

ZQKCHO 中国化学奥林匹克（初赛）模拟试题（一）

考试时长： π 小时 满分：100 分

试题说明：本试题的所有题目均为原创，如有雷同纯属巧合

若本试题有任何描述不准确或知识性错误欢迎到 <https://wszqkzqk.github.io> 反馈

元素周期表

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 95.96	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29
Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (209)	At (210)	Rn (222)

可能会用到的科学常数： $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $N_A=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

第 1 题（10 分）按要求作答

1-1 碱性 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ 溶液可检验 Bi^{3+} ，生成黑色沉淀，写出反应方程式1-2 酸性介质中用 NaBiO_3 检验 Mn^{2+} ，写出反应方程式1-3 二茂铁与 HSbF_6 反应生成一种 1:1 型离子化合物，请画出阳离子的结构

1-4 硫酸铜与亚铁氰化钾反应，生成一种含 Cu 37.48% 的红褐色沉淀，写出反应方程式

1-5 $(\text{C}_9\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 可与 H_2 按 1:1 加合生成强极性链状化合物，请画出产物结构

第 2 题（9 分）介稳碳氧化物有着丰富的结构与性质

2-1 C_3O_2 是一种有腐败气味的气体，易聚合，易水解，其分子内含有羰基，请画出 C_3O_2 的结构并写出其水解的方程式2-2 碳氧化物 A 并不稳定，但市场上有其五水合物 B 售卖，B 可由克酮酸（ $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ ）经 HNO_3 氧化制得，请画出 A、B 的结构

2-3 碳氧化物 C 为红色固体，可以看作苯醌的衍生物，分子内有 3 条相互垂直的二次旋转轴，含 2 个五元环与 1 个六元环，已知 C 中碳的质量分数为 48.41%，请画出 C 的结构

2-4 碳氧化物 D 易分解，且分解的唯一产物为 CO_2 ，D 中有 1 个六元环，分子内有一条三重旋转轴，请画出 D 的结构

2-5 碳氧化物 E 具有中等稳定性，是一种可升华的白色固体，可由苯六甲酸与乙酰氯反应制得，请画出 E 的结构

2-6 你认为 A、B、C、D、E 中有哪些可能具有一定的芳香性，请指出它们的字母代号

第3题 (8分) 高分子化学是当今化学科学中的一个热门领域

3-1 许多高分子材料有着优秀的物理性质, 可作某些无机材料的替代品。有机玻璃是一种高透光且机械性能良好的材料, 其聚合单体如右图所示:

3-1-1 画出聚合物的结构

3-1-2 该聚合物属于 (不定向选择, 下同):

A. 塑料 B. 橡胶 C. 天然高分子化合物 D. 热塑性聚合物 E. 热固性聚合物 F. 链状聚合物
G. 网状聚合物 H. 环状聚合物

3-1-3 你认为该聚合物的聚合方式可以是:

A. 正离子聚合 B. 加聚 C. 自由基聚合 D. 缩聚 E. 金属催化聚合

3-1-4 与有机玻璃不同, 聚丙烯酸甲酯是一种柔软固体, 软化温度低。请将其与有机玻璃对比, 试从分子间作用力角度分析有机玻璃主链上的甲基修饰的作用

3-2 在不同的应用场合下, 人们对高分子化合物的化学稳定性要求不同, 我们有时需要对高分子化合物按照对试剂的耐受性进行区别。请分别指出以下高分子化合物中哪些耐酸, 哪些耐碱

A. 聚氨基甲酸酯 (提示: 可由二异氰酸酯与二醇聚合得到) B. 尼龙-6 (提示: 可由环己酮与羟胺缩合后加酸重排开环聚合) C. 聚丙烯 D. 聚四氟乙烯

第4题 (11分) 将某第四周期元素 **X** 的双核羰基化合物 **A** 放入 CCl_4 中回流反应, 得到一种配合物 **B**。**A** 和单质钾反应生成 **C**。将 **B** 和 **C** 放在二异丙基醚中回流得到配合物 **D**。**D** 的进一步表征结果如下:

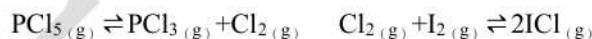
- (1) 溶液电导测定显示: **D** 为 2:1 电离类型, 只有一种外界离子。称取 8.439 g 晶体 **D**, 溶解后加入足量 NaBPh_4 溶液, 得到 7.000 g 沉淀
- (2) **D** 的元素分析结果为: C—23.03% O—28.72%
- (3) 单晶 **X** 射线衍射显示: **D** 的结构中, **X** 原子所处环境完全等同; 它与配体结合形成多聚团簇, 每个 **X** 原子周围有 5 个碳原子; 碳原子均参与配位且有 3 种配位形式

