

高中化学竞赛初赛模拟试卷（15）

（时间：3 小时 满分：100 分）

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
满分	3	9	7	10	11	9	6	14	10	10	11

相对原子质量																	
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
------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

第一题（3 分）

一个 250mL 锥形瓶中盛大约 3mL 液溴（密度为 3.18g/cm<sup>3</sup>），另一个 250mL 锥形瓶中盛氯气（标准状况下为 3.17g/L）。分别加入过量的铝，加塞。

在哪个瓶子里反应更为剧烈，为什么？

第二题（9 分）

工业上用 MnO<sub>2</sub> 和 KOH 为原料制取高锰酸钾，主要生产分两步进行：第一步将 MnO<sub>2</sub> 和固体 KOH 粉碎，混合均匀，在空气中加热至熔化，并连续搅拌，制取 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>；第二步将 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 的浓溶液进行电解，制取 KMnO<sub>4</sub>。

1. 写出第一步制取 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 的反应方程式。连续搅拌的目的是什么？
2. 写出电解 KMnO<sub>4</sub> 的浓溶液时的两极发生的电极反应式和电解总的反应方程式。
3. 高锰酸钾在 240~300℃ 加热时失重 12.66%，写出反应方程式。（已知 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 640℃ 分解，K<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub> 800℃ 分解。）

### 第三题 (7 分)

某金属是立方面心晶格型式，密度为  $8.90\text{g/cm}^3$ ，最临近原子之间的距离为  $250\text{pm}$ 。

1. 计算其空间利用率（即原子体积占晶体空间的百分率）；
2. 通过计算确定该金属
3. 计算能放入到该金属晶体空隙中最大原子半径是多少？

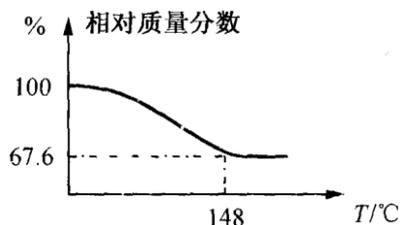
### 第四题 (10 分)

在 THF 中以碱金属处理  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ，主要产物 A 为一晶体，摩尔质量为  $0.290\text{kg/mol}$ ，分析其成分为：C 41.4%、H 10.3%、Si 48.3%。在苯中，其质子的 NMR 谱具有单谱带。化合物 A 与溴反应生成含溴 35.5% 的产物 B，当 B 在甲苯中以  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  和 Na 处理时，产物之一是液体 C。C 的质子 NMR 谱含有四个谱带，面积比为 3 : 2 : 2 : 1。

1. 写出 A、B、C 的结构式。
2. 写出  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  水解并且脱水后的产物结构式。
3. 写出  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  和少量  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  水解并且脱水的产物结构式。

### 第五题 (11 分)

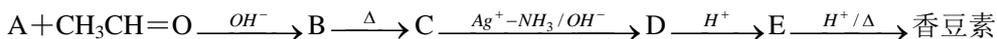
$\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $106\text{ g/mol}$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $34.0\text{ g/mol}$ ) 结合成棒状晶体， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$ （过氧化氢合相当于水合。注意：使用高浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  时一定要小心，防止爆炸生成水和氧气），可消毒、漂白或作  $\text{O}_2$  源…。现称取一定质量的晶体加热。实验结果以温度和相对质量分数示于右图。



1. 写出棒状晶体的组成。在  $141^\circ\text{C}$  时有一放热反应，解释发生放热反应的原因。
2. 有人认为  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  ( $x=1$  时) 其实应该是  $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_4$  叫做过氧碳酸钠)。请你设计一个实验证明该结论的正确性。（只要求简述实验方案）
3. 国外的洗衣粉中常常加入适量的  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  以提高洗涤质量。加入  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  的目的是对衣物进行漂白、消毒。试用化学方程式表示上述洗涤原理。
4. 请写出  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  与稀酸反应的离子方程式。
5. 商品过碳酸钠中一般都含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，为了测定它的纯度，取一定量的样品和盐酸反应，通过测量产生的氧气的体积，可以计算出过氧碳酸钠的含量。试设计出测定商品中  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  含量的实验方案。

## 第六题 (9分)

香豆素 ( $C_9H_6O_2$ ) 是一种天然产物香料, 其合成过程如下:



