

2012 高中化学竞赛初赛模拟试卷 (41)

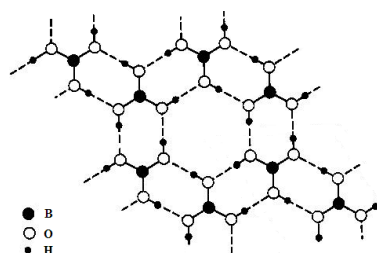
第一题 (2 分)

香皂一般呈碱性, 长期用香皂洗脸容易造成面部油脂层破坏, 皮肤老化; 而洗面奶一般呈弱酸性, 和皮肤酸碱性相似, 有利于皮肤健康。“曼秀雷登”推出了新型化妆品——天性炭男士洗面奶。针对男士面部毛孔粗大容易吸纳污垢而开发。请分析此新产品的理论支持。

第二题 (8 分)

正硼酸 (H_3BO_3) 是一种片层状结构白色晶体, 层内的 H_3BO_3 分子通过氢键相连 (如右图)。

1. 正硼酸晶体属于_____晶体;
2. 片层内微粒间的作用力是上面? 片层间微粒间的作用力又是上面?
3. 含 $1\text{mol H}_3\text{BO}_3$ 的晶体中有_____mol 氢键;
4. 以 1 个片层为研究对象, 画出其二维晶胞, 并指出其所包含的内容。



H_3BO_3 的层状结构

第三题 (5 分)

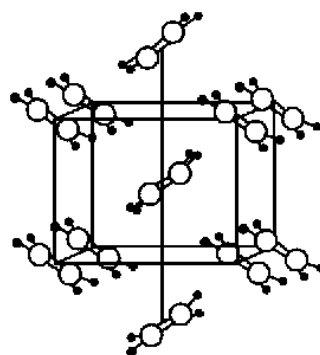
Si_3N_4 作为一种高温结构材料, 具有广泛用途, 可通过多种途径进行制备。写出下列反应方程式。

1. 以三种常见廉价物质为原料 (其中两种为单质), 混合加热制备;
2. SiCl_4 在液氨中反应, 产物之一高温加热可得 Si_3N_4 ;
3. SiCl_4 与氨气在高温下直接反应得到 Si_3N_4 。

第四题 (7 分)

实验表明, 乙烯在很低的温度下能凝结成分子晶体, 经 X 射线分析鉴定, 晶胞参数为: $a=487\text{pm}$, $b=646\text{pm}$, $c=415\text{pm}$, 晶体结构如右图所示。

1. 该晶体的晶胞类型是_____;
2. 晶体的理论密度是 _____ g cm^{-3} ;
3. 设 C 原子形成的双键中心对称地通过原点, 离原点最



近的 C 原子的分数坐标为 (0.11, 0.06, 0.00)，试计算 C=C 共价键长是_____pm。

第五题 (12 分)

高铁酸盐以其独特的环境友好特性受到人们越来越多的重视。可由三种方法进行制备：

1. 熔融法：又称干法，是在有苛性碱存在下，于 500℃~1000℃，硝酸盐或过氧化物经固相反应将低价铁化合物氧化成高铁酸盐的方法。该法特点是产物为多种价态铁酸盐的混合物，反应容器腐蚀严重。目前倾向于用过氧化物或过氧硫酸盐作为氧化剂（代替硝酸盐），并添加硫酸盐。

(1) $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ 体系在 N_2 流中于 700℃ 反应 1 小时，可得到高铁酸盐，已知反应过程中的失重率为 4.15%（假设反应物完全反应），试写出并配平这一反应方程式。

(2) 以硝酸盐为氧化剂时的最大不足之处是什么？

(3) 添加硫酸盐的目的是什么？

2. 次氯酸盐氧化法：又称湿法，是在低温下用次氯酸盐的苛性碱溶液将 Fe^{3+} 盐[主要是 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]氧化成高铁酸盐。湿法主要用于制备低浓度的 Na_2FeO_4 溶液。

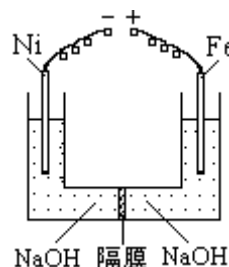
(1) 写出该制备反应的离子方程式；

(2) 能否通过浓缩的办法或其它办法得到高铁酸盐固体，为什么？

3. 电解法：用隔膜式电解槽，在浓碱溶液中，经直流电解，将 Fe 氧化成高铁酸盐。实验室中可用右图所示装置进行实验。

(1) 写出电极反应和总反应方程式；

(2) 该方法相对上面两种方法的显著优点是什么？



第六题 (5 分)

