

## 第5届“金水杯”化学竞赛试题

(2021年12月4日 14:00~17:00)

命题人：施畅（高二7班）

知识范围：国初/国初+

难度：国初+/国决-

说明：本试卷均为原创题，有不妥之处，欢迎与出题人讨论交流！

试卷共4页，答案于12月7日前发布。

	无机部分（66分）					有机部分（34分）		总分
题号	1	2	3	4	5	6	7	
分值	13	15	7	15	16	11	23	100
得分								

### 第1题 天空（13分）

“天空是蔚蓝色，窗外有千纸鹤。”化学反应中，亦有“云卷云舒”，亦有“绚烂霞光”……

1-1 反王水中，会生成一种氧化性极强的阴离子，其中  $w(\text{N})=20.45\%$ 。并画出其结构。

1-2 大气中， $^{14}\text{C}$  可认为处于稳态，其形成和衰变速率基本相同。

1-3 分析化学中，常用锌汞齐还原酸性重铬酸钾。（锌汞齐用  $\text{Zn}$  表示）

1-4 过量黄铁矿加入硫酸铜溶液中，固体逐渐变成黑色，有三种元素的氧化态发生了变化。

1-5 三氟化硼易水解，将其通入水中，生成两种酸。

### 第2题 暗雪（15分）

黑夜里的荒原，黑夜里的飞雪，好像灰烬一样呢；渐渐飘零，落地。

雪下，又埋藏了什么呢？

那是人类古老文明的痕迹，一种来自远古的神秘力量……

金属元素 **M** 是人体必需的微量元素，在肌体的糖代谢和脂代谢中发挥特殊作用。其化合物 **A** 受热发生爆炸性分解，产物得到两种气体 **B**、**C** 和固体 **D**，其化学计量数之比为 1:6:1。在 **A** 的溶液中加入  $\text{BaCl}_2$  溶液，生成黄色沉淀 **E**，把 **E** 加入 **F** 溶液中，得到另一种白色沉淀，加入浓硫酸，生成气体，该气体冷凝后可得到深红色液体 **G**。已知 **A**、**C**~**G** 中都含有同一种元素，**A** 中 **M** 的质量分数为 36.10%，**B** 为单质，**F** 中金属元素的质量分数为 28.71%。

2-1 写出 **A**~**G** 及 **M** 的化学式。

2-2 在 **A** 的溶液中加入稀硫酸和 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，生成蓝色化合物 **X**。

2-2-1 写出化学反应方程式，指出化合物 **X** 中心原子杂化方式，写出其所有对称元素。

2-2-2 **X** 在水溶液中不稳定。试说明如何保存已制得的该物质。

### 第3题 永恒（7分）

“看那漫天飘零的花朵，在最美丽的时刻凋谢，有谁会记得这世界它来过……”电解法在化学制备中有着重要的作用。

3-1 电解熔融氯化物可制备金属 **Na** 和 **Be**，电解过程中往往还加入  $\text{CaCl}_2$ ，简述其作用。

3-2 试比较大小： $\varphi(\text{Na}^+/\text{Na})$ ， $\varphi(\text{H}^+/\text{H})$ ， $\varphi(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca})$ ， $\varphi(\text{Be}^{2+}/\text{Be})$ ， $\varphi(\text{N}_2/\text{N}^{3-})$ ， $\varphi(\text{Li}^+/\text{Li})$ 。

3-3 写出 353K 时，电解饱和食盐水制备卤素含氧酸盐的总反应方程式。

### 第4题 光明（15分）

闪烁的光，是什么？晶莹的水晶石板，闪烁着不同的光泽呢。

“要不，我们用这些闪光的水晶石板玩个游戏？”

“好啊，怎么玩呢？”

在当下尽是卷王的社会里，这种快乐也变得逐渐稀有。决心不卷的小 S 溜进了化学实验室玩，氧化还原的纷繁复杂使他痴迷。

分析滴定时，酸化  $\text{KMnO}_4$  溶液常用于草酸溶液的标定。（本题中所有  $\varphi$  均为  $\varphi^\circ$ ）

4-1 比较电极电势大小。  $\varphi(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ,  $\varphi(\text{CO}_2/\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ ,  $\varphi(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\varphi(\text{HCO}_3^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 。