请推断 A、B、C、D、E 及其香豆素的结构简式。

## 第七题 (6分)

量取室温下饱和  $Cu(IO_3)_2$  溶液 25.00mL, 用  $H_2SO_4$  酸化并加过量 KI, 而后用 0.1020mol/L 的  $Na_2S_2O_3$  溶液滴定生成的  $I_2$  (提示: 有  $CuI$  沉淀生成), 达终点时消耗 10.29mL。

1. 求室温下饱和  $Cu(IO_3)_2$  溶液的物质的最浓度。

2. 实验中发现, 室温下用  $Cu(IO_3)_2$  晶体配制“饱和溶液”, 或用  $CuSO_4$  溶液和  $KIO_3$  溶液反应 (物质的量之比为 1:2), 经搅拌约 15min 并待  $Cu(IO_3)_2$  晶体沉降后的“饱和溶液”, 按上述步骤测定“饱和溶液”中  $Cu(IO_3)_2$  的浓度均和文献值有明显的差值。请说明可能的原因。

## 第八题 (14分)

三卤化硼都是硼原子配位未达饱和的缺电子化合物, 因此都是很强的路易斯酸。

1. 写出  $BF_3$  的结构式和其成键特点。分子的极性又如何?

2. 如果把  $BF_3$  与乙醚放在一起, B—F 键长从 130 pm 增加到 141 pm, 试问所生成的新化合物成键情况及其极性如何?  $BF_3$  分子结构发生了哪些变化?

3.  $BF_3$  有两种水合物  $BF_3 \cdot H_2O$  和  $BF_3 \cdot 2H_2O$ 。经测定在一水合物的液相中存在着与分子数相同的离子, 其中一半为 +1 价阳离子, 一半为 -1 价阴离子。而在二水合化合物中, 存在着与分子数相同的 +1 价阳离子和同样数目的 -1 价阴离子。写出它们的结构。

4.  $BF_3$  和弱酸 HF 作用, 可以得到一个很强的酸。写出该反应的化学方程式。

5.  $BF_3$  与  $NH_3$  反应得到一个加合物  $H_3NBF_3$ , 后者在 125°C 以上分解得到两种晶体, 一种晶体的结构与石墨相似, 另一种晶体中含有两种离子, 均为正四面体结构, 比例为 1:1。写出  $H_3NBF_3$  分解的化学反应方程式。

6.  $BF_3$  和  $BCl_3$  的水解性能差别很大, 前者可以得到一系列的中间产物, 而后者则迅速彻底地水解。写出二者水解反应的化学方程式, 并解释两者差别的原因。

## 第九题 (10分)

将热的浓  $\text{CuSO}_4$  溶液与热的浓  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液混合后，静置冷却，发现烧杯底部有大量绿色粉末状固体 A，并有蓝色粒状晶体 B。将 A、B 溶于稀硫酸，均有气体放出。又据分析，B 中含有大量的  $\text{K}^+$ ；A 和 B 晶体中均含有铜元素。将 A、B 加强热，均产生水蒸汽，其中 A 失重 28.06%。

1. 请写出绿色粉末 A 和蓝色晶体 B 的化学式及沉淀 A、B 的化学反应方程式。
2. 试用最少的非置换反应和简单的操作，从 A 中获得精铜。请写出你的设计方案（包括主要操作和化学反应方程式）。

## 第十题 (10分)

已知草莓可以减轻轻微的头痛。常添加在泡泡糖里的物质 A 也具有这种药效；它是一种芳香族化合物，并无草莓味。A 的摩尔质量不超过 200g/mol。在 303.7K, 106.3kPa 下，5.00g A 生成 2.37g 水和 6.24L 二氧化碳； $^1\text{H-NMR}$  检测分子中存在 3 个完全等价的氢原子，另有 1 个氢原子存在于分子内氢键中；1mol A 最多可与 2mol NaOH 反应。所得产物之一酸化后与乙酸酐反应可得 B，B 也是广泛用于治疗头痛的药物。

1. 计算确定 A 的化学式；
2. 写出 A、B 的结构简式，并画出 A 中的氢键。

## 第十一题 (11分)

将  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  放在干燥器中干燥后，加到过量的二苄基硫醚中反应，生成物中有一种含 Au 的化合物 A。经分析，在化学反应前后，C—C 键、C—H 键和 C—S 键都没有遭到破坏，且 A 中只含有一个金原子，且金的质量分数为 40.9%，氯的质量分数为 14.8%。

