

## 1988 年全国高中学生化学竞赛初赛试题

### 一、(15 分)

厨房里有纯碱、食醋、明矾、植物油等四种物质。

- (1) 写出所有的两种物质（此外，还可以用水）间反应的方程式和现象。
- (2) 写出上述反应中各种产物（不包括可溶性产物和水）与（上述四种物质中）某种物质（还可以加水）反应的方程式。

### 二、(4 分)

某人坐在带空调的车内跟在一辆卡车后面。此人根据何种现象可知前面这辆卡车是以汽油或柴油为燃料的。简述原因。

### 三、(9 分)

火炮在射击后要用擦抹剂清除膛内的铜（俗称挂铜）擦抹剂由  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  组成。当温度低于  $10^\circ\text{C}$ ，用擦抹剂时还要加少量  $\text{NaOH}$  以促进反应。

- (1) 铜与擦抹剂反应的方程式（产物都是水溶性的）；
- (2) 温度低于  $10^\circ\text{C}$  时，加  $\text{NaOH}$  为什么能促进反应？写出反应式。

### 四、(17 分)

现正开始使用一种安全气囊以防止汽车撞车时坐在驾驶室的人因向前冲撞发生意外。这种气囊内装有一种能在高温下分解出气体的混合物。例如有一种配方为：61~68% $\text{NaN}_3$ （叠氮化钠）、0~5% $\text{NaNO}_3$ 、0~5%陶土、23~28% $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉、1~2% $\text{SiO}_2$  粉、2~6%石墨纤维这些粉未经加压成型后，装在一个大袋子里，袋子放在驾驶室座位前。撞车时，约在 10 毫秒（ $10^{-3}$  秒）内引发下列反应： $2\text{NaN}_3 = 2\text{Na} + 3\text{N}_2$ （ $365^\circ\text{C}$  分解）反应在约 30 毫秒内完成，袋内充满  $\text{N}_2$  气而胀大，阻止人体前冲。在以后的 100~200 毫秒内气体“消失”，所以不致使人反弹，同时袋内的钠变成氧化钠。

- (1) 你认为完成上述引发分解、维持分解、生成气体的“消失”、 $\text{Na}$  变成  $\text{Na}_2\text{O}$  过程各需什么物质。在配方里那一种物质起上述作用？
- (2) 若气囊内放 300g  $\text{NaN}_3$ ，在充满氮气时，袋内有多少体积（1 大气压，300K）气体。若袋内气体压力达到 4 大气压（此时为 350K）。问袋的体积有多大？
- (3) 配方中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的量是依照什么设计的？
- (4) 叠氮离子中三个氮原子连成直线， $\text{N}-\text{N}$  键等长（116pm）。写出其电子结构式；
- (5) 怎样做到既使混合物在 30 毫秒内迅速分解，但又不燃烧、爆炸？

### 五、(10 分)

具有旋光性的化合物 A ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ ) 和乙酸酐反应生成二乙酸酯，但不与费林试剂（是检验脂肪醛和还原糖试剂）反应。1 摩尔 A 与稀酸加热得 1 摩尔甲醇和另一化合物 B ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ )。B 与乙酸酐反应得三乙酸酯。B 经  $\text{HNO}_3$  氧化可得无旋光性的二元酸 C。写出 A、B、C 的结构式和有关反应式。

### 六、(7 分)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  水解产物为挥发性  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ （沸点： $99^\circ\text{C}$ ），后者脱水成  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 。

- (1) 写出  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  水解并且脱水后产物的结构式；
- (2) 写出  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  和少量  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  水解并且脱水产物的结构式。

**七、(10 分)** 制备三草酸络铁(III)酸钾  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的步骤如下:

称取 6.5g 草酸亚铁  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 悬浮于含 10g  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的  $30\text{cm}^3$  溶液中。由滴定管慢慢加入  $25\text{cm}^3$  6% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 边加边搅拌并保持溶液温度为 (约)  $40^\circ\text{C}$ 。加完  $\text{H}_2\text{O}_2$  后, 把溶液加热至沸, 即有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。为溶解  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 先加  $20\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液 (10g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于水成  $100\text{cm}^3$  溶液), 然后在保持近沸的条件下滴加  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液直到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  “消失”为止 (约加  $5\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (溶液), 不要加过量的草酸。过滤, 往滤液中加  $30\text{cm}^3$  乙醇, 温热以使可能析出的少量晶体溶解。放在黑暗处冷却待其析出  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体。

(1) 写出所有的反应方程式;

(2) 为什么要放在黑暗处待其析出晶体?

(3) 为什么要加乙醇?

(4)  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是难溶物, 又不容易购到, 因此有人建议: 用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料 (合成  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  就是用这二种原料) 代替  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 其他操作如上进行。请评价这个建议。

**八、(6 分)**

用凝固点降低的方法测定在  $100\%\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 下列酸碱平衡产物 (离子) 的物质的量 (n)。写出配平的方程式。

$\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  产物的  $n=4$

$\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4$  产物的  $n=6$

$7\text{I}_2 + \text{HIO}_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  产物的  $n=16$

**九、(6 分)**

$10\text{cm}^3$  0.20 摩/升  $\text{NH}_4^+$  的 (绝对) 乙醇溶液和  $10\text{cm}^3$  0.20 摩/升  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  的 (绝对) 乙醇溶液混合。求所得溶液 ( $20\text{cm}^3$ ) 中  $\text{NH}_4^+$  的浓度。

附: (绝对) 乙醇的电离常数  $K=8.0 \times 10^{-20}$ ,  $\text{NH}_4^+$  的电离常数  $K_a=1.0 \times 10^{-10}$ 。

**十、(6 分)**

玻璃容器被下列物质沾污后, 可用何种洗涤剂洗去, 写出有关反应式。若无法用洗涤剂使容器复原者, 请说明原因。

(1) 盛石灰水后的沾污;

(2) 铁盐引起的黄色沾污;

(3) 碘的沾污;

(4) 硫的沾污;

(5) 用高锰酸钾后的沾污;

(6) 作银镜反应后的试管;

(7) 长期盛硫酸亚铁溶液的试剂瓶;

(8) 长期盛强碱溶液的试剂瓶变“毛”了。

## 1989 年全国高中学生化学竞赛初赛试题

一、写出制备金属硫化物的几类方法 (按: 铜、铁……等分别和硫作用均归属金属和硫反应类)。

二、写出制备二氧化硫的几类方法 (按: 铜、锌……等分别和浓硫酸作用归为同一类反应)。

### 三、

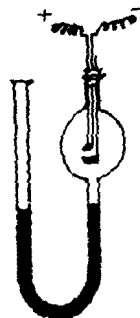
1. 磁性材料  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  可由  $\text{FeSO}_4$  热分解反应制得。写出反应方程式。
2. 在醋酸溶液中  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  和  $\text{NaNO}_2$  反应可得纯  $\text{NO}$ 。写出反应式。
3. 在酸性溶液中  $\text{NaNO}_2$  和  $\text{KI}$  反应可得纯  $\text{NO}$ 。写出反应式。

按下列两种步骤进行实验 (1) 先把  $\text{NaNO}_2$  加入酸性溶液后再加  $\text{KI}$ , (2) 先混合  $\text{KI}$  和酸性溶液后再加  $\text{NaNO}_2$ 。问何者制得的  $\text{NO}$  纯?

4. 硫和石灰乳反应得五硫化钙 ( $\text{CaS}_5$ ) 和硫代硫酸钙 ( $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ), 写出反应式。

### 四、

如图装置。钥匙中盛硫, 金属丝为加热用, 容器内盛  $\text{O}_2$ , U 型管内盛汞, 反应前两侧液汞面持平。给金属丝通电加热使硫起反应。反应完成后使容器内温度恢复到反应前温度, U 型管两侧液汞面仍持平。



1. 由实验结果能得到什么结论?
2. 若反应前容器内盛空气或  $\text{N}_2\text{O}$ 。分别如上实验并恢复到原温度时 (已知主要反应产物相同), U 形管两侧液汞面是否持平。说明原因。

### 五、

某温、某压下取三份等体积无色气体 A, 于 25、80 及 90℃ 测得其摩尔质量分别为 58.0、20.6、20.0 克/摩尔。于 25、80、90℃ 下各取  $11\text{dm}^3$  (气体压力相同) 上述无色气体分别溶于  $10\text{dm}^3$  水中, 形成的溶液均显酸性。

1. 无色气体为\_\_\_\_\_;
2. 各温度下摩尔质量不同的可能原因是: \_\_\_\_\_
3. 若三份溶液的体积相同 (设: 溶解后溶液温度也相同), 其摩尔浓度的比值是多少?

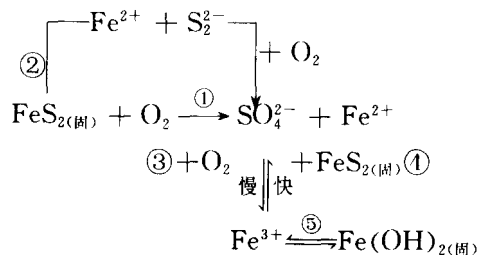
### 六、

1. 写出  $\text{Fe}(\text{III})$  和  $\text{I}^-$  在溶液中的反应现象和反应方程式。
2. 有足量  $\text{F}^-$  时,  $\text{Fe}(\text{III})$  不和  $\text{I}^-$  反应。请说出原因。
3. 往 1. 的溶液中加入足量  $\text{F}^-$ , 有什么现象? 原因何在。
4. 在足量  $2\text{mol/dm}^3$   $\text{HCl}$  溶液中加入  $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{F}^-$ 。请说出反应现象, 它可能和实验 2 的现象有何不同?

### 七、

在开采硫铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 地区, 开采出的矿石暴露在空气和水中, 逐渐被氧化。有关的反应可表示如下:

1. 请写出①~⑤反应的 (配平的) 方程式。
2. 如果矿山中水流 (或雨水) 不断淋洗硫铁矿, 总的趋势是什么? 为什么?
3. 在反应③、④中, 什么物质被氧化? 通过硫铁矿的水显酸或碱性? 如果反应③中途停止 (断绝  $\text{O}_2$  供给), 但仍有  $\text{FeS}_2$  剩余, 将引起什么结果?



### 八、

把  $\text{CaCl}_2$  与  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液混合时, 可得磷酸八钙  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体沉淀, 把所得沉淀长时间加热可以水解生成羟基磷灰石结晶  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 。写出水解的反应方程式并讨论下列问题。

1. 下列两种方法中, 哪一种得到的羟基磷灰石多? 为什么?
- ①  $1\text{mol/dm}^3$   $\text{CaCl}_2$   $50\text{cm}^3$  和  $1\text{mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $30\text{cm}^3$  混合后, 将所得  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  滤

出。再将它放在  $80\text{cm}^3$  水中于  $80^\circ\text{C}$  加热 5 小时。

②  $1\text{mol/dm}^3$   $\text{CaCl}_2$   $50\text{cm}^3$  和  $1\text{mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $30\text{cm}^3$  混合后，直接在  $80^\circ\text{C}$  加热 5 小时。

2. 在实验中，按①法制得的产物含 Ca 与含 P 摩尔比为 1.5。计算  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$  中有多少摩尔百分比已转化为  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ?

九、自然界中往往存在许多有趣也十分有意义的现象，下表列出了若干化合物的结构、分子式、分子量和沸点

| 结构式                                                                          | 分子式                              | 分子量 | 沸点 ( $^\circ\text{C}$ ) |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----|-------------------------|
| (1) $\text{H}-\text{O}-\text{H}$                                             | $\text{H}_2\text{O}$             | 18  | 100                     |
| (2) $\text{H}_3\text{COH}$                                                   | $\text{CH}_4\text{O}$            | 32  | 64                      |
| (3) $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$                                        | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$   | 46  | 78                      |
| (4) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 60  | 118                     |
| (5) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$   | 58  | 56                      |
| (6) $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$                             | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$   | 60  | 97                      |
| (7) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$                                     | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$   | 60  | 11                      |

1. 写出 (1) ~ (7) 种化合物的化学名称。

2. 从它们的沸点看，可以说明哪些问题?

十、

化合物  $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$  被涂在手术后伤口表面在数秒钟内发生固化并起粘结作用以代替通常的缝合。

1. 写出该化合物的化学名称。

2. 固化和粘结的化学变化是什么? 写出反应方程式。

## 1990 年全国高中学生化学竞赛初赛试题

一、(8 分) 单质和硝酸混合

(1) 反应生成相应硝酸盐的单质是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(2) 反应生成最高价氧化物或含氧酸的单质是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(3) 呈钝态的单质是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(4) 不发生反应的单质是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

二、(6 分) 酸雨主要是燃烧含硫燃料时释放二氧化硫造成的。

现每隔一定时间测定某份雨水样品的 pH 值。

|           |      |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 测试时间 (小时) | 0    | 1    | 2    | 4    | 8    |
| 雨水的 pH    | 4.73 | 4.62 | 4.56 | 4.55 | 4.55 |

请说明在测定的时间里，雨水样品 pH 变小的原因。

三、(8 分) 为降低硫的氧化物对空气的污染，可把氧化钙或碳酸钙和含硫的煤混合后燃烧 (这种方法叫做“钙基固硫”)。请写出钙基固硫的反应方程式。

请从反应热角度讨论用氧化钙或碳酸钙的区别。

四、(10 分) 以无机物态存在于土壤中的磷，多半是和钙、铝、铁结合的难溶磷酸盐。

磷酸钙在酸性条件下溶解度增大，使磷的肥效增强；加入土壤中的磷酸钙久后则转变为磷酸铝、磷酸铁，导致磷的肥效降低。请解释并回答下列问题。

(1) 磷酸铝在酸性条件下其溶解量（和在近中性条件下的相比）\_\_\_\_\_（填入增大、持平或减小。不同），在碱性条件下其溶解量\_\_\_\_\_。因为：\_\_\_\_\_

(2) 磷酸铁在碱性条件下其溶解量\_\_\_\_\_。因为：\_\_\_\_\_

(3) 作为磷肥，磷酸铁的肥效不高，但在水田中，其肥效往往明显增高。因为：\_\_\_\_\_

五、(4 分) 已知四种无机化合物在水中、液氮中的溶解度（克溶质 / 100 克溶剂）为：

|     |    | AgNO <sub>3</sub> | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | AgCl                 | BaCl <sub>2</sub> |
|-----|----|-------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------|
| 溶解度 | 水  | 170               | 9.2                               | $1.5 \times 10^{-4}$ | 33.3              |
|     | 液氮 | 86                | 97.2                              | 0.8                  | 0                 |

写出上述几种化合物在水溶液和液氮溶液中发生复分解反应的方向

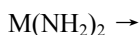
六、(10 分) 从某些方面看，氨和水相当，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>（常简写为 H<sup>+</sup>）相当，NH<sub>2</sub><sup>-</sup>和 OH<sup>-</sup>相当，NH<sub>2</sub><sup>-</sup>（有时还包括 N<sup>3-</sup>）和 O<sup>2-</sup>相当。

(1) 已知在液氮中能发生下列二个反应



请写出能在水溶液中发生的与上二反应相当的反应方程式。

(2) 完成并配平下列反应方程式（M 为金属）：



七、(12 分) 已知：20℃时氢氧化钙的溶解度为 0.165 克 / 100 克水及在不同的二氧化碳压力下碳酸钙的溶解度为：

|                                                  |        |        |       |
|--------------------------------------------------|--------|--------|-------|
| 二氧化碳压力，巴                                         | 0      | 0.139  | 0.982 |
| 溶解度，克 CaCO <sub>3</sub> / 100 克 H <sub>2</sub> O | 0.0013 | 0.0223 | 0.109 |

（原子量；Ca，40.0；O，16.0；C，12.0；H，1.01）

请用计算说明，当持续把二氧化碳（压强为 0.982 巴，下同）通入饱和石灰水，开始生成的白色沉淀会否完全“消失”？

在多次实验中出现了下列现象，请解释。

(1) 把由碳酸钙和盐酸（~6mol/L）作用生成的二氧化碳直接通入饱和石灰水溶液，所观察到的现象是：开始通二氧化碳时生成的沉淀到最后完全“消失”。

若使生成的二氧化碳经水洗后再通入饱和石灰水溶液，则开始生成的白色沉淀到最后就不能完全“消失”，为什么？

(2) 把饱和石灰水置于一敞口容器中，过了一段时间后溶液表面有一层硬壳。把硬壳下部的溶液倒入另一容器中，再通入经水洗过的二氧化碳，最后能得清液，请解释。

若把硬壳取出后，全部放回到原石灰水溶液中，再持续通入经水洗过的二氧化碳，最后能得清液吗？

3. 用适量水稀释饱和石灰水溶液后，再持续通入经水洗过的二氧化碳，结果是因稀释程度不同，有时到最后能得清液，有时得不到清液。请估算用水把饱和石灰水稀释多少倍时，谁能得到清液？（设反应过程中温度保持恒定，即 20℃）

八、(10 分)

称取四份 0.50 克锌（原子量 65），按下列要求分别盛于四支试管，塞 L 带导管的塞子，每

隔一定时间分别测定生成氢气的体积。

- (1) 0.50 克锌 + 5 毫升 3 摩 / 升硫酸
- (2) 0.50 克锌 + 5 毫升 3 摩 / 升硫酸 + 0.1 克铜片
- (3) 0.50 克锌 + 5 毫升 3 摩 / 升硫酸 + 0.1 克铜粉
- (4) 0.50 克锌 + 5 毫升 3 摩 / 升硫酸 + 0.41 克胆矾 (相当于 0.1 克铜)

请把实验现象填入下表, 并对实验现象作简要的说明:

| 序号  | 生成氢气的速度* | 生成氢气的总量** |
|-----|----------|-----------|
| (1) |          |           |
| (2) |          |           |
| (3) |          |           |
| (4) |          |           |

\*请分别填入: “慢” “快” “最快” “最慢” 或其他; \*\*请分别填入: “相等” “最多” “最少” 或其他。

### 九、(6 分)

碘在不同溶剂中呈现紫色、棕色……一般认为溶液呈紫色的表明溶解了的“碘分子”并未和溶剂发生很强的结合。

已知不同温度下, 碘在石蜡油中的溶液呈紫色或棕色。请回答

温度低时溶液呈\_\_\_\_色, 温度高时溶液呈\_\_\_\_色, 因为\_\_\_\_\_

### 十、(6 分)

2 摩尔碘 ( $I_2$ ) 和 3 摩尔碘酸酐 ( $I_2O_5$ ) 的混合物在浓硫酸中反应生成  $(IO)_2SO_4$ ; 若在发烟硫酸中 (化学式为  $H_2SO_4 \cdot SO_3$ ) 中反应得  $I_2(SO_4)_3$ 。后者小心和水反应得碘和四氧化二碘。请写出生成  $I_2(SO_4)_3$  及其和水反应的方程式。

### 十一、(8 分)

化合物 (A) 的分子式为  $C_{10}H_{16}$ 。在催化氢化时可吸收 1 摩尔的氢得 (B)。(A) 经催化脱氢可得一芳香烃 (C), (C) 经高锰酸钾氧化未见苯甲酸的生成。请画出 (A)、(B)、(C) 的结构并写出各步反应式。

### 十二、(12 分)

请设计区别下列化合物的方法和程序:

$C_6H_5OH$ 、 $C_6H_5COOH$ 、 $C_6H_5NH_2$ 、 $C_6H_5CHO$

## 1991 年全国高中学生化学竞赛初赛试题

### 一、(10 分)

1. 过氧化氢可使  $Fe(CN)_6^{3-}$  和  $Fe(CN)_6^{4-}$  发生相互转化, 即在酸性溶液  $H_2O_2$  把  $Fe(CN)_6^{4-}$  转化为  $Fe(CN)_6^{3-}$ , 而在碱性溶液里  $H_2O_2$  把  $Fe(CN)_6^{3-}$  转化成  $Fe(CN)_6^{4-}$ 。写出配平的离子方程式。

2.  $V_2O_3$  和  $V_2O_5$  按不同摩尔比混合可按计量发生完全反应。

试问: 为制取  $V_6O_{13}$ 、 $V_3O_7$  及  $V_8O_{17}$ , 反应物摩尔比各是多少?

