

2018 年中学生化学金秋营试题

2018 年 10 月 27 日上午 北京

第 1 题

1-1 向 Cr^{3+} 溶液中滴加 NaOH 溶液生成一种灰绿色沉淀，该沉淀加热后不溶于稀 NaOH 溶液，也不溶于稀 HCl 溶液，写出该沉淀的化学式。

1-2 写出 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的颜色。

1-3 Cr(III) 向 Cr(VI) 的转化是在碱性条件下用 H_2O_2 完成的，转化过程中生成了褐色中间体 CrO_8^{3-} 。写出该物种中 Cr 的氧化态和配体；而在酸性条件下 Cr(VI) 向 Cr(III) 的转化会生成一蓝色中间体，写出该中间体的化学式。

1-4 某常见强酸 **A** 与软锰矿反应产生气体 **B**，经干燥后确认 **B** 为某一元素的纯净单质，该元素可与氢形成化合物 **C**，其中该元素的质量分数为 94.12%；此元素还可与铯形成化合物 **D**，该元素质量分数为 19.40%，写出 **A**，**B**，**C**，**D** 的化学式，并写出 **A** 与软锰矿反应的方程式以及 **B** 与 **C** 反应的方程式。

第 2 题

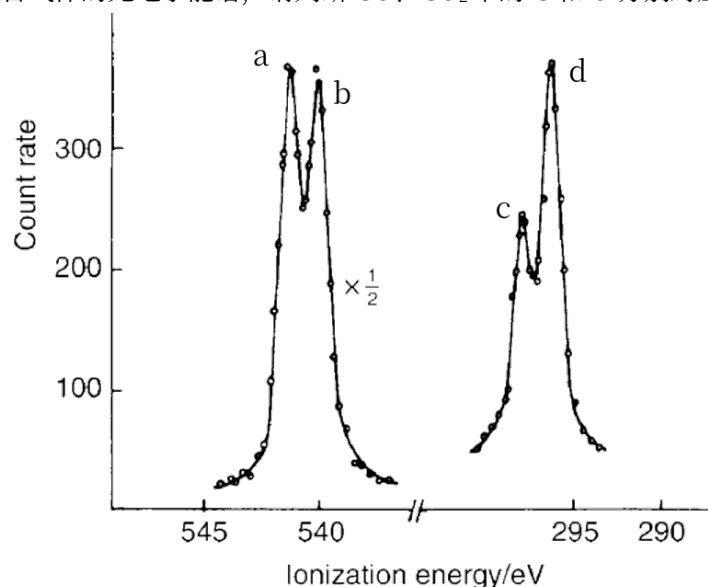
2-1 写出 CO 的价层分子轨道排布式。

2-2 说明 CO_2 中的成键情况。

2-3 比较 CO 和 CO_2 中的 C-O 键长。

2-4 说明 CO 与过渡金属配位的成键情况，在与金属配位后，其 C-O 键长比气态时有何变化？为什么？

2-5 下图是 CO/CO_2 混合气体的光电子能谱，请判断 CO 、 CO_2 中的 C 和 O 分别对应哪个吸收峰。



第 3 题

3-1 画出 NaBO_2 和 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中阴离子的结构。

3-2 写出硼镁石 ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$) 与 NaOH 反应制取 NaBO_2 的化学方程式。

3-3 写出硼酸酐与一元醇 ROH 反应生成硼酸酯的反应方程式。

3-4 二(三甲基苯基)乙烯基膦与二(五氟苯基)硼烷可形成加合物 **A**，**A** 中 B-H 键可与烯基继续发生反马氏加成生成一种受阻的 Lewis 酸碱加合物 **B**，**B** 可与 H_2 反应生成 **C**，画出 **A**，**B**，**C** 的结构（用 Ar_1 和 Ar_2 分别表示三甲基苯基和五氟苯基）。

3-5 B 不像过渡金属一样有 d 轨道, 但烷基羰基硼 $\text{RB}(\text{CO})$ 可与 N_2 形成配合物, 画出 $\text{RB}(\text{CO})$ 与 N_2 形成的配位键与反馈键的轨道重叠示意图, 并指出其中 B 的氧化态。

