

2013 年全国高中化学竞赛模拟试题二

相对原子质量																	
H 1.008																	He 4.003
Li 6.94	Be 9.012											B 10.8	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 72.64	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 98.91	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	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	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]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

第一题、2007 年是门捷列夫逝世 100 周年，为了纪念俄国科学家门捷列夫，1955 年是 Ghiorso, Harvey, Choppin 成功合成的第 101 号元素被命名为钷 (Md Mendeleevium)。他的首次合成是用  $\alpha$  粒子轰击  $^{253}_{99}\text{Es}$  得到，同时放出一个中子。后来苏联杜布纳联合核子研究所的 3.1m 重离子加速器，用  $^{22}_{10}\text{Ne}$  轰击  $^{238}_{92}\text{U}$  靶，并放出四个常见的实物粒子，也曾获得数百个  $^{256}_{101}\text{Md}$  原子，请写出以上两个核反应方程式

第二题、“熵”是德国物理学家克劳修斯在 1850 年创造的一个术语，是体系混乱度的量度  
2-1、预言下列从左到右的过程，熵是增加的还是减少的？

- (1)  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                       (2)  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$   
 (3)  $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$       (4)  $\text{N}_2(\text{g}, 1\text{atm}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}, 2\text{atm})$   
 (5)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 (6)  $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

2-2、 $0^\circ\text{C}$ 的冰变  $0^\circ\text{C}$ 的水蒸汽与  $0^\circ\text{C}$ 的水变成  $0^\circ\text{C}$ 的水蒸汽

第三题、3-1、0.1 mol 某有机物 A 在  $\text{O}_2$  中完全燃烧，生成的气体通过足量的澄清石灰水生成沉淀 13.9 g，则推测有机物 A 的分子式，写出 A 在  $\text{O}_2$  中燃烧的化学方程式。

3-2、烃 X 的含碳量为 92.26%，核磁共振表明分子中有 2 种类型的氢原子；X 在光照下与

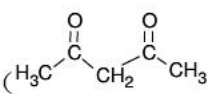
Cl<sub>2</sub>反应，得到一种含 Cl 量为 25.58% 的一氯代烃 Y；X 也可与溴水反应，与等物质的量的 Br<sub>2</sub> 反应仅得到 1 种产物。写出 X、Y 的化学式与结构简式

第四题、4-1(1) *cis*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、*cis*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>和*cis*-PtCl<sub>2</sub>(en)等是目前临床上广泛使用的抗癌药物，尤其对早期的睾丸癌具有很高的治愈率。实验测得它们都是反磁性物质。(en 为乙二胺)

4-1-1 Pt<sup>2+</sup>和Pt<sup>4+</sup>的价电子构型分别为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_，上述配合物都是\_\_\_\_\_型(填“内轨”或“外轨”)配合物，*cis*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>的中心离子杂化轨道类型为\_\_\_\_\_。

4-1-2 以上3种抗癌药均为顺式(*cis*-)结构，而所有的反式(*trans*-)异构体均无抗癌效果。试画出上述3种物质顺式异构体的结构图：

在配合物中，乙酰丙酮 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) 是常见的一种配体。请继续回答下列问题：

4-2 乙酰丙酮 () 可作双齿配体。请从有机化学的角度加以解释。

4-3 某同学用乙酰丙酮与 CoCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在一定条件下反应得到一晶体 A。为测定晶体组成，该同学设计以下实验：准确称取 A 晶体 0.4343g，煮沸溶解后，用氢离子交换树脂 (即 HR 型) 充分交换至看不出有 Co<sup>2+</sup> 的红色，过滤；用 0.1013mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定，用去 24.07mL。(原子量请用：Co: 58.93、H: 1.01、C: 12.01、O: 16.00、Cl: 35.45) 求：