1. 试确定 A 的化学式，并确定其中金元素的化合价。
2. 写出生成 A 的化学反应方程式。
3. X 射线研究发现，A 中 Au 元素的化合价并不是表观下的化合价。A 实际上由 B 和 C 两种物质组成，即： $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ （未配平）。其中，在化学反应前后，C—C 键、C—H 键和 C—S 键仍然没有遭到破坏，且 B 用氯气氧化即可得到 C。

试写出 B 和 C 的分子式，标明 B 和 C 中 Au 元素的化合价，并说明 B 和 C 中金原子的杂化形态。

4. 将  $\text{SO}_2$  通入  $\text{KAuCl}_4$  的乙醇—水溶液中，然后加入二苄基硫醚，即可得到无色结晶 B。试写出生成 B 的化学反应方程式。

## 参考答案

### 第一题 (3分)

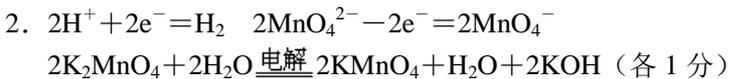
液溴瓶里的反应更剧烈 (1分)

大约 3mL 液溴的物质的量比 250mL  $\text{Cl}_2$  的物质的量多, 液溴比氯气“浓”, 和铝发生剧烈反应 (2分)

### 第二题 (9分)

1.  $4\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (2分)

在连续搅拌下, 使  $\text{O}_2$  在  $\text{KOH}$  存在下与  $\text{MnO}_2$  充分接触, 发生氧化还原反应 (1分)



3.  $8\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{K}_3\text{MnO}_4 + 5\text{MnO}_2 + 5\text{O}_2$  (3分)

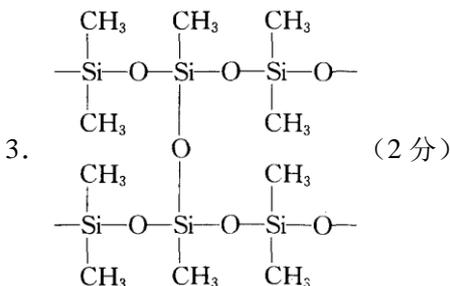
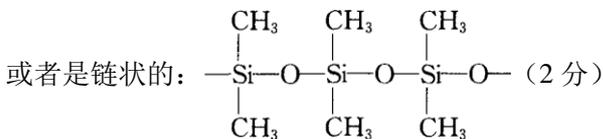
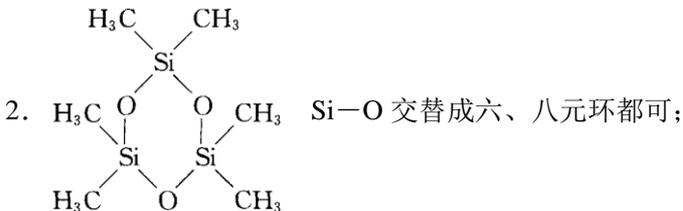
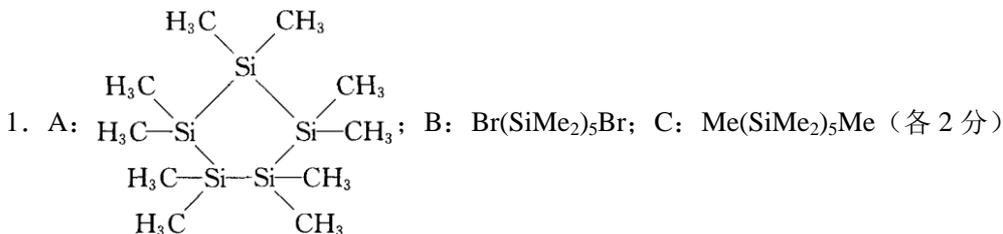
### 第三题 (7分)

1. 74.05% (2分)

2. 镍 (相对原子质量 58.7) (3分)

3. 52pm (2分)

### 第四题 (10分)



### 第五题 (11分)



第八题 (14 分)

