

--

3-4 命名下面的配合物： $\text{K}_2[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (0.5 分)：_____。

3-5 上述化合物不符合 EAN 规则，但能稳定存在，解释原因。(2 分)

--

第 4 题(10 分) 完成下列方程式。不能反应的请注明“不反应”。

4-1 Cu 在潮湿空气下慢慢生成一层铜绿(1 分)，铜绿加热后变黑(1 分)。

--

4-2 氰化氧化法溶解金(1 分)和还原析金(1 分)。

--

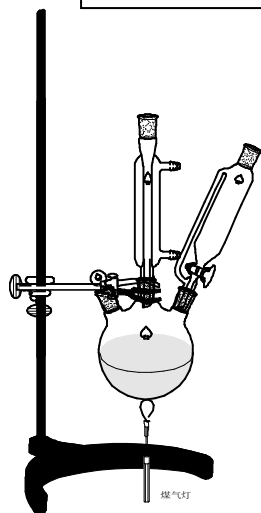
4-3 分别用过量的 H_2 和焦炭还原 WO_3 的反应方程式(2 分)。

4-4 LiH 和乙硼烷反应(1 分)以及 AlCl_3 水溶液用低压 AC(~) 电源电解反应方程式(1.5 分)。

4-5 NaOH 和 CO 在高温下加压反应生成一种盐(1.5 分)。

第 5 题(10 分) 实验化学是化学的重要组分，如下所示为对硝基甲苯 (m.p.51.3℃) 氧化制对硝基苯甲酸 (m.p.241.5℃) 的实验装置图。装置图从下向上，从左到右依次为：煤气灯、三颈瓶、螃蟹钳、标准磨口塞、水冷凝管、加液漏斗。

5-1 请写出用 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、对硝基甲苯和浓硫酸制对硝基苯甲酸的化学反应方程式。(2 分)

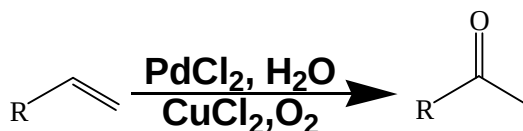


5-2 该装置有两处不正确（水冷凝管已接橡皮管通冷凝水，未标示），请指出并说应如何改正。（4 分）

5-3 加液漏斗在加入浓硫酸时要控制速率防止温度过高使对硝基甲苯溢出。因害怕温度过高，某人用塞阻住了水冷凝管的上部。请问这样做是否稳妥。（2 分）并指出当温度较高时应该如何处理。（1 分）

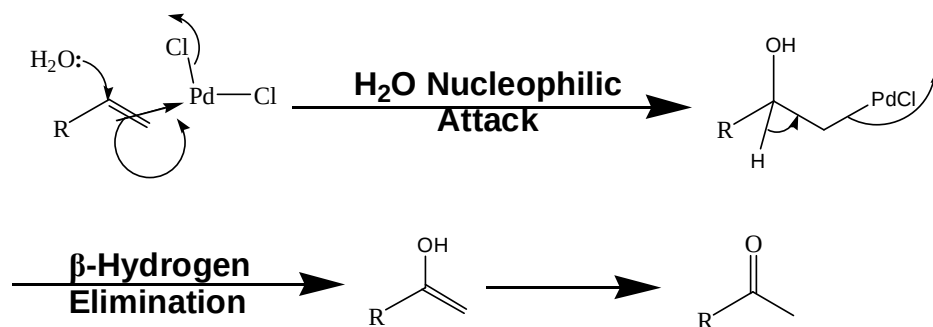
5-4 应采用什么定量分析方法检验产品纯度？（1 分）_____。

第 6 题(14 分) Wacker 氧化可由烯烃氧化制酮。



6-1 在 Wacker 烯烃氧化过程中先生成 π -d 络合物，这一步称钯化，则该络合物的分子轨道是如何重叠的，试画出示意图（2 分），并指出电子过程（2 分）。