4-3-1 A 中 Co 的质量分数。

4-3-2 预测 A 的化学式，画出 A 的结构并写出 Co 的杂化形态。

4-3-3 写出制备 A 的化学反应方程式。

4-3-4 在铁粉的催化下，A 能与液溴发生取代反应。试写出其化学反应方程式。阐述其原因。

第五题、《现代材料动态》杂志上一篇文章称“硼资源保证了燃料电池氢计划”的可行性，

地球上蕴藏丰富的硼资源将提供充足的“即时氢”来源，这项研究对环境污染的控制有着重要的意义。“即时氢”的来源是  $\text{NaBH}_4$  在碱性水溶液中能放出高纯度，稳定的氢气和偏硼酸钠。合成  $\text{NaBH}_4$  的工艺有多种，传统的方法有硼酸酯法（Schlesinger 法）和硼砂法(Bayer 法)。硼酸酯法以硼酸三甲酯为原料，与油液分散的  $\text{NaH}$  在矿物油中反应得到，硼砂法(Bayer 法)是用无水硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )，金属钠，石英沙及氢气在高温高气压下反应得到。

- 1、写出生成燃料电池所需要的“即时氢”的反应方程式，为什么不在酸性水溶液中进行？
- 2、写出硼酸酯法（Schlesinger 法）和硼砂法(Bayer 法)指  $\text{NaBH}_4$  的反应方程式
- 3、有人研究了电解硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 与  $\text{NaOH}$  水溶液的方法得到  $\text{NaBH}_4$ ， $\text{NaBH}_4$  的生成分两步进行，第一步产物为  $\text{NaBO}_2$ ，写出两步反应的化学方程式。（不要求电极反应）
- 4、为防止硼污染，“即时氢”释放后产生的偏硼酸钠可用化学还原法和电化学方法重新生成  $\text{NaBH}_4$ ，实现循环使用。

(1) 为循环使用硼资源设计一个化学还原方案

(2) 写出电化学方法所涉及的电极反应方程式

- 5、与金属氢化物相比较，试评价  $\text{NaBH}_4$  的储氢效率

第六题、某实验人员做了下列实验：将一定量  $1.00\text{mol/L}$   $\text{CuSO}_4$  溶液和  $2.00\text{mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液混合，得到一种浅绿色沉淀 X。将  $0.499\text{g}$  X 隔绝空气在  $1000^\circ\text{C}$  以上强热，得到一种红色固体 Y，质量为  $0.316\text{g}$ 。Y 溶于酸得到另一种红色固体  $0.141\text{g}$ 。

(1) 该实验人员认为沉淀 X 可能含有  $\text{SO}_4^{2-}$ 。请设计一个简单实验确定这一判断。

(2) 通过计算确定 X 和 Y 的化学式。

(3) 混合时  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{NaOH}$  溶液的体积比为\_\_\_\_\_；写出  $\text{X} \rightarrow \text{Y}$  的反应方程式\_\_\_\_\_。

第七题、羟桥基出现在很多过渡金属元素的配合物中，如铬的配合物 A。称取  $5.88\text{g}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与 32% 的乙醇溶液混合，并用盐酸酸化，得到绿色溶液，加入过量锌粉，得到蓝色溶液，过滤后，加入氨水调节 PH 为 10.21，通入氧气可得到 Cr(III) 的深绿色配合物 A 的晶体  $7.784\text{g}$ ，以铬计算的产率为 80%，元素分析显示 A 中含 Cl 36.49%，含 N 28.78%，A 带有一个结晶水，A 的配离子中有一对称面，且没有检测到 Cr-Cl 键的存在

7-1、 $\text{pH}=10.21$  的溶液中  $\text{NH}_3$  与  $\text{NH}_4^+$  的比值 ( $K_b, \text{NH}_3\text{H}_2\text{O}=1.8 \times 10^{-5}$ )

7-2、试推测 A 的化学式

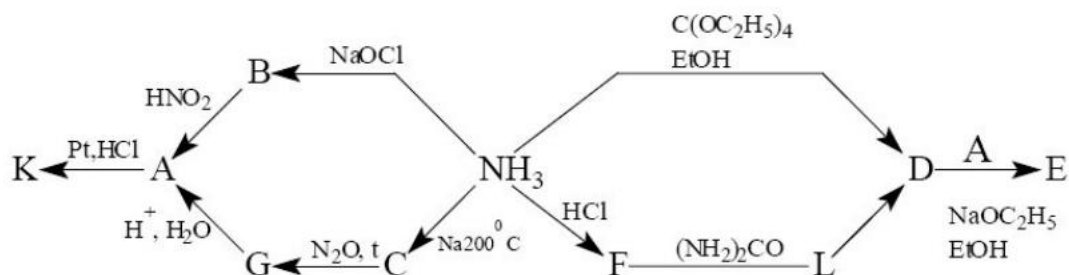
7-3、画出 A 配离子的结构

7-4、写出最后一步反应的方程式。

7-5、 $\text{Al}_3(\text{CH}_3)_9\text{O}_3$  分子中氧的配位数与 A 配离子中氧配位数相同，且具有高度的对称性，画出其结构，并指出 O,Al 的杂化类型