### 二、(8 分) 1.0 克镁和氧反应生成氧化镁时增重 0.64 克

- (1) 1.0 克镁在空气中燃烧, 增重不足 0.64 克;
- (2) 1.0 克镁置于瓷坩埚中, 反应后, 只增重约 0.2 克。

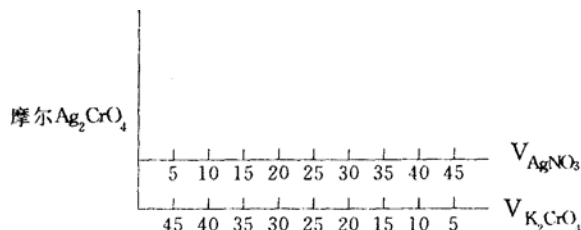
请说出 (1)、(2) 增量低于 0.64 克的原因。

三、(10 分) 把单质 Fe、Cu 置于  $\text{FeCl}_3$  溶液中达平衡后

- (1) 有 Cu 剩余 (无 Fe)，则溶液中必有\_\_\_\_\_；
- (2) 有 Fe 剩余 (无 Cu)，则溶液中必有\_\_\_\_\_；
- (3) 有 Cu、Fe 剩余，则溶液中必有\_\_\_\_\_；
- (4) 无 Cu、Fe 剩余，则溶液中可能有\_\_\_\_\_；
- (5) 以上四种情况都成立吗？分别简述理由。

四、(6 分)

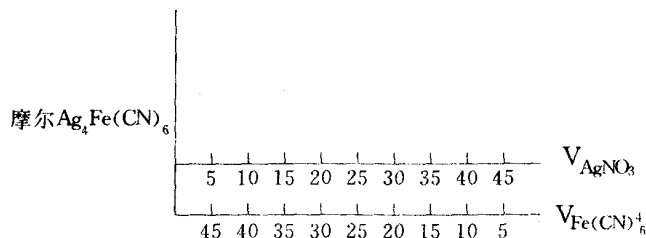
混合  $\text{AgNO}_3$  溶液和  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液得  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀。现取等浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^3$ )  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液按下图所列体积比混合 (混合液总体积相同)，并把每次混合生成  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀的量 (以摩尔计) 填入下图，再把这些“量”连接成连续的线段 (即把每次混合生成  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  量的点连成线)。



五、(8 分)

1. 以同浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  代替  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (混合体积比相同) 生成  $\text{Ag}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  沉淀，按题四要求，画出  $\text{Ag}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  量的线段。

2. 用同浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  $\text{NaAc}$  代替  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ，生成  $\text{AgAc}$  沉淀，也可按相应混合比画出生成  $\text{AgAc}$  沉淀量的线段。实践中发现，生成  $\text{AgAc}$  沉淀量有时明显少于理论量。原因何在？



六、(12 分) 某  $10^6\text{kW}$  火力发电厂以重油为燃料

1. 以含硫 2% 重油为燃料，燃烧后烟道气中含  $\text{SO}_2$  多少 ppm (体积)？ $1\text{dm}^3$  重油 (密度为  $0.95\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 燃烧生成  $14\text{Nm}$  (标准立方米) 的烟道气。

2. 以含硫 3.5% 重油为燃料，重油使用量为  $0.1\text{dm}^3 \cdot \text{kW}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 。该厂开工率 (每年实际运转天数) 为 80%，对烟道气的脱硫效率为 90%。问一年间对烟道气脱硫回收的  $\text{SO}_3$  能生成多少吨硫酸铵？或生成石膏， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  多少吨？或生成 70% 硫酸多少吨？ (原子量 H 1.0, N 14, O 16, S 32, Ca 40)

七、(10 分)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中混合时，可看到下面两个现象：

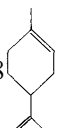
- (1) 混合后 5~10 秒内，溶液由橙色变为暗蓝色；
- (2) 在 80~150 秒内由暗蓝色变为绿色，与此同时放出气泡与之相应的两个反应式为：



两步反应的速率方程式分别为： $r_A = K_1[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2]$        $r_B = K_2[\text{CrO}_5]$

请回答下列问题

1. 平衡 A、B 反应式及由 A、B 反应组成的总反应式；
2. 当要用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液滴定  $\text{H}_2\text{O}_2$  时，请计算每  $\text{cm}^3$   $0.020\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  相当于多少 mmol 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ？
3. 蓝色中间物  $\text{CrO}_5$  中的氧有哪些形式？
4. A、B 反应哪个速度快？

八、(10 分) 从柑橘中可提炼得萜二烯-1, 8, ，请推测它和下列试剂反应时的产物：

1. 过量  $\text{HBr}$ ；
2. 过量  $\text{Br}_2$  和  $\text{CCl}_4$ ；
3. 浓  $\text{KMnO}_4$  溶液，加热。

九、(8 分) 以 (+) 或 (-) 表示以下化合物和各试剂是否反应

| 化合物 \ 试剂 | $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ | $\text{KMnO}_4, \Delta$ | 稀 $\text{NaOH}$ |
|----------|------------------------------|-------------------------|-----------------|
| 甲苯       |                              |                         |                 |
| 苯甲醛      |                              |                         |                 |
| 苯酚       | -                            |                         |                 |

十、(7 分)

$\text{HgF}_2$  有强烈的水解性，即使在  $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HF}$  中水解度高达 80%，生成  $\text{HgO}$  和  $\text{HF}$ 。 $\text{HgCl}_2$  溶于水，只发生极弱的水解作用， $25^\circ\text{C}$   $0.0078\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HgCl}_2$  的水解度为 1.4%； $\text{HgF}_2$  水解性明显强于  $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgBr}_2$  的可能原因是：\_\_\_\_\_

十一、(11 分)

丙二酸 ( $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ ) 与  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  共热得 A 气体，A 的分子量是空气平均分子量的二倍多，A 分别和  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  反应生成丙二酸、丙二酸胺。A 和  $\text{O}_2$  混合遇火花发生爆炸。

1. 写出 A 的分子式和结构式；
2. A 跟  $\text{H}_2\text{O}$  的反应式 (配平)；
3. A 跟  $\text{NH}_3$  的反应式 (配平)；
4. A 属哪一类化合物？按此类化合物命名之。

## 1992 年全国高中学生化学竞赛初赛试题

第 1 题 (1 分)

- (1) 金属锰可以用四氧化三锰为原料通过铝热法来制备。试写出配平的化学方程式。
- (2)  $\text{CS}_2$  是一种有恶臭的液体，把它滴入硫酸酸化的高锰酸钾水溶液，将析出硫磺，同时放出  $\text{CO}_2$ ，写出配平的化学方程式。

第 2 题 (10 分)

(1) 在新生代的海水里有一种铁细菌，它们提取海水中的亚铁离子，把它转变成它们的皮鞘 (可以用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  来表示其中的铁)，后来便沉积下来形成铁矿；这个用酶为催化剂的反应的另一个反应物是  $\text{CO}_2$ ，它在反应后转变成有机物，可用甲醛来表示，试写出配平的离子方程式。

(2) 地球化学家用实验证实，金矿常与磁铁矿共生的原因是：在高温高压的水溶液 (即所

谓“热液”)里,金的存在形式是 $[\text{AuS}^-]$ 络离子,在溶液接近中性时,它遇到 $\text{Fe}^{2+}$ 离子会发生反应,同时沉积出磁铁矿和金矿,试写出配平的化学方程式。

### 第3题(10分)

矿物胆矾就是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,当它溶于水渗入地下,遇到黄铁矿( $\text{FeS}_2$ ),铜将以辉铜矿( $\text{Cu}_2\text{S}$ )的形式沉积下来;而反应得到的铁和硫则进入水溶液,该溶液无臭味,透明不浑浊,绿色,呈强酸性,在有的矿区常可见到这种具有强腐蚀性的地下水(俗称黑水)渗出地面,上述反应可以用一个化学方程式来表示,试写出配平的化学方程式。

### 第4题(10分)

制备硫代硫酸钠的方法之一是把二氧化硫通入硫化钠和碳酸钠(摩尔比2:1)的混合溶液。在反应过程中,先生成黄色的固体,其量先逐渐增多,然后又逐渐减少,溶液的pH值降到7左右时,溶液近于无色,反应已经完成。如果继续通入二氧化硫,溶液的pH值降到5,又会有固体物质出现。写出和以上现象有关的各个配平的化学方程式。

### 第5题(10分)

取2.5克 $\text{KClO}_3$ 粉末置于冰水冷却的锥形瓶中,加入5.0克研细的 $\text{I}_2$ ,再注入 $3\text{cm}^3$ 水,在45分钟内不断振荡,分批加入 $9\sim 10\text{cm}^3$ 浓 $\text{HCl}$ ,直到 $\text{I}_2$ 完全消失为止(整个反应过程保持在 $40^\circ\text{C}$ 以下)。将锥形瓶置于冰水中冷却,得到橙黄色的晶体A。

将少量A置于室温下的干燥的试管中,发现A有升华现象,用湿润的KI—淀粉试纸在管口检测,试纸变蓝。接着把试管置于热水浴中,有黄绿色的气体生成,管内的固体逐渐变成红棕色液体。将少量A分别和KI,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ 等溶液反应,均首先生成 $\text{I}_2$ 。酸性的 $\text{KMnO}_4$ 可将A氧化,得到的反应产物是无色的溶液。

- (1) 写出A的化学式;写出上述制备A的配平的化学方程式。
- (2) 写出A受热分解的化学方程式。
- (3) 写出A和KI反应的化学方程式。

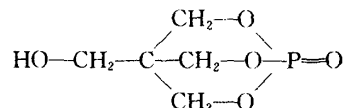
附:原子量 K 39.10; Cl 35.45; I 126.9; O 16.00

### 第6题(10分)

某烃,在标准状态下呈气态,取 $10\text{cm}^3$ 该烃跟 $70\text{cm}^3$ 氧气混合,并用电火花引燃。反应后先使水蒸气冷凝,测出混合气体的体积是 $65\text{cm}^3$ ,再将气体通过氢氧化钾溶液,剩余的气体的体积为 $45\text{cm}^3$ 。所有的气体体积都是在标准状态下测定的,试求这种烃的分子式。

### 第7题(10分)

稀土是我国的丰产元素,17种稀土元素的性质十分相近。用有机萃取剂来分离稀土元素是一种重要的技术。他合物A是其中一种有机萃取剂,A的结构式如下所示:



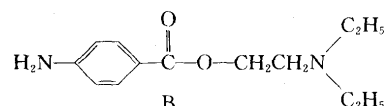
- (1) A所属的化合物类型叫什么?
- (2) 通过什么类型的化学反应可以合成化合物A? 写出反应物(其中的有机物用结构式表示)。

### 第8题(10分)

水性粘着剂聚乙烯醇是聚乙酸乙烯酯经碱性水解制得的。

- (1) 写出聚乙烯醇的结构式。
- (2) 聚乙烯醇能否直接通过聚合反应制得? 为什么?
- (3) 写出聚乙酸乙烯酯的结构式。
- (4) 怎样制取聚乙酸乙烯酯? 写出反应物的名称。

第9题(10分) 局部麻醉剂普鲁卡因的结构式如下式所



示(代号: B) 已知普鲁卡因的阳离子(代号:  $\text{BH}^+$ ) 的电离常数  $K_a = 1 \times 10^{-9}$ 。

(1) 以 B 为代号写出普鲁卡因在如下过程中发生的化学反应:

- 溶于水;
- 跟等摩尔的盐酸反应;
- 它的盐酸盐溶于水;
- 跟 NaOH 水溶液反应。

(2) 普鲁卡因作为局部麻醉剂的麻醉作用是由于它的分子能够透过神经鞘的膜, 但它的阳离子  $\text{BH}^+$  基本上不能透过神经鞘膜。试计算在 pH 值为 7 时, 盐酸普鲁卡因溶液里的 B 和  $\text{BH}^+$  的浓度比, 并用来说明它的麻醉作用的药效跟用药量相比是高呢还是低。

(3) 已知如果把普鲁卡因分子里的叔氨基改成仲氨基(C), 伯氨基(D), 改造后的麻醉剂 C 和 D 的碱性顺序是  $C > B > D$ , 问它们通过神经鞘膜的趋势是增大还是减小, 为什么?

### 第 10 题 (10 分)

金属钠和金属铅的 2:5 (摩尔比) 的合金可以部分地溶解于液态氨, 得到深绿色的溶液 A, 残留的固体是铅, 溶解的成分和残留的成分的质量比为 9.44:1, 溶液 A 可以导电, 摩尔电导率的测定实验证实, 溶液 A 中除液氨原有的少量离子 ( $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NH}_2^-$ ) 外只存在一种阳离子和一种阴离子 (不考虑溶剂合, 即氨合的成分), 而且它们的个数比是 4:1, 阳离子只带一个电荷。通电电解, 在阳极上析出铅, 在阴极上析出钠。用可溶于液氨并在液氨中电离的盐  $\text{PbI}_2$  配制的  $\text{PbI}_2$  的液氨溶液来滴定溶液 A, 达到等当点时, 溶液 A 的绿色褪尽, 同时溶液里的铅全部以金属铅的形式析出。回答下列问题:

- 写出溶液 A 中的电解质的化学式;
- 写出上述滴定反应的配平的离子方程式;
- 已知用于滴定的碘化铅的浓度为 0.009854 mol/L, 达到等当点时消耗掉碘化铅溶液 21.03 毫升, 问共析出金属铅多少克? 附: 铅的原子量 207.2; 钠的原子量 22.99。

## 1997 年全国高中学生化学竞赛 (初赛) 试题

### 第一题 (10 分)

次磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_2$  是一种强还原剂, 将它加入  $\text{CuSO}_4$  水溶液, 加热到  $40 \sim 50^\circ\text{C}$ , 析出一种红棕色的难溶物 A。经鉴定: 反应后的溶液是磷酸和硫酸的混合物; X 射线衍射证实 A 是一种六方晶体, 结构类同于纤维锌矿 ( $\text{ZnS}$ ), 组成稳定; A 的主要化学性质如下:

- ① 温度超过  $60^\circ\text{C}$ , 分解成金属铜和一种气体;
- ② 在氯气中着火;
- ③ 与盐酸应放出气体。

回答如下问题:

1. 写出 A 的化学式。
2. 写出 A 的生成反应方程式。
3. 写出 A 与氯气反应的化学方程式。
4. 写出 A 与盐酸反应的化学方程式。

### 第二题 (13 分)

$\text{PCl}_5$  是一种白色固体, 加热到  $160^\circ\text{C}$  不经过液态阶段就变成蒸气, 测得  $180^\circ\text{C}$  下的蒸气密度 (折合成标准状况) 为 9.3 g/L, 极性为零,  $\text{P}-\text{Cl}$  键长为 204 pm 和 211 pm 两种。继续加热到  $250^\circ\text{C}$  时测得压力为计算值的两倍。  $\text{PCl}_5$  在加压下于  $148^\circ\text{C}$  液化, 形成一种能导电的熔体, 测得  $\text{P}-\text{Cl}$  的键长为 198 pm 和 206 pm 两种。(P、Cl 相对原子质量为 31.0、35.5) 回答如下问题:

1.  $180^\circ\text{C}$  下  $\text{PCl}_5$  蒸气中存在什么分子? 为什么? 写出分子式, 画出立体结构。

- 在 250℃ 下  $\text{PCl}_5$  蒸气中存在什么分子？为什么？写出分子式，画出立体结构。
- $\text{PCl}_5$  熔体为什么能导电？用最简洁的方式作出解释。
- $\text{PBr}_5$  气态分子结构与  $\text{PCl}_5$  相似，它的熔体也能导电，但经测定其中只存在一种  $\text{P}-\text{Br}$  键长。 $\text{PBr}_5$  熔体为什么导电？用最简洁的形式作出解释。

### 第三题 (19 分)

用黄铜矿炼铜按反应物和生成物可将总反应可以写成： $\text{CuFeS}_2 + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Cu} + \text{FeSiO}_3 + \text{SO}_2$   
事实上冶炼反应是分步进行的。

- ①黄铜矿在氧气作用下生成硫化亚铜和硫化亚铁；
- ②硫化亚铁在氧气作用下生成氧化亚铁，并与二氧化硅反应生成矿渣；
- ③硫化亚铜与氧气反应生成氧化亚铜；
- ④硫化亚铜与氧化亚铜反应生成铜。

1. 写出上述各个分步反应 (①, ②, ③, ④) 的化学方程式。
2. 给出总反应方程式的系数。

3. 据最新报道，有一种叫 *Thiobacillus ferrooxidans* 的细菌在氧气存在下可以将黄铜矿氧化成硫酸盐。反应是在酸性溶液中发生的。试写出配平的化学方程式。

4. 最近我国学者发现，以精  $\text{CuFeS}_2$  矿为原料在沸腾炉中和  $\text{O}_2$  (空气) 反应，生成物冷却后经溶解、除铁、结晶，得到  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，成本降低了许多。实验结果如下：

| 沸腾炉温度/℃ |          | 560   | 580   | 600   | 620   | 640   | 660   |
|---------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 生成物     | 水溶性 Cu/% | 90.12 | 91.24 | 93.50 | 92.38 | 89.96 | 84.23 |
|         | 酸溶性 Cu/% | 92.00 | 93.60 | 97.08 | 97.82 | 98.16 | 98.19 |
|         | 酸溶性 Fe/% | 8.56  | 6.72  | 3.46  | 2.78  | 2.37  | 2.28  |

回答如下问题：

- (1)  $\text{CuFeS}_2$  和  $\text{O}_2$  主要反应的方程式为
- (2) 实际生产过程的沸腾炉温度为 600~620℃。控制反应温度的方法是
- (3) 温度高于 600~620℃ 生成物中水溶性 Cu (%) 下降的原因是

### 第四题 (10 分)

将固体  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  放在一个可以称出质量的容器里加热，固体质量随温度变化的关系如图所示 (相对原子质量：H 1.0, C 12.0, O 16.0, Mn 55.0)：

纵坐标是固体的相对质量。

说出在下列五个温度区间各发生什么变化，并简述理由：

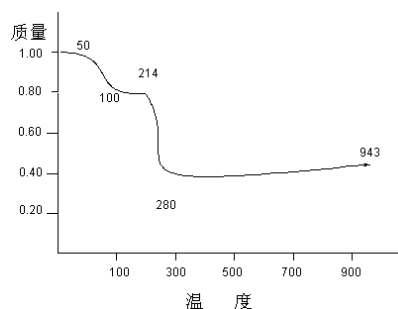
0~50℃：

50~100℃：

100~214℃：

214~280℃：

280~943℃：



### 第五题 (10 分)

1964 年 Eaton 合成了一种新奇的烷，叫立方烷，化学式为  $\text{C}_8\text{H}_8$  (A)。20 年后，在 Eaton 研究小组工作的博士后 XIONG YUSHENG (译音熊余生) 合成了这种烷的四硝基衍生物 (B)，是一种烈性炸药。最近，有人计划将 B 的硝基用 19 种氨基酸取代，得到立方烷的四酰胺基衍生物 (C)，认为极有可能从中筛选出最好的抗癌、抗病毒，甚至抗爱滋病的药物来。回答如下问题：

1. 四硝基立方烷理论上可以有多种异构体，但仅只一种是最稳定的，它就是 (B)，请画出它的结构式。
2. 写出四硝基立方烷 (B) 爆炸反应方程式。

3. 中每个酰胺基是一个氨基酸基团。请估算, B 的硝基被 19 种氨基酸取代, 理论上总共可以合成多少种氨基酸组成不同的四酰胺基立方烷 (C)?

4. C 中有多少对对映异构体?

### 第六题 (12 分)

NO 的生物活性已引起科学家高度重视。它与超氧离子 ( $\text{O}_2^-$ ) 反应, 该反应的产物本题用 A 为代号。在生理 pH 值条件下, A 的半衰期为 1~2 秒。A 被认为是人生病, 如炎症、中风、心脏病和风湿病等引起大量细胞和组织毁坏的原因。A 在巨噬细胞里受控生成却是巨噬细胞能够杀死癌细胞和入侵的微生物的重要原因。科学家用生物拟态法探究了 A 的基本性质, 如它与硝酸根的异构化反应等。他们发现, 当  $^{16}\text{O}$  标记的 A 在  $^{18}\text{O}$  标记的水中异构化得到的硝酸根有 11%  $^{18}\text{O}$ , 可见该反应历程复杂。回答如下问题:

1. 写出 A 的化学式。写出 NO 跟超氧离子的反应。这你认为 A 离子的可能结构是什么? 试写出它的路易斯结构式 (即用短横表示化学键和用小黑点表示未成键电子的结构式)。

2. A 离子和水中的  $\text{CO}_2$  迅速一对一地结合。试写出这种物种可能的路易斯结构式。

3. 含  $\text{Cu}^+$  离子的酶的活化中心, 亚硝酸根转化为一氧化氮。写出  $\text{Cu}^+$  和  $\text{NO}_2^-$  在水溶液中的反应。

4. 在常温下把 NO 气体压缩到 100 个大气压, 在一个体积固定的容器里加热到  $50^\circ\text{C}$ , 发现气体的压力迅速下降, 压力降至略小于原压力的  $2/3$  就不再改变, 已知其中一种产物是  $\text{N}_2\text{O}$ , 写出化学方程式。并解释为什么最后的气体总压力略小于原压力的  $2/3$ 。

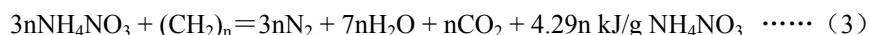
### 第七题 (15 分)

回答如下几个问题

1. 近期发现不需要外加能源、节约水源而能除去废水中的卤代烷 (有碍于人类健康) 的方法: 把铁放在含卤代烷的废水中, 经一段时间后卤代烷 “消失”。例如废水中的一氯乙烷经 14.9d 后就检不出来了。目前认为反应中卤代烷 ( $\text{RCH}_2\text{X}$ ) 是氧化剂。写出反应式并说明 (按原子) 得失电子的关系。

2. 电解  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  熔体制铝比电解  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  制铝节省电能约 30%。为什么现仍用后一种方法制铝?

3.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  热分解及和燃料油 [以  $(\text{CH}_2)_n$  表示] 反应的方程式及反应热分别为:



试问: 由以上三个热化学方程式可得出哪些新的热化学方程式?

4. 参照水溶液化学反应的知识回答下面的问题: 在液态  $\text{BrF}_3$  中用  $\text{KBrF}_4$  滴定  $\text{Br}_2\text{PbF}_{10}$ , 过程中出现电导最低点。写出有关反应式。

### 第八题 (11 分)

乙酸在磷酸铝的催化作用下生成一种重要的基本有机试剂 A。核磁共振谱表明 A 分子中的氢原子没有差别; 红外光谱表明 A 分子里存在羰基, 而且, A 分子里的所有原子在一个平面上。A 很容易与水反应重新变成乙酸。回答如下问题:

1. 写出 A 的结构式。

2. 写出 A 与水的反应方程式。

3. 写出 A 与氢氧化钠的反应方程式。

4. 写出 A 与氨的反应方程式, 有机产物要用结构式表示。

5. 写成 A 与乙醇的反应方程式, 有机产物要用结构式表示。

## 1998 年全国高中学生化学竞赛（初赛）试题

1. 某芳香烃 A，分子式  $C_9H_{12}$ 。在光照下用  $Br_2$  溴化 A 得到两种一溴衍生物 ( $B_1$  和  $B_2$ )，产率约为 1:1。在铁催化下用  $Br_2$  溴化 A 也得到两种一溴衍生物 ( $C_1$  和  $C_2$ )； $C_1$  和  $C_2$  在铁催化下继续溴化则总共得到 4 种二溴衍生物 ( $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$ )。(13 分)

(1) 写出 A 的结构简式。(5 分)

(2) 写出  $B_1$ 、 $B_2$ 、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$  的结构简式。(8 分)

2. 100.0g 无水氢氧化钾溶于 100.0g 水。在 T 温度下电解该溶液，电流强度  $I=6.00$  安培，电解时间 10.00 小时。电解结束温度重新调至 T，分离析出的  $KOH \cdot 2H_2O$  固体后，测得剩余溶液的总质量为 164.8g。已知不同温度下每 100g 溶液中无水氢氧化钾的质量为：

| 温度/°C | 0    | 10   | 20   | 30   |
|-------|------|------|------|------|
| KOH/g | 49.2 | 50.8 | 52.8 | 55.8 |

求温度 T，给出计算过程，最后计算结果只要求两位有效数字。(15 分)

注：法拉第常数  $F=9.65 \times 10^4 C/mol$ ，相对原子质量：K 39.1 O 16.0 H 1.01

3. 迄今已合成的最重元素是 112 号，它是用  $^{70}_{30}Zn$  高能原子轰击  $^{208}_{82}Pb$  的靶子，使锌核与铅核熔合而得。科学家通过该放射性元素的一系列衰变的产物确定了它的存在，总共只检出一个原子。该原子每次衰变都放出一个高能  $\alpha$  粒子，最后得到比较稳定的第 100 号元素镄的含 153 个中子的同位素。(7 分)

(1) 112 号是第几周期第几族元素？ (2) 它是金属还是非金属？

(3) 你认为它的最高氧化态至少可以达到多少？

(4) 写出合成 112 元素的反应式（注反应式中的核素要用诸如  $^3_1H$ 、 $^{208}_{82}Pb$  等带上标下标的符号来表示，112 号元素符号未定，可用 M 表示）。

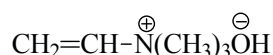
4. 100.00mL  $SO_3^{2-}$  和  $S_2O_3^{2-}$  的溶液与 80.00mL 浓度为 0.0500mol/L 的  $K_2CrO_4$  的碱性溶液恰好反应，反应只有一种含硫产物和一种含铬产物，反应产物混合物经盐酸酸化后与过量的  $BaCl_2$  溶液反应，得到白色沉淀，沉淀经过滤、洗涤、干燥后称量，质量为 0.9336g。相对原子质量：S 32.06 Cr 51.996 O 15.999 Ba 137.34

(1) 写出原始溶液与铬酸钾溶液反应得到的含硫产物和含铬产物的化学式。

(2) 计算原始溶液中  $SO_3^{2-}$  和  $S_2O_3^{2-}$  的浓度。(10 分)

5. 钨酸钠  $Na_2WO_4$  和金属钨在隔绝空气的条件下加热得到一种具有金属光泽的、深色的、有导电性的固体，化学式  $Na_xWO_3$ ，用 X 射线衍射法测得这种固体的立方晶胞的边长  $a=3.80 \times 10^{-10}m$ ，用比重瓶法测得它的密度为  $d=7.36g/cm^3$ 。已知相对原子质量：W 183.85，Na 22.99，O 16.00，阿伏加德罗常数  $L=6.022 \times 10^{23}mol^{-1}$ 。求这种固体的组成中的 x 值（2 位有效数字），给出计算过程。(12 分)

6. 化合物 C 是生命体中广泛存在的一种物质，它的人工合成方法是：(1) 在催化剂存在下甲醇与氨气反应得到 A。(2) 在催化剂存在下乙烯跟氧气反应得到 B。(3) 在水存在下 A 和 B 反应得到 C。C 的脱水产物的结构如下：



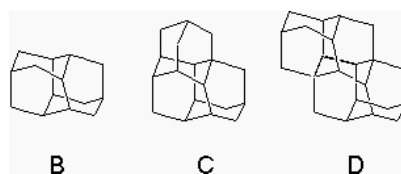
写出 C 的合成反应的化学方程式，A、B、C 要用结构式表示。(10 分)

7. 三种等摩尔气态脂肪烷烃在室温 (25℃) 和常压下的体积为 2 升, 完全燃烧需氧气 11 升; 若将该气态脂肪烃混合物冷至 5℃, 体积减少到原体积的 0.933 倍。试写出这三种脂肪烃的结构式, 给出推理过程。注: 已知该混合物没有环烃, 又已知含 5 个或更多碳原子的烷烃在 5℃ 时为液态。(12 分)

8. 钷的名称源自拉丁文, 原义“气味”, 这是由于钷的粉末会被空气氧化为有恶臭的  $\text{OsO}_4$  (代号 A, 熔点 40℃, 沸点 130℃)。A 溶于强碱转化为深红色的  $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$  离子 (代号 B), 向含 B 的水溶液通入氨, 生成 C, 溶液的颜色转为淡黄色。C 十分稳定。C 是 A 的等电子体, 其中钷的氧化态仍为 +8。红外图谱可以检出分子中某些化学键的振动吸收。红外谱图显示 C 有一个四氧化钷所没有的吸收。C 的含钾化合物是黄色的晶体, 与高锰酸钾类质同晶。(8 分)

(1) 给出 C 的化学式。 (2) 给出 A、B、C 最可能的立体结构。

9. 1932 年捷克人 Landa 等人从南摩拉维亚油田的石油分馏物中发现一种烷 (代号 A), 次年借 X-射线技术证实了其结构, 竟是由一个叫 Lukes 的人早就预言过的。后来 A 被大量合成, 并发现它的胺类衍生物具有抗病毒、抗震颤的药物活性, 开发为常用药。下图给出三种已经合成的由 2, 3, 4 个 A 为基本结构单元“模块”像搭积木一样“搭”成的较复杂笼状烷。(13 分)



(1) 请根据这些图形画出 A 的结构, 并给出 A 的分子式。

(2) 图中 B、C、D 三种分子是否与 A 属于一个同系列中的 4 个同系物? 为什么?

