

ZQKCHO 中国化学奥林匹克（初赛）模拟试题（二）

考试时间： 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://wszqkzkqk.github.io> 反馈

H 1.008	元素周期表																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（14 分）一般的硅酸盐岩浆在冷凝过程中可能涉及如下过程：

- I. 较高价的金属与硅酸根络合
- II. $[\text{SiO}_4]$ 互相连接形成片段
- III. 较低价金属与之形成离子相互作用

1-1 请给以上过程按实际发生顺序排序

1-2 预测下列矿物在岩浆冷却时析出的顺序

①石英(SiO_2) ②正长石(KAlSi_3O_8) ③钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ④钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

1-3 以上矿物暴露在地表时可能会发生风化，请按自然风化速率对其排序

1-4 正长石风化的唯一含铝产物为高岭土，已知高岭土中 Al 元素的质量分数为 20.90%，Si 元素的质量分数为 21.76%，请推出高岭土的化学式并写出正长石风化的离子方程式

1-5 沙子中含有大量 SiO_2 ，是制备玻璃的重要原料；现有部分用于制备玻璃的沙子呈浅黄色，试分析该原料与纯净的 Na_2CO_3 、 CaCO_3 共熔后冷却，所得的玻璃为何种颜色；请用反应方程式解释颜色的变化（用简单物种表示即可）

1-6 将用该法制备的玻璃薄片浸入熔融硝酸钾中可以进行离子交换，请预测处理后该玻璃硬度的变化情况并简述理由

第 2 题（8 分）

2-1 蛋白质肽链测定常常需要将原有蛋白质中的二硫键切断以解离为单条肽链，请在以下选项选出适合用于切断蛋白质中的二硫键的试剂：

① LiAlH_4 ② 1,4-二硫苏糖醇 ③ 二异丁基氢化铝 ④ 间氯过氧苯甲酸

2-2 生鸡蛋清易溶于水，而加热后则难溶于水，请以蛋白质氨基酸残基分布的角度从结构层面解释其本质原因

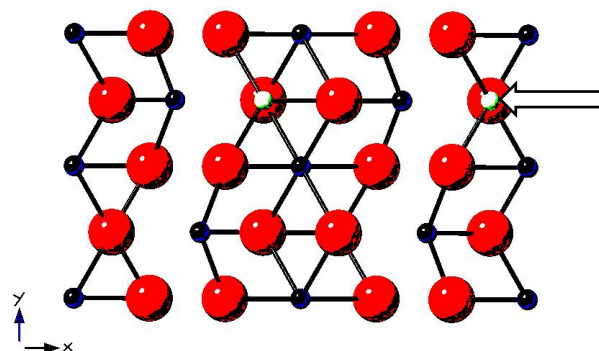
2-3 已知万能胶水的主要成分为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOMe}$ ，植物油与万能胶水在空气中久置均会“凝固”，请指出导致两者“凝固”的空气组分分别是什么

2-4 低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯这四种材料均可用于制备塑料

包装瓶，请画出其中对光照耐受性最差的材料分子结构

第 3 题 (10 分)

金绿宝石是伟晶岩成岩过程的产物。通常认为金绿宝石中氧原子作六方最密堆积，但由于畸变导致晶体实际上是正交晶系而不是六方晶系。晶胞参数 $a = 9.404 \text{ \AA}$, $b = 5.476 \text{ \AA}$, $c = 4.427 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。以 Al 原子为顶点晶胞沿 c 轴投影图如下，投影图中 Al 原子均不重合，晶胞有一个对称中心



3-1 根据晶胞，写出金绿宝石的理想化学式

3-2 指出 Be 和 Al 原子填充的空隙类型及填隙率

3-3 在箭头标出的 Be 原子(0.909, 0.750, x)所连接的氧原子中，有三个氧原子的坐标分别为①(0.837, 0.517, 0.742)，②(0.837, 0.983, 0.742)，③(0.909, 0.750, 0.210)，且存在两种 Be-O 键键长，分别为 1.580 \AA 和 1.631 \AA ，试通过计算确定 x 的值，并指出对应的 Be-O 键键长

3-4 计算该晶体的密度

3-5 铬离子取代部分铝离子形成的金绿宝石又称变石。已知变石在白炽灯（红光成分相对多）下呈现红色到紫红色，在日光（蓝绿光成分相对多）下呈现绿色到蓝绿色。晶体中铬离子对光谱中某一个狭窄带有很强的吸收，请选出该吸收带的波长范围（单位：nm）

- a)450-500 b)550-600 c)650-700 d)750-800

第 4 题 (9 分)