ZnS 晶体中掺入少量约 0.0001% 的 AgCl，在电子射线激发下，可发射 450nm 的荧光，是彩电荧光屏上的蓝色荧光粉。试简述其发光原理，并推测除 AgCl 还有哪类物质掺杂后可能使晶体发光，若想对其发光波长进行调解，如发红光，则应掺入什么物质？

第七题 (10 分)

由短周期两种元素组成的 A 气体通入到 AsF_5 中，生成一种共价型离子化合物 B、化合物 C 和一种氧化性气体 D。已知 B 的阴离子为正八面体构型，阳离子与 O_3 是等电子体，在某非水溶剂中做电导实验，其电导性与 NaCl 相同。化合物 D 呈四面体结构，可由 AsF_3 与臭氧（等物质的量）反应制得，红外光谱显示，J 中有一个 AsF_3 没有的吸收。

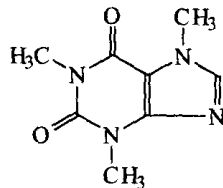
1. 试写出 A、B、C、D 的化学式；

2. 写出制备 B 和 C 的化学反应方程式；

3. 写出气体 A 与 NH_3 反应的化学方程式。

第八题 (7 分)

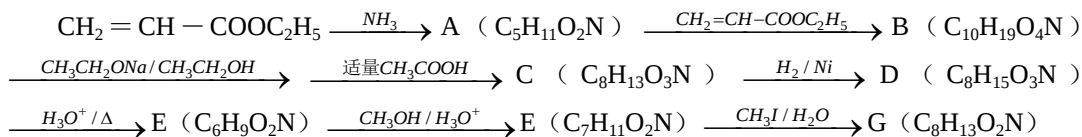
某退热止痛剂为咖啡因 (右图)、盐酸喹啉和安替比林的混合物, 为测定其中咖啡因的含量, 称取试样 1.000g, 移入 100mL 的容量瓶中, 加入 50mL 水、20mL 0.35mol/L 四碘合汞酸钾溶液和 2mL 浓盐酸, 此时喹啉和安替比林均与四碘合汞酸根生成沉淀, 加水稀释至刻度, 摇匀。将试液干过滤, 移取 40.00mL 滤液于干燥的锥形瓶中, 加入 10.00mL 0.3000mol/L 四碘合汞酸钾溶液, 与质子化的咖啡因反应生成沉淀。干过滤, 取 20.00mL 滤液, 在 pH 3~4 的条件下, 以 0.02000mol/L EDTA 滴定至黄色消失为终点, 用去 EDTA 标准溶液 30.00mL。



1. 画出质子化咖啡因的结构;
2. 如何控制 pH 3~4 的条件;
3. 计算试样中咖啡因的质量分数。

第九题 (9 分)

槟榔碱为油状液体, 有拟胆碱作用, 在医疗上用于治疗青光眼。除由槟榔提取外, 也可由烟酸 (吡啶-3-甲酸) 为原料人工合成, 某学生设计了如下合成路线:



请确定 A~G 结构式。

第十题 (9 分)

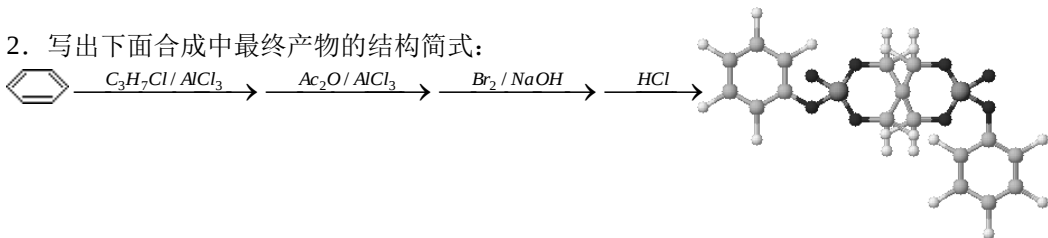
某元素与氧元素形成的化合物 X, 具有强氧化性。一定条件下取 0.2640g X, 与足量 KI—H₂SO₄ 溶液反应, 所得溶液需要被 0.488mol/L 的 Na₂S₂O₃ 溶液 28.68mL 完全滴定到终点。