4-1 计算 **D** 的摩尔质量

4-2 通过计算及合理推理, 推出 **D** 的化学式

4-3 该配合物中的碳原子采取了哪些配位数 (需要计入氧原子)? 请分别写出采取每种配位数的碳原子个数

第5题 (9分) 已知 500K 下有如下反应:



$$\Delta_f H^\ominus_{298}(\text{PCl}_5(\text{g})) = -81.90 \text{ kJ/mol}, \Delta_f H^\ominus_{298}(\text{PCl}_3(\text{g})) = -68.60 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\ominus_{298}(\text{ICl}(\text{g})) = 4.25 \text{ kJ/mol}, \Delta_f H^\ominus_{298}(\text{I}_2(\text{g})) = 14.923 \text{ kJ/mol}$$

$$S^\ominus_{298}(\text{PCl}_5(\text{g})) = 87.11 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, S^\ominus_{298}(\text{PCl}_3(\text{g})) = 74.49 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

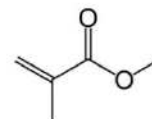
$$S^\ominus_{298}(\text{Cl}_2(\text{g})) = 53.29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, S^\ominus_{298}(\text{I}_2(\text{g})) = 62.88 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S^\ominus_{298}(\text{ICl}(\text{g})) = 59.10 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

假设以上所给热力学函数随温度变化可以忽略

5-1 请计算上述两个反应在 500K 下的标准平衡常数

5-2 500K 下在一密闭容器内充入初始压强为 1 bar 的 PCl_5 与 20 bar 的 I_2 , 不考虑其他副反应, 运用合理近似计算, 请求出平衡时 ICl 、 Cl_2 、 PCl_5 的分压



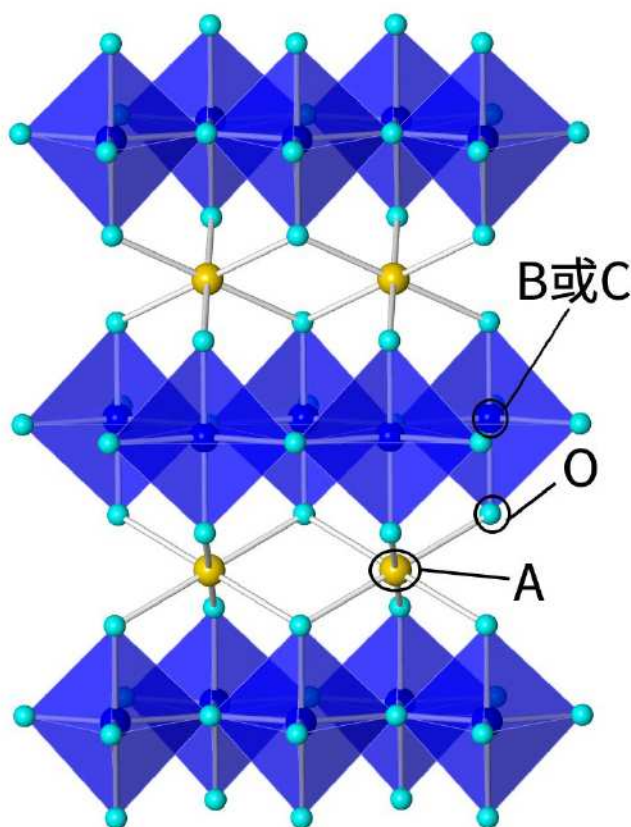
第6题 (7分) 元素 **X**、**Y** 形成二元化合物 **A**，其中 **X**、**Y** 的质量分数均为 50.0%。**X** 是一种应用较早的元素，我国早在商周时期就广泛应用，含 **X** 的某制品曾被看作是天子王权的象征，它承载着中华民族深厚的历史底蕴与博大精深的传统文化。**A** 与 Na_2CO_3 在空气中焙烧得到氧化物 **B** 和含 **Y** 的盐 **C**；将焙烧所得固体混合物溶于稀硫酸，得到蓝色溶液 **D** 和氧化物沉淀 **E**；再加入 KMnO_4 溶液，**E** 溶解生成 **F**。**F** 可从溶液中结晶出水合物 **G**，其中含 **Y** 元素 42.3%。**F** 可以和 6 当量的重氮甲烷生成 **H**。