(3) 如果在 D 上继续增加一“块”A“模块”, 得到 E, 给出 E 的分子式。E 有无异构体? 若有, 给出异构体的数目, 并用 100 字左右说明你得出结论的理由, 也可以通过作图来说明。

## 1999 年全国高中学生化学竞赛 (初赛) 试题

一、(12 分) 12.0g 含 2 种化合物 (由常见元素组成) 的近白色固体溶于过量盐酸, 释放出 2.94L 气体 (标准状态), 气体密度为同温度下空气密度的 1.52 倍; 剩余的不溶性残渣含氧 53.2%, 既不溶于酸又不溶于稀碱溶液。通过计算分别写出 2 种化学物质的化学式。

二、(10 分) A 和 B 两种物质互相溶解的关系如图 1 所示, 横坐标表示体系的总组成, 纵坐标为温度, 由下至上, 温度逐渐升高。T<sub>1</sub> 时 a 是 B 在 A 中的饱和溶液的组成, b 是 A 在 B 中的饱和溶液的组成 (T<sub>2</sub> 时相应为 c、d)。T<sub>3</sub> 为临界温度, 此时 A 和 B 完全互溶。图中曲线内为两相, 曲线外为一相 (不饱和液)。某些物质如 H<sub>2</sub>O 和 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub> 和 间-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> 有低的临界温度 (见示意图 2)。请根据上述事实, 回答下列问题:

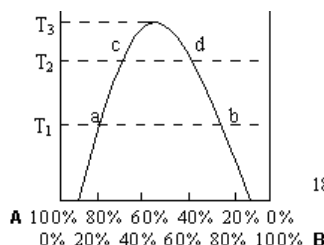


图 1

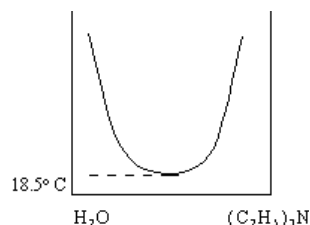


图 2

1. 解释图 1 中 T<sub>3</sub> 存在的原因。
2. 说明图 2 所示的两对物质存在低的临界温度的原因。
3. 描述图 2 所示的两对物质的互溶过程。

三、(12 分) 铬的化学丰富多采, 实验结果常出人意料。将过量 30% $\text{H}_2\text{O}_2$  加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  的氨水溶液, 热至  $50^\circ\text{C}$  后冷至  $0^\circ\text{C}$ , 析出暗棕红色晶体 A。元素分析报告: A 含 Cr 31.1%, N 25.1%, H 5.4%。在极性溶剂中 A 不导电。红外图谱证实 A 有 N—H 键, 且与游离氨分子键能相差不太大, 还证实 A 中的铬原子周围有 7 个配位原子提供孤对电子与铬原子形成配位键, 呈五角双锥构型。

1. 以上信息表明 A 的化学式为: \_\_\_\_\_; 可能的结构式为: \_\_\_\_\_。
2. A 中铬的氧化数为: \_\_\_\_\_。
3. 预期 A 最特征的化学性质为: \_\_\_\_\_。
4. 生成晶体 A 的反应是氧化还原反应, 方程式是: \_\_\_\_\_。

四、(12 分) 市场上出现过一种一氧化碳检测器, 其外观像一张塑料信用卡, 正中有一个直径不到 2cm 的小窗口, 露出橙红色固态物质。若发现橙红色转为黑色而在短时间内不复原, 表明室内一氧化碳浓度超标, 有中毒危险。一氧化碳不超标时, 橙红色虽也会变黑却能很快复原。已知检测器的化学成分: 亲水性的硅胶、氯化钙、固体酸  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (注: 橙红色为复合色, 不必细究)。

1. CO 与  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的反应方程式为: \_\_\_\_\_。
2. 题 1 的产物之一与  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  反应而复原, 化学方程式为: \_\_\_\_\_。
3. 题 2 的产物之一复原的反应方程式为: \_\_\_\_\_。

五、(16 分) 水中氧的含量测定步骤如下:

步骤 1: 水中的氧在碱性溶液中将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。

步骤 2: 加入碘离子将生成的  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  再还原成  $\text{Mn}^{2+}$  离子。

步骤 3: 用硫代硫酸钠标准溶液滴定步骤 2 中生成的碘。

有关的测定数据如下:

①  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的标定。取 25.00 mL  $\text{KIO}_3$  标准溶液 ( $\text{KIO}_3$  浓度:  $174.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与过量 KI 在酸性介质中反应, 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定, 消耗 12.45 mL。

② 取  $20.0^\circ\text{C}$  下新鲜水样 103.5mL, 按上述测定步骤滴定, 消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液 11.80mL。已知该温度下水的饱和  $\text{O}_2$  含量为  $9.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③ 在  $20.0^\circ\text{C}$  下密闭放置 5 天的水样 102.2mL, 按上述测定步骤滴定, 消耗硫代硫酸钠标准溶液 6.75 mL。

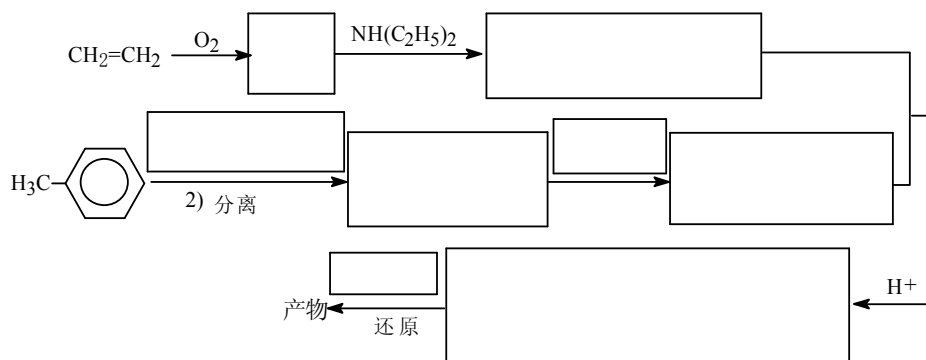
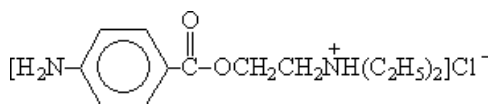
1. 写出上面 3 步所涉及的化学反应方程式。
2. 计算标准溶液的浓度 (单位  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。
3. 计算新鲜水样中氧的含量 (单位  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。
4. 计算陈放水样中氧的含量 (单位  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。
4. 以上测定结果说明水样具有什么性质?

六、(10 分) 曾有人用金属钠处理化合物 A (分子式  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2$ , 含五元环), 欲得产物 B, 而事实上却得到芳香化合物 C (分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ )。

1. 请画出 A、B、C 的结构简式。
2. 为什么该反应得不到 B 却得到 C?
3. 预期用过量酸性高锰酸钾溶液处理 C, 得到的产物是 D, 写出 D 的结构式。

七、(12 分) 在星际云中发现一种高度对称的有机分子 (Z), 在紫外辐射或加热下可转化为其他许多生命前物质, 这些事实支持了生命来自星际的假说。有人认为, Z 的形成过程如下: (1) 星际分子  $\text{CH}_2=\text{NH}$  聚合生成 X; (2) X 与甲醛加成得到 Y (分子式  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ ); (3) Y 与氨 (摩尔比 1:1) 脱水缩合得到 Z。试写出 X、Y 和 Z 的结构简式。

八、(16 分) 盐酸普鲁卡因是外科常用药, 化学名: 对-氨基苯甲酸- $\beta$ -二乙胺基乙酯盐酸盐, 结构式如右图。作为局部麻醉剂, 普鲁卡因在传导麻醉、浸润麻醉及封闭疗法中均有良好药效。它的合成路线如下, 请在方框内填入试剂、中间产物或反应条件。



## 2000 年全国高中学生化学竞赛（初赛）试题

1. 1999 年是人造元素丰收年, 一年间得到第 114、116 和 118 号三个新元素。按已知的原子结构规律, 118 号元素应是第\_\_\_\_周期第\_\_\_\_族元素, 它的单质在常温常压下最可能呈现的状态是\_\_\_\_(气、液、固选一填入) 态。近日传闻俄国合成了第 166 号元素, 若已知原子结构规律不变, 该元素应是第\_\_\_\_周期第\_\_\_\_族元素。(5 分)

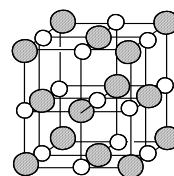
2. 今年是勒沙特列 (Le Chatelier 1850—1936) 诞生 150 周年。请用勒沙特列原理解释如下生活中的常见现象: 打开冰镇啤酒瓶把啤酒倒入玻璃杯, 杯中立即泛起大量泡沫。(6 分)

3. 1999 年合成了一种新化合物, 本题用 X 为代号。用现代物理方法测得 X 的相对分子质量为 64; X 含碳 93.8%, 含氢 6.2%; X 分子中有 3 种化学环境不同的氢原子和 4 种化学环境不同的碳原子; X 分子中同时存在 C—C、C=C 和 C≡C 三种键, 并发现其 C=C 键比寻常的 C=C 短。

3-1. X 的分子式是\_\_\_\_\_ (2 分)

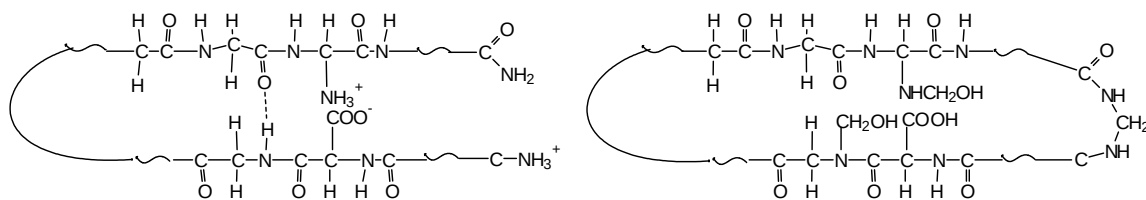
3-2. 请画出 X 的可能结构。(4 分)

4. 理想的宏观单一晶体呈规则的多面体外形。多面体的面叫晶面。今有一枚 MgO 单晶如附图 1 所示。它有 6 个八角形晶面和 8 个正三角形晶面。宏观晶体的晶面是与微观晶胞中一定取向的截面对应的。已知 MgO 的晶体结构属 NaCl 型。它的单晶的八角形面对应于它的晶胞的面。请指出排列在正三角形晶面上的原子 (用元素符号表示原子, 至少画出 6 个原子, 并用直线把这些原子连起, 以显示它们的几何关系)。(6 分)



5. 最近发现一种由钛原子和碳原子构成的气态团簇分子, 如右图所示, 顶角和面心的原子是钛原子, 棱的中心和体心的原子是碳原子, 它的化学式是\_\_\_\_\_。

6. 某中学同学在一本英文杂志上发现 2 张描述结构变化的简图如下 (图中 “—~—” 是长链的省略符号):



未读原文,他已经理解:左图是生命体内最重要的一大类有机物质\_\_\_\_\_ (填中文名称)的模型化的结构简图,右图是由于左图物质与\_\_\_\_\_ (化学式),即\_\_\_\_\_ (中文名称)发生反应后的模型化的结构简图。由左至右的变化主要科学应用场合是:\_\_\_\_\_ ;但近年来我国一些不法奸商却利用这种变化来坑害消费者,消费者将因\_\_\_\_\_。

7. 最近,我国某高校一研究小组将 0.383g AgCl, 0.160g Se 和 0.21g NaOH 装入充满蒸馏水的反应釜中加热到 115℃, 10 小时后冷至室温,用水洗净可溶物后,得到难溶于水的金属色晶体 A。在显微镜下观察,发现 A 的单晶竟是六角微型管(如右图所示),有望开发为特殊材料。现代物理方法证实 A 由银和硒两种元素组成, Se 的质量几近原料的 2/3; A 的理论产量约 0.39g。



7-1 写出合成 A 的化学方程式,标明 A 是什么。(3 分)

7-2 溶于水的物质有:\_\_\_\_\_。(2 分)

8. 某中学生取纯净的  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50.00 g, 经 600℃ 以上的强热至恒重,分析及计算表明,恒重后的样品质量相当于无水亚硫酸钠的计算值,而且各元素的组成也符合计算值,但将它溶于水,却发现溶液的碱性大大高于期望值。经过仔细思考,这位同学解释了这种反常现象,并设计了一组实验,验证了自己的解释是正确的。

8-1 他对反常现象的解释是:(请用化学方程式表达)(5 分)

8-2 他设计的验证实验是:(请用化学方程式表达)(5 分)

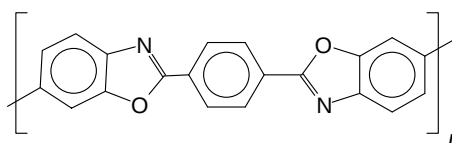
9. 最近,我国一留美化学家参与合成了一种新型炸药,它跟三硝基甘油一样抗打击、抗震,但一经引爆就发生激烈爆炸,据信是迄今最烈性的非核爆炸品。该炸药的化学式为  $\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_{16}$ , 同种元素的原子在分子中是毫无区别的。

9-1 画出它的结构式。(4 分)

9-2 写出它的爆炸反应方程式。(2 分)

9-3 该物质为何是迄今最烈性的非核爆炸品。(3 分)

10. 据统计,40%的飞机失事时机舱内壁和座椅的塑料会着火冒烟,导致舱内人员窒息致死。为此,寻找装修机舱的阻燃聚合物是化学研究的热点之一。最近,有人合成了一种叫 PHA 的聚酰胺类高分子,即主链内有“酰胺键”(—CO—NH—)。温度达 180~200



℃时, PHA 就会释放水变成 PBO (结构式如右图所示), 后者着火点高达 600℃, 使舱内人员逃离机舱的时间比通常增大 10 倍。该发明创造的巧妙之处还在于, PHA 是热塑性的(加热后可任意成型), 而 PBO 却十分坚硬, 是热固性的(加热不能改变形状)。

10-1 写出 PHA 的结构式。(3 分)

10-2 根据高分子结构来解释,为什么 PHA 有热塑性而 PBO 却是热固性的。(2 分)

11. 已经探明,我国南海跟世界上许多海域一样,海底有极其丰富的甲烷资源。其总量超过已知蕴藏在我国陆地下的天然气总量的一半。据报导,这些蕴藏在海底的甲烷是高压下形成的固体,是外观像冰的甲烷水合物。

11-1 试设想,若把它从海底取出,拿到地面上,它将有什么变化?为什么?它的晶体是分

子晶体、离子晶体还是原子晶体？你作出判断的根据是什么？（2分）

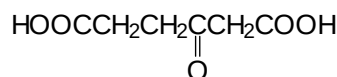
11-2 已知每 1 立方米这种晶体能释放出 164 立方米的甲烷气体，试估算晶体中水与甲烷的分子比（不足的数据由自己假设，只要假设得合理均按正确论）。（6分）

12. 氯化亚砷（ $\text{SOCl}_2$ ），一种无色液体，沸点  $79^\circ\text{C}$ ，重要有机试剂，用于将  $\text{ROH}$  转化为  $\text{RCl}$ 。氯化亚砷遇水分解，需在无水条件下使用。

12-1 试写出它与水完全反应的化学方程式：\_\_\_\_\_（2分）；

12-2 设计一些简单的实验来验证你写的化学方程式是正确的。（只需给出实验原理，无须描述实验仪器和操作。评分标准：设计的合理性—简捷、可靠、可操作及表述。4分）

13. 某烃 A，分子式为  $\text{C}_7\text{H}_{10}$ ，经催化氢化生成化合物 B（ $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ）。A 在  $\text{HgSO}_4$  催化下与水反应生成醇，但不能生成烯醇式结构（该结构可进一步转化为酮）。A 与  $\text{KMnO}_4$  剧烈反应生成化合物 C，结构式如右图所示。



试画出 A 的可能结构的简式。（9分）

14. 铂系金属是最重要的工业催化剂。但其储藏已几近枯竭，上小行星去开采还纯属科学幻想。研究证实，有一类共价化合物可代替铂系金属催化剂。它们是坚硬的固体，熔点极高，高温下不分解，被称为“千禧催化剂”（millennium catalysts）。下面 3 种方法都可以合成它们：

- ① 在高温下将烃类气体通过钨或钼的氧化物的表面。
- ② 高温分解钨或钼的有机金属化合物（即：钨或钼与烃或烃的卤代物形成的配合物）。
- ③ 在高度分散的碳表面上通过高温气态钨或钼的氧化物。

14-1 合成的化合物的中文名称是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。（共 4 分，各 2 分）

14-2 为解释这类化合物为什么能代替铂系金属，提出了一种电子理论，认为这些化合物是金属原子与非金属原子结合的原子晶体，金属原子周围的价电子数等于同周期的铂原子或钨原子的价电子数。这类化合物的化学式（即最简式或实验式）是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。（4 分，各 2 分）

15. 2.00 升（标准状况测定值）氢气和 5.00 克氯气混合经光照后直至检不出氯气剩余，加入 9.00%  $\text{NaOH}$  溶液 80.0 mL（密度  $d=1.10\text{g/mL}$ ）。问：需要加入多少毫升 0.100 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  才能使溶液呈中性？（10 分）

## 中国化学会 2001 年全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

第 1 题（4 分）今年 5 月底 6 月初，各地报刊纷纷转载了不要将不同品牌洁污剂混合使用的警告。据报道，在全国各地发生了多起混合洁污剂发生氯气中毒的事件。根据你的化学知识作出如下判断（这一判断的正确性有待证明）：

当事人使用的液态洁污剂之一必定含氯，最可能的存在形式是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。当另一种具有\_\_\_\_\_（性质）的液态洁污剂与之混合，可能发生如下反应而产生氯气：\_\_\_\_\_

第 2 题（2 分）自然界中，碳除了有 2 种稳定同位素  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  外，还有一种半衰期很长的放射性同位素  $^{14}\text{C}$ ，丰度也十分稳定，如下表所示（注：数据后括号里的数字是最后一位或两位的精确度， $^{14}\text{C}$  只提供了大气丰度，地壳中的含量小于表中数据）：

| 同位素             | 相对原子质量           | 地壳丰度（原子分数）                  |
|-----------------|------------------|-----------------------------|
| $^{12}\text{C}$ | 12（整数）           | 0.9893（8）                   |
| $^{13}\text{C}$ | 13.003354826（17） | 0.0107（8）                   |
| $^{14}\text{C}$ | 14.003241982（27） | $1.2 \times 10^{-16}$ （大气中） |

试问：为什么通常碳的相对原子质量只是其稳定同位素的加权平均值而不将  $^{14}\text{C}$  也加入取平均值？

**第3题** (4分) 最近报道在  $-100^\circ\text{C}$  的低温下合成了化合物 X，元素分析得出其分子式为  $\text{C}_3\text{H}_4$ ，红外光谱和核磁共振表明其分子中的氢原子的化学环境没有区别，而碳的化学环境却有 2 种，而且，分子中既有 C—C 单键，又有 C=C 双键。温度升高将迅速分解。X 的结构式是：

**第4题** (10分) 去年报道，在  $-55^\circ\text{C}$  令  $\text{XeF}_4$  (A) 和  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  (B) 化合，得一离子化合物 (C)，测得 Xe 的质量分数为 31%，阴离子为四氟硼酸根离子，阳离子结构中有 B 的苯环。C 是首例有机氙 (IV) 化合物， $-20^\circ\text{C}$  以下稳定。C 为强氟化剂和强氧化剂，如与碘反应得到五氟化碘，放出氙，同时得到 B。

4-1 写出 C 的化学式，正负离子应分开写。

4-2 根据什么结构特征把 C 归为有机氙化合物？

4-3 写出 C 的合成反应方程式。

4-4 写出 C 和碘的反应。

4-5 画出五氟化碘分子的立体结构：

**第5题** (5分) 今年 3 月发现硼化镁在 39K 呈超导性，可能是人类对超导认识的新里程碑。在硼化镁晶体的理想模型中，镁原子和硼原子是分层排布的，像维夫饼干，一层镁一层硼地相间，图 5-1 是该晶体微观空间中取出的部分原子沿 C 轴方向的投影，白球是镁原子投影，黑球是硼原子投影，图中的硼原子和镁原子投影在同一平面上。