6-2 如下为其反应机理，反应机理中似乎没有氧化剂出现，但烯烃（氧化态上等效于醇）就被氧化为酮了，试说明原因（1分）并找出氧化剂（1分）。



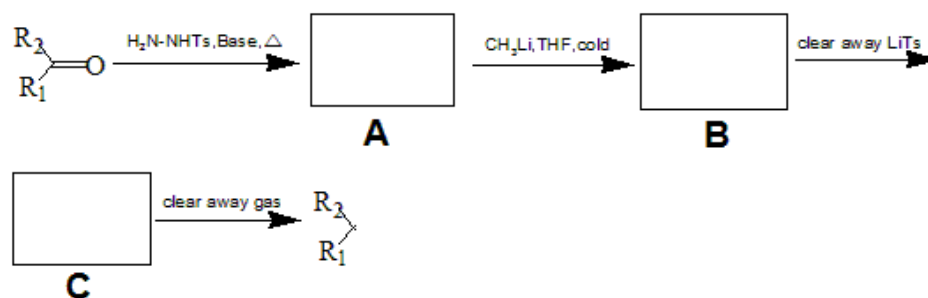
6-3 反应还加入了 CuCl_2 和 O_2 ，用化学反应方程式说明它们的作用（3分）。

6-4 该反应中 PdCl_2 充当了什么作用（1分），写出总反应方程式（2分）。

6-5 简单地评价这一反应是否适合工业化大型生产（2分）。

第 7 题(12 分) 卡宾(carbene)作为有机合成的重要中间体，有着广泛的应用。

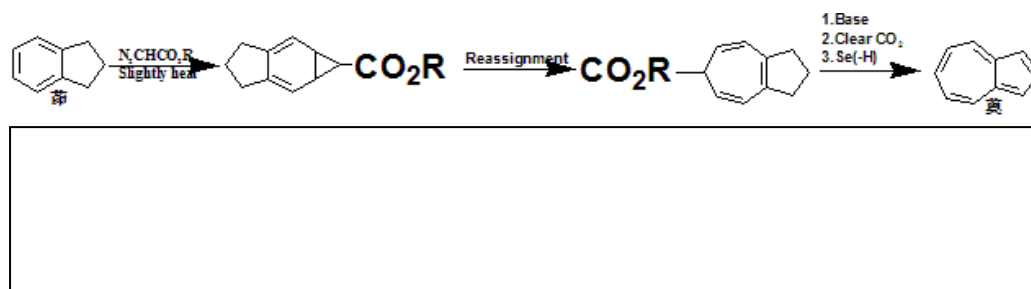
7-1 如下是卡宾合成的一条路线，写出 A, B, C 的结构简式。（3分）



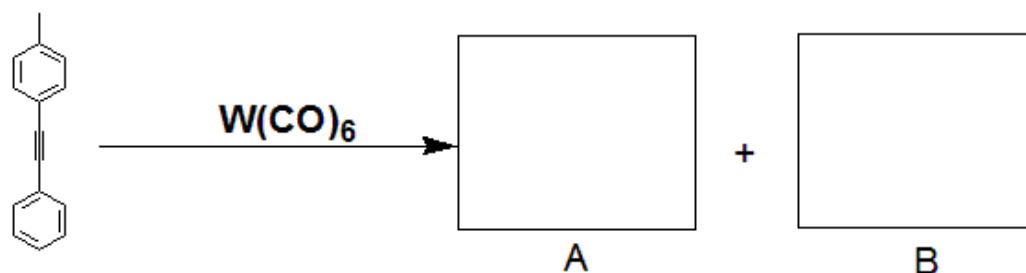
7-2 卡宾按电子排布分为单线态卡宾和三线态卡宾，写出单、三线态的亚甲基卡宾的结构简式、杂化类型，并比较它们的稳定性。（4分）