6-1 写出 **D**、**F**、**H** 的化学式

6-2 写出焙烧 **A** 的反应方程式

6-3 **Y** 形成 5 配位阴离子 $[\text{Y}(\text{S}_2\text{COEt})_3]^-$ ，试画出 **Y** 的立体结构，要求标出 **Y** 孤对电子的取向（此离子中孤对电子的立体化学活性不可忽略）

第7题 (14分) **P** 是一种蓝色无机颜料，它是在 2009 年由马斯·萨勃拉曼尼亚教授和他当时的研究生安德鲁·E·史密斯在俄勒冈州立大学发现。进一步的研究表明它还可以被修饰从而制造绿色、紫色和橙色颜料。颜料 **P** 是一种复合氧化物，含有 **A**、**B**、**C** 三种金属元素，不含除氧外的非金属元素。其中 **A** 常与镧系元素一起以磷酸盐形式存在于独居石中，其原子基态电子组态为 $[\text{Kr}]4d^15s^2$ ，**B** 是一种主族元素，**C** 有着丰富的氧化态，其最高价含氧酸钾盐常用于分析化学氧化还原滴定，具有不需要额外加指示剂的优点。颜料 **P** 中，**B** 与 **C** 无序参杂，形成非整比结构，当 **B** 与 **C** 的摩尔比为 4:1 时，颜料的蓝色最为理想。颜料 **P** 的晶体结构示意图如下：（本题均不考虑实际晶体的畸变，同层所有原子看作严格共平面）



7-1 请判断化合物 **P** 的晶系并写出 **P** 的化学式，设式中 **C** 的计量数为 x （用 **A**、**B**、**C**、**O** 表示各组成元素）。

7-2 分别写出 **A**、**B**、**C** 的配位多面体类型，指出 **B**、**C** 的配位多面体与邻层 **A** 的配位多面体间的连接方式，以及同层 **A** 的配位多面体间的连接方式。

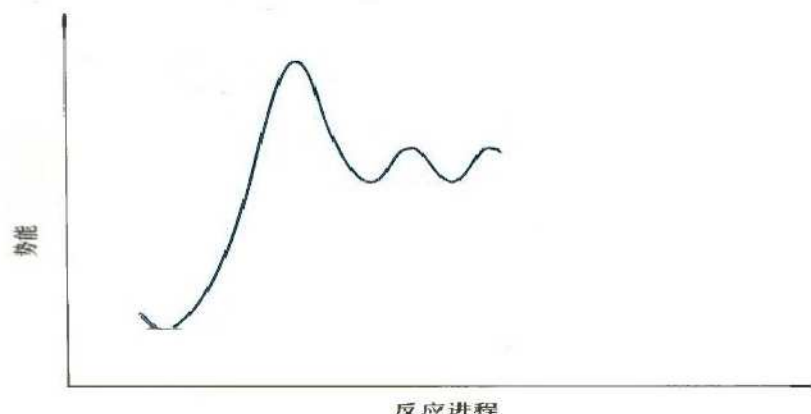
7-3 **P** 晶体中氧有几种化学环境？分别配位数是多少？氧的堆积方式是什么？（用 **A**、**B** 等大写字母表示氧的位置）

7-4 请在图中框出 **P** 的正当晶胞并判断点阵形式。

7-5 已知蓝色呈现最理想的 **P** 中，晶胞参数 $a = 3.60 \text{ \AA}$ ， $c = 12.05 \text{ \AA}$ ，晶体密度 $\rho = 5.88 \text{ g/cm}^3$ ，请写出 **A**、**B**、**C** 所代表的元素符号。

第8题 (10分) 环己烷的诸多构象可以相互转化，这构成了六元环系丰富立体化学的基础

8-1 下图为环己烷构象转化的势能图

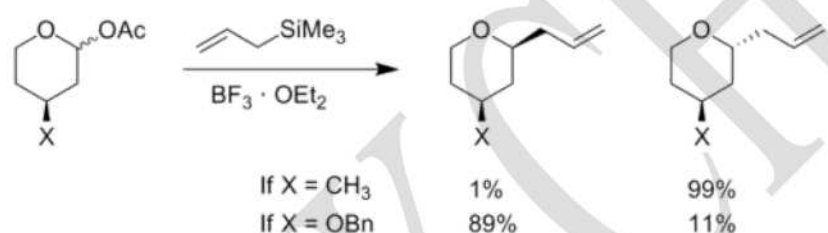


8-1-1 请在势能图中标出各个构象所对应的位置（用番号表示即可），注意某些构象可能并不会在该势能图中出现



8-1-2 写出①-⑤的点群

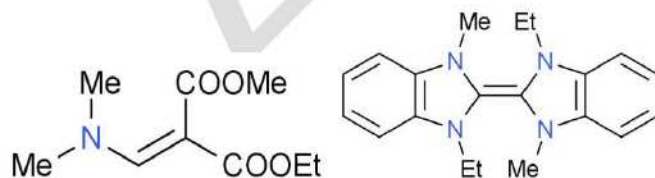
8-2 已知有反应：



请分别画出当 X=CH₃ 和 X=OBn 时反应关键中间体的优势构象并分别解释采取该构象的原因；写出该反应机理（机理中不要求立体化学，用-X 代表-OBn 或-Me 取代基即可）