5-1 由图 5-1 可确定硼化镁的化学式为：\_\_\_\_\_。

5-2 在图 5-1 右边的方框里画出硼化镁的一个晶胞的透视图，标出该晶胞内面、棱、顶角上可能存在的所有硼原子和镁原子（镁原子用大白球，硼原子用小黑球表示）。

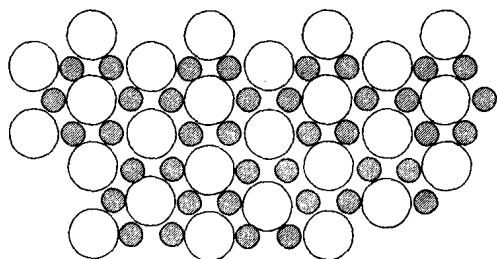
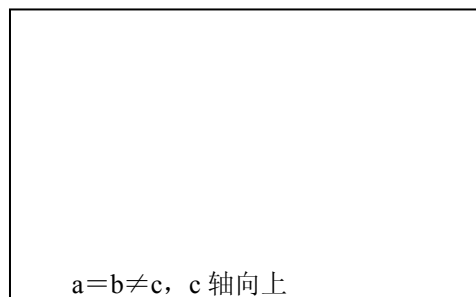
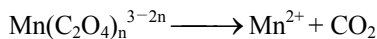
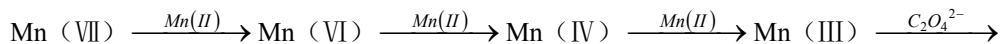


图 5-1 硼化镁的晶体结构示意图



**第6题** (8分)  $\text{Mn}^{2+}$  离子是  $\text{KMnO}_4$  溶液氧化  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的催化剂。有人提出该反应的历程为：



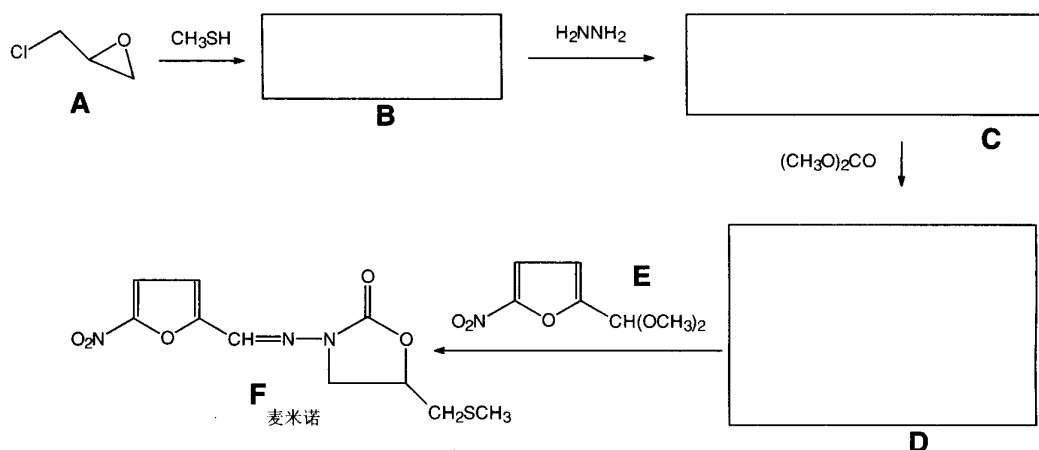
请设计 2 个实验方案来验证这个历程是可信的（无须给出实验装置，无须指出选用的具体试剂，只需给出设计思想）。

**第7题** (10分) 某不活泼金属 X 在氯气中燃烧的产物 Y 溶于盐酸得黄色溶液，蒸发结晶，得到黄色晶体 Z，其中 X 的质量分数为 50%。在 500mL 浓度为 0.10mol/L 的 Y 水溶液中投入锌片，反应结束时固体的质量比反应前增加 4.95g。

X 是\_\_\_\_\_；Y 是\_\_\_\_\_；Z 是\_\_\_\_\_。

推理过程如下：

第 8 题 (11 分) 新药麦米诺的合成路线如下:



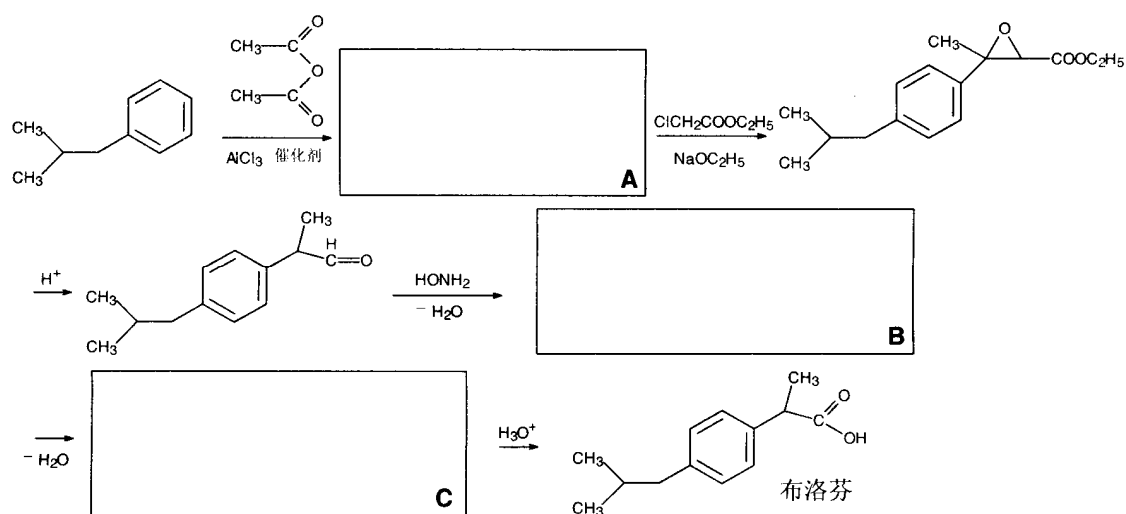
8-1 确定 B、C、D 的结构式 (填入方框)。

8-2 给出 B 和 C 的系统命名: B 为 \_\_\_\_\_; C 为: \_\_\_\_\_。

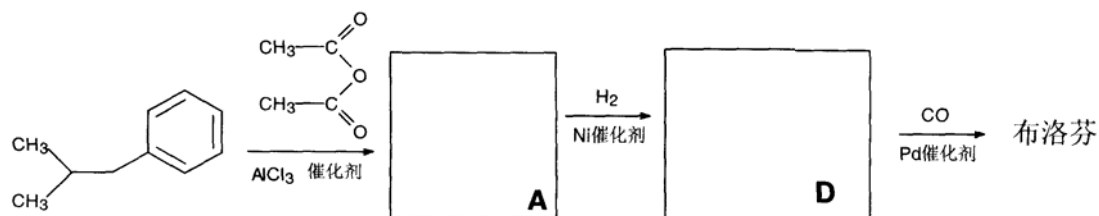
8-3  $\text{CH}_3\text{SH}$  在常温常压下的物理状态最可能是 \_\_\_\_\_ (填气或液或固), 作出以上判断的理由是: \_\_\_\_\_。

第 9 题 (10 分) 1997 年 BHC 公司因改进常用药布洛芬的合成路线获得美国绿色化学挑战奖:

旧合成路线:



新合成路线:



9-1 写出 A、B、C、D 的结构式 (填入方框内)。

9-2 布洛芬的系统命名为: \_\_\_\_\_。

第 10 题 (5 分) 最近有人用一种称为“超酸”的化合物  $\text{H}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)$  和  $\text{C}_{60}$  反应, 使  $\text{C}_{60}$  获得一个质子, 得到一种新型离子化合物  $[\text{HC}_{60}]^+[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ 。回答如下问题:

10-1 以上反应看起来很陌生,但反应类型上却可以跟中学化学课本中的一个化学反应相比拟,后者是:\_\_\_\_\_。

10-2 上述阴离子 $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ 的结构可以跟图 10-1 的硼二十面体相比拟,也是一个闭合的纳米笼,而且, $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ 离子有如下结构特征:它有一根轴穿过笼心,依据这根轴旋转  $360^\circ/5$  的度数,不能察觉是否旋转过。请在图 10-1 右边的图上添画原子(用元素符号表示)和短线(表示化学键)画出上述阴离子。

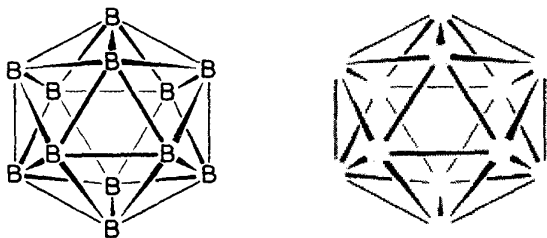


图 10-1

**第 11 题** (10 分) 研究离子晶体,常考察以一个离子为中心时,其周围不同距离的离子对它的吸引或排斥的静电作用力。设氯化钠晶体中钠离子跟离它最近的氯离子之间的距离为  $d$ ,以钠离子为中心,则:

11-1 第二层离子有\_\_\_\_\_个,离中心离子的距离为\_\_\_\_\_  $d$ ,它们是\_\_\_\_\_离子。

11-2 已知在晶体中  $\text{Na}^+$  离子的半径为  $116\text{pm}$ ,  $\text{Cl}^-$  离子的半径为  $167\text{pm}$ ,它们在晶体中是紧密接触的。求离子占据整个晶体空间的百分数。

11-3 纳米材料的表面原子占总原子数的比例极大,这是它的许多特殊性质的原因,假设某氯化钠纳米颗粒的大小和形状恰等于氯化钠晶胞的大小和形状,求这种纳米颗粒的表面原子占总原子数的百分比。

11-4 假设某氯化钠颗粒形状为立方体,边长为氯化钠晶胞边长的 10 倍,试估算表面原子占总原子数的百分比。

**第 12 题** (11 分) 设计出燃料电池使汽油氧化直接产生电流是对世纪最富有挑战性的课题之一。

最近有人制造了一种燃料电池,一个电极通入空气,另一电极通入汽油蒸气,电池的电解质是掺杂了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的  $\text{ZrO}_2$  晶体,它在高温下能传导  $\text{O}^{2-}$  离子。回答如下问题:

12-1 以丁烷代表汽油,这个电池放电时发生的化学反应的化学方程式是:\_\_\_\_\_

12-2 这个电池的正极发生的反应是:\_\_\_\_\_

负极发生的反应是:\_\_\_\_\_

固体电解质里的  $\text{O}^{2-}$  的移动方向是:\_\_\_\_\_ 向外电路释放电子的电极是:\_\_\_\_\_

12-3 人们追求燃料电池氧化汽油而不在内燃机里燃烧汽油产生动力的主要原因是:\_\_\_\_\_

12-4 你认为在  $\text{ZrO}_2$  晶体里掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  用  $\text{Y}^{3+}$  代替晶体里部分的  $\text{Zr}^{4+}$  对提高固体电解质的导电能力会起什么作用?其可能的原因是什么?\_\_\_\_\_

12-5 汽油燃料电池最大的障碍是氧化反应不完全产生\_\_\_\_\_堵塞电极的气体通道,有人估计,完全避免这种副反应至少还需 10 年时间,正是新一代化学家的历史使命。

**第 13 题** (10 分) 溴酸钾测定苯酚纯度的步骤如下:称取含苯酚  $0.6000\text{g}$  的试样溶于  $2000\text{mL}$   $0.1250\text{mol/L}$   $\text{KBrO}_3$  溶液(该溶液含过量的  $\text{KBr}$ ),加酸酸化。放置,待反应完全后加入  $\text{KI}$ ,而后再用  $0.1050\text{mol/L}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定生成的碘,滴定终点为  $20.00\text{mL}$ 。计算试样中苯酚的质最分数。

## 中国化学会 2002 年全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

**第 1 题**（5 分）阅读如下信息后回答问题：元素 M，其地壳丰度居第 12 位，是第 3 种蕴藏最丰富的过渡元素，是海底多金属结核的主要成分，是黑色金属，主要用途：炼钢，也大量用来制作干电池，还是动植物必需的微量元素。

1. M 的元素符号是\_\_\_\_\_。
2. M 的最重要矿物的化学式是\_\_\_\_\_。
3. M 的三种常见化合物是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

**第 2 题**（6 分）用地壳中某主要元素生产的多种产品在现代高科技中占重要位置，足见化学对现代物质文明的重要作用。例如：

1. 计算机的芯片的主要成分是\_\_\_\_\_；
2. 光导纤维的主要成分是\_\_\_\_\_；
3. 目前应用最多的太阳能电池的光电转化材料是\_\_\_\_\_；
4. 用作吸附剂、干燥剂、催化剂或催化剂载体的人造分子筛大多是一类称为\_\_\_\_\_的化合物；
5. 有一大类化合物，结构独特，兼备无机材料和有机材料双重性能，有耐温、电绝缘性好、难燃、憎水、耐腐蚀……等特性，广泛用于航空航天、电子电气、建筑、运输等行业，用于密封、粘合、润滑、涂层、表面活性、防水、防潮……，已为现代社会不可替代的新材料。这类材料在分子结构上的特点是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

**第 3 题**（3 分）最近有人用高能  $^{26}\text{Mg}$  核轰击  $^{248}_{96}\text{Cm}$  核，发生核合成反应，得到新元素 X。研究者将 X 与氧气一起加热，检出了气态分子  $\text{XO}_4$ ，使 X 成为研究了化学性质的最重元素。已知的 X 同位素如下表所示，上述核反应得到的核素是其中之一，该核素的衰变性质保证了其化学性质实验获得成功。

| 质量数 | 半衰期      | 衰变方式                 |
|-----|----------|----------------------|
| 263 | 1s       | 释放 $\alpha$ 粒子       |
| 264 | 0.00008s | 释放 $\alpha$ 粒子；或自发裂变 |
| 265 | 0.0018s  | 释放 $\alpha$ 粒子；或自发裂变 |
| 266 | 不详       | 不详                   |
| 267 | 0.033s   | 释放 $\alpha$ 粒子；或自发裂变 |
| 268 | 不详       | 不详                   |
| 269 | 9.3s     | 释放 $\alpha$ 粒子       |

1. X 的元素符号是\_\_\_\_\_。
2. 用元素符号并在左上角和左下角分别标注其质量数和质子数，写出合成 X 的核反应方程式（方程式涉及的其他符号请按常规书写）。

**第 4 题**（6 分）

1. 汞与次氯酸（摩尔比 1：1）发生反应，得到 2 种反应产物，其一是水。该反应的方程式为\_\_\_\_\_；反应得到的含汞产物的中文名称为\_\_\_\_\_。
2.  $\text{N}_2\text{H}_4$  在一定条件下热分解，产生  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ ，后两者摩尔比为 3：2，写出反应方程式\_\_\_\_\_。
3. 第二周期元素 A 与氢形成的如下化合物中的 A—A 键的键能（kJ/mol）：  
 $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  346，  $\text{H}_2\text{N—NH}_2$  247，  $\text{HO—OH}$  207  
 试问：它们的键能为什么依次下降？

**第5题** (13分) 六配位(八面体)单核配合物  $\text{MA}_2(\text{NO}_2)_2$  呈电中性; 组成分析结果: M 31.68%, N 31.04%, C 17.74%; 配体 A 不含氧; 配体  $(\text{NO}_2)^x$  的氮氧键不等长。

1. 该配合物中心原子 M 是什么元素? 氧化态多大? 给出推理过程。
2. 画出该配合物的结构示意图, 给出推理过程。
3. 指出配体  $(\text{NO}_2)^x$  在“自由”状态下的几何构型和氮原子的杂化轨道。
4. 除本例外, 上述无机配体还可能以什么方式和中心原子配位? 用图形画出三种。

**第6题** (8分) 化合物 A 俗称“吊白块”, 年产量上万吨, 主要用于染色工艺, 具还原性和漂白性, 对热不稳定, 有毒。近年报道, 我国一些不法商人违章地将 A 添加到米、面、腐竹、食糖等食品中增白, 导致多起严重食物中毒事件, 如某地曾发生五所学校 400 余名学生食用含 A 食品一次性中毒事件。已知:

- 固体  $\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的摩尔质量为 154g/mol;
  - A 的晶体结构及其水溶液的电导证实 A 是钠盐, 每摩尔 A 含 1 摩尔钠离子。
  - A 在水中的溶解度极大, 20℃ 饱和溶液 A 的质量分数达 45%。
  - A 的制备方法之一是, 在 NaOH 溶液中令甲醛与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (连二亚硫酸钠) 反应 (摩尔比 1:1), 反应产物为 A 和亚硫酸钠。
  - A 在化学上属于亚磺酸的衍生物, 亚磺酸的通式为  $\text{RSO}_2\text{H}$ , R 为有机基团。
1. 画出 A 的阴离子的结构 (简) 式。
  2. 写出上述制备 A 的“分子方程式”。
  3. 给出 A 的化学名称。

**第7题** (8分) 据报道, 我国酱油出口因“氯丙醇”含量超标而受阻。

1. 据研究, 酱油中的“氯丙醇”的来源可能是酱油原料中的杂质脂肪水解产物甘油的羟基被氯取代的衍生物; 另一来源可能是用离子交换树脂纯化水配制酱油, 由于交换树脂采用 1, 2-环氧-3-氯丙烷 (代号 A) 作交联剂, 残留的 A 水解会产生“氯丙醇”; 此外, A 还可能来自包装食品的强化高分子材料。试写出由甘油得到的“氯丙醇”的结构简式和 A 水解的反应方程式, 反应涉及的有机物用结构简式表示。

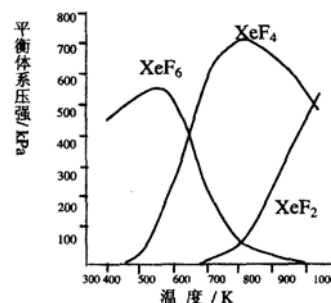
2. 在同一个碳上同时有 2 个羟基或者一个羟基和一个氯原子的“氯丙醇”是不稳定的, 在通常条件下会发生消除反应, 请给出 2 个反应方程式作为例子。

**第8题** (9分) 化合物 A 和 B 的元素分析数据均为 C 85.71%, H 14.29%。质谱数据表明 A 和 B 的相对分子质量均为 84。室温下 A 和 B 均能使溴水褪色, 但均不能使高锰酸钾溶液褪色。A 与 HCl 反应得 2, 3-二甲基-2-氯丁烷, A 催化加氢得 2, 3-二甲基丁烷; B 与 HCl 反应得 2-甲基-3-氯戊烷, B 催化加氢得 2, 3-二甲基丁烷。

1. 写出 A 和 B 的结构简式。
2. 写出所有与 A、B 具有相同碳环骨架的同分异构体, 并写出其中一种异构体与 HCl 反应的产物。

**第9题** (8分) Xe 和  $\text{F}_2$  反应, 可得三种氟化物, 视反应条件而定。下图表述的是将 0.125mol/L Xe 和 1.225mol/L  $\text{F}_2$  为始态得到的生成物在平衡体系内的分压与反应温度的关系。

1. 应在什么温度下制备  $\text{XeF}_2$  和  $\text{XeF}_4$ ?
2. Xe 和  $\text{F}_2$  生成  $\text{XeF}_6$  和  $\text{XeF}_4$ , 哪个反应放热更多?  
生成\_\_\_\_\_的反应放热更多。理由:
3. 为有效地制备  $\text{XeF}_2$ , 应在什么反应条件下为好? 简述理由。



**第10题** (10分) 某远洋船只的船壳浸水面积为  $4500\text{m}^2$ , 与锌块相连来保护, 额定电流密

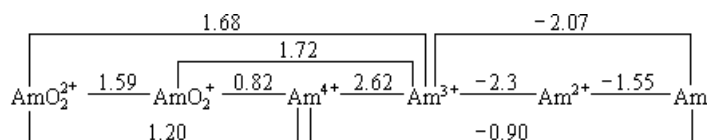
度为  $15.0\text{mA/m}^2$ , 预定保护期限 2 年, 可选择的锌块有两种, 每块的质量分别为  $15.7\text{kg}$  和  $25.9\text{kg}$ , 通过每块锌块的电流强度分别为  $0.92\text{A}$  和  $1.2\text{A}$ 。计算说明, 为达到上述保护船体的目的, 最少各需几块锌块? 用哪种锌块更合理? 为什么?

**第 11 题** (5 分) 镅 (Am) 是一种用途广泛的锕系元素。 $^{241}\text{Am}$  的放射性强度是镭的 3 倍, 在我国各地商场里常常可见到  $^{241}\text{Am}$  骨密度测定仪, 检测人体是否缺钙; 用  $^{241}\text{Am}$  制作的烟雾监测元件已广泛用于我国各地建筑物的火警报警器 (制作火警报警器的 1 片  $^{241}\text{Am}$  我国批发价仅 10 元左右)。镅在酸性水溶液里的氧化态和标准电极电势 ( $E^\ominus/\text{V}$ ) 如下, 图中 2.62 是  $\text{Am}^{4+}/\text{Am}^{3+}$  的标准电极电势,  $-2.07$  是  $\text{Am}^{3+}/\text{Am}$  的标准电极电势, 等等。一般而言, 发生自发的氧化还原反应的条件是氧化剂的标准电极电势大于还原剂的标准电极电势。

试判断金属镅溶于过量稀盐酸溶液后将以什么离子形态存在。

简述理由。

附:  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0\text{V}$ ;  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ ;  $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23\text{V}$ 。



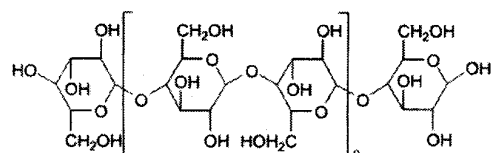
**第 12 题** (8 分) 组合化学是一种新型合成技术。对比于传统的合成反应如  $\text{A}+\text{B}=\text{AB}$ , 组合化学合成技术则是将一系列  $\text{A}_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots$ ) 和一系列  $\text{B}_j$  ( $j=1, 2, 3, \dots$ ) 同时发生反应, 结果一次性地得到许多个化合物的库 (library), 然后利用计算机、自动检测仪等现代化技术从库中筛选出符合需要的化合物。今用 21 种氨基酸借组合化学技术合成由它们连接而成的三肽 (注: 三肽的组成可以是 ABC, 也可以是 AAA 或者 AAB 等等, 还应指出, 三肽 ABC 不等于三肽 CBA: 习惯上, 书写肽的氨基酸顺序时, 写在最左边的总有未键合的  $\alpha$ -氨基而写在最右边的总有未键合的羧基)。

1. 该组合反应能得到多少个三肽的产物库。答: \_\_\_\_\_ 个。

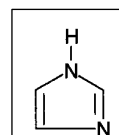
2. 假设所得的库中只有一个三肽具有生物活性。有人提出, 仅需进行不多次实验, 即可得知活性三肽的组成 (每次实验包括对全库进行一次有无生物活性的检测)。请问: 该实验是如何设计的? 按这种实验设计, 最多需进行多少次实验, 最少只需进行几次实验? 简述理由。

**第 13 题** (11 分) 离子液体是常温下呈液态的离子化合物, 已知品种几十种, 是一类“绿色溶剂”。据 2002 年 4 月的一篇报道, 最近有人进行了用离子液体溶解木浆纤维素的实验, 结果如下表所示: 向溶解了纤维素的离子液体添加约 1.0% (质量) 的水, 纤维素会从离子液体中析出而再生; 再生纤维素跟原料纤维素的聚合度相近; 纤维素分子是葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 的缩合高分子, 可粗略地表示如下图, 它们以平行成束的高级结构形成纤维; 葡萄糖缩合不改变葡萄糖环的结构; 纤维素溶于离子溶液又从离子液体中析出, 基本结构不变。

| 表木浆纤维在离子液体中的溶解性                       |                         |           |
|---------------------------------------|-------------------------|-----------|
| 离子液体                                  | 溶解条件                    | 溶解度 (质量%) |
| $[\text{C}_4\text{min}]\text{Cl}$     | 加热到 $100^\circ\text{C}$ | 10%       |
| $[\text{C}_4\text{min}]\text{Cl}$     | 微波 加热                   | 25%, 清澈透明 |
| $[\text{C}_4\text{min}]\text{Br}$     | 微波 加热                   | 5~7%      |
| $[\text{C}_4\text{min}]\text{SCN}$    | 微波 加热                   | 5~7%      |
| $[\text{C}_4\text{min}][\text{BF}_4]$ | 微波 加热                   | 不溶解       |
| $[\text{C}_4\text{min}][\text{PF}_6]$ | 微波 加热                   | 不溶解       |
| $[\text{C}_6\text{min}]\text{Cl}$     | 加热到 $100^\circ\text{C}$ | 5%        |
| $[\text{C}_8\text{min}]\text{Cl}$     | 加热到 $100^\circ\text{C}$ | 微溶        |



$n=400\sim 1000$



表中[C<sub>4</sub>min]Cl 是 1-(正)丁基-3-甲基咪唑正一价离子的代号,“咪唑”的结构如右上图所示。回答如下问题:

1. 在下面的方框中画出以[C<sub>4</sub>min]<sup>+</sup>为代号的离子的结构式。
2. 符号[C<sub>6</sub>min]<sup>+</sup>和[C<sub>8</sub>min]<sup>+</sup>里的 C<sub>6</sub> 和 C<sub>8</sub> 代表什么? 答: \_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
3. 根据上表所示在相同条件下纤维素溶于离子液体的差异可见, 纤维素溶于离子液体的主要原因是纤维素分子与离子液体中的\_\_\_\_\_之间形成了\_\_\_\_\_键; 纤维素在[C<sub>4</sub>min]Cl、[C<sub>4</sub>min]Br、[C<sub>4</sub>min][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>中的溶解性下降可用\_\_\_\_\_来解释, 而纤维素在[C<sub>4</sub>min]Cl、[C<sub>6</sub>min]Cl 和[C<sub>8</sub>min]Cl 中溶解度下降是由于\_\_\_\_\_的摩尔分数\_\_\_\_\_。
4. 在离子液体中加入水会使纤维素在离子液体里的溶解度下降, 可解释为: \_\_\_\_\_。
5. 假设在[C<sub>4</sub>min]Cl 里溶解了 25% 的聚合度 n=500 的纤维素, 试估算, 向该体系添加 1.0% (质量) 的水, 占整个体系的摩尔分数多少? 假设添水后纤维素全部析出, 析出的纤维素的摩尔分数多大?