7-3 1939 年 St.Pfau 和 Plattner 由茛通过卡宾方法合成了莨，这其实是 Buchner 扩

环反应的应用。合成过程中第 2 步反应其实是一步周环反应，写出其类别和过渡态。（3 分）



7-4 金属卡宾配合物可催化烯烃复分解反应。同时人们开始寻找可催化炔烃复分解反应的催化剂。 $\text{W}(\text{CO})_6$ 就是一种合适的催化材料。试推测可能的 A、B。(2分)



第 8 题(8 分) 某元素 M 在第一过渡系, 在溶液中的 3 价水合离子 $M(H_2O)_6^{3+}$ 没有 2 价离子 $M(H_2O)_6^{2+}$ 稳定。而其配合物却比 2 价稳定的多。

8-1 写出该元素名称，它在元素周期表中的准确位置和它的电子排布。（2分）

--

8-2 M^{2+} 的配合物有着有趣的化学性质。在一个四硝酸根配离子中， M^{2+} 的配位数达8。画出该离子的两种可能结构式。（2分）

--	--

		8-3 碱性条件下在 M 的二氯化物溶液中加入 KCN 溶液，先获得红色沉淀 A，再加入过量 KCN 得到紫红色含电荷数为 4 的配离子的钾盐 B 晶体。加热后 B 盐转化为 C 盐，并放出气体 D。写出 A、B、C、D 的化学式。（2 分）从 B 到 C 这一步说明了什么问题？（1 分）
--	--	--

A	B	C	D

8-4 M^{3+} 的六亚硝酸根配离子是什么离子的沉淀剂？（1分）_____。

第 9 题(15 分) Tetrabor 是一种 19 世纪发现的材料，其 Mohr 硬度达 9.3，用于坦克制造、防弹衣生产和无数的工业切割，其硬度在已发现化学物质中的第三位。其晶体结构如下图所示：

9-1 它于 1899 年被 Henri Moissan 合成出，但直到 1930 年人们才分析出它的化学式。如右所示的晶体结构，用 X 表示绿色原子，用 Y 表示黑色原子，X 原子组成的三角二十面体中有一部分不在晶胞内，试写出其化学式（3 分）：

9-2 Moissan 合成 Tetrabor 时是将 X 的氧化物和 Y 的单质在高温下熔融合成的，同时产生了气体 G。已知在该反应中，X 氧化物和 Y 单质的物质的量比为 2:7，请写出合成的反应方程式（3 分）：

9-3 它属于什么晶体（1 分）。_____。

9-4 Tetrabor 还可以用 Mg 即 Y 单质与 X 的氧化物共热制得。试写出其反应方程式（2 分）并说明副产品可以用什么方法除去（1 分）。

9-5 试根据所学的元素化合物知识推断 X、Y（2 分），并写出 Mohr 硬度在其上的一种化合物的化学式（1 分）。

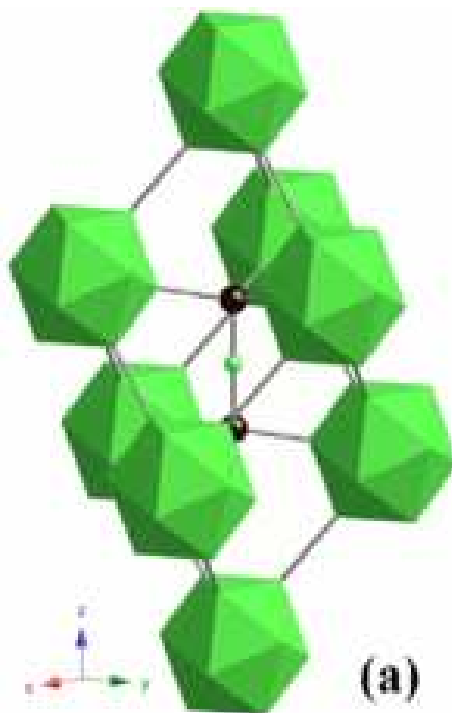
9-6 Tetrabor 有较强的中子吸收能力。这可以应用于什么方面的生产（1 分）？