金属元素 **M** 常以某种红色矿物 **A** 存在于自然界中，并可以多种方法提炼出单质。用 **M** 的单质在空气中控制温度加热可得 **M** 的氧化物 **B**，其呈红色，但从水溶液中沉淀出来的 **B** 显黄色。用 **M** 单质与碘单质作用得到 **C**，**C** 溶于过量 KI 溶液得到 **D**；向 **D** 中加入 CuSO_4 并通入 SO_2 ，可析出红色沉淀 **E**。在液态 SO_2 中，**M** 单质可被 AsF_5 氧化得到 **F**，**F** 中存在一种三原子直线型阳离子，且氟的质量分数为 23.27%。将 **B** 和氨水混合加热，然后加入盐酸得到 **G**，**G** 为一水合物。**G** 的结构中，**M** 原子和氮原子组成网状结构，氮原子为 4 配位，**M** 原子为 2 配位。

4-1 写出 **B**、**C**、**G** 的化学式

4-2 写出下列有关方程式

4-2-1 **A** 与生石灰混合在无氧条件下煅烧得到 **M** 的单质的方程式

4-2-2 题干中制备 **E** 的方程式

4-2-3 AsF_5 氧化 **M** 的单质得到 **F** 的方程式

第 5 题 (7 分)

孔雀石（主要成分为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ），古称“绿青”。《太平御览》地部三引作绿石，就是孔雀石。现有一块孔雀石矿石，某分析小组按如下方法分析它的成分：

- ① 取 1.9782g 样品充分灼烧, 残余固体质量为 1.5213g
- ② 将灼烧后所得全部固体充分溶于 50mL 稀硫酸, 然后转移至容量瓶中定容至 100mL。每次取 25.00mL 溶液, 加入 NH_4HF_2 , 然后加入足量 KI 固体, 反应片刻后加入 NH_4SCN 和 2mL 淀粉溶液, 用 0.09674mol/L 的硫代硫酸钠标准液滴定, 共测定三次, 每次消耗硫代硫酸钠标准液的体积为 37.62mL、37.66mL、37.67mL。

5-1 计算样品中铜的质量分数

5-2 请简要指出第二步加入 NH_4SCN 的目的

5-3 一位分析员认为, 该样品中含有其他含铜的物质。已知该矿石产地以出产中国画传统蓝色颜料石青 (主要成分为 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) 闻名, 假设这位分析员观点正确, 且其它杂质不含铜也不参与任何反应, 试分别计算 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 的质量分数

第 6 题 (9 分) 聚酯在诸多领域均有应用, 它具有良好的理化性能, 既可用于制备化学纤维, 又可用于制造饮料瓶; 聚酯一般可由二酸与二醇聚合得到, 聚合过程体积变化可忽略

6-1 有人认为, 该聚合物的每一步缩聚均可以用平衡: $\text{R}^1\text{COOH} + \text{R}^2\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}^1\text{COOR}^2 + \text{H}_2\text{O}$ 来表示, 仅需知道羧基、羟基、水的浓度即可, 不需要完全针对单体研究, 且可假设每一步缩聚的平衡常数不变, 请判断该假设的合理性, 并说明理由

6-2 对于上述反应, 已知平衡常数 $K=4.0$, 假设起始时羧基与羟基的浓度均为 1 个单位, 反应达到平衡后, 羧基与羟基的浓度均为 c

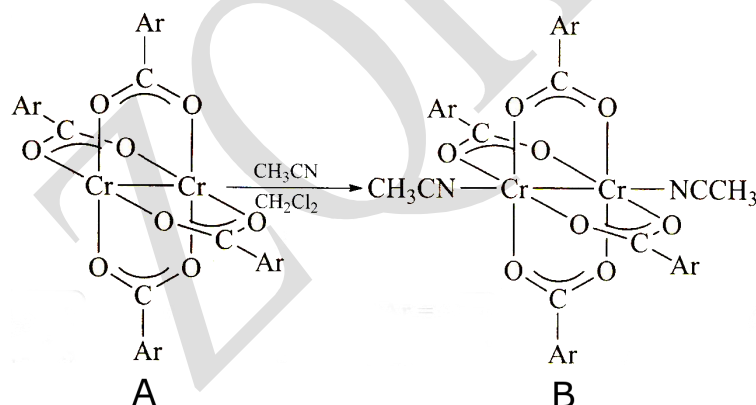
6-2-1 如果不移除反应生成的 H_2O , 请通过计算得出浓度 c

6-2-2 在 6-2-1 的条件下, 请用合理方法得出该聚合物的平均聚合度, 并由此判断实际生产中合成聚酯是否需要除水

6-2-3 若要求聚合物的平均聚合度在 150~200 之间, 请计算平衡体系中水的浓度 x 的范围

第 7 题 (11 分)

