

ZQKCHO 全国高中生化学竞赛（初赛）模拟试题（一）

考试时间： π 小时 命题人：星外之神，Bywj 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；内部资料请勿泄露
本题中第四、六题为 Bywj 所出（星外之神做了少许后期改动），其余题目均为
星外之神所出，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

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)
Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (261)	Db (262)													

一、（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

二、（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

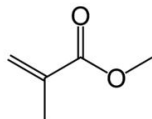
2-4 碳氧化物 D 易分解，且分解的唯一产物为 CO_2 ，D 中有 1 个六元环，分子内有一条三重旋转轴，请画出 D 的结构

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

三、（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，其聚合单体为：



(1) 画出聚合物的结构

(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) 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

(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

四、（10分）将某第四周期元素 X 的简单羰基化合物 A 放入 CCl_4 中回流反应，得到一种配合物 B。A 和 Na 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：

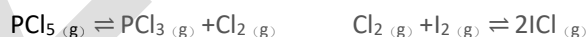
- (1) 溶液电导测定显示：D 为 2:1 电离类型，只有一种外界离子。称取 8.447 晶体 D，溶解后加入足量 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ 溶液，得到 5.013g 沉淀
- (2) D 的元素分析结果为：C 23.03% O 28.72%
- (3) 单晶 X 射线衍射显示：D 的结构中，X 原子所处环境完全等同；它与配体结合形成多聚团簇，每个 X 原子周围有 5 个碳原子；碳原子均参与配位且有 3 种配位形式

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 写出配合物结构中不同配位形式的碳原子的配位数（计算配位数时不要忘了氧原子）及其对应的碳原子的个数

五、（9分）已知 500K 下有如下反应：



$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{PCl}_5(\text{g})) = -81.90 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{PCl}_3(\text{g})) = -68.60 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ICl}(\text{g})) = 4.25 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{I}_2(\text{g})) = 14.923 \text{ kJ/mol}$

$S_{298}^\circ(\text{PCl}_5(\text{g})) = 87.11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{298}^\circ(\text{PCl}_3(\text{g})) = 74.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{298}^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 53.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{298}^\circ(\text{I}_2(\text{g})) = 62.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{298}^\circ(\text{ICl}(\text{g})) = 59.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 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 1.000bar 的 PCl_5 与 20.00bar 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

六、（8分）元素 X、Y 形成二元化合物 A，其中 X、Y 的质量分数均约为 50%。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，

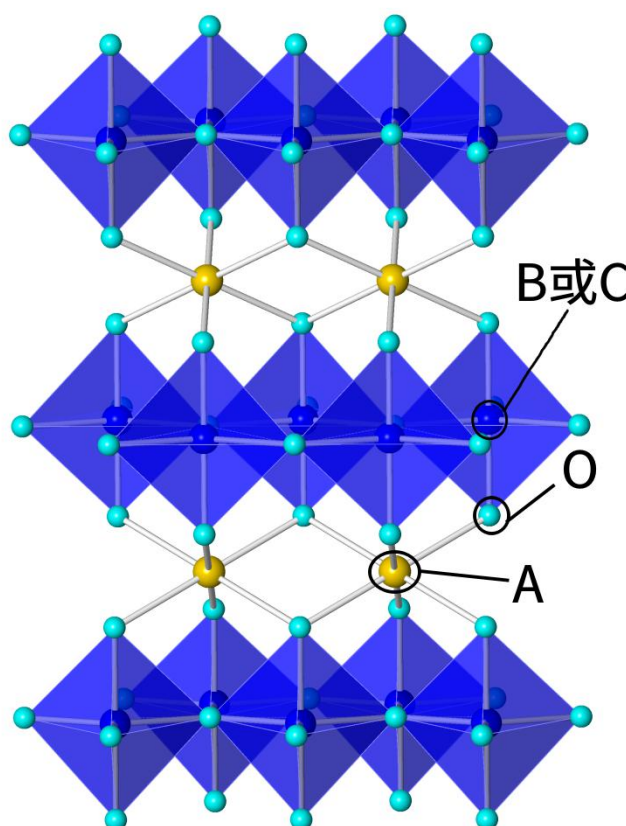
它承载着中华民族深厚的历史底蕴与博大精深的传统文化。A 与 Na_2CO_3 在空气中焙烧得到氧化物 B 和含 Y 的盐 C；将焙烧所得固体混合物溶于稀硫酸，得到蓝色溶液 D 和氧化物沉淀 E；再加入 KMnO_4 溶液，E 溶解生成 F。F 可从溶液中结晶出水合物 G，其中含 Y 元素 42.3%。F 可以和 6 当量的重氮甲烷生成 H。