9-7 X 的化合物都有着优越的性能，试举出至少 1 种有优越性能的 X 的化合物（1 分）。

第 10 题(11 分) 2010 年第 9 期《科幻世界》上有人叙述了这样的一个恐怖的故事：存在这样一种水，它能将所遇到的水分子“同化”成自己的形态，并与自己整齐排列。这种水如果溅到皮肤上，水分子间就会起快速地链式“同化”作用，最终导致整个人化为一滩水。不幸的是，这种水被不慎倒入了实验室下水管道，最终导致了全球生物灭绝。

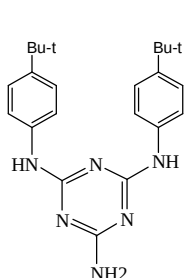
10-1 简要的反驳存在这种水的观点，它违反了什么原理？（2 分）

10-2 的确不可能存在这种活性水，但生物界却存在朊蛋白（三、四级结构变性蛋白质），是可传播性海绵状脑病病原体，是既有传染性又缺乏核酸的非病毒致病因子。它的确有很强的“同化”作用。其作用机理还在研究中。它的同化作用的推动力是什么？（2

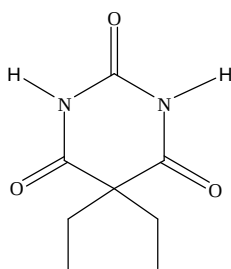


分) 抗体无法识别朊蛋白, 这是为什么? (2 分)

10-3 在分子自组装中, 很多分子都有其特定的“同化”作用, 即可规则地形成有很高对称性的超分子体系或网状缔合体。如下是两种分子, 它们之间可缔合为无限延伸的链状结构, 请画出。(2 分)



Molecular A

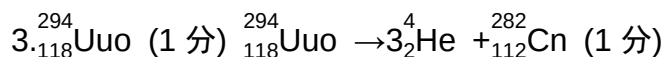
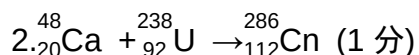
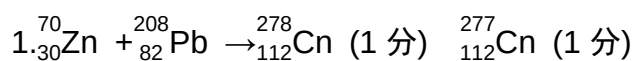


Molecular B

10-4 上述两种化合物还能 3+3 地形成一种环状缔合体, 请画出其结构。(3 分)

第 25 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）模拟试卷参考答案

第一题（共 5 分）



第二题（共 6 分）

1. $78\text{pm}/132\text{pm}=0.59 \in [0.414, 0.732)$ 故为八配位的 NaCl 型。(0.5 分)

配位数 Sc^{3+} 为 6, N^{3-} 为 6。(各 0.5 分) N^{3-} 为 ccp 型堆积。(0.5 分)

2. $a=2(r_{\text{Sc}}+r_{\text{N}})=(78\text{pm}+132\text{pm}) \times 2=420\text{pm}$ (0.5 分)

$d_{\text{ScN}}=4M_{\text{ScN}}/(N_{\text{A}}a^3)=5.29\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (0.5 分)

3. 对称元素为:

(1 分) 对称轴: 六条 C_2 (可不写)、四条 C_3 、三条 C_4

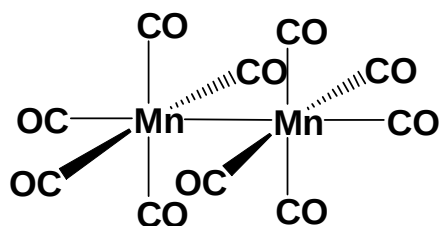
(1 分) 对称中心: 一个 i

(1 分) 对称面: 九个 σ

第三题（共 9 分）

1. A: 不稳定(1 分) B: 稳定(1 分) C: 稳定(1 分)

2. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 结构如下: (2 分, 画成桥基 CO 不得分)