## 中国化学会 2003 年全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 试题

**第 1 题** (5 分) 二战期间日本是在战场上唯一大量使用毒气弹的国家, 战争结束日军撤退时, 在我国秘密地遗弃了大量未使用过的毒气弹, 芥子气是其中一种毒气。芥子气的分子式为 (ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S。人接触低浓度芥子气并不会立即感受痛苦, 然而, 嗅觉不能感受的极低浓度芥子气已能对人造成伤害, 而且, 伤害是慢慢发展的。

1-1 用系统命名法命名芥子气。

1-2 芥子气可用两种方法制备。其一是 ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 与 Na<sub>2</sub>S 反应, 反应产物之一接着与氯化氢反应; 其二是 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> 与 S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 反应, 反应物的摩尔比为 2:1。写出化学方程式。

1-3 用碱液可以解毒。写出反应式。

**第 2 题** (7 分) 50 年前, Watson 和 Crick 因发现 DNA 双螺旋而获得诺贝尔化学奖。DNA 的中文化学名称是: \_\_\_\_\_; DNA 是由如下三种基本组分构成的: \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_; DNA 中的遗传基因是以\_\_\_\_\_的排列顺序存储的; DNA 双链之间的主要作用力是\_\_\_\_\_。给出 DNA 双螺旋结构在现代科技中应用的一个实例: \_\_\_\_\_。

**第 3 题** (5 分) 在正确选项上圈圈。

3-1 下列化学键中碳的正电性最强的是

- A. C—F      B. C—O      C. C—Si      D. C—Cl

3-2 电子构型为 [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>7</sup>6s<sup>2</sup> 的元素是

- A. 稀有气体      B. 过渡元素      C. 主族元素      D. 稀土元素

3-3 下列离子中最外层电子数为 8 的是

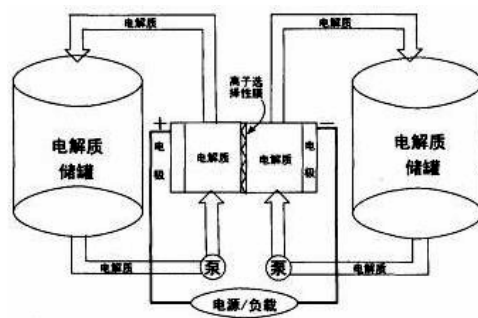
- A. Ga<sup>3+</sup>      B. Ti<sup>4+</sup>      C. Cu<sup>+</sup>      D. Li<sup>+</sup>

**第 4 题** (8 分) 在 30℃ 以下, 将过氧化氢加到硼酸和氢氧化钠的混合溶液中, 析出一种无色晶体 X。组成分析证实, 该晶体的质量组成为 Na 14.90%, B 7.03%, H 5.24%。加热 X, 得无色晶体 Y。Y 含 Na 23.0%, 是一种温和的氧化剂, 常温下在干燥空气里稳定, 但在潮湿热空气中分解放氧, 广泛用作洗涤剂、牙膏、织物漂白剂和美发产品, 也用于有机合成。结构分析证实 X 和 Y 的晶体中有同一种阴离子 Z<sup>2-</sup>, 该离子中硼原子的化学环境相同, 而氧原子却有二种成键方式。

4-1 写出 X、Y 的最简式, 给出推理过程。

4-2 用最恰当的视角画出 Z<sup>2-</sup> 离子的立体结构 (原子用元素符号表示, 共价键用短线表示)。

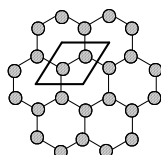
**第5题** (6分) 下图是一种正在投入生产的大型蓄电系统。左右两侧为电解质储罐，中央为电池，电解质通过泵不断在储罐和电池间循环；电池中的左右两侧为电极，中间为离子选择性膜，在电池放电和充电时该膜可允许钠离子通过；放电前，被膜隔开的电解质为  $\text{Na}_2\text{S}_2$  和  $\text{NaBr}_3$ ，放电后，分别变为  $\text{Na}_2\text{S}_4$  和  $\text{NaBr}$ 。



- 5-1 左、右储罐中的电解质分别为；  
 5-2 写出电池充电时，阳极和阴极的电极反应。  
 5-3 写出电池充、放电的反应方程式。  
 5-4 指出在充电过程中钠离子通过膜的流向。

**第6题** (12分) 2003年3月日本筑波材料科学国家实验室一个研究小组发现首例带结晶水的晶体在5K下呈现超导性。据报道，该晶体的化学式为  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ，具有……— $\text{CoO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}$ — $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CoO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}$ — $\text{H}_2\text{O}$ —……层状结构；在以“ $\text{CoO}_2$ ”为最简式表示的二维结构中，钴原子和氧原子呈周期性排列，钴原子被4个氧原子包围， $\text{Co}-\text{O}$ 键等长。

- 6-1 钴原子的平均氧化态为\_\_\_\_\_。  
 6-2 以●代表氧原子，以●代表钴原子，画出  $\text{CoO}_2$  层的结构，用粗线画出两种二维晶胞。可资参考的范例是：石墨的二维晶胞是下图中用粗线围拢的平行四边形。



- 6-3 据报道，该晶体是以  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  为起始物，先跟溴反应，然后用水洗涤而得到的。写出起始物和溴的反应方程式。

**第7题** (5分) 杜邦公司因发明了一项新技术而获得了2003年美国绿色化学奖。该技术利用基因工程将酵母菌的基因引入一种大肠杆菌，用来将葡萄糖发酵生成1,3-丙二醇。

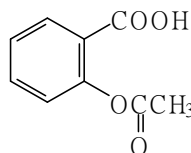
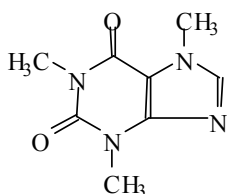
- 7-1 在上述发酵过程中，葡萄糖首先转化为二羟基丙酮的一磷酸酯，随后转化为目标产物。该反应对于葡萄糖的原子利用率为\_\_\_\_\_ %。原子利用率是目标产物的相对分子质量除以反应物相对原子质量之和乘以100%。

7-2 生产1,3-丙二醇的传统工艺是以石油为原料按下述路线进行的：石油→乙烯→环氧乙烷→3-羟基丙醛→1,3-丙二醇。获得3-羟基丙醛的反应在乙醚溶剂中进行，用钴催化剂或铈催化剂，温度  $80^\circ\text{C}$ ，压力  $10^7\text{Pa}$ ；后一反应用镍催化剂，温度  $80-120^\circ\text{C}$ ，压力  $1.6 \times 10^7\text{Pa}$ 。对比之下，新工艺至少具有以下3种绿色化学特征：

**第8题** (12分)

- 8-1 (4分) 1摩尔高锰酸钾在  $240-300^\circ\text{C}$  加热释放出19.2g氧气，写出反应方程式。  
 (已知  $\text{K}_2\text{MnO}_4$   $640^\circ\text{C}$  分解， $\text{K}_3\text{MnO}_4$   $800^\circ\text{C}$  分解。)

8-2 (3分) 咖啡因对中枢神经有兴奋作用，其结构式如下。常温下，咖啡因在水中的溶解度为  $2\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ ，加适量水杨酸钠  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})]$ ，由于形成氢键而增大咖啡因的溶解度。请在附图上添加水杨酸钠与咖啡因形成的氢键。



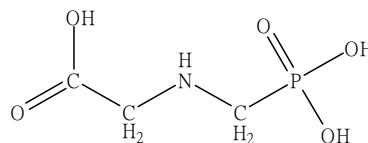
8-3 (2 分) 阿司匹林结构式如图, 难溶于水。若和适量柠檬酸三钠混合, 即可增大溶解度。解释原因。

8-4 (3 分) 氯仿在苯中的溶解度明显比 1,1,1-三氯乙烷的大, 请给出一种可能的原因(含图示)。

**第 9 题** (6 分) 钽是我国丰产元素, 储量占全球 11%, 居第四位。在光纤通讯系统中, 光纤将信息导入离光源 1km 外的用户就需用 5 片钽酸钼晶体(钼是第 39 号元素)。我国福州是全球钽酸钼晶体主要供应地, 每年出口几十万片钽酸钼晶体, 年创汇近千万美元(1999 年)。钽酸钼是四方晶体, 晶胞参数  $a = 712 \text{ pm}$ ,  $c = 629 \text{ pm}$ , 密度  $d = 4.22 \text{ g/cm}^3$ , 含钽 25%, 求钽酸钼的化学式以及在一个晶胞中有几个原子。给出计算过程。

**第 10 题** (12 分) 美国 Monsanto 公司生产了一种除草剂, 结构如下图, 酸式电离常数如下:  $\text{p}K_{\text{a}1} 0.8$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} 2.3$ ,  $\text{p}K_{\text{a}3} 6.0$ ,  $\text{p}K_{\text{a}4} 11.0$ 。与它配套出售的是转基因作物(大豆、棉花、玉米、油菜籽)的种子, 转入了抗御该除草剂的基因, 喷洒该除草剂后其他植物全部死光, 唯独这些作物茁壮成长, 由此该除草剂得名 Roundup, 可意译为“一扫光”。这四种转基因作物已在美国大量种植, 并已向我国和巴西等国大量出口, 但欧洲至今禁止进口。

10-1 Roundup 为无色晶体, 熔点高达  $200^\circ\text{C}$ , 根据如上结构式进行的分子间作用力(包括氢键)的计算, 不能解释其高熔点。试问: Roundup 在晶体中以什么型式存在? 写出它的结构式。



10-2 加热至  $200\sim 230^\circ\text{C}$ , Roundup 先熔化, 后固化, 得到一种极易溶于水的双聚体 A, 其中有酰胺键, 在  $316^\circ\text{C}$  高温下仍稳定存在, 但在无机强酸存在下回流, 重新转化为 Roundup。画出 A 的结构式。

10-3 Roundup 的植物韧皮的体液的 pH 约为 8; 木质部和细胞内液的 pH 为 5~6。试写出 Roundup 后三级电离的方程式(方程式中的型体附加①②③④标注), 并问: Roundup 在植物韧皮液和细胞内液的主要存在型体(用你定义的①②③④表达)。提示: 通常羧酸的电离常数介于磷酸的一、二级电离常数之间。

10-4 只有把 Roundup 转化为它的衍生物, 才能测定它的  $\text{p}K_1$ , 问: 这种衍生物是什么?

**第 11 题** (10 分) 某烯烃混合物的摩尔分数为十八碳-3,6,9-三烯 9%, 十八碳-3,6-二烯 57%, 十八碳-3-烯 34%。

11-1 烯烃与过氧乙酸可发生环氧化反应, 请以十八碳-3,6,9-三烯为例, 写出化学反应方程式。

11-2 若所有的双键均被环氧化, 计算 1 摩尔该混合烯烃需要多少摩尔过氧乙酸。

11-3 若上述混合烯烃中只有部分不饱和键环氧化, 请设计一个实验方案, 用酸碱滴定法测定分离后产物的环氧化程度: 简述实验方案; 写出相关的反应方程式和计算环氧化程度(%)的通式。

**第 12 题** (12 分) 中和 1.2312 g 平面构型的羧酸消耗 18.00 mL 1.20 mol/L NaOH 溶液, 将该羧酸加热脱水, 生成含碳量为 49.96% 的化合物。确定符合上述条件的摩尔质量最大的羧酸及其脱水产物的结构式, 简述推理过程。

## 中国化学会 2004 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区) 试题

**第 1 题** (4 分) 2004 年 2 月 2 日, 俄国杜布纳实验室宣布用核反应得到了两种新元素 X 和

Y。X 是用高能  $^{48}\text{Ca}$  撞击  $^{243}_{95}\text{Am}$  靶得到的。经过 100 微秒, X 发生  $\alpha$ -衰变, 得到 Y。然后 Y 连续发生 4 次  $\alpha$ -衰变, 转变为质量数为 268 的第 105 号元素 Db 的同位素。以 X 和 Y 的原子序数为新元素的代号 (左上角标注该核素的质量数), 写出上述合成新元素 X 和 Y 的核反应方程式。

**第 2 题 (4 分)** 2004 年 7 月德俄两国化学家共同宣布, 在高压下氮气会发生聚合得到高聚氮, 这种高聚氮的 N—N 键的键能为 160 kJ/mol ( $\text{N}_2$  的键能为 942 kJ/mol), 晶体结构如图所示。在这种晶体中, 每个氮原子的配位数为\_\_\_\_; 按键型分类时, 属于\_\_\_\_晶体。这种固体的可能潜在应用是\_\_\_\_, 这是因为: \_\_\_\_\_。

**第 3 题 (6 分)** 某实验测出人类呼吸中各种气体的分压/Pa 如下表所示:

| 气体 | 吸入气体  | 呼出气体  |
|----|-------|-------|
|    | 79274 | 75848 |
|    | 21328 | 15463 |
|    | 40    | 3732  |
|    | 667   | 6265  |

3-1 请将各种气体的分子式填入上表。

3-2 指出表中第一种和第二种呼出气体的分压小于吸入气体分压的主要原因。

**第 4 题 (15 分)** 在铜的催化作用下氨和氟反应得到一种铵盐和一种三角锥体分子 A (键角  $102^\circ$ , 偶极矩  $0.78 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ; 对比: 氨的键角  $107.3^\circ$ , 偶极矩  $4.74 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ );

4-1 写出 A 的分子式和它的合成反应的化学方程式。

4-2 A 分子质子化放出的热明显小于氨分子质子化放出的热。为什么?

4-3 A 与汞共热, 得到一种汞盐和一对互为异构体的 B 和 C (相对分子质量 66)。写出化学方程式及 B 和 C 的立体结构。

4-4 B 与四氟化锡反应首先得到平面构型的 D 和负二价单中心阴离子 E 构成的离子化合物; 这种离子化合物受热放出 C, 同时得到 D 和负一价单中心阴离子 F 构成的离子化合物。画出 D、E、F 的立体结构; 写出得到它们的化学方程式。

4-5 A 与  $\text{F}_2$ 、 $\text{BF}_3$  反应得到一种四氟硼酸盐, 它的阳离子水解能定量地生成 A 和 HF, 而同时得到的  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量却因反应条件不同而不同。写出这个阳离子的化学式和它的合成反应的化学方程式, 并用化学方程式和必要的推断对它的水解反应产物作出解释。

**第 5 题 (7 分)** 研究发现, 钒与吡啶-2-甲酸根形成的单核配合物可增强胰岛素降糖作用, 它是电中性分子, 实验测得其氧的质量分数为 25.7%, 画出它的立体结构, 指出中心原子的氧化态。要给出推理过程。

**第 6 题 (6 分)** 最近发现, 只含镁、镍和碳三种元素的晶体竟然也具有超导性。鉴于这三种元素都是常见元素, 从而引起广泛关注。该晶体的结构可看作由镁原子和镍原子在一起进行 (面心) 立方最密堆积 (ccp), 它们的排列有序, 没有相互代换的现象 (即没有平均原子或统计原子), 它们构成两种八面体空隙, 一种由镍原子构成, 另一种由镍原子和镁原子一起构成, 两种八面体的数量比是 1:3, 碳原子只填充在镍原子构成的八面体空隙中。

6-1 画出该新型超导材料的一个晶胞 (碳原子用小  $\bullet$  球, 镍原子用大  $\bigcirc$  球, 镁原子用大  $\odot$  球)。

6-2 写出该新型超导材料的化学式。

**第 7 题 (9 分)** 用 2 份等质量的  $\text{XeF}_2$  和  $\text{XeF}_4$  混合物进行如下实验:

(1) 一份用水处理, 得到气体 A 和溶液 B, A 的体积为 56.7 mL (标准状况, 下同), 其中含  $\text{O}_2$  22.7 mL, 余为 Xe。B 中的  $\text{XeO}_3$  能氧化 30.0 mL 浓度为 0.100 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 。

(2) 另一份用 KI 溶液处理, 生成的  $\text{I}_2$  被 0.200 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定, 用去  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  35.0 mL。

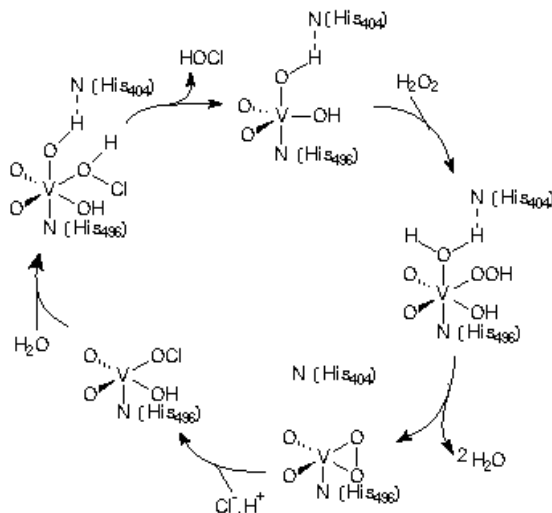
求混合物中  $\text{XeF}_2$  和  $\text{XeF}_4$  各自的物质的量。

**第 8 题 (8 分)** 今有化学式为  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCO}_3$  的配合物。

8-1 画出全部异构体的立体结构。

8-2 指出区分它们的实验方法。

**第 9 题 (6 分)** 下图摘自一篇新近发表的钒生物化学的论文。回答如下问题：



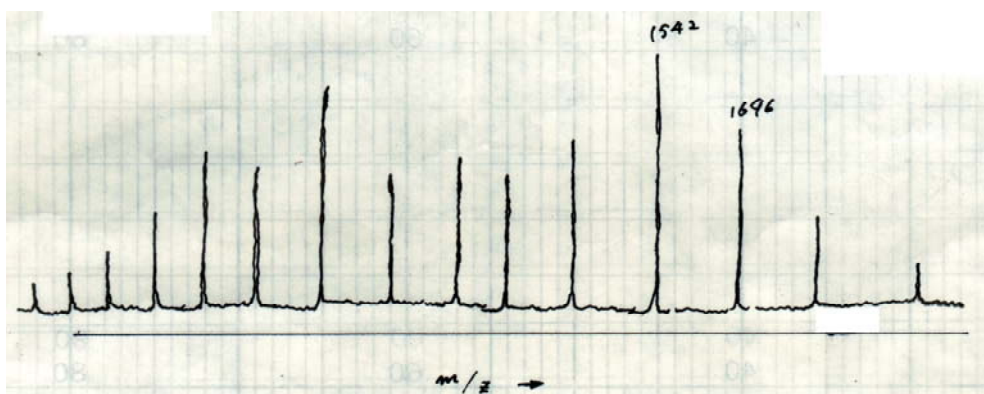
9-1 此图钒化合物的每一次循环使无机物发生的净反应 (的化学方程式) 是：

9-2 在上面的无机反应中，被氧化的元素是\_\_\_\_；被还原的元素是\_\_\_\_。

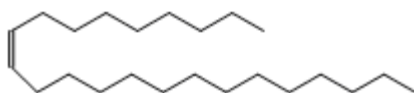
9-3 次氯酸的生成被认为是自然界的海藻制造 C—Cl 键的原料。请举一有机反应来说明。

9-4 试分析图中钒的氧化态有没有发生变化，简述理由。

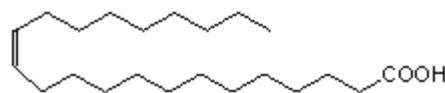
**第 10 题 (8 分)** 有一种测定多肽、蛋白质、DNA、RNA 等生物大分子的相对分子质量的新实验技术称为 ESI/FTICR—MS，精度很高。用该实验技术测得蛋白质肌红素的图谱如下，图谱中的峰是质子化肌红素的信号，纵坐标是质子化肌红素的相对丰度，横坐标是质荷比  $m/z$ ， $m$  是质子化肌红素的相对分子质量， $z$  是质子化肌红素的电荷 (源自质子化，取正整数)，图谱中的相邻峰的电荷数相差 1，右起第 4 峰和第 3 峰的  $m/z$  分别为 1542 和 1696。求肌红素的相对分子质量 ( $M$ )。