6-1 写出 B、C、F、H 的化学式

6-2 写出 E 溶于酸性 KClO_3 溶液的离子方程式

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）

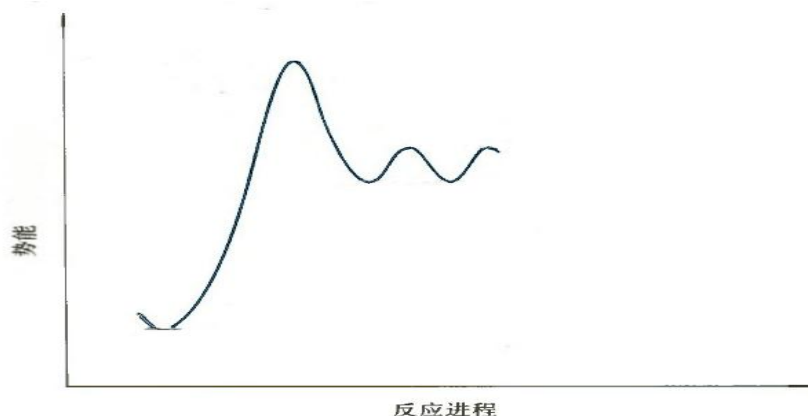
七、（14 分）P 是一种蓝色无机颜料，它是在 2009 年由马斯·萨勃拉曼尼亚教授和他当时的研究生安德鲁·E·史密斯在俄勒冈州立大学发现。进一步的研究表明它还可以被修饰从而制造绿色、紫色和橙色颜料。颜料 P 是一种复合氧化物，含有 A、B、C 三种金属元素，不含除氧外的非金属元素。其中 A 常与镧系元素一起以磷酸盐形式存在于独居石中，其原子基态电子组态为 $[\text{Ar}]4d^15s^2$ ，B 是一种主族元素，C 有着丰富的氧化态，其最高价含氧酸钾盐常用于分析化学氧化还原滴定，具有不需要额外加指示剂的优点。颜料 P 中，B 与 C 无序参杂，形成非整比结构，当 B 与 C 的摩尔比为 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：



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）。
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。
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）
4. 请在图中框出 P 的正当晶胞并判断点阵形式。
5. 已知蓝色呈现最理想的 P 中， $a = 6.24 \text{ \AA}$ ； $c = 12.05 \text{ \AA}$ ， $\rho = 1.96 \text{ g/cm}^3$ ，请写出 A、B、C 所代表的元素符号。

八、（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

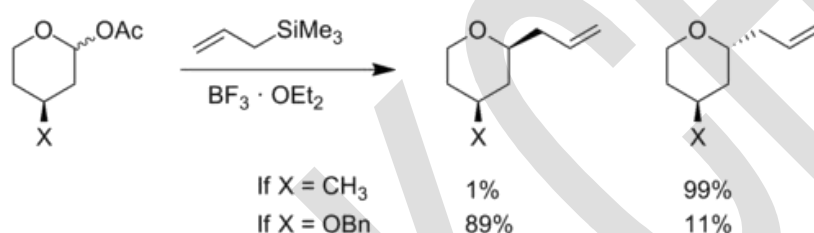
8-1 下图为环己烷构象转化的势能图



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



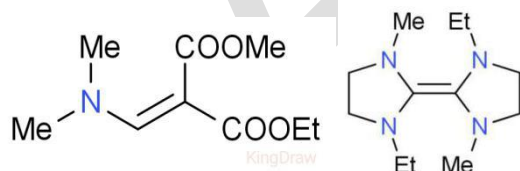
(2) 写出①-⑤的点群
8-2 已知有反应:



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)

九、(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。

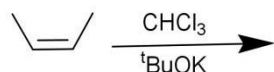
1. 碳碳双键 Z-E 构型的转化需要克服破坏 π 键的能垒, 一般需要光照或较高温度 ($\approx 800\text{K}$) 才可发生。下面给出的两种物质都含有碳碳双键, 左图是一种迈克尔加成的合成前体, 而右图的衍生物可以用作安息香缩合的催化剂, 不同寻常的是, 两者的 Z-E 构型转化均十分容易, 请用文字描述或述图的形式分别给出合理解释



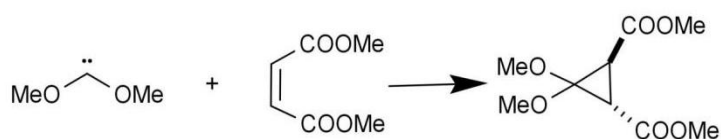
2. 已知上述物种在非质子溶剂中均能进行 Z-E 构型转化, 这与你上一问的解释相符吗? 若相符, 请说明理由; 若不符, 请提出新的解释

3. 卡宾对烯烃的加成反应一般有立体专一性

(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

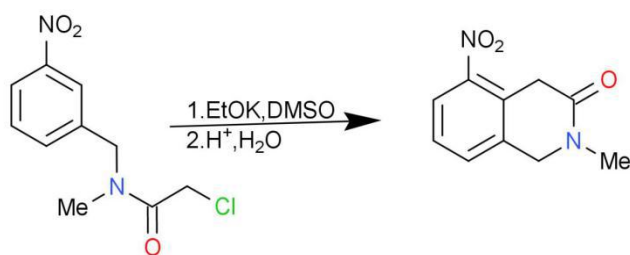


(2) 已知有反应:



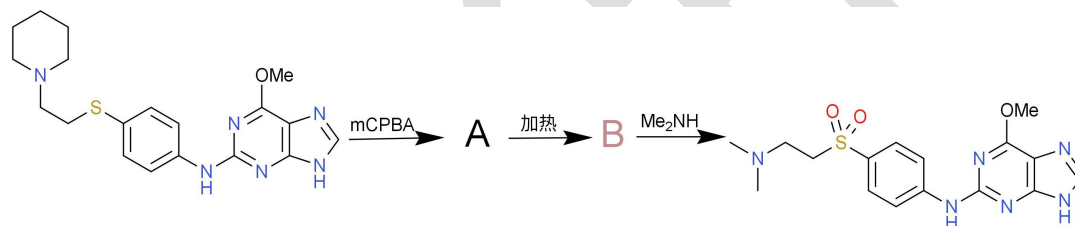
上述反应产物的立体化学产生原理是否与 (1) 相同? 如果不同, 请写出反应机理解释

4. 写出下列反应的机理



十、(11 分) 杂原子是有机物结构中的特殊位点, 可以成为有机反应的中心, 杂原子上的形式电荷常常驱动某些有机反应的进行

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

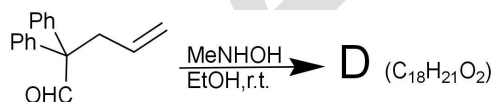


10-2 消除反应的逆反应为加成反应, 在不同情况下两者的热力学倾向可能不同, 反应物中的某些附加结构常常能使反应的平衡发生一定的变化, 使得某些常见反应逆向发生, 生成不同寻常的产物:



请画出中间体 C 的结构, 与 10-1 对比思考, 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 D 中有一个羟基, 请画出 D 的结构, 与 10-1 对比思考, 从结构角度简要指出该反应的热力学驱动力