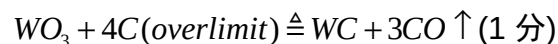
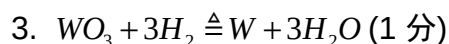
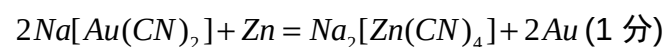
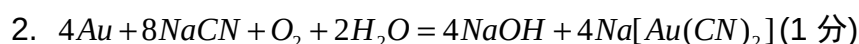
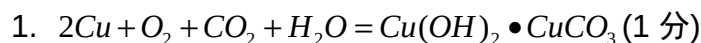


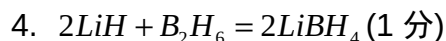
3. V 在 $\text{V}(\text{CO})_6$ 已为 6 配位(0.5 分), 如若双聚, 则必然会导致至少七配位的结构(0.5 分), 则配位环境拥挤, 反而不稳(0.5 分)。

4. 三氯·一(乙烯)合铂(II)酸钾, 或 Ziese(蔡斯)盐。(0.5 分)

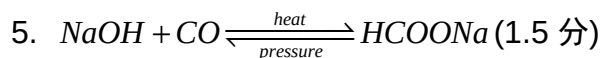
5. 这是平面方形络合物(1 分), 作为 16e 配合物在平面方形场中可获得较高的 CFSE(1 分)。

第四题（共 10 分）



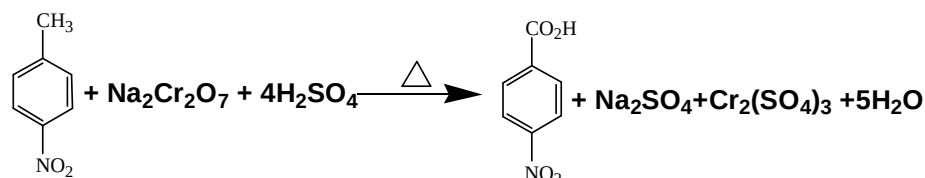


不反应(1.5 分)



第五题 (共 10 分)

1.(2 分, 未配平不得分, 不写条件仅得 1 分)



2.水冷凝管未装螃蟹钳(1 分), 三颈瓶悬空且在煤气灯火焰上直接加热(1 分)。

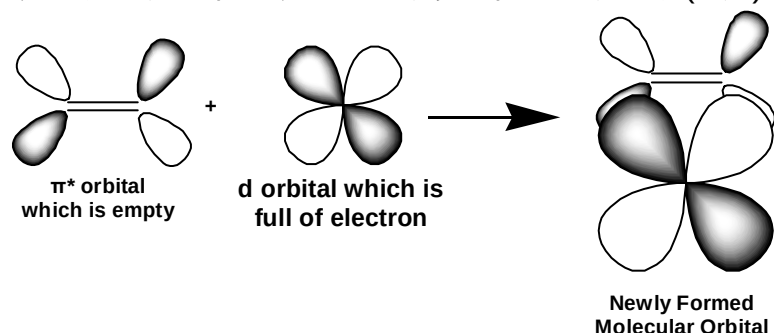
应在水冷凝管中间部分加螃蟹钳(1 分), 并隔铁圈、石棉网加热(1 分)。

3.不妥(0.5 分)。阻塞后将导致容器内压强增大, 可能会有安全事故(0.5 分); 且压强增大, 温度上升更快, 反应物将更多地离开溶液, 得不偿失(1 分)。应停止或减缓加液(0.5 分)并在必要时用冰水浴冷却(0.5 分)。

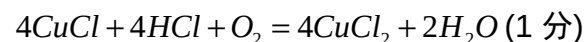
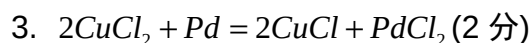
4.酸碱滴定法(1 分, 写熔点测定得 0.5 分)。

第六题 (共 14 分)

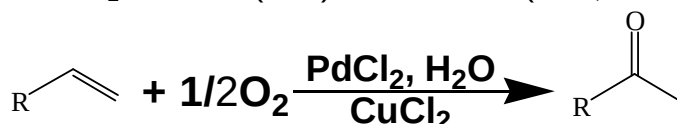
1.图示如下(2 分)电子过程为从 d 原子轨道流向 π^* 分子轨道形成反馈 π 键(1 分)以及从 π 分子轨道流向 Pd 的杂化轨道形成 σ 键(1 分)。