**第 11 题 (9 分)** 家蝇的雌性信息素可用芥酸 (来自菜籽油) 与羧酸 X (摩尔比 1 : 1) 在浓 NaOH 溶液中进行阳极氧化得到。



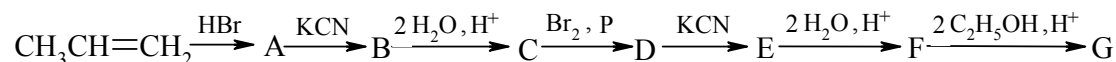
家蝇雌性信息素



芥酸

- 11-1 写出羧酸 X 的名称和结构式以及生成上述信息素的电解反应的化学方程式。  
 11-2 该合成反应的理论产率（摩尔分数）多大？说明理由。

**第 12 题（9 分）** 2004 年是俄国化学家马科尼可夫（V. V. Markovnikov, 1838—1904）逝世 100 周年。马科尼可夫因提出 C=C 双键的加成规则（Markovnikov Rule）而著称于世。本题就涉及该规则。给出下列有机反应序列中的 A、B、C、D、E、F 和 G 的结构式，并给出 D 和 G 的系统命名。



**第 13 题（9 分）** 88.1 克某过渡金属元素 M 同 134.4 升（已换算成标准状况）一氧化碳完全反应生成反磁性四配位络合物。该配合物在一定条件下跟氧反应生成与 NaCl 属同一晶型的氧化物。

13-1 推断该金属是什么；

13-2 在一定温度下 MO 可在三氧化二铝表面自发地分散并形成“单分子层”。理论上可以计算单层分散量，实验上亦能测定。(a)说明 MO 在三氧化二铝表面能自发分散的主要原因。(b)三氧化二铝表面上铝离子的配位是不饱和的。MO 中的氧离子在三氧化二铝表面上形成密置单层。画出此模型的图形；计算 MO 在三氧化二铝（比表面为  $178 \text{ m}^2/\text{g}$ ）表面上的最大单层分散量（ $\text{g}/\text{m}^2$ ）（氧离子的半径为  $140 \text{ pm}$ ）。

## 中国化学会 2005 年全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

（2005 年 9 月 11 日 9:00 — 12:00 共计 3 小时）

**第 1 题（9 分）** 用  $\alpha$  粒子撞击铋-209 合成了砹-211。所得样品中砹-211 的浓度  $< 10^{-8} \text{ mol/L}$ ，砹-211 同位素半衰期较长，足以用它来研究砹的化学性质。

1-1 写出合成砹的核反应方程式。

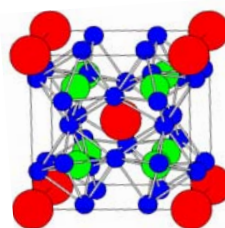
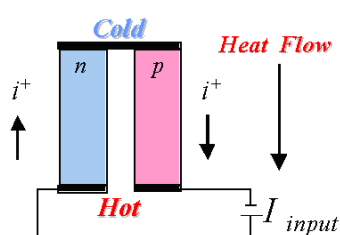
1-2 已知室温下用  $\text{CCl}_4$  萃取  $\text{I}_2$  的分配系数为  $c_{\text{I}_2}(\text{CCl}_4)/c_{\text{I}_2}(\text{H}_2\text{O})=84$ ，预计用  $\text{CCl}_4$  萃取  $\text{AtI}$  的分配系数  $c_{\text{AtI}}(\text{CCl}_4)/c_{\text{AtI}}(\text{H}_2\text{O})$  \_\_\_\_\_ 84（填 >，< 或 =）；理由是\_\_\_\_\_。

1-3 已知  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  的平衡常数  $K=800$ ，可推断  $\text{AtI} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AtI}_2^-$  的平衡常数  $K$  \_\_\_\_\_ 800（填 >，< 或 =）；依据是：\_\_\_\_\_。

1-4 在  $\text{AtI}$  中加入  $\text{I}_2$  和  $\text{I}^-$  的混合溶液，滴加  $\text{AgNO}_3$  溶液，发现所得沉淀中只有  $\text{AgI}$  而没有共沉淀的  $\text{AgAt}$ （如果有  $\text{AgAt}$ ，必然会被共沉淀），然而在上述产物中加入  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  却发现砹的共沉淀。写出有关化学方程式，解释上述实验现象。

1-5 已知室温下  $\text{ICH}_2\text{COOH}$  的  $\text{pK}_a=3.12$ ，由此可推断  $\text{AtCH}_2\text{COOH}$  的  $\text{pK}_a$  \_\_\_\_\_ 3.12（填 >，< 或 =）；理由是：\_\_\_\_\_。

**第 2 题（12 分）** 为纪念 1905 年爱因斯坦连续发表 6 篇论文导致物理学大变革 100 周年，今年被定为国际物理年。本题涉及的“热电效应”机理也是爱因斯坦首先阐释的，即他提出的被后人称为“爱因斯坦振荡器”的独立振荡原子与温度关系的模型。



2-1 左上图是热电效应之一的图解。给出图中所有英文单词（或词组）及物理学符号的意义，并为此图写一篇不超过 200 字（包括标点符号等）的说明文。

2-2 右上图是化学家合成的能实现热电效应的一种晶体的晶胞模型。图中的大原子是稀土原子，如镧；小原子是周期系第五主族元素，如铋；中等大小的原子是周期系 VIII 族元素，如铁。按如上结构图写出这种热电晶体的化学式。给出计算过程。提示：晶胞的 6 个面的原子数相同。设晶体中铋的氧化态为-1，镧的氧化态为+3，问：铁的平均氧化态多大？

**第 3 题（10 分）** 等摩尔的丙酮和过氧化氢混合，在盐酸催化下生成白色粉末 **A** 和水，反应进行完全，产物分子总数是反应物分子总数的 2/3。**A** 在撞击、摩擦和加热时发生爆炸，被称为熵炸弹。

3-1 **A** 分子中氧的化学环境相同。画出 **A** 的立体结构（H 原子不必画出）。

3-2 **A** 发生爆炸生成丙酮等物质，并不燃烧起火。写出爆炸的反应方程式。

3-3 为什么 **A** 被称为“熵炸弹”？

3-4 合成 **A** 是十分危险的，不慎会在合成时瞬即发生爆炸，例如，温度稍高，反应将生成 **A** 的同系物 **B**，**B** 的相对分子质量为 **A** 的 2/3。画出 **B** 的结构；**B** 比 **A** 更容易爆炸，应如何从结构上理解？（注：在  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子中的  $\text{H}-\text{O}-\text{O}$  夹角约  $95^\circ$ ，面夹角约  $112^\circ$ 。）

**第 4 题（6 分）** 本题涉及 3 种组成不同的铂配合物，它们都是八面体的单核配合物，配体为  $\text{OH}^-$  和/或  $\text{Cl}^-$ 。

4-1  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的水溶液与等摩尔  $\text{NH}_3$  反应，生成两种铂配合物，反应式为：

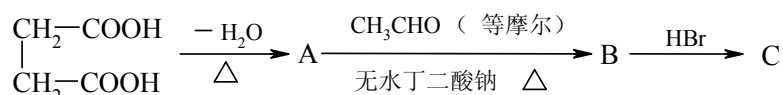
4-2  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$  和  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  反应（摩尔比 2:5），生成两种产物，其中一种为配合物，该反应的化学方程式为：

**第 5 题（8 分）** 气态废弃物中的硫化氢可用下法转化为可利用的硫：配制一份电解质溶液，主要成分为： $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ （200g/L）和  $\text{KHCO}_3$ （60g/L）；通电电解，控制电解池的电流密度和槽电压，通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体。写出相应的反应式。

已知： $\varphi^\ominus(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0.35 \text{ V}$ ；

$\text{KHCO}_3$  溶液中的  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) \sim -0.5 \text{ V}$ ； $\varphi(\text{S}/\text{S}^{2-}) \sim -0.3 \text{ V}$

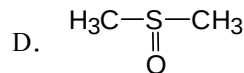
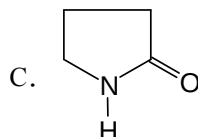
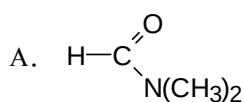
**第 6 题（13 分）** 写出下列反应的每步反应的主产物（**A**、**B**、**C**）的结构式；若涉及立体化学，请用 *Z*、*E*、*R*、*S* 等符号具体标明。



**B** 是两种几何异构体的混合物。

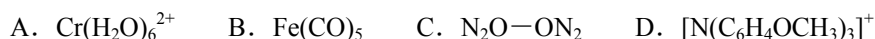
**第 7 题（8 分）**

7-1 给出下列四种化合物的化学名称：



7-2 常用上述溶剂将芳香烃和丁二烯等化工原料从石油馏分中抽提出来，请简要说明它们的作用原理。

7-3 选出下列顺磁性物种（用物种前面的字母表示），顺磁性物种是：\_\_\_\_\_



**第 8 题 (12 分)** LiCl 和 KCl 同属 NaCl 型晶体, 其熔点分别为 614℃ 和 776℃。Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的半径分别为 76pm、133pm 和 181pm。在电解熔盐 LiCl 以制取金属锂的生产工艺中, 加入适量的 KCl 晶体, 可使电解槽温度下降至 400℃, 从而使生产条件得以改善。

8-1 简要说明加入熔点高的 KCl 反而使电解温度大大下降的原因;

8-2 有人认为, LiCl 和 KCl 可形成固溶体 (并画出了“固溶体的晶胞”)。但实验表明, 液相 LiCl 和 KCl 能以任意比例混溶而它们的固相完全不混溶 (即不能生成固溶体!)。请解释在固相中完全不混溶的主要原因。

8-3 写出计算 LiCl 和 KCl 两种晶体密度之比的表达式 (须包含离子半径的符号);

8-4 在 KCl 晶体中, K<sup>+</sup> 离子占据由 Cl<sup>-</sup> 离子围成的八面体空隙, 计算相距最近的八面体空隙中心之间的距离。

8-5 实验证明, 即使产生了阳离子空位, KCl 晶体在室温下也不导电。请通过计算加以说明。

**第 9 题 (12 分)** 一种鲜花保存剂 (preservative of cut flowers) B 可按以下方法制备:

把丙酮肟、溴乙酸、氢氧化钾混合在 1,4-二氧六环 (溶剂) 中反应, 酸化后用乙醚提取, 蒸去乙醚后经减压蒸馏析离出中间产物 A, A 用 1 : 1 盐酸水溶液水解, 水解液浓缩后加入异丙醇 (降低溶解度), 冷却, 即得到晶态目标产物 B, B 的熔点 152~153℃ (分解), 可溶于水, 与 AgNO<sub>3</sub> 溶液形成 AgCl 沉淀。

用银定量法以回滴方式 (用 NH<sub>4</sub>SCN 回滴过量的 AgNO<sub>3</sub>) 测定目标产物 B 的相对分子质量, 实验过程及实验数据如下:

(1) 用 250 毫升容量瓶配制约 0.05 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液, 同时配置 250 mL 浓度相近的 NH<sub>4</sub>SCN 溶液。

(2) 准确称量烘干的 NaCl 207.9 mg, 用 100 毫升容量瓶定容。

(3) 用 10 毫升移液管移取上述 AgNO<sub>3</sub> 溶液到 50 毫升锥形瓶中, 加入 4 mL 4 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 1 mL 饱和铁铵矾溶液, 用 NH<sub>4</sub>SCN 溶液滴定, 粉红色保持不褪色时为滴定终点, 三次实验的平均值为 6.30 mL。

(4) 用 10 毫升移液管移取 NaCl 溶液到 50 毫升锥形瓶中, 加入 10 mL AgNO<sub>3</sub> 溶液、4 mL 4mol/L HNO<sub>3</sub> 和 1 mL 饱和铁铵矾溶液, 用 NH<sub>4</sub>SCN 溶液回滴过量的 AgNO<sub>3</sub>, 三次实验结果平均为 1.95 mL。

(5) 准确称量 84.0 mg 产品 B, 转移到 50 毫升锥形瓶中, 加适量水使其溶解, 加入 10 mL AgNO<sub>3</sub> 溶液、4mL 4mol/L HNO<sub>3</sub> 和 1 mL 饱和铁铵矾溶液, 用 NH<sub>4</sub>SCN 溶液回滴, 消耗了 1.65mL。

(6) 重复操作步骤 (5), 称量的 B 为 81.6 mg, 消耗的 NH<sub>4</sub>SCN 溶液为 1.77 mL; 称量的 B 为 76.8 mg, 消耗的 NH<sub>4</sub>SCN 溶液为 2.02 mL。

9-1 按以上实验数据计算出产物 B 的平均相对分子质量。

用质谱方法测得液相中 B 的最大正离子的相对式量为 183。

9-2 试写出中间产物 A 和目标产物 B 的结构式。

**第 10 题 (10 分)** 据世界卫生组织统计, 全球约有 8000 万妇女使用避孕环。常用避孕环都是含金属铜的。据认为, 金属铜的避孕机理之一是, 铜与子宫分泌物中的盐酸以及子宫内的空气反应, 生成两种产物, 一种是白色难溶物 S, 另一种是酸 A。酸 A 含未成对电子, 是一种自由基, 具有极高的活性, 能杀死精子。

10-1 写出铜环产生 A 的化学方程式。

10-2 画出 A 分子的立体结构。

10-3 给出难溶物 S 和酸 A 的化学名称。

10-4 A 是一种弱酸,  $pK=4.8$  问: 在  $pH=6.8$  时, A 主要以什么形态存在?

# 中国化学会 2005 年全国高中学生化学竞赛（省级赛区）备用试题

（2005 年 10 月 9 日 9:00 — 12:00 共计 3 小时）

**第 1 题（12 分）** 将  $\text{H}_2\text{O}_2$  慢慢加入到  $\text{SbF}_5$  的  $\text{HF}$  溶液中得一白色固体 A，A 是一种盐类，其阴离子呈八面体结构。

1-1 A 的结构简式 \_\_\_\_\_，生成 A 的化学方程式\_\_\_\_\_。

1-2 A 不稳定，能定量分解，B 是产物之一，其中亦含有八面体结构，B 的结构简式为\_\_\_\_\_。

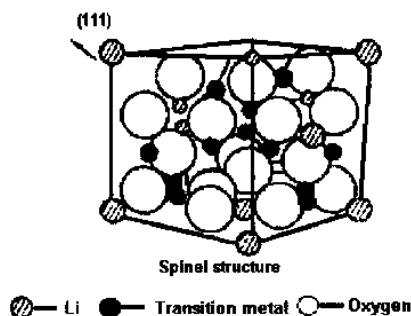
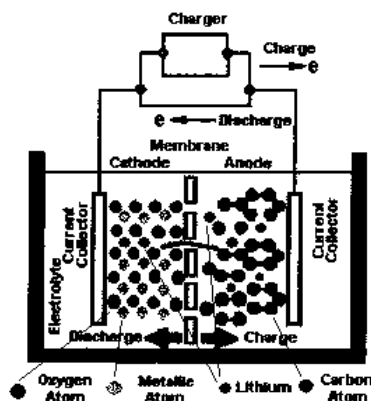
1-3 若将  $\text{H}_2\text{S}$  气体通入  $\text{SbF}_5$  的  $\text{HF}$  溶液中，则得晶体 C，C 中仍含有八面体结构，写出 C 的结构简式\_\_\_\_\_。生成 C 的化学反应方程式是\_\_\_\_\_。

1-4 将  $\text{H}_2\text{O}_2$  滴入液氨中得白色固体 D，D 是一种盐，含有正四面体结构，写出 D 的结构式\_\_\_\_\_和生成反应方程式\_\_\_\_\_。

1-5 比较  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的性质异同\_\_\_\_\_。

## 第 2 题（12 分）

锂电池由于其安全可靠的性能，体积小、质量轻、高效能及可逆等卓越品质被广泛应用于移动电话、笔记本电脑、数码相机等便携式电子器材中。下图为锂电池工作原理图，阴极材料由  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Mn}$ ) 构成，阳极材料由石墨构成，阴、阳两极之间用半透膜隔开，充电时锂离子由阴极向阳极迁移，放电时则相反，电池可表示为： $(-)\text{C}_n/\text{LiClO}_4/\text{LiMO}_2(+)$



2-1 写出锂电池充放电时的可逆电极反应。

2-2 根据上图所示的  $\text{LiMO}_2$  的尖晶石结构，写出氧的堆积方式，并指出 Li 和 M 占据何种空隙，画出以氧为顶点的一个晶胞。

2-3 锂离子在阳极与石墨形成固体混合物，试推测并画出锂离子嵌入石墨的可能结构。

2-4 早期的阳极材料用的是锂金属，试指出锂金属作阳极材料的不足，并说明还可以用什么物质替代石墨作阳极材料？

## 第 3 题（10 分）

固体发光材料是一种能将激发的能量转变为可见光的固体物质。在基质中掺入杂质，含量可达千分之几或百分之几，可调整发光效率、余辉及发光光谱。如在刚玉  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基质中掺入 0.05%~1.0% 的  $\text{Cr}^{3+}$  及在  $\text{Y}_2\text{O}_3$  基质中掺入  $\text{Eu}^{3+}$  等均可制成固体发光材料。

3-1 推测  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基质中掺入  $\text{Cr}^{3+}$  的发光原理。

3-2  $\text{Y}_2\text{O}_3$  属立方晶系，将  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的立方晶胞分为 8 个小立方体，Y 在小立方体的面心和顶点，O 位于小立方体内的四面体空隙，画出这样四个小立方体，指出 Y 和 O 的配位数。

**第4题 (8分)**

本题涉及4种组成不同的配合物，它们都是平面正方形结构。

4-1  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$  的水溶液与二乙硫醚 ( $\text{Et}_2\text{S}$ ) 反应 (摩尔比 1:2) 得到两种结构不同的黄色配合物，该反应的化学方程式和配合物的立体结构是：

4-2  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$  的水溶液与足量  $\text{Et}_2\text{S}$  反应获得的配合物为淡红色晶体，它与  $\text{AgNO}_3$  反应 (摩尔比 1:2) 得到两种组成不同的配合物，写出上述两个反应的化学方程式

**第5题 (10分)**

氯化钯是一种重要的催化剂，在石油化工和汽车尾气转化中应用广泛，从工业废料中提取钯通常得到的物料是二氯二氨合钯，然后再用复杂的工艺得到氯化钯，并且环境污染严重，转化率低。2005年有人报道制取的新工艺，过程较简单，无污染，直收率99%，产品纯度>99.95%。

5-1 在二氯二氨合钯中加入一定量的水和盐酸，加热至  $100^\circ\text{C}$  得澄清溶液 A。写出该反应的化学方程式：

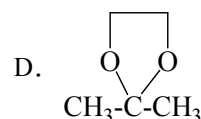
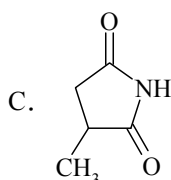
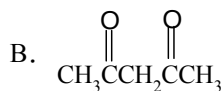
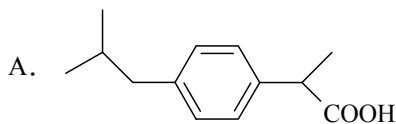
5-2 于上述 A 的热溶液中加入一定量的氯酸钠溶液，继续加热溶液有气体逸出，得溶液 B，写出该反应的化学方程式，此时钯以何形式存在？

5-3 在溶液 B 中加入 10%NaOH 溶液调节  $\text{pH}=10$ ，保持溶液温度在  $100^\circ\text{C}$  左右得沉淀 C。如溶液  $\text{pH}>10$ ，上清液中钯含量升高。分别写出溶液 B 中生成沉淀 C 及上清液中钯量又升高的化学反应方程式。

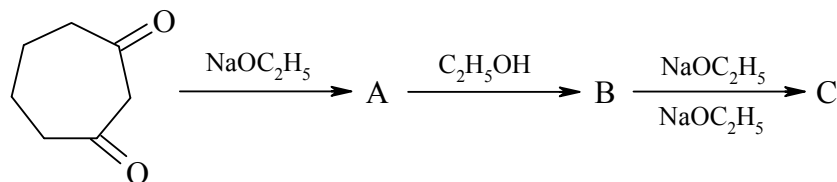
5-4 在 C 中加入浓盐酸加热至  $100^\circ\text{C}$  浓缩直至蒸干，再在  $120^\circ\text{C}$  下烘 5 小时。写出发生的化学反应方程式：

**第6题 (10分)**

6-1 给出下列四种化合物的化学名称



6-2 写出下列每步反应的主要产物 (A、B、C) 的结构式

**第7题 (10分)**

20 世纪 60 年代，化学家发现了一类酸性比 100% 的硫酸还要强的酸，称之为魔酸，其酸性强至可以将质子给予  $\delta$  受体， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  就是其中常见的魔酸之一。

7-1 试写出  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  与  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  可能的反应式。

7-2 以上反应所得产物活性均很高，立即发生分解，试写出分解以后所得到的全部可能产物。

**第8题 (8分)**

熵是由德国物理学家克劳休斯于 1865 年首次提出的一个重要热力学概念。统计物理学研究表明,熵是系统混乱度的量度。熵增加原理的数学表达式是:  $(ds)_{U,V} \geq 0$ 。其物理意义是:一个孤立系统的自发过程总是朝着熵增加的方向进行,即从有序走向无序。而生命的发生、演化及成长过程都是从低级到高级、从无序到有序的变化。这样看来把熵增加原理应用到生命科学中似乎是不可能的。

8-1 熵增加原理与达尔文进化论是否矛盾? 说明理由。

8-2 初期的肿瘤患者可以治愈,而晚期癌症患者的肿瘤想要治愈是根本不可能的,用熵增加原理解释其原因。

**第9题 (12分)**

维生素 C 又称抗坏血酸,广泛存在于水果、蔬菜中,属于外源性维生素,人体不能自身合成,必须从食物中摄取。其化学式为  $C_6H_8O_6$ , 相对分子量为 176.1, 由于分子中的烯二醇基具有还原性,能被  $I_2$  定量地氧化成二酮基,半反应为:



因此,可以采用碘量法测定维生素 C 药片中抗坏血酸的含量。具体实验步骤及结果如下:

(1) 准确移取 0.01667 mol/L 的  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液 10.00 mL 于碘量瓶中,加 3 mol/L  $H_2SO_4$  溶液 10 mL, 10% KI 溶液 10 mL, 塞上瓶塞,暗处放置反应 5 min, 加入 100 mL 水稀释,用  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定至淡黄色时,加入 2 mL 淀粉溶液,继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。平行三次实验,消耗  $Na_2S_2O_3$  标准溶液平均体积为 19.76 mL。

(2) 准确移取上述  $Na_2S_2O_3$  标准溶液 10.00 mL 于锥形瓶中,加水 50 mL, 淀粉溶液 2 mL, 用  $I_2$  标准溶液滴定至蓝色且 30 s 不褪。平行三次实验,消耗  $I_2$  标准溶液平均体积为 10.15 mL。

(3) 准确称取 0.2205 g 的维生素 C 粉末(维生素 C 药片研细所得)于锥形瓶中,加新煮沸并冷却的蒸馏水 100 mL, 2 mol/L HAc 溶液 10 mL, 淀粉溶液 2 mL, 立即用  $I_2$  标准溶液滴定至蓝色且 30 s 不褪,消耗 12.50 mL。

(4) 重复操作步骤(3),称取维生素 C 粉末 0.2176 g,消耗  $I_2$  标准溶液为 12.36 mL;称取维生素 C 粉末 0.2332 g,消耗  $I_2$  标准溶液为 13.21 mL。