1. 通过计算和讨论, 确定 X 的化学式;
2. 写出 X 的结构式;
3. 写出 X 与 KI 反应的离子方程式;
4. 写出制备 X 的离子反应方程式。

第十一题 (16 分)

1. 某阻燃剂的球棍模型如右图所示，写出其名称

2. 写出下面合成中最终产物的结构简式：



3. 苯甲醛在离子液体中通过电化学反应还原得到化合物 X，X 有 3 种光学异构体。按要求画出满足条件的一种结构简式：

4. 配合物分子 X 的化学式为 $\text{CdFe}_2\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ ，分子结构呈现中心对称，存在两种类型的五元环（无其它环），分子中还存在烷基伯碳、仲碳和季碳各一对。按要求画出满足条件的一种结构简式：

第十二题 (10 分)

将 2,2-联吡啶，冰醋酸和过氧化氢的混合物在 75°C 时水浴加热 3 小时后，析出细小的针状晶体 A。A 可作为配体与许多过渡金属生成配合物，如与铬形成红紫色配合物 B： $\text{CrA}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，元素分析结果如下：Cr 8.43%、C 38.95%、H 2.94%、Cl 17.25%、N 9.08%、O 23.35%。

1. 若 A 是双齿配体，易配位形成七元环，写出 A 的结构式。
2. 确定 B 的化学式，并计算该化合物的磁矩。
3. 写出 B 中的配离子所有可能的结构式。

参考答案

第一题 (2 分)

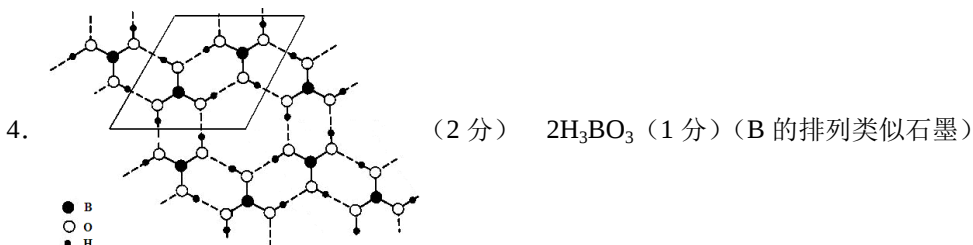
活性炭具有吸附性

第二题 (8 分)

1. 分子 (1.5 分)

2. 共价键、氢键 (1 分) 分子间作用力 (1 分)

3. 3 (1.5 分)



第三题 (5 分)

1. $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$ (1.5 分)

2. $\text{SiCl}_4 + 6\text{NH}_3 = \text{Si}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 也可) (1 分)

$3\text{Si}(\text{NH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$ (1 分)

3. $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$ (1.5 分)

第四题 (7 分)

1. 正交 (素) 晶胞 (2 分)

2. 0.71g cm^{-3} (3 分)

3. 132pm (2 分)

第五题 (12 分)

1. (1) $2\text{FeSO}_4 + 6\text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{1000\text{K}; \text{N}_2} 2\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \uparrow$ (2 分)

(2) 硝酸盐的还原产物是氮氧化物 (1 分)

(3) 形成 $\text{M}(\text{Fe,S})\text{O}_4$ 形式的较为稳定的固态同构异质混合物或复盐 (1 分)

2. (1) $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{ClO}^- + 10\text{OH}^- = 2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(2) 高铁酸盐的热不稳定性, 稀溶液无法采用传统加热蒸发溶剂的方法浓缩 (1 分), 同时易析出 NaCl (0.5 分)。通过复分解反应可得到其它难溶性的高铁酸盐 (0.5 分)。

3. (1) $\text{Fe} + 8\text{OH}^- - 6\text{e}^- = \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^-$

$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = 3\text{H}_2 + \text{FeO}_4^{2-}$ (各 1 分)

(2) 绿色化学工艺, 浓度大, 成本低 (1 分)

第六题 (5 分)