2.在水分子亲核进攻的一步中, 是属于烯烃的一对电子转移至 C-Pd 间, 而在 β -H 的消除一步中, 这一对电子被 PdCl^- 带走。(1 分)氧化剂就是 Pd(II) (1 分)。



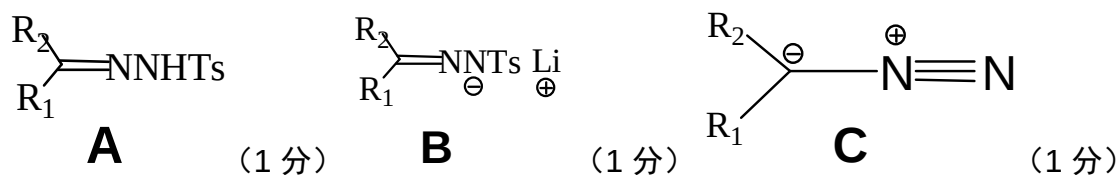
4. PdCl_2 是催化剂(1 分)。总反应如下(2 分, 未配平不得分, 条件错误得 1 分):



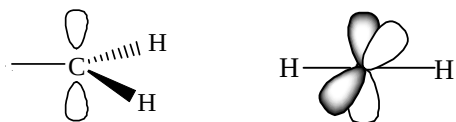
5.该反应原子经济性很高, 原料低廉, 催化剂易得, 是很好的反应。(1 分, 涉及“绿色化学”即可得分)它是用于工业化大规模生产(1 分)。

第七题 (共 12 分)

1.A、B、C 依次为:



2. 单线态和三线态如下:

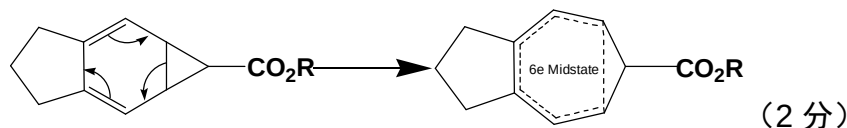


单线态卡宾 (1 分) 三线态卡宾 (1 分)

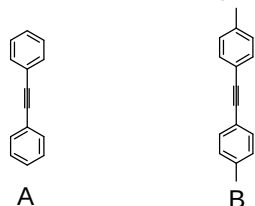
单线态卡宾为 sp^2 杂化, 三线态卡宾为 sp 杂化。(1 分)

根据 Hund 规则, 含自旋相反的一对孤对电子的单线态卡宾比双自由基型的三线态卡宾稳定。(1 分)

3. 它属于电环化反应(1 分) $[\sigma 2s + \pi 4p]$, 过渡态如下:



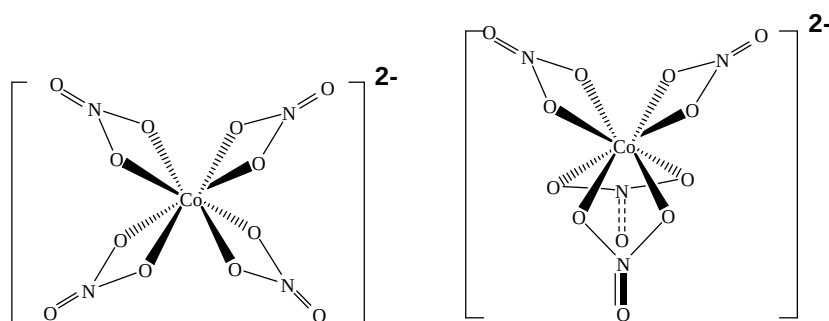
4. A、B 如下 (各 1 分):



第八题 (共 8 分)

1. 钴(0.5 分), 它在第四周期第 VIII 族(0.5 分)。电子排布为 $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$, 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ (1 分)。