根据以上实验结果计算出该维生素 C 药片中所含抗坏血酸的质量分数。

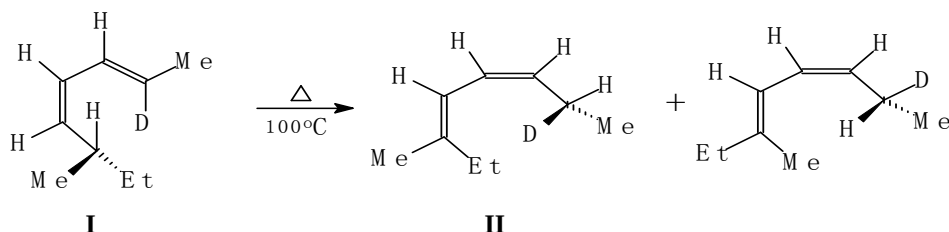
**第10题 (8分)**

有一固体化合物  $A(C_{14}H_{12}NOCl)$ , 与 6mol/l 盐酸回流可得到两个物质  $B(C_7H_5O_2Cl)$  和  $C(C_7H_{10}NCl)$ 。B 与  $NaHCO_3$  溶液反应放出  $CO_2$ 。C 与 NaOH 反应后,再和  $HNO_2$  作用得黄色油状物,与苯磺酰氯反应生成不溶于碱的沉淀。当 C 与过量  $CH_3Cl$  加热反应时,得一带有芳环的季铵盐。推出 A、B、C 的可能结构式。

## 中国化学会第 20 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

**第 1 题**（4 分）2006 年 3 月有人预言，未知超重元素第 126 号元素有可能与氟形成稳定的化合物。按元素周期系的已知规律，该元素应位于第\_\_\_\_周期，它未填满电子的能级应是\_\_\_\_，在该能级上有\_\_\_\_个电子，而这个能级总共可填充\_\_\_\_个电子。

**第 2 题**（5 分）下列反应在  $100^{\circ}\text{C}$  时能顺利进行：

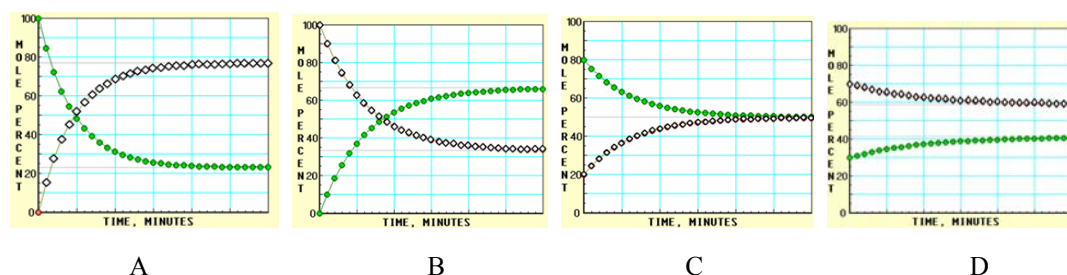


2-1 给出两种产物的系统命名。（4 分）

2-2 这两种产物互为下列哪一种异构体？（1 分）

- A. 旋光异构体      B. 立体异构体      C. 非对映异构体      D. 几何异构体

**第 3 题**（8 分）下面四张图是用计算机制作的在密闭容器里，在不同条件下进行的异构化反应  $\text{X} \rightleftharpoons \text{Y}$  的进程图解。图中的“◇”是 X，“◆”是 Y。



3-1 图中的纵坐标表示\_\_\_\_\_（填入物理量，下同）；横坐标表示\_\_\_\_\_。

3-2 平衡常数  $K$  最小的图是\_\_\_\_\_。

3-3 平衡常数  $K$  最大的图是\_\_\_\_\_。

3-4 平衡常数  $K=1$  的图是\_\_\_\_\_。

**第 4 题**（7 分）已探明我国锰矿储量占世界第三位，但富矿仅占 6.4%，每年尚需进口大量锰矿石。有人设计了把我国的菱锰矿（贫矿）转化为高品位“菱锰矿砂”的绿色工艺。该工艺首先将矿砂与硫酸铵一起焙烧，较佳条件是：投料比  $m[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/m[\text{MnCO}_3]=1.5$ ；焙烧温度  $450^{\circ}\text{C}$ ；焙烧时间 1.5 小时。

4-1 写出焙烧反应方程式：

4-2 其次，将焙烧产物转化为高品位的“菱锰矿砂”，写出反应方程式：

4-3 若焙烧温度过高或时间过长，将导致什么结果？

4-4 从物料平衡角度看，生产过程中是否需要添加  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ？说明理由。

**第 5 题**（6 分）配制  $\text{KI}$  ( $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )— $\text{I}_2$  的水溶液，用  $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液测得  $c(\text{I}_2)=4.85\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。量取  $50.0\text{mL}$   $\text{KI}$ — $\text{I}_2$  溶液和  $50.0\text{mL}$   $\text{CCl}_4$  置于分液漏斗中振荡达平衡，分液后测知  $\text{CCl}_4$  相中  $c(\text{I}_2)=2.60\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。已知实验温度下  $\text{CCl}_4$  从水溶液中萃取  $\text{I}_2$  的分配比为 85:1。求水溶液中  $\text{I}_2+\text{I}^-=\text{I}_3^-$  的平衡常数。

**第 6 题** (9 分) 潜在储氢材料——化合物 A 是第二周期两种氢化物形成的路易斯酸碱对，是乙烷的等电子体，相对分子质量 30.87，常温下为白色晶体，稳定而无毒。刚刚融化的 A 缓慢释放氢气，转变为化合物 B (乙烯的等电子体)。B 不稳定，易聚合成聚合物 C (聚乙烯的等电子体)。C 在 155°C 释放氢气转变为聚乙炔的等电子体，其中聚合度为 3 的化合物 D 是苯的等电子体。高于 500°C 时 D 释放氢气，转变为化合物 E，E 有多种晶型。

6-1 写出 A、B、C、D、E 的化学式。

6-2 化合物 A 转变为 E 各步释放的氢所占的质量分数以及总共释放的氢气所占的质量分数多大？

6-3 为使 A 再生，有人设计了化合物 D 在水蒸气存在下与甲烷反应，写出化学方程式。

**第 7 题** (11 分) 化合物 A 是近十年开始采用的锅炉水添加剂。A 的相对分子质量 90.10，可形成无色晶体，能除去锅炉水中溶解氧，并可使锅炉壁钝化。

7-1 A 是用碳酸二甲酯和一水合肼在 70°C 下合成的，收率 80%。画出 A 的结构式。

7-2 写出合成 A 的反应方程式。

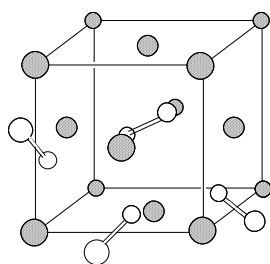
7-3 低于 135°C 时，A 直接与溶解氧反应，生成三种产物。写出化学方程式。

7-4 高于 135°C 时，A 先发生水解，水解产物再与氧反应。写出化学方程式。

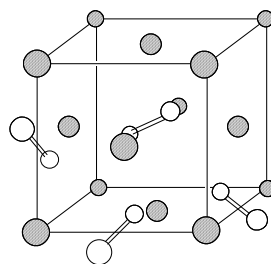
7-5 化合物 A 能使锅炉壁钝化是基于它可将氧化铁转化为致密的四氧化三铁。写出化学方程式。

7-6 化合物 A 与许多金属离子形成八面体配合物，例如  $[\text{Mn}(\text{A})_3]^{2+}$ 。结构分析证实该配合物中的 A 和游离态的 A 相比，分子中原本等长的两个键不再等长。画出这种配合物的结构简图 (氢原子不需画出)，讨论异构现象。

**第 8 题** (9 分) 超硬材料氮化铂是近年来的一个研究热点。它是在高温、超高压条件下合成的 (50GPa、2000K)。由于相对于铂，氮原子的电子太少，衍射强度太弱，单靠 X-射线衍射实验难以确定氮化铂晶体中氮原子数和原子坐标，2004 年以来，先后提出过氮化铂的晶体结构有闪锌矿型、岩盐型 (NaCl) 和萤石型，2006 年 4 月 11 日又有人认为氮化铂的晶胞如下图所示 (图中的白球表示氮原子，为便于观察，该图省略了一些氮原子)。结构分析证实，氮是四配位的，而铂是六配位的；Pt—N 键长均为 209.6pm，N—N 键长均为 142.0 pm (对比：N<sub>2</sub> 分子的键长为 110.0pm)。



备用图



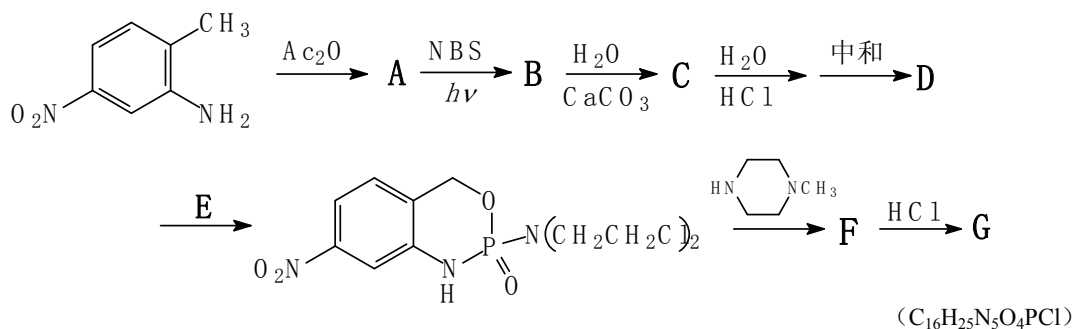
8-1 氮化铂的上述四种立方晶体在结构上有什么共同点？

8-2 分别给出上述四种氮化铂结构的化学式。

8-3 试在图上挑选一个氮原子，不添加原子，用粗线画出所选氮原子的配位多面体。

8-4 请在本题的附图上添加六个氮原子 (添加的氮请尽可能靠前)。

**第 9 题** (10 分) 环磷酰胺是目前临床上常用的抗肿瘤药物，国内学者近年打破常规，合成了类似化合物，其毒性比环磷酰胺小，若形成新药，可改善病人的生活质量，其中有一个化合物的合成路线如下，请完成反应，写出试剂或中间体的结构。



注: NBS 即 N-溴代丁二酰亚胺

**第 10 题** (10 分) 以氯苯为起始原料, 用最佳方法合成 1-溴-3-氯苯 (限用具有高产率的各反应, 标明合成的各个步骤)。

**第 11 题** (11 分) 磷化硼是一种受到高度关注的耐磨涂料, 它可用作金属的表面保护层。磷化硼可由三溴化硼和三溴化磷在氢气中高温反应合成。

11-1 写出合成磷化硼的化学反应方程式。

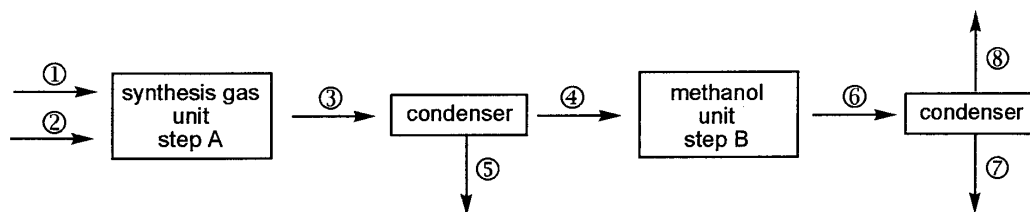
11-2 分别画出三溴化硼分子和三溴化磷分子的结构。

11-3 磷化硼晶体中磷原子作立方最密堆积, 硼原子填入四面体空隙中。画出磷化硼的正当晶胞示意图。

11-4 已知磷化硼的晶胞参数  $a = 478 \text{ pm}$ , 计算晶体中硼原子和磷原子的核间距 ( $d_{\text{B-P}}$ )。

11-5 画出磷化硼正当晶胞沿着体对角线方向的投影 (用实线圆圈表示 P 原子的投影, 用虚线圆圈表示 B 原子的投影)。

**第 12 题** (10 分) 有人设计了如下甲醇 (methanol) 合成工艺:



其中, ①为甲烷气源, 压强 250.0kPa, 温度 25°C, 流速  $55.0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。②为水蒸气源, 压强 200.0kPa, 温度 150°C, 流速  $150.0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。合成气和剩余反应物的混合物经管路③进入 25°C 的冷凝器 (condenser), 冷凝物由管路⑤流出。在 B 中合成的甲醇和剩余反应物的混合物经⑥进入 25°C 的冷凝器, 甲醇冷凝后经管路⑦流出, 其密度为  $0.791 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

12-1 分别写出在步骤 A 和步骤 B 中所发生的化学反应的方程式。

12-2 假定: 所有气体皆为理想气体, 在步骤 A 和 B 中完全转化, 气液在冷凝器中完全分离, 计算经步骤 A 和步骤 B 后, 在一秒钟内剩余物的量。

12-3 实际上, 在步骤 B 中 CO 的转化率只有三分之二。计算在管路⑥中 CO、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 的分压 (总压强为 10.0 MPa)。

12-4 当甲醇反应器足够大, 反应达到平衡, 管路⑥中的各气体的分压服从方程

$$K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \times p_0^2}{p(\text{CO}) \times p^2(\text{H}_2)}$$

式中  $p_0 = 0.100 \text{ MPa}$ , 计算平衡常数  $K_p$ 。

# 中国化学会第 21 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

（2007 年 9 月 16 日 9:00—12:00 共 3 小时）

## 第 1 题（12 分）

通常，硅不与水反应，然而，弱碱性水溶液能使一定量的硅溶解，生成  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

1-1 已知反应分两步进行，试用化学方程式表示上述溶解过程。

早在上世纪 50 年代就发现了  $\text{CH}_5^+$  的存在，人们曾提出该离子结构的多种假设，然而，直至 1999 年，才在低温下获得该离子的振动—转动光谱，并由此提出该离子的如下结构模型：氢原子围绕着碳原子快速转动；所有 C—H 键的键长相等。

1-2 该离子的结构能否用经典的共价键理论说明？简述理由。

1-3 该离子是（ ）

A. 质子酸 B. 路易斯酸 C. 自由基 D. 亲核试剂

2003 年 5 月报道，在石油中发现了一种新的烷烃分子，因其结构类似于金刚石，被称为“分子钻石”，若能合成，有可能用作合成纳米材料的理想模板。该分子的结构简图如下：

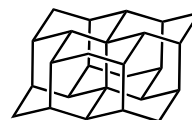
1-4 该分子的分子式为\_\_\_\_\_。

1-5 该分子有无对称中心？\_\_\_\_\_。

1-6 该分子有几种不同级的碳原子？\_\_\_\_\_。

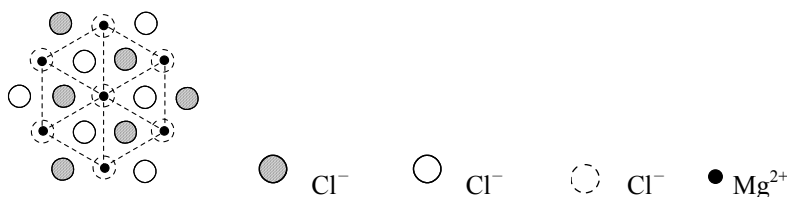
1-7 该分子有无手性碳原子？\_\_\_\_\_。

1-8 该分子有无手性？\_\_\_\_\_。



**第 2 题（6 分）** 羟胺和用同位素标记氮原子 ( $\text{N}^*$ ) 的亚硝酸在不同介质中发生反应，方程式如下： $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HN}^*\text{O}_2 \rightarrow \text{A} + \text{H}_2\text{O}$        $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HN}^*\text{O}_2 \rightarrow \text{B} + \text{H}_2\text{O}$       A, B 脱水都能形成  $\text{N}_2\text{O}$ ，由 A 得到  $\text{N}^*\text{NO}$  和  $\text{NN}^*\text{O}$ ，而由 B 只得到  $\text{NN}^*\text{O}$ 。请分别写出 A 和 B 的路易斯结构式。

**第 3 题（10 分）** X-射线衍射实验表明，某无水  $\text{MgCl}_2$  晶体属三方晶系，呈层型结构，氯离子采取立方最密堆积 (ccp)，镁离子填满同层的八面体空隙；晶体沿垂直于氯离子密置层的投影图如下。该晶体的六方晶胞的参数： $a = 363.63 \text{ pm}$ ， $c = 1766.63 \text{ pm}$ ；晶体密度  $\rho = 2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。



3-1 以“□”表示空层，A、B、C 表示  $\text{Cl}^-$  离子层，a、b、c 表示  $\text{Mg}^{2+}$  离子层，给出该三方层型结构的堆积方式。

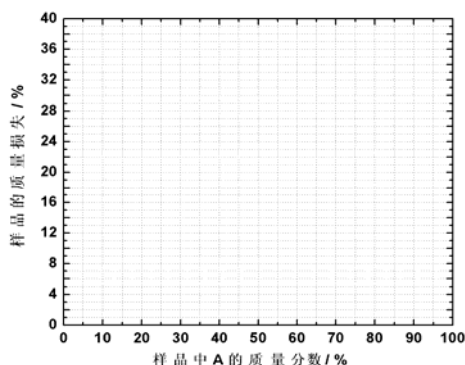
3-2 计算一个六方晶胞中“ $\text{MgCl}_2$ ”的单元数。

3-3 假定将该晶体中所有八面体空隙皆填满  $\text{Mg}^{2+}$  离子，将是哪种晶体结构类型？

**第 4 题（7 分）** 化合物 A 是一种热稳定性较差的无水的弱酸钠盐。用如下方法对其进行分析：将 A 与惰性填料混合均匀制成样品，加热至  $400^\circ\text{C}$ ，记录含 A 量不同的样品的质量损失(%)，结果列于下表：

|               |     |      |      |      |
|---------------|-----|------|------|------|
| 样品中 A 的质量分数/% | 20  | 50   | 70   | 90   |
| 样品的质量损失/%     | 7.4 | 18.5 | 25.8 | 33.3 |

利用上述信息，通过作图，推断化合物 A 的化学式，并给出主要计算过程。



**第 5 题 (10 分)** 甲苯与干燥氯气在光照下反应生成氯化苄, 用下列方法分析粗产品的纯度: 称取 0.255 g 样品, 与 25 mL  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠水溶液在 100 mL 圆底烧瓶中混合, 加热回流 1 小时; 冷至室温, 加入 50 mL 20% 硝酸后, 用 25.00 mL  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸银水溶液处理, 再用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$  水溶液滴定剩余的硝酸银, 以硫酸铁铵为指示剂, 消耗了 6.75 mL。

5-1 写出分析过程的反应方程式。

5-2 计算样品中氯化苄的质量分数 (%)。

5-3 通常, 上述测定结果高于样品中氯化苄的实际含量, 指出原因。

5-4 上述分析方法是否适用于氯苯的纯度分析? 请说明理由。

**第 6 题 (12 分)** 在给定实验条件下, 一元弱酸 HA 在苯 (B) 和水 (W) 中的分配系数  $K_D = [\text{HA}]_B / [\text{HA}]_W = 1.00$ 。已知水相和苯相中 HA 的分析浓度分别为  $3.05 \times 10^{-3}$  和  $3.96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在水中, HA 按  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  解离,  $K_a = 1.00 \times 10^{-4}$ ; 在苯中, HA 发生二聚:  $2\text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_2$ 。

6-1 计算水相中各物种的浓度及 pH。

6-2 计算化合物 HA 在苯相中的二聚平衡常数。

6-3 已知 HA 中有苯环, 1.00 g HA 含  $3.85 \times 10^{21}$  个分子, 给出 HA 的化学名称。

6-4 解释 HA 在苯中发生二聚的原因, 画出二聚体的结构。

**第 7 题 (8 分)**  $\text{KClO}_3$  热分解是实验室制取氧气的一种方法。  $\text{KClO}_3$  在不同条件下热分解结果如下:

| 实验 | 反应体系                                    | 第一放热峰温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 第二放热峰温度/ $^{\circ}\text{C}$ |
|----|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| A  | $\text{KClO}_3$                         | 400                         | 480                         |
| B  | $\text{KClO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 360                         | 390                         |
| C  | $\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2$          | 350                         | —                           |

已知: (1)  $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{KCl}(\text{s}) \quad \Delta H^{\ominus}(1) = -437 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

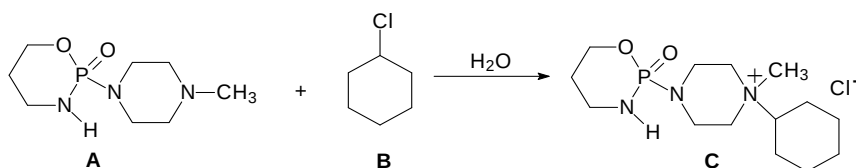
(2)  $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{KClO}_3(\text{s}) \quad \Delta H^{\ominus}(2) = -398 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3)  $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{KClO}_4(\text{s}) \quad \Delta H^{\ominus}(3) = -433 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7-1 根据以上数据, 写出上述三个体系对应的分解过程的热化学方程式。

7-2 用  $\text{MnO}_2$  催化  $\text{KClO}_3$  分解制得的氧气有轻微的刺激气味。推测这种气体是什么, 并提出确认这种气体的实验方法。

**第 8 题 (4 分)** 用下列路线合成化合物 C:

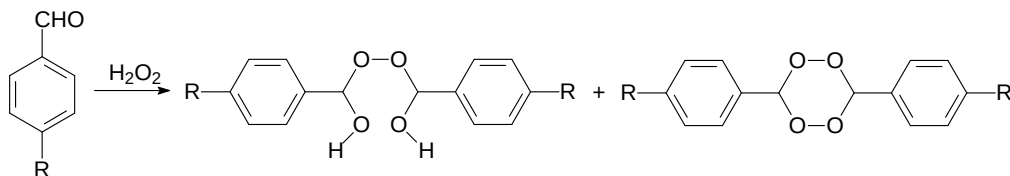


反应结束后，产物中仍含有未反应的 A 和 B。

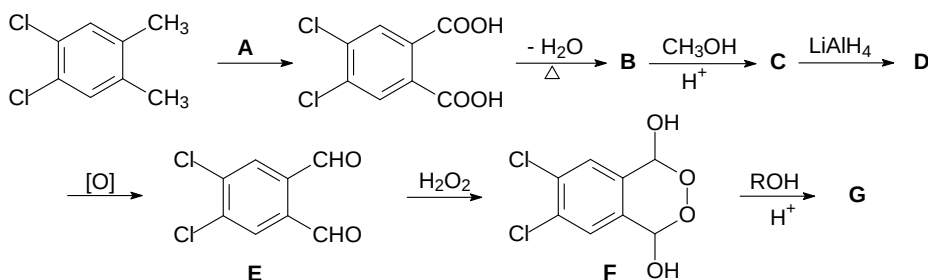
8-1 请给出从混合物中分离出 C 的操作步骤；简述操作步骤的理论依据。

8-2 生成 C 的反应属于哪类基本有机反应类型。

**第 9 题 (10 分)** 根据文献报道，醛基可和双氧水发生如下反应：



为了合成一类新药，选择了下列合成路线：



9-1 请写出 A 的化学式；画出 B、C、D 和缩醛 G 的结构式。

9-2 由 E 生成 F 和由 F 生成 G 的反应分别属于哪类基本有机反应类型。

9-3 请画出化合物 G 的所有光活异构体。

**第 10 题 (12 分)** 尿素受热生成的主要产物与 NaOH 反应，得到化合物 A (三钠盐)。A 与氯气反应，得到化合物 B，分子式  $C_3N_3O_3Cl_3$ 。B 是一种大规模生产的化工产品，全球年产量达 40 万吨以上，我国年生产能力达 5 万吨以上。B 在水中能持续不断地产生次氯酸和化合物 C，因此广泛用于游泳池消毒等。