7-1 把 CH_3CN 加入 **A** 的 CH_2Cl_2 溶液中, 可得到乙腈加合物 **B**



7-1-1 请写出 **A** 中 “ Cr_2 ” 核心的价电子组态

7-1-2 请比较 **A**、**B** 中 Cr-Cr 的键长大小, 并分析在 **A** 形成 **B** 的过程中 Cr-Cr 间的各种金属键(如 σ 、 π 、 δ 等)的强度如何变化

7-1-3 若把 **A** 中的 ArCOO^- 换成更强的 σ 给体, 预测 Cr-Cr 键总强度如何变化

7-2 $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 的结构富有特色

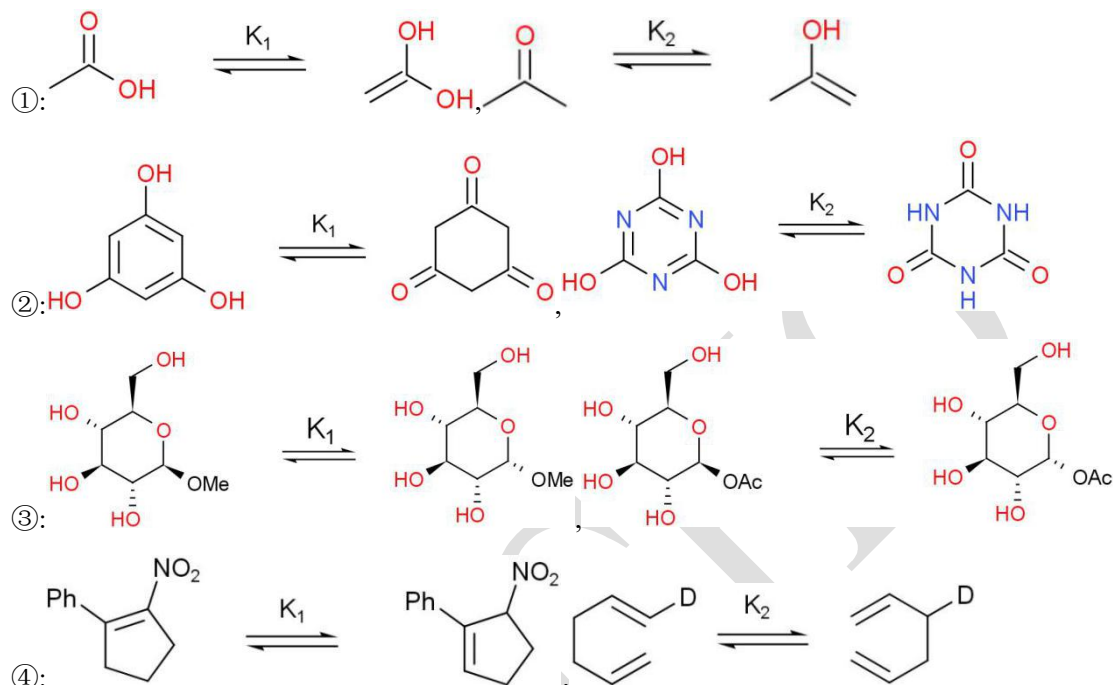
7-2-1 请综合分析, 画出 $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 的优势结构

7-2-2 判断该结构中两个 NO 配体是否等价; 请在你画出的结构中标出所形成的 Ru-N-O 键角较大的 NO 配体

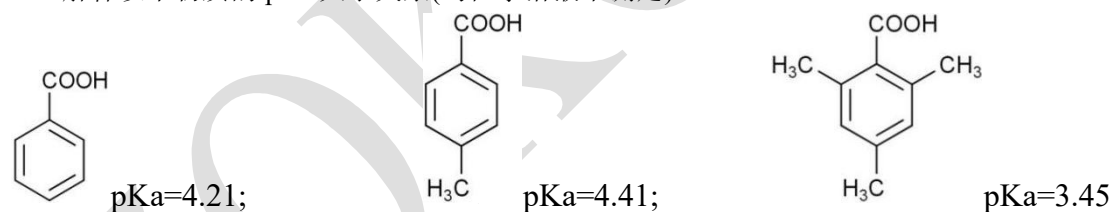
7-2-3 从结构化学角度解释两个 NO 配体为何在该配合物的最稳定结构中处于你所画的位置 (须具体答出处于该位置为何稳定, 可结合示意图说明)

第 8 题 (10 分)

8-1 比较下列反应平衡常数大小 (均在常温下、极性溶剂中)

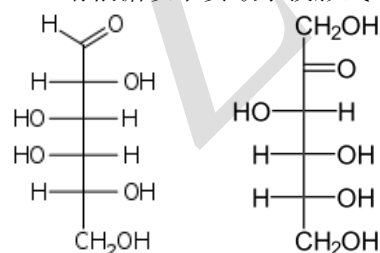


8-2 解释以下物质的 pKa 大小关系 (均在水溶液中测定)