ZnS 是共价型晶体, Zn^{2+} 和 S^{2-} 是满壳层结构, 能隙大, 电子不易激发, 故无色 (1 分)。

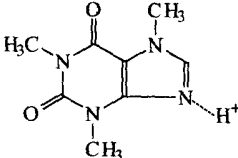
掺入的 Ag^+ 是过渡金属, 有 3d 电子, 在晶体中置换部分 Zn^{2+} , 造成晶体缺陷, 形成激发态能级, 使能隙变小, 电子跃迁时把红光吸收了, 电子从激发态返回基态时发出蓝色荧光 (2 分)。其他具有 d 电子的过渡金属离子和稀土金属离子掺杂后均可使晶体发光 (1 分)。若想调解发光

波长, 可通过实验测定或理论计算(计算其能隙, 从而判断发光波长)(1分), 一般 Cr^{3+} 和 Eu^{3+} 发红光, Cu^{+} 和 Al^{3+} 发绿光, Ag^{+} 发蓝光。

第七题 (10分)

1. A: Cl_2O (2分); B: $[\text{ClO}_2][\text{AsF}_6]$ (2分); J: OAsF_3 (1分); K: Cl_2 (1分)
2. $5\text{Cl}_2\text{O} + 3\text{AsF}_5 = 2[\text{ClO}_2][\text{AsF}_6] + \text{OAsF}_3 + 4\text{Cl}_2$ $\text{AsF}_3 + \text{O}_3 = \text{OAsF}_3 + \text{O}_2$ (各1分)
3. $3\text{Cl}_2\text{O} + 10\text{NH}_3 = 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (2分)

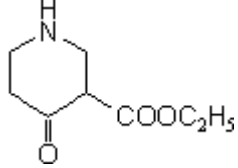
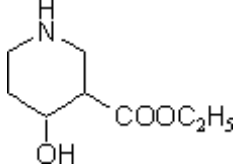
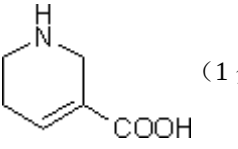
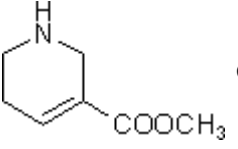
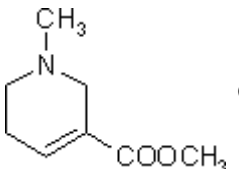
第八题 (7分)

1.  (2分, 不要求键角和方向, 但要求画在有孤对电子的氮原子上)

2. 加入 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲液 (1分)
3. 在 20.00mL 溶液中, 剩余的 KBiI_4 的量为 0.6000mmol
因此原来锥形瓶中剩余 KBiI_4 的量为 1.500mmol
总 KBiI_4 的量为 3.000mmol
所以锥形瓶中咖啡因的量为 1.500mmol
1.000g 样品中含咖啡因的量为 3.750mmol
所以 $W(\text{咖啡因}) = 0.7279$ 。(5分)

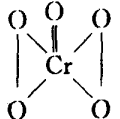
第九题 (9分)

- A: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (1分) B: $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (1分)

- C:  (2分) D:  (1分)
- E:  (1分) F:  (1分)  (2分)

第十题 (9分)

1. 设 X 的化合价降 n 价: $n(\text{X}) : n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 : n$ (1分)
 $M(\text{X}) = 0.2640 / (0.488 \times 0.02868 / n) = 18.86n$ (2分)
讨论得 $n=7$ 时存在合理的化学式: CrO_5 (2分)

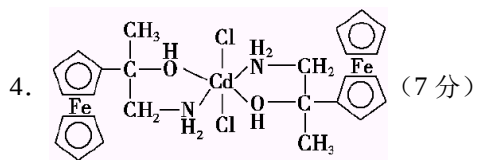
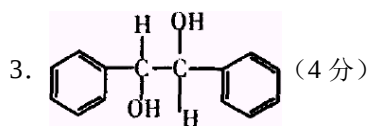
2.  (1分)

3. $2\text{CrO}_5 + 14\text{I}^- + 20\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{I}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ (1.5分)
4. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ (1.5分)

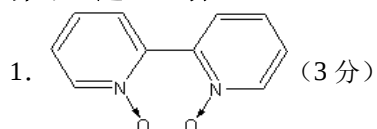
第十一题 (16分)

1. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (3分)

2. 季戊四醇螺环磷酸苯酚酯 (2 分)



第十二题 (10 分)



2. $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{O}_9$ (2 分) $\mu=3.78\text{BM}$ (1 分)