3-6 根据以上研究结果, 画出 C_3O_2 的结构, 并指出中心 C 的氧化态。

3-7 过渡金属可与硼形成分子式为 MB_{12} 的化合物 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Zr}$), 其结构可认为是金属原子的面心立方体和 B_{12} 的立方八面体交替排列构成的, 写出一个晶胞中的硼原子数和金属原子的配位数。

第 4 题

取 2.42 g 含水硝酸铜(A)与 10.5 g 三苯基膦 (过量 60%) 在 100mL 甲醇溶液中反应生成白色沉淀 B, B 的质量为 5.59 g (产率 86%), 经重结晶并干燥后测得 B 中含 Cu 9.8%, C 66.45%, H 4.65%, 从母液中检测到 1.39 g 含氧化合物 C 以及过量的 PPh_3 , 无其他有机物(忽略溶剂), 而 A 与过量三苯基膦在乙醇中反应, 可得到另一化合物 D, D 中 Cu 含量为 7.00%, D 在甲醇中重结晶可得到 B。

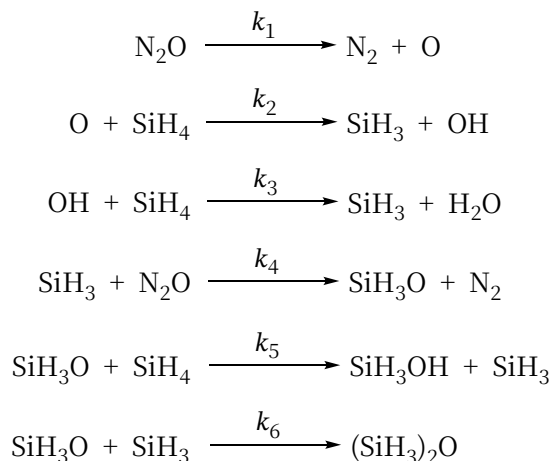
4-1 通过计算确定 A, B, C, D 的化学式。

4-2 写出 A 与 PPh_3 反应生成 B 的化学方程式。

4-3 画出 B, C, D 的结构。

第 5 题

在气相中甲硅烷可被一氧化二氮氧化, 其可能的反应历程如下:



5-1 在这六步中, 哪些属于链传递?

5-2 哪一步的反应速率远远小于其他步骤?

5-3 用稳态近似证明 $-\frac{d(\text{SiH}_4)}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}][\text{SiH}_4]^{1/2}$, 并求出 k 的表达式。

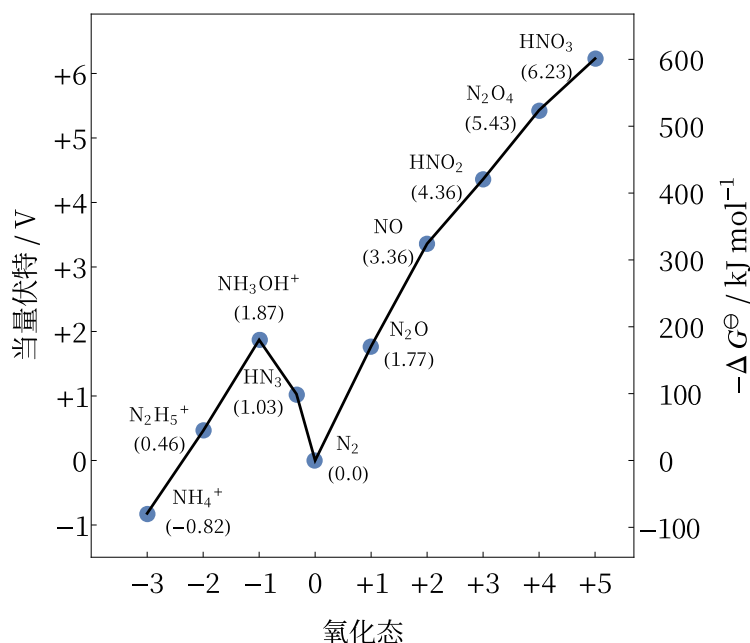
第 6 题

6-1 测量 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 混合溶液中 Fe^{3+} 和 Cl^- 的含量, 取 10.00 mL 待测液, 先以二甲酚橙为指示剂, 用 0.01024 M 的 EDTA 滴定, 消耗 11.24 mL。再以酚酞作指示剂, 用 0.02000 M 的 NaOH 溶液滴定, 滴至溶液呈稳定的橙色为终点, 消耗 23.68 mL, 分别计算 $c(\text{Fe}^{3+})$ 和 $c(\text{Cl}^-)$ 。