第八题、已知有如下反应流程



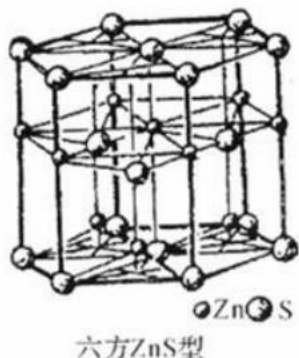
E 为 NaCl 型的离子化合物，阴离子与  $\text{CO}_2$  为等电子体，0.612gE 在 3.36LO<sub>2</sub> 中恰好完全燃烧，恢复到室温，得到气体平均式量为 32，将产生的气体通入澄清石灰水增重为 6g，剩余不可燃气体 J。A 具有弱酸性，1mol J 与 Pt,HCl 反应生成 K，1molJ 与一种常见的盐。

- 1、写出 E 的结构简式
- 2、写出 A,B,C,D,F,K,L 的结构简式
- 3、写出 A-K,NH<sub>3</sub>-C,C-G,F-L 的化学方程式



第九题、固溶体半导体材料是某些元素半导体或化合物半导体互相溶解而成的具有半导体性质的固态“溶液”材料，在电子工业中有重要的用途。某研究小组用二氯化镉( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ )，硫粉，硒粉为原料，180℃下在乙二胺中反应得到了固溶体半导体  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x[0,1]$ ) 纳米材料，通过 XRD 图分析了其晶体结构。

9-1、 $CdS_{1-x}Se_x$  为六方 ZnS 结构，六方 ZnS 结构如下，画出六方 ZnS 的一个晶胞，并指出阴阳离子占据的空隙类型



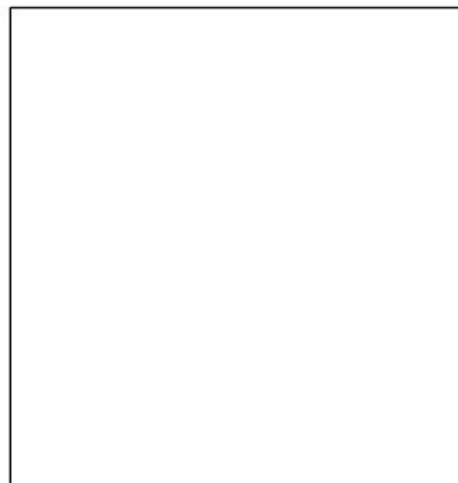
9-2、当  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  为 0.289g, 硫粉质量为 0.028g, 硒粉为 0.03g 时,  $x$  的值为\_\_\_\_\_

9-3、根据测量分析，晶格常数  $a$  和  $c$  与  $x$  的数值如下表所示，你能到什么结论？并分析原因。

晶格常数  $a$  和  $c$  与产物组分  $x$  的数值

Table 2 lattice constant  $a$  and  $c$  vs. composition fraction  $x$

组分 $x$	$a$ (nm)	$c$ (nm)
0	0.41287	0.66830
0.1	0.41393	0.66956
0.2	0.41629	0.67417
0.3	0.42030	0.67674
0.4	0.42362	0.68026
0.5	0.42438	0.68325
0.6	0.42659	0.68657
0.7	0.42703	0.69068
0.8	0.42828	0.69551
0.9	0.42848	0.69686
1	0.42944	0.70024



9-4、研究人员分析了形成  $CdS_{1-x}Se_x$  纳米材料的机理，认为反应中有一中间体配合物形成，给出该配合物，该配合物所有元素化学环境相同，请给出该中间体的结构简式。



第十题、100 克菠菜中的营养成分：草酸 0.2~0.3 克，水份 91.2 克，蛋白质 2.6 克，脂肪 0.3 克，纤维素 1.7 克，糖类 2.8 克，灰份 1.4 克，胡萝卜素 2.92 毫克，视黄醇 0.487 毫克，维生素  $B_1$  0.04 毫克，维生素  $B_2$  0.11 毫克，维生素 C 32 毫克，维总 E 1.74 毫克，K 311 毫克，Na 85.2 毫克，Ca 66 毫克，Mg 58 毫克，Fe 2.9 毫克，Mn 0.66 毫克，Zn 0.85 毫克，Cu 0.1 毫克，P 47 毫克，Se 0.97 微克。