4-2 实验室常用三大强酸中，酸化  $\text{KMnO}_4$  溶液时，一般选用什么浓度什么酸？说明理由。

4-3 已知草酸  $\text{pK}_{\text{a}1}=1.27$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2}=4.27$ , 碳酸  $\text{pK}_{\text{a}1}=6.37$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2}=10.32$ , 酸性  $\text{KMnO}_4$   $\text{pH}=2$ ,  $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.51\text{V}$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{C}_2\text{O}_4^{2-})=0.49\text{V}$ 。

4-3-1 计算  $\varphi(\text{HCO}_3^-/\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 。

4-3-2 计算 100ml 0.1mol/L 草酸溶液消耗 0.15mol/L  $\text{KMnO}_4$  溶液的理论值，与化学计量比计算值比较，说明  $\text{KMnO}_4$  用于标定草酸溶液的合理性（如需要使用弱电解质分布分数计算公式，请先证明之）。

### 第 5 题 牛马（16 分）

小 S 喜欢神奇的化学理论和各种复杂的结构，并把它出成好题供大家欣赏。

5-1 将  $\{\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{Ar}'\}_2$  与  $\text{KC}_8$  混合生成一种二核金属配合物。其中  $\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$ 。

5-1-1 画出其结构并写出其对称元素，写出  $\angle\text{Cr-Cr-C}$  的理论值。

5-1-2 该配合物与甲苯一起结晶成暗红色晶体  $\text{CrC}_{37}\text{H}_{45}$ ，写出能表示其化学组成的分子式。

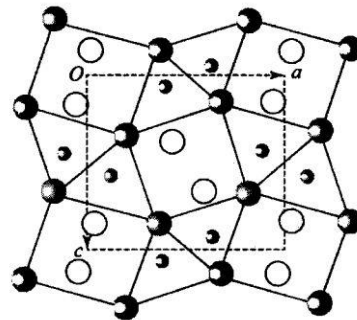
5-1-3 该晶体对水汽敏感，写出可能发生的反应方程式。

5-2 渗碳体是一种 Fe 和 C 的化合物， $w(\text{C})=6.67\%$ ，晶体属于正交晶系，晶胞参数  $a=505.98\text{pm}$ ,  $b=674.62\text{pm}$ ,  $c=450.74\text{pm}$ 。晶胞沿 b 轴投影如图所示。（大球是 Fe 原子，小球是 C 原子）

5-2-1 晶体中有沿 b 轴伸展的长链结构，链间共用定点形成三维骨架。画出该结构。

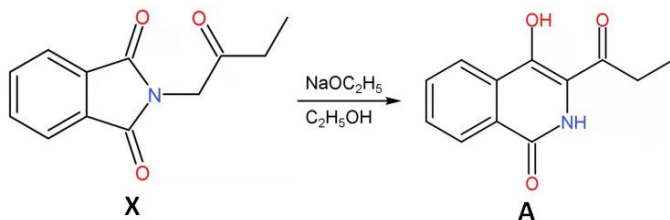
5-2-2 写出两种原子所形成的配位多面体和填隙率，计算该晶体密度。

5-2-3 渗碳体是一种非常坚硬而又脆性的化合物，试从晶胞层面解释之。

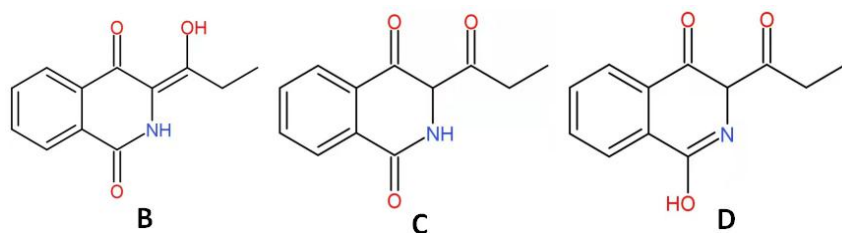


### 第 6 题 暖阳（10 分）

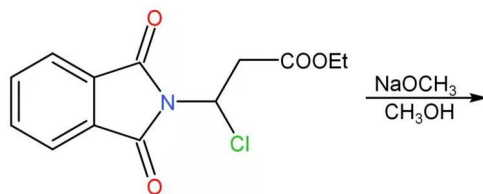
“暖阳里，我迎芬芳，是谁家的蔡队。我走在了那座小桥上，你抚琴奏忧伤；桥边歌唱的蔡省队，你眼角在流淌……”小 C 热爱有机化学，他现在正在学习 Gabriel-Colman 重排反应。