6-2 200 mL 缓冲液中, $c(\text{HAc}) = 0.080 \text{ M}$, $c(\text{NaAc}) = 0.060 \text{ M}$, $\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.76$, 计算该溶液的 pH。若把 HAc, NaAc 的浓度各降低 5 倍, pH 为多少? 向两种缓冲液中加入 1 mmol OH^- , pH 分别变为多少?

第 7 题

N 的自由能-氧化态图如下:



7-1 根据图中数据, N 的氧化物和含氧酸中哪些容易歧化?

7-2 已知 $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ 的 $\phi^\ominus = -0.828 \text{ V}$

计算 $2 \text{NO} + 6 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ 的 ΔG 。

7-3 羟胺在酸性条件下可以将 Fe(III)还原为 Fe(II), 而在碱性条件下可将 Fe(II)氧化, 写出上述两个反应的方程式。

7-4 根据上图, 写出羟胺在酸性条件下分解的反应方程式。

第 8 题

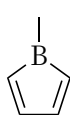
8-1 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 具有反萤石结构, 写出它的点阵类型, 并写出 Se 原子的堆积方式及 Cu 原子所占据的空隙类型和占有率。

8-2 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 在高温下可转化为 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, 若在 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 中, Cu 无序地占据八面体空隙和四面体空隙, 占有率为多少? 若所有八面体空隙都被占有, 则四面体空隙的占有率为多少? 写出这种情况下所有原子的坐标。

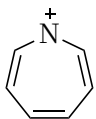
8-3 KBr、LiBr、KF、LiF 均为 NaCl 型结构, 其晶胞参数分别为 658 pm、550 pm、534 pm、402 pm, 试根据以上数据计算 K^+ , Li^+ , Br^- , F^- 的半径。

第 9 题

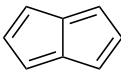
9-1 下列化合物中具有芳香性的有:



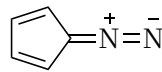
A



B

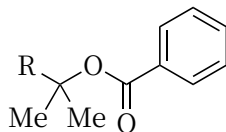


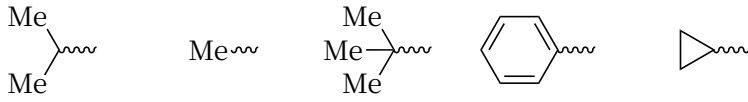
C



D

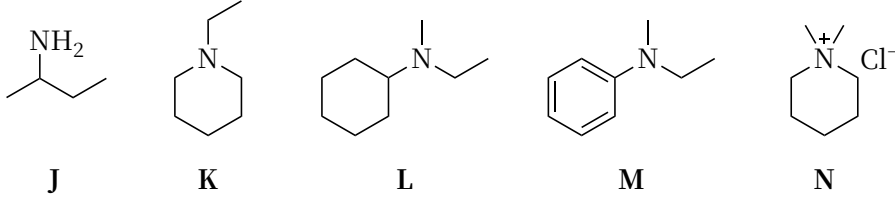
9-2 以下结构的底物在亲核性溶剂中可发生溶剂解反应, 请按照溶剂解速率从大到小排序。





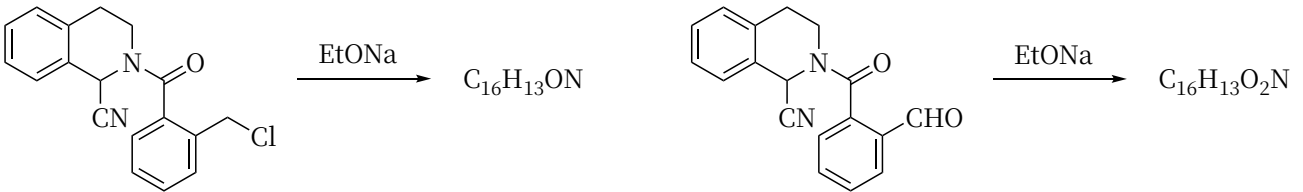
R 为: **E** **F** **G** **H** **I**

9-3 将下列化合物按照碱性从强到弱排序:

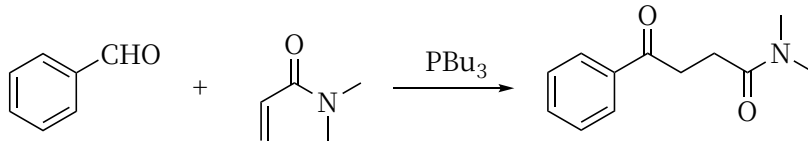


第 10 题 氰根是最常用的极性反转试剂

10-1 完成下列反应:

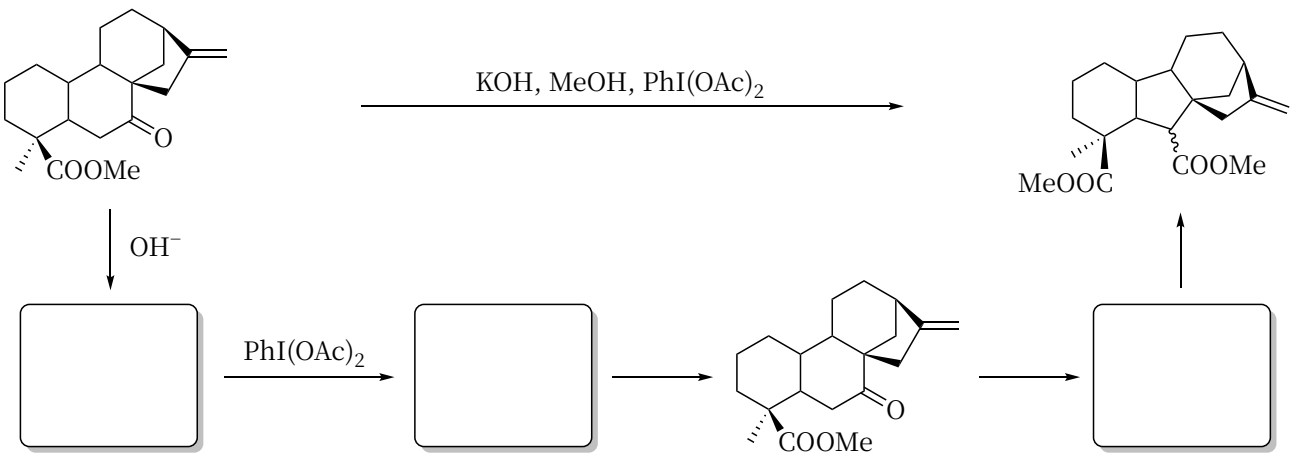


10-2 Stetter 反应如下:



在此条件下还会发生安息香缩合和 Baylis-Hillman 反应, 请写出发生这两种反应得到的产物, 并解释二者为什么不是主产物。

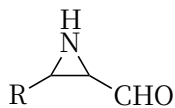
第 11 题



11-1 写出三个中间体, 并判断产物中酯基的朝向。

11-2 该反应还会得到副产物 B, B 可看作 A 直接被 PhI(OAc)₂ 氧化得到, 画出 B 的结构。

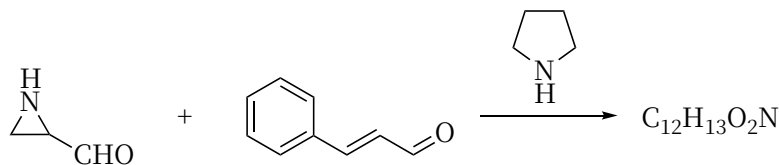
第 12 题 氮杂环丙基因其丰富的性质, 在合成中有较多应用。



12-1 标出上述化合物的亲电位点与亲核位点。

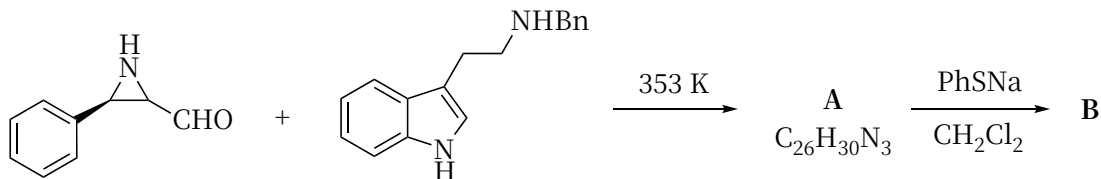
12-2 此类化合物通常易二聚，画出 R = H 时二聚体的结构式，并给出该二聚体与四氢吡咯发生亲核取代的反应产物。

12-3 完成下列反应：

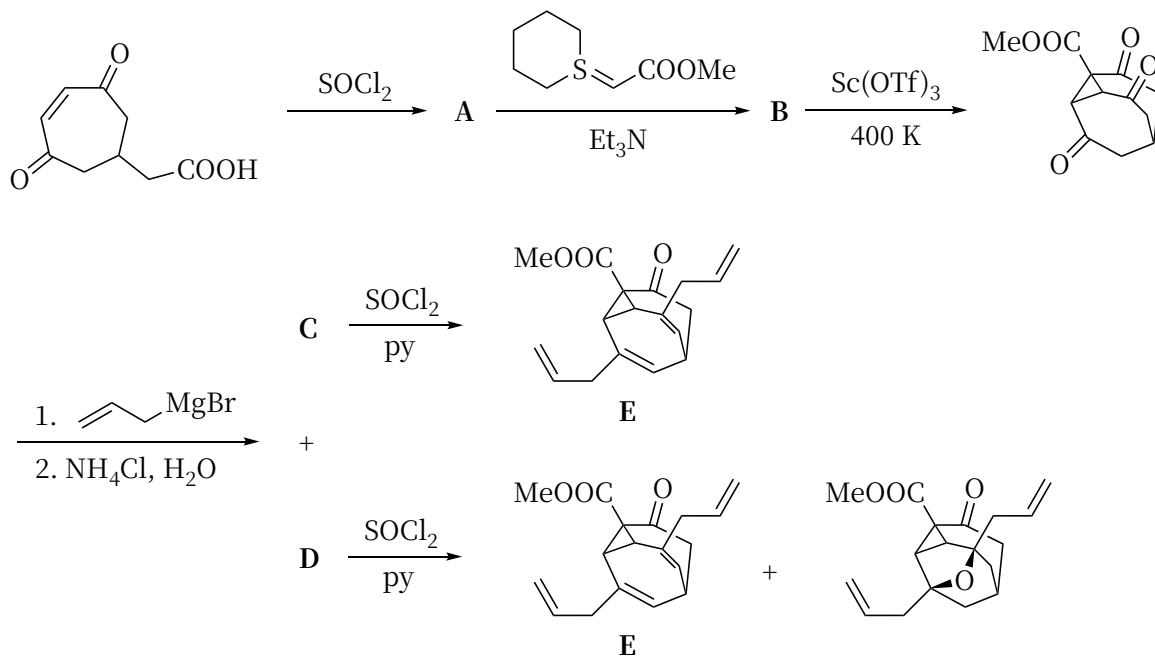


提示：先缩成亚胺，增强双键的亲电性，再发生 Michael 加成

12-4 写出 A, B 结构式：



第13题 Bullvalene 分子（又称瞬烯）是一个非常有趣的化合物，其分子内的化学键不断地发生 Cope 重排，它的一种衍生物合成路线如下：



13-1 已知 C, D 为一对非对映异构体，写出 A, B, C, D 的结构。

13-2 写出化合物 E 在 $CDCl_3/CD_3OD/NaOCD_3$ 体系中生成的产物的结构。（不考虑 Cope 重排）

13-3 画出下列转变的中间体并给出碳原子编号。（要求与所给结构中的编号一一对应）