10-1 菠菜中铁的主要存在价态是几价，为什么？

10-2 如何定性检验菠菜中存在铁离子，写出反应方程式。

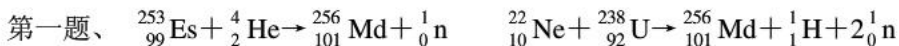
10-3 验证菠菜中草酸的存在要先把草酸从菠菜中分离出来，然后利用钙离子将草酸从溶液中以沉淀 (A) 的形式分离，过滤后用酸重新溶解、蒸发、结晶 (B)。沉淀 A 的化学式是什么，它的溶解性 (水溶性、酸溶性) 如何？

10-4 结晶 B(含杂质,加热不分解)在热天平差热分析联用的仪器中加热,测得在 0~120℃、120~450℃、450~800℃三区间失重率之比为 9:14:22,确定 B 的化学式,并写出分解反应方程式。

10-5 定量测定结晶中 B 的含量:取结晶固体 0.1280 克加入 0.1mol/L 盐酸 15mL(用量筒量取),使固体全部溶解,然后用 0.0200mol/L 的 KMnO<sub>4</sub> 溶液滴定,至锥形瓶中紫色不褪,用去 KMnO<sub>4</sub> 溶液 16.20mL。写出溶解反应和滴定反应,并计算结晶中 B 百分含量。



2013 年全国高中化学竞赛模拟试题二参考答案

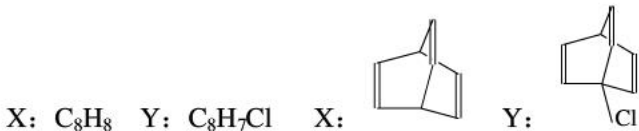


第二题、2-1、(1) 增加; (2) 减少; (3) 增加; (4) 减少; (5) 增加; (6) 增加

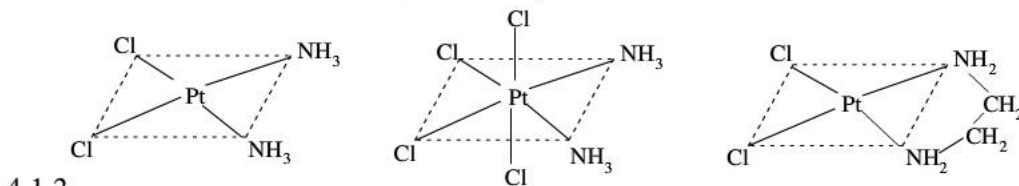
2-2、前者大。前者可逆变化所需热量大于后者可逆变化所需热量。或  $S_{\text{固}} < S_{\text{液}} < S_{\text{气}}$

第三题、1、 $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $2\text{CH}_3\text{F} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$

2、1. 由含碳量确定 X 的化学式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ;  $\text{C}_n\text{H}_n + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{n-1}\text{Cl} + \text{HCl}$ , 计算得  $n=8$  (1 分)



第四题、4-1-1  $5d^8$      $5d^6$     内轨     $dsp^2$



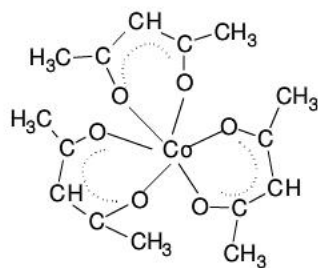
4-2 乙酰丙酮之所以可作为双齿配体,是因为该物质始终存在烯醇式和酮式的互变异构:



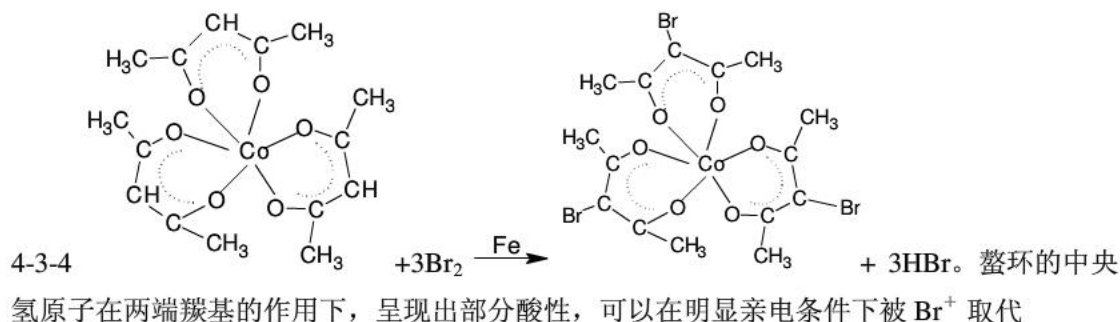
4-3 4-3-1  $n(\text{Co}) = \frac{1}{2} n(\text{H}^+) = \frac{1}{2} \times \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}^-}}{1000} = \frac{0.1013 \times 24.07}{2000} = 0.001219 \text{mol}$ ;

$$M_A = \frac{m}{n(\text{Co})} = \frac{0.4343}{0.001219} = 356.3 \text{g/mL}, \quad \text{Co}\% = \frac{58.93}{M_A} \times 100\% = 16.54\%$$

4-3-2 由  $M_A$  推出应为  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ; 注意不能写为  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ 。Co:  $sp^3d^2$ 。



4-3-3  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 + \text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$



#### 第五题

1、  $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$  酸性条件下反应剧烈无法控制

2、  $4\text{NaH} + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 \longrightarrow \text{NaBH}_4 + 3\text{CH}_3\text{ONa}$

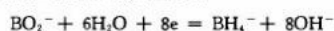
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 16\text{Na} + 8\text{H}_2 + 7\text{SiO}_2 \longrightarrow 4\text{NaBH}_4 + 7\text{Na}_2\text{SiO}_3$

硼砂首先转变为偏硼酸钠:

3、  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = 4\text{NaBO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$

$\text{BO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 2\text{O}_2$ , 附电极反应:

在阴极上进行的反应是:



在阳极上进行的反应是:



4、参考硼砂法:  $\text{NaBO}_2 + 4\text{Na} + 2\text{H}_2 + 2\text{SiO}_2 \longrightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$

$\text{NaBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$  参考文献: <http://www.sunwise.sh.cn/onews.asp?id=115>

$\text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8e \rightarrow \text{BH}_4^- + 8\text{OH}^-$ ,  $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- - 8e \rightarrow \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O}$

5、 $\text{NaBH}_4$  分子自身含氢的质量百分比为 10.6%, 但从反应 (1) 可见, 在  $\text{NaBH}_4$  与水的反应中, 水成为另一个氢源, 每 1g  $\text{NaBH}_4$  的最大产氢量为 0.212g。相比其它金属氢化物储氢, 每 1g  $\text{NaH}$  的最大产氢量为 0.084g, 每 1g  $\text{LiH}$  的最大产氢量为 0.254g, 每 1g  $\text{CaH}_2$  的最大产氢量为 0.096g, 可见,  $\text{NaBH}_4$  的储氢效率是较高的。

#### 第六题

(1) 把绿色沉淀 X 用蒸馏水多次洗涤, 至洗涤液中用  $\text{BaCl}_2$  溶液检验不出  $\text{SO}_4^{2-}$  后, 用稀盐酸溶解绿色沉淀, 此时再用  $\text{BaCl}_2$  溶液检验, 溶液中有大量白色沉淀生成, 则说明沉淀 X 中有  $\text{SO}_4^{2-}$

(2) 因为  $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cu} = 0.316 : 0.141$  可判断 Y 为  $\text{Cu}_2\text{O}$

根据硫酸铜溶液跟氢氧化钠溶液混合生成沉淀, 可设沉淀组成为  $m\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{CuSO}_4$ , 则有

$$(97.55m + 159.62n) : \frac{2 \times 63.55 + 16.00}{2} (m+n) = 0.499 : 0.316$$

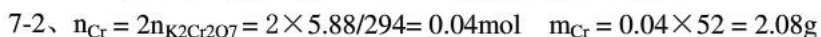
即可得  $m : n = 3 : 1$  所以 X 为  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$  或  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$



### 第七题



$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad \text{pH} = 10.21 \quad \text{易得} \quad \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9$$