6-1 写出下列反应的 4 个关键中间体。



6-2 产物 A、B、C、D 存在一定平衡，试按照其浓度大小排序，并解释原因。



6-3 写出反应产物。

### 第 7 题 白夜（22 分）

天际的光，依旧亮着。好像来自遥远的地方，或许永远也触及不到吧。

但这已经是夜了。那么为什么世界还是一片白色？

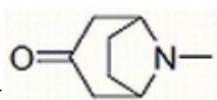
或许，这就是白夜吧。白夜，实际上是不眠的人呢。他们眼中的世界，真的是纯白的。

仿佛看到了实验室里千奇百怪的有机试剂及产物，感知到被合成所支配的恐惧，此夜注定无眠。

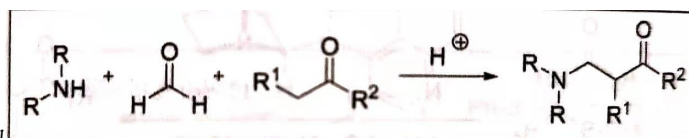
纯白的世界，真的好无聊呢……

那不如——

7-1 Tropinone 是合成可卡因的前体。1917 年，英国化学家 Robert Robinson 利用 Mannich 反应，通过一锅反应以较高产率合成。



已知 Tropinone 的结构式



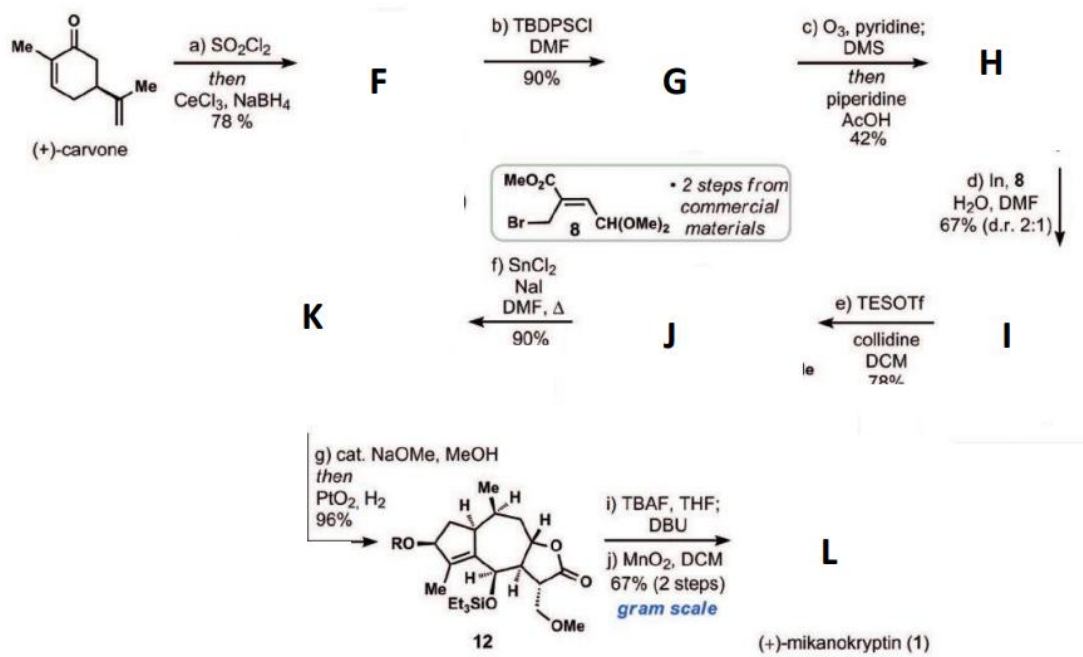
Mannich 反应的通式为

反应路线  $A + B + C \rightarrow [D] \rightarrow E \rightarrow \text{Tropinone}$

反应条件：  $C \rightarrow D$  缓冲液， $\text{pH} = 5$ ；  $D \rightarrow E$   $\text{H}^+$ 。

据此写出 A~E 的结构式及 E 到产物的反应条件。

7-2 (+)-mikanokryptin 的全合成



写出 **F** ~ **L** 的结构式。