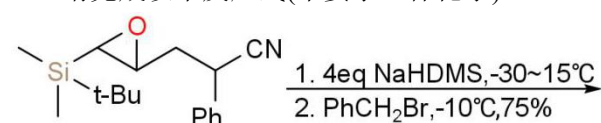
8-3 有人认为苯甲酸酸性强于乙酸是因为苯环可以分散羧基电离产生的负电荷, 请结合 8-2 判断该解释的合理性; 若合理, 请说明理由; 若不合理, 请指出问题所在, 并给出合理解释

8-4 请根据以下费歇尔投影式写出其对应的吡喃糖的结构式 (不要求构象与异头碳构型)

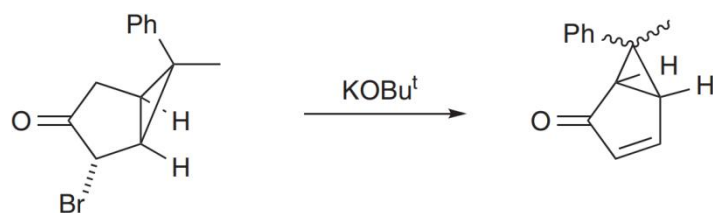


第 9 题 (8 分) 环系的构建或转化在有机合成中十分关键

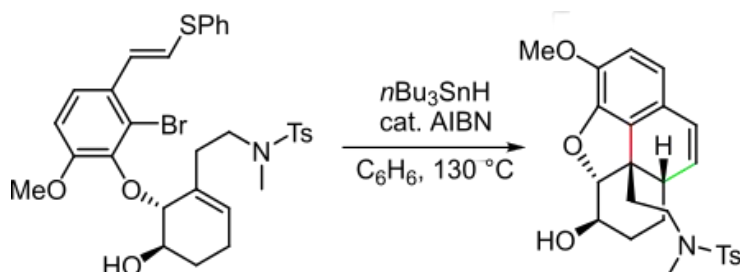
9-1 请完成以下反应式 (不要求立体化学)



9-2 请画出以下反应的关键中间体 (不要求立体化学)



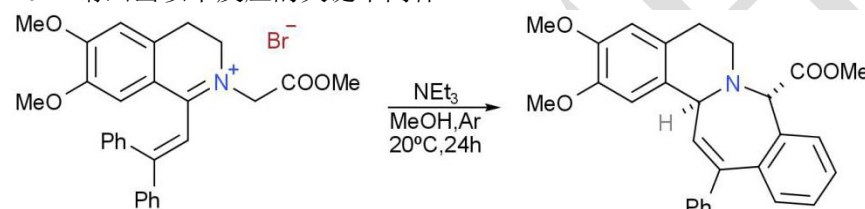
9-3 (-)-吗啡的全合成路线之一涉及以下过程



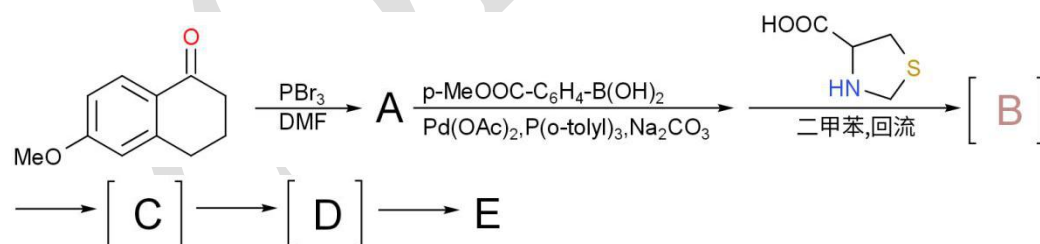
请写出该反应的关键中间体(不要求立体化学)

第 10 题 (14 分) 亚胺叶立德是有机反应中的重要中间体

10-1 请画出以下反应的关键中间体



10-2 已知 **A** 的分子离子峰相对强度: 267.87 (100.0%), 265.99 (90.3%), 且红外光谱显示 **A** 在 1700 cm^{-1} 左右有一个吸收峰; **E** 的 $^1\text{H NMR}$: $\delta = 8.06$ (s, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 6.76 (d, 1H), 6.70 (dd, 1H), 4.45 (d, 1H), 4.32 (d, 1H), 4.31 (t, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.39 (d, 1H), 3.21 (d, 1H), 2.93 (m, 1H), 2.89 (t, 1H), 2.86 (m, 1H), 2.70 (m, 2H), 2.60 (t, 1H); 在该过程中, 产物均进行了后处理, 请画出 **A**、**B**、**C**、**D**、**E** 的结构



10-3 请画出以下反应的关键中间体