1. B 为  $sp^2$  杂化, 平面分子 (1 分), 有  $\pi_4^6$  大  $\pi$  键 (1 分); 非极性 (1 分), 因结构对称。

2. B 由  $sp^2$  杂化变为  $sp^3$  杂化 (1 分)。因 B 缺电子, 有空轨道 (1 分), 能接受乙醚分子中 O 的孤对电子, 形成新的化学键 (1 分)。

3.  $BF_3 \cdot H_2O: [H_3O \rightarrow BF_3]^+ [HO \rightarrow BF_3]^-$ ;  $BF_3 \cdot 2H_2O: [H_3O]^+ [HO \rightarrow BF_3]^-$  (各 1 分)

4.  $BF_3 + HF = HBF_4$  (1 分)

5.  $4H_3NBF_3 \xrightarrow{\Delta} 4BN + 3NH_4BF_4$  (2 分)

6.  $BF_3 + nH_2O = HB(OH)_nF_{4-n} + (n-1)HF$  (1 分);  $BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$  (1 分); 由于 B 和 F 位于同一周期, 大小相匹配, 因此  $BF_3$  形成的大  $\pi$  键较  $BCl_3$  强 (1 分), 导致  $BCl_3$  的水解能力较  $BF_3$  强。

第九题 (10 分)

1. A:  $Cu_2(OH)_2CO_3$ ; B:  $K_2[Cu(CO_3)_2] \cdot nH_2O$  (各 2 分)

$2CuSO_4 + 2K_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 \downarrow + 2K_2SO_4 + CO_2 \uparrow$  (1 分)

$CuSO_4 + 2K_2CO_3 + nH_2O = K_2[Cu(CO_3)_2] \cdot nH_2O + K_2SO_4$  (1 分)

2. ①用硫酸溶液溶解矿粉:  $Cu(OH)_2CO_3 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + CO_2 \uparrow + 3H_2O$  (1 分);

②过滤 (1 分); ③以碳棒作阳极, 薄精铜片作阴极, 用直流电电解滤液 (1 分):  $2CuSO_4$

$+ 2H_2O \xrightarrow{\text{电解}} 2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \uparrow$  (1 分)

第十题 (10 分)

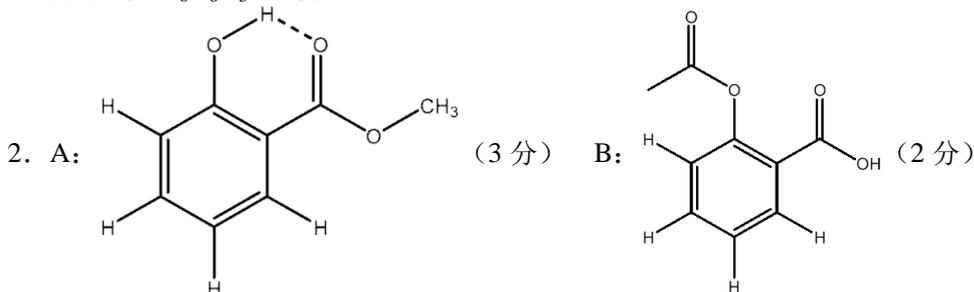
1.  $n(H) = 2m(H_2O)/M(H_2O) = 2 \times 2.37/18.02 = 0.263 \text{ mol}$ ; (0.5 分)

$n(C) = pV(CO_2) (RT)^{-1} = 106.3 \times 6.24/8.314 \times 303.7 = 0.263 \text{ mol}$ ; (1 分)

$n(O) = (m(A) - n(H) M(H) - n(C) M(C)) / M(O) = 0.098 \text{ mol}$ 。(0.5 分)

$n(C) : n(H) : n(O) = 8 : 8 : 3$  (2 分)

化学式:  $C_8H_8O_3$  (1 分)



第十一题 (11 分)

1. A:  $(C_7H_7)_2S \cdot AuCl_2$  (2 分); +2 (1 分)

2.  $2HAuCl_4 + 2(C_7H_7)_2S = 2(C_7H_7)_2S \cdot AuCl_2 + 2HCl + Cl_2 \uparrow$  (2 分)

3. B:  $(C_7H_7)_2SAuCl$  (1 分), +1,  $sp$  杂化 (1 分);

C:  $(C_7H_7)_2SAuCl_3$  (1 分), +3,  $dsp^2$  杂化 (1 分)。

4.  $SO_2 + KAuCl_4 + (C_7H_7)_2S + 2H_2O = (C_7H_7)_2SAuCl + KCl + 2HCl + H_2SO_4$  (2 分)