第9题（11分）电子效应对常见有机物种或中间体的性质有着重大影响，某些特殊的电子效应常常会产生出人意料的效果。

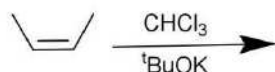
9-1 碳碳双键 Z-E 构型的转化需要克服破坏π键的能垒，一般需要光照或较高温度（≈800K）才可发生。下面给出的两种物质都含有碳碳双键，左图是一种迈克尔加成的合成前体，而右图的衍生物可以用作安息香缩合的催化剂，不同寻常的是，两者的 Z-E 构型转化均十分容易，请用文字描述或述图的形式分别给出合理解释



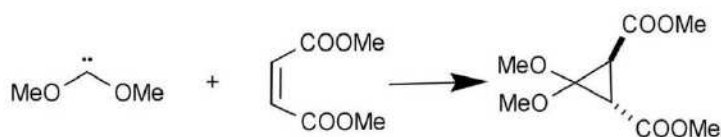
9-2 已知右图物种在非质子溶剂中也能进行 Z-E 构型转化，这与你上一问的解释相符吗？若相符，请说明理由；若不符，请提出新的解释

9-3 卡宾对烯烃的加成反应一般有立体专一性

9-3-1 给出下列反应的产物，用楔形键标注立体化学（只需要写出加成产物），给出反应的关键中间体并简单说明立体化学产生原因



9-3-2 已知有反应：

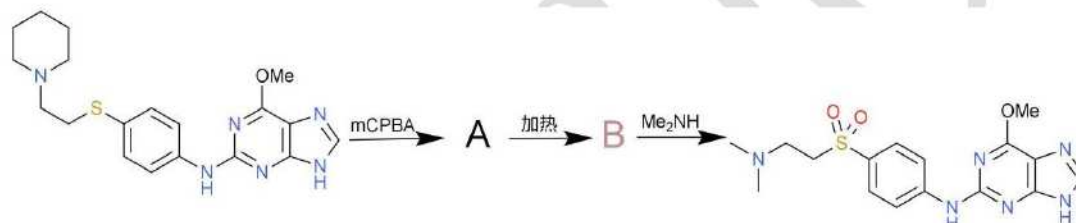


上述反应产物的立体化学产生原理是否与 (1) 相同？如果不同，请写出反应机理解释

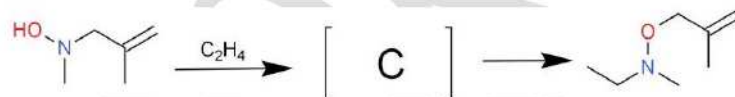
9-4 写出下列反应的机理

第 10 题 (11 分) 杂原子是有机物结构中的特殊位点，常常成为有机反应的中心

10-1 请写出中间体 A、B 的结构，已知 A 到 B 一步发生了消除反应

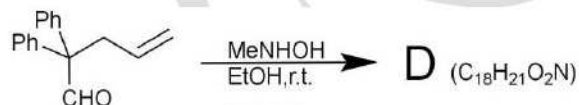


10-2 反应物中的某些附加结构常常能使反应的热力学倾向发生一定的变化，使得某些常见反应逆向发生，生成不同寻常的产物：



请画出中间体 C 的结构，简要回答为何反应物生成 C 的步骤热力学上可以发生，画出由 C 生成最终产物时所经历的过渡态结构

10-3 产物的特殊结构特征也能促使常见反应逆向进行



上述反应中，产物 D 有形式电荷分离，含一个氮杂五元环，已知红外光谱显示产物 D 在 3000 cm⁻¹ 以上具有宽吸收峰，请画出 D 的结构，并从分子结构角度简要指出该反应的热力学驱动力

第四题、第六题 Copyright © 2020 Bywj 962551762@qq.com

其余题目及版面设计 Copyright © 2020 星外之神 wszqkzqk@qq.com

ZQKCHO Copyright © 2020 星外之神 wszqkzqk@qq.com 网站: <https://wszqkzqk.github.io>