10-1 画出化合物 A 的阴离子的结构式。

10-2 画出化合物 B 的结构式并写出它与水反应的化学方程式。

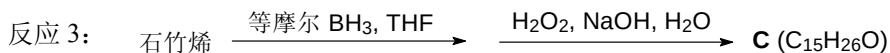
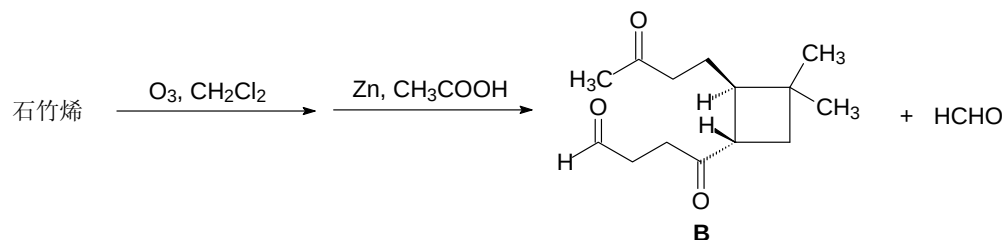
10-3 化合物 C 有一个互变异构体，给出 C 及其互变异构体的结构式。

10-4 写出上述尿素受热发生反应的配平的化学方程式。

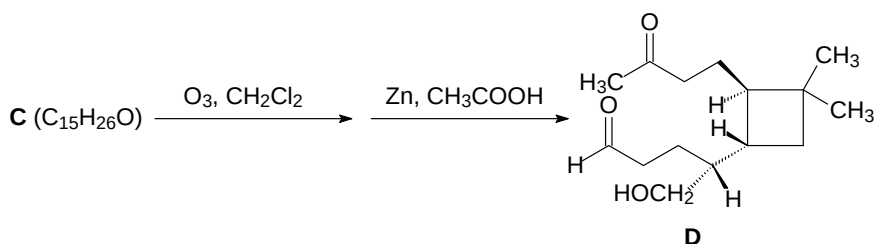
**第 11 题 (9 分)** 石竹烯 (Caryophyllene,  $C_{15}H_{24}$ ) 是一种含有双键的天然产物，其中一个双键的构型是反式的，丁香花气味主要是由它引起的。可从下面的反应推断石竹烯及其相关化合物的结构。



反应 2:



反应 4:



石竹烯的异构体——异石竹烯在反应 1 和反应 2 中也分别得到产物 A 和 B, 而在经过反应 3 后却得到了产物 C 的异构体, 此异构体在经过反应 4 后仍得到了产物 D。

11-1 在不考虑反应生成手性中心的前提下, 画出化合物 A、C 以及 C 的异构体的结构式;

11-2 画出石竹烯和异石竹烯的结构式;

11-3 指出石竹烯和异石竹烯的结构差别。

## 中国化学会第 22 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

### 第 1 题（14 分）

1-1 EDTA 是乙二胺四乙酸的英文名称的缩写, 市售试剂是其二水合二钠盐。

(1) 画出 EDTA 二钠盐溶液中浓度最高的阴离子的结构简式。

(2)  $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$  溶液可用于静脉点滴以排除体内的铅。写出这个排铅反应的化学方程式(用  $\text{Pb}^{2+}$  表示铅)。

(3) 能否用 EDTA 二钠盐溶液代替  $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$  溶液排铅? 为什么?

1-2 氨和三氧化硫反应得到一种晶体, 熔点  $205^\circ\text{C}$ , 不含结晶水。晶体中的分子有一个三重旋转轴, 有极性。画出这种分子的结构式, 标出正负极。

1-3  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  的磁矩为零, 给出铁原子的氧化态。 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  是鉴定  $\text{S}^{2-}$  的试剂, 二者反应得到紫色溶液, 写出鉴定反应的离子方程式。

1-4  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  微溶于水, 但在  $\text{HNO}_3$  ( $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $\text{HClO}_4$  ( $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 中可溶。写出能够解释  $\text{CaSO}_4$  在酸中溶解的反应方程式。

1-5 取质量相等的 2 份  $\text{PbSO}_4$  (难溶物) 粉末, 分别加入  $\text{HNO}_3$  ( $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和  $\text{HClO}_4$  ( $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 充分混合,  $\text{PbSO}_4$  在  $\text{HNO}_3$  能全溶, 而在  $\text{HClO}_4$  中不能全溶。简要解释  $\text{PbSO}_4$  在  $\text{HNO}_3$  中溶解的原因。

1-6 X 和 Y 在周期表中相邻。 $\text{CaCO}_3$  与 X 的单质高温反应, 生成化合物 B 和一种气态氧化物; B 与 Y 的单质反应生成化合物 C 和 X 的单质; B 水解生成 D; C 水解生成 E, E 水解生成尿素。确定 B、C、D、E、X 和 Y。

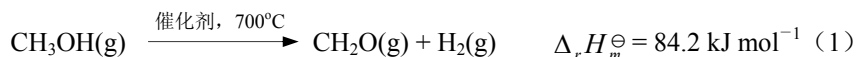
**第 2 题（5 分）** 化合物 X 是产量大、应用广的二元化合物, 大量用作漂白剂、饮水处理剂、消毒剂等。年产量达 300 万吨的氯酸钠是生产 X 的原料, 92% 用于生产 X——在酸性水溶液中用盐酸、二氧化硫或草酸还原。此外, 将亚氯酸钠固体装柱, 通入用空气稀释的氯气氧化, 也可生产 X。X 有极性和顺磁性, 不形成二聚体, 在碱性溶液里可发生歧化反应。

2-1 写出 X 的分子式和共轭  $\pi$  键 ( $\pi_n^m$ )。

2-2 分别写出上述用草酸还原和用氯气氧化生产 X 的反应方程式。

2-3 写出上述 X 歧化反应的化学方程式。

**第3题 (4分)** 甲醛是一种重要的化工产品,可利用甲醇脱氢制备,反应式如下:



向体系中通入空气,通过以下反应提供反应(1)所需热量:



要使反应温度维持在  $700^\circ\text{C}$ , 计算进料中甲醇与空气的摩尔数之比。已知空气中氧气的体积分数为 0.20。

**第4题 (10分)**  $(\text{CN})_2$  被称为拟卤素, 它的阴离子  $\text{CN}^-$  作为配体形成的配合物有重要用途。

**4-1**  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  反应可制得  $(\text{CN})_2$ , 写出反应方程式。

**4-2** 画出  $\text{CN}^-$ 、 $(\text{CN})_2$  的路易斯结构式。

**4-3** 写出  $(\text{CN})_2(\text{g})$  在  $\text{O}_2(\text{g})$  中燃烧的反应方程式。

**4-4**  $298\text{K}$  下,  $(\text{CN})_2(\text{g})$  的标准摩尔燃烧热为  $-1095\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  的标准摩尔燃烧热为  $1300\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓为  $227\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成焓为  $-286\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算  $(\text{CN})_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓。

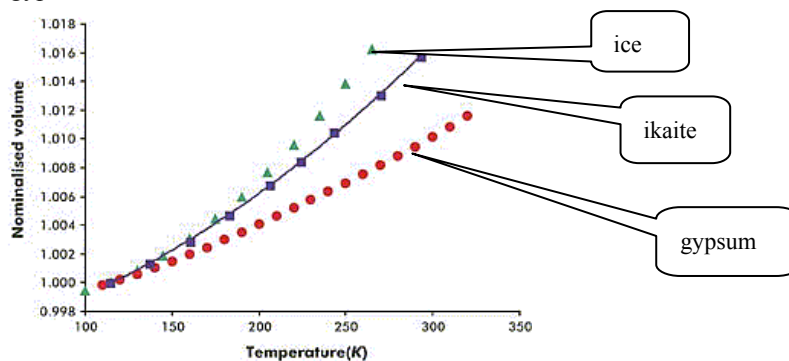
**4-5**  $(\text{CN})_2$  在  $300\sim 500^\circ\text{C}$  形成具有一维双链结构的聚合物, 画出该聚合物的结构。

**4-6** 电镀厂向含氰化物的电镀废液中加入漂白粉以消除有毒的  $\text{CN}^-$ , 写出化学方程式(漂白粉用  $\text{ClO}^-$  表示)。

**第5题 (5分)** 1963 年在格陵兰 Ika 峡湾发现一种水合碳酸钙矿物 ikaite。它形成于冷的海水中, 温度达到  $8^\circ\text{C}$  即分解为方解石和水。1994 年的文献指出: 该矿物晶体中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子被氧原子包围, 其中 2 个氧原子来自同一个碳酸根离子, 其余 6 个氧原子来自 6 个水分子。它的单斜晶胞的参数为:  $a = 887 \text{ pm}$ ,  $b = 823 \text{ pm}$ ,  $c = 1102 \text{ pm}$ ,  $\beta = 110.2^\circ$ , 密度  $d = 1.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ 。

**5-1** 通过计算得出这种晶体的化学式。

**5-2** 研究了这种晶体在加压下受热膨胀体积增大的情形, 并与冰及钙离子配位数也是 8 的二水合石膏晶体 (gypsum) 作了对比, 结果如下图所示(纵坐标为相对体积):



为什么选取冰和二水合石膏作对比? 实验结果说明什么?

**5-3** 这种晶体属于哪种类型的晶体? 简述理由。

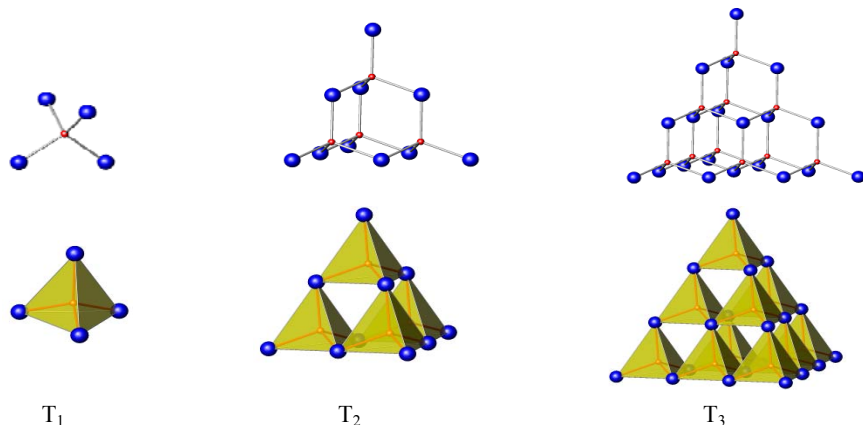
**第6题 (11分)** 在  $900^\circ\text{C}$  的空气中合成出一种含镧、钙和锰(摩尔比 2:2:1)的复合氧化物, 其中锰可能以 +2、+3、+4 或者混合价态存在。为确定该复合氧化物的化学式, 进行如下分析:

**6-1** 准确移取  $25.00 \text{ mL } 0.05301 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的草酸钠水溶液, 放入锥形瓶中, 加入  $25 \text{ mL}$  蒸馏水和  $5 \text{ mL } 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  溶液, 微热至  $60\sim 70^\circ\text{C}$ , 用  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 消耗  $27.75 \text{ mL}$ 。写出滴定过程发生的反应的方程式; 计算  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度。

**6-2** 准确称取  $0.4460 \text{ g}$  复合氧化物样品, 放入锥形瓶中, 加  $25.00 \text{ mL}$  上述草酸钠溶液和

30 mL  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  溶液, 在  $60\sim 70^\circ\text{C}$  下充分摇动, 约半小时后得到无色透明溶液。用上述  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 消耗 10.02 mL。根据实验结果推算复合氧化物中锰的价态, 给出该复合氧化物的化学式, 写出样品溶解过程的反应方程式。已知 La 的原子量为 138.9。

**第 7 题 (14 分)**  $\text{AX}_4$  四面体 (A 为中心原子, 如硅、锗; X 为配位原子, 如氧、硫) 在无机化合物中很常见。四面体  $\text{T}_1$  按下图所示方式相连可形成一系列“超四面体” ( $\text{T}_2$ 、 $\text{T}_3$ …) :



7-1 上图中  $\text{T}_1$ 、 $\text{T}_2$  和  $\text{T}_3$  的化学式分别为  $\text{AX}_4$ 、 $\text{A}_4\text{X}_{10}$  和  $\text{A}_{10}\text{X}_{20}$ , 推出超四面体  $\text{T}_4$  的化学式。

7-2 分别指出超四面体  $\text{T}_3$ 、 $\text{T}_4$  中各有几种环境不同的 X 原子, 每种 X 原子各连接几个 A 原子? 在上述两种超四面体中每种 X 原子的数目各是多少?

7-3 若分别以  $\text{T}_1$ 、 $\text{T}_2$ 、 $\text{T}_3$ 、 $\text{T}_4$  为结构单元共顶点相连 (顶点 X 原子只连接两个 A 原子), 形成无限三维结构, 分别写出所得三维骨架的化学式。

7-4 欲使上述  $\text{T}_3$  超四面体连接所得三维骨架的化学式所带电荷分别为 +4、0 和 -4, A 选  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  或  $\text{Ge}^{4+}$ , X 取  $\text{S}^{2-}$ , 给出带三种不同电荷的骨架的化学式 (各给出一种, 结构单元中的离子数成简单整数比)。

**第 8 题 (9 分)** 由烷基镁热分解制得镁的氢化物。实验测定, 该氢化物中氢的质量分数为 7.6%, 氢的密度为  $0.101 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 镁和氢的核间距为 194.8 pm。已知氢原子的共价半径为 37 pm,  $\text{Mg}^{2+}$  的离子半径为 72 pm。

8-1 写出该氢化物中氢的存在形式, 并简述理由。

8-2 将上述氢化物与金属镍在一定条件下用球磨机研磨, 可制得化学式为  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  的化合物。X-射线衍射分析表明, 该化合物的立方晶胞的面心和顶点均被镍原子占据, 所有镁原子的配位数都相等。推断镁原子在  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  晶胞中的位置 (写出推理过程)。

8-3 实验测定, 上述  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  晶体的晶胞参数为 646.5 pm, 计算该晶体中镁和镍的核间距。已知镁和镍的原子半径分别为 159.9 pm 和 124.6 pm。

8-4 若以材料中氢的密度与液态氢密度之比定义储氢材料的储氢能力, 计算  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  的储氢能力 (假定氢可全部放出; 液氢的密度为  $0.0708 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。

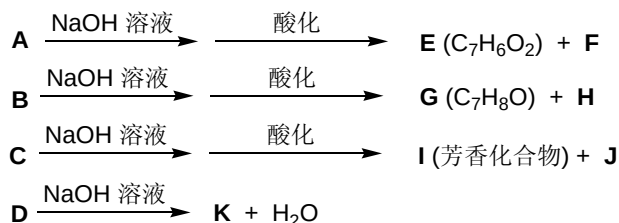
**第 9 题 (7 分)** 化合物 A、B 和 C 互为同分异构体。它们的元素分析数据为: 碳 92.3%, 氢 7.7%。1 mol A 在氧气中充分燃烧产生 179.2 L 二氧化碳 (标准状况)。A 是芳香化合物, 分子中所有的原子共平面; B 是具有两个支链的链状化合物, 分子中只有两种不同化学环境的氢原子, 偶极矩等于零; C 是烷烃, 分子中碳原子的化学环境完全相同。

9-1 写出 A、B 和 C 的分子式。

9-2 画出 A、B 和 C 的结构简式。

**第 10 题 (11 分)** 化合物 A、B、C 和 D 互为同分异构体, 分子量为 136, 分子中只含碳、

氢、氧，其中氧的含量为 23.5%。实验表明：化合物 A、B、C 和 D 均是一取代芳香化合物，其中 A、C 和 D 的芳环侧链上只含一个官能团。4 个化合物在碱性条件下可以进行如下反应：



10-1 写出 A、B、C 和 D 的分子式。

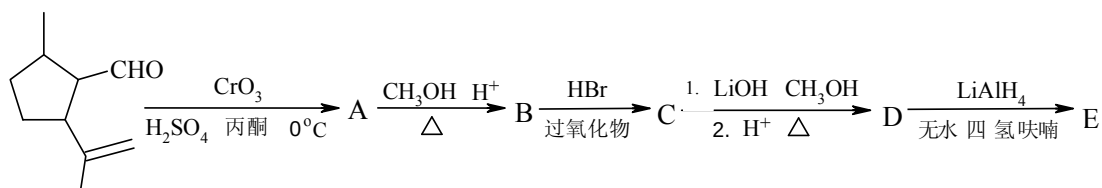
10-2 画出 A、B、C 和 D 的结构简式。

10-3 A 和 D 分别与 NaOH 溶液发生了哪类反应？

10-4 写出 H 分子中官能团的名称。

10-5 现有如下溶液：HCl、HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、NaOH、NaHCO<sub>3</sub>、饱和 Br<sub>2</sub> 水、FeCl<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl。从中选择合适试剂，设计一种实验方案，鉴别 E、G 和 I。

**第 11 题 (10 分)** 1941 年从猫薄荷植物中分离出来的荆芥内酯可用作安眠药、抗痉挛药、退热药等。通过荆芥内酯的氢化反应可以得到二氢荆芥内酯，后者是有效的驱虫剂。为研究二氢荆芥内酯的合成和性质，进行如下反应：



写出 A、B、C、D 和 E 的结构简式（不考虑立体异构体）。

## 中国化学会

### 2008 年第 22 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）备用试题

2008 年 10 月 19 日 9:00—12:00

**第 1 题 (8 分)** X 是碘一氧系中研究得最多的稳定化合物，白色粉状固体，分解温度 573K，相对分子质量 334。在 343K 时能将一氧化碳定量地转变为 CO<sub>2</sub>，这一性质被用于合成氨厂中测定合成气中 CO 的含量。

1—1 写出 X 的化学式及其热分解反应方程式

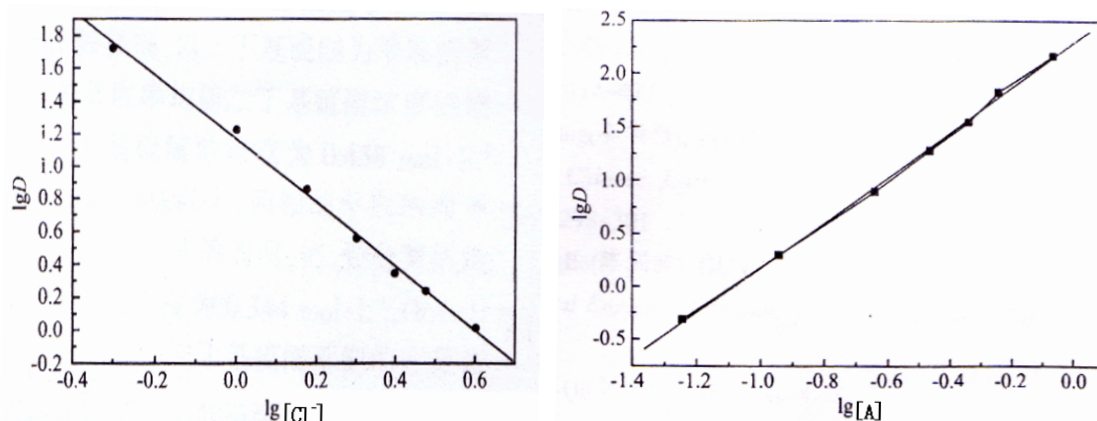
1—2 写出 X 与 CO 反应的化学方程式，并简述 X 能用于测定合成气中 CO 含量的理由。

1—3 画出 X 的分子结构示意图

1—4 X 的水溶液中添加盐酸并将逸出的气体通入氯仿中得化合物 Y，Y 是制造一种灭火器的原料，写出上述两步反应的化学方程式。

**第 2 题 (11 分)** 钼是一种重要的贵金属，自然界中常以伴生矿和二次形态存在，提取、分离、提纯和回收工作显得很重要，溶剂萃取法易实现工业化作业，萃取剂容易回收利用。回收钼的中间物常以 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形态存在于溶液中，利用某些含硫萃取剂可以有效地将钼与其它贵，贱金属分离，如二丁基硫醚（以 A 表示）的煤油溶液对钼（II）的萃取率 >99.9%，而此时钼和铂

的分离系数达到 1578, 与铜、铁和镍等的分离系数均高于 7500, 可有效地将贱金属分离。图 1 是在固定酸度、钼浓度、A 浓度和相比的条件下  $\lg D \sim \lg[\text{Cl}^-]$  的关系, 图 2 是在固定酸度、钼浓度、 $\text{Cl}^-$  浓度和相比时  $\lg D \sim \lg[\text{A}]$  的关系。整个萃取过程中钼(II)的配位数和温度保持不变。(注:  $D$  为分配系数, 其值指有机相中金属组分浓度与平衡水相中金属组分浓度之比)



- 2—1 推断萃取配合物的化学组成(列出推断过程)及写出萃取钼的化学反应方程式。
- 2—2 写出萃取配合物的结构式及其异构体。
- 2—3 简述 A 能高效萃取钼的原因。
- 2—4 萃取过程属什么反应类型。

### 第 3 题 (11 分)

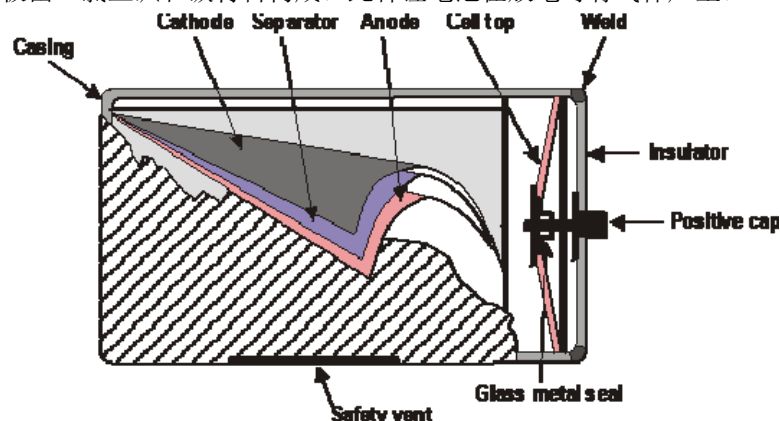
3—1  $\text{PCl}_3$  和  $\text{NH}_3$  在  $\text{CHCl}_3$  中于 195K 时生成 A 物质, A 不稳定在稍高温度下即分解为一种不溶于液氨、氯仿等溶剂中的黄色无定形物质 B, B 中含磷 68.89%。写出生成 A 的化学反应方程式和 A 分解为 B 的反应方程式, 画出 B 的路易斯结构式。

3—2  $\text{POCl}_3$  和  $\text{NH}_3$  作用生成一种易溶于水的晶体 C, 它在  $\text{NaOH}$  溶液中水解浓缩得化合物 D, D 于 483K 时置于真空条件下发生缩合反应生成 E, 数天后将 E 在水中重结晶得到含十个结晶水的盐类 F, F 和十水焦磷酸