2.(如下所示, 各 1 分, 不标电荷不得分)



3. A. $\text{Co}(\text{CN})_2$ B. $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ C. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ D. H_2 (各 0.5 分)

这说明了水溶液体系中还原电极电势 $\varphi_{\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}}^{\ominus}$ 低于 $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\ominus}$ (1 分, 答成 “Co 的二价配合物很容易被氧化至三价。” 可得 0.5 分)

4. 钾离子或 K^+ (1 分)

第九题 (共 15 分)

1. X_4Y (3 分, 写 X_{13}Y_2 同样得 3 分)

2. $2\text{X}_2\text{O}_3 + 7\text{Y} \xrightarrow{\text{molten}} \text{X}_4\text{Y} + 6\text{YO} \uparrow$ (3 分, 不写条件得 1 分)

3.原子晶体(1 分)

4. $2X_2O_3 + 6Mg + Y \xrightarrow{\text{heat}} X_4Y + 6MgO$ (2 分, 不写条件得 1 分)酸处理(1 分)。

5.X 为 B(1 分), Y 为 C(1 分)。立方氮化硼(1 分, 写金刚石得 0.5 分)。

6.可用于制作热核反应堆的中子减速材料(1 分)。

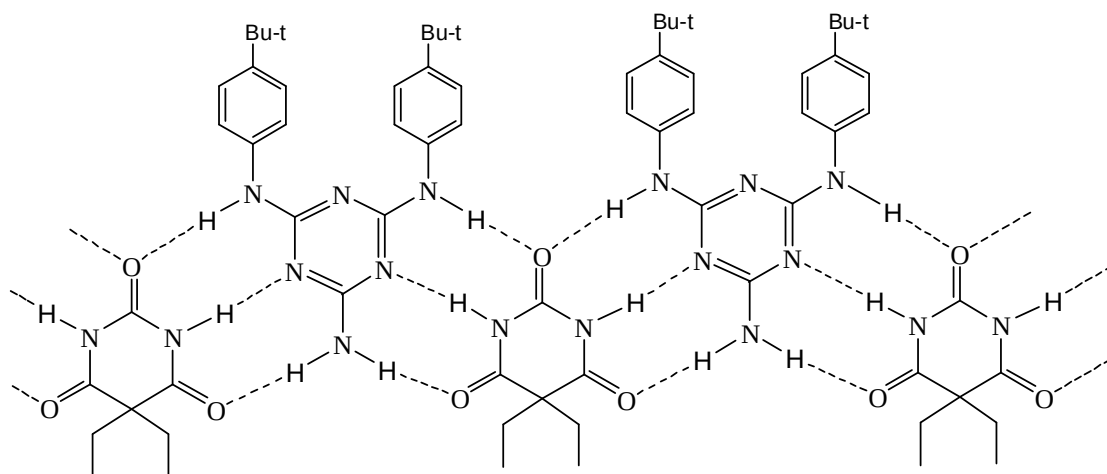
7.氮化硼、硼砂(至少 1 个, 得 1 分)。

第十题 (共 11 分)

1. “水分子整齐排列”, 达到这个目的, 一要破坏氢键体系(0.5 分), 二是它违反了熵增大原理(1 分, 或答热力学第二定律), 过程的 $\Delta G > 0$, 正向不自发(0.5 分)。

2. 朊蛋白分子与未变性蛋白质分子间结合成以次级键 (主要是氢键) 缔合体(1 分), 放出大量的热(0.5 分), 就算熵减, 过程的 ΔH 也足以弥补 $T\Delta S$, 最终可使体系自由能降低(0.5 分), 故正向自发。抗体识别的是特定的抗原决定簇(1 分), 而朊蛋白的作用机理仅是将分子扭曲变形, 未变其一、二级结构(1 分)。其化学基团并未改变, 故抗体不能识别。

3.(2 分, 如下图所示, 不表示出氢键不得分)



4.(3 分, 如下所示, 不表示出氢键不得分)