A 中 Cr 质量分数为,  $W_{\text{Cr}} = (2.08 \times 0.8 / 7.787) \times 100\% = 21.37\%$

$$W_{\text{H}} + W_{\text{O}} = 100\% - 21.37\% - 36.49\% - 28.78\% = 13.36\% \quad \text{设} \quad W_{\text{O}} = a$$

则由电荷守恒:

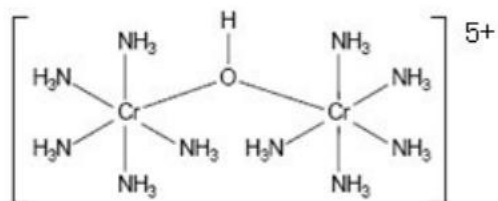
$$(0.2137/52) \times 3 + [(0.1336-a)/16] \times 2 = (36.49/35.5) \times 1 + (28.78/14) \times 3 + (a/16) \times 2$$

$$W_{\text{O}} = a = 0.0658 \quad W_{\text{H}} = 0.1336 - 0.0658 = 0.0678$$

在 A 中

$$n_{\text{Cr}} : n_{\text{N}} : n_{\text{Cl}} : n_{\text{O}} : n_{\text{H}} = 21.37/52 : 28.78/14 : 36.49/35.5 : 6.658/16 : 0.879/1 = 2:10:5:2:33$$

A 的化学式为  $\text{Cr}_2\text{N}_{10}\text{Cl}_5\text{H}_{33}\text{O}_2$

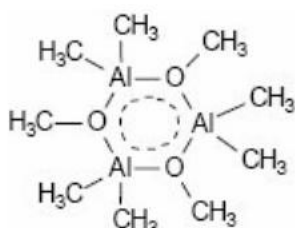


7-3、A 配离子的结构式:

7-4、



7-5



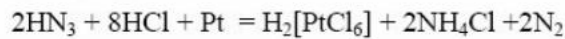
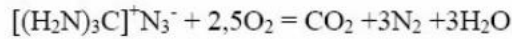
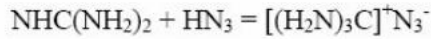
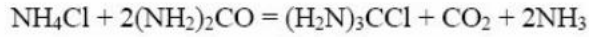
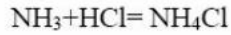
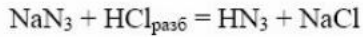
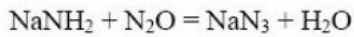
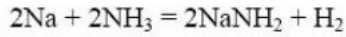
### 第八题

1、 $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]^+\text{N}_3^-$  (提示: 燃烧产物为  $\text{N}_2, \text{CO}_2$  求出 N,C 比)

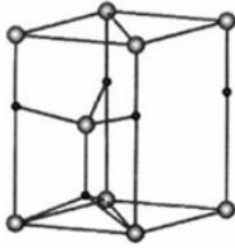
2、A:  $\text{HN}_3$  B:  $\text{N}_2\text{H}_4$  C:  $\text{NaNH}_2$  D:  $\text{NHC}(\text{NH}_2)_2$  F:  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  G:  $\text{NaN}_3$  K:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , L:  $(\text{NH}_2)_3\text{CCl}$

3、题中涉及的所有方程式:





### 第九题



9-1、

Zn,S 均占据四面体空隙

9-2、0.3

9-3、a ,c 随着 x 的值增大而增大

(表达式不要求:  $a = 0.41404 + 0.01759x$  (nm),  $c = 0.66714 + 0.03337x$  (nm)),

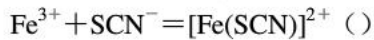
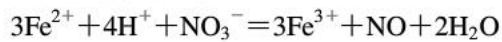
$\text{Se}^{2-}$  半径大于  $\text{S}^{2-}$  半径,  $\text{Se}^{2-}$  代替  $\text{S}^{2-}$  导致晶体体积膨胀

9-4、 $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$

### 第十题

10-1 +2, 因菠菜中草酸和铁同时存在, 由于草酸的还原性, 那么铁肯定以  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在。

10-2 用硝酸 (或其它氧化剂) 将其氧化, 使  $\text{Fe}^{2+}$  成为  $\text{Fe}^{3+}$ , 然后用  $\text{KSCN}$  鉴别, 显血红色说明存在铁离子。



10-3  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , 溶解性极小, 酸中也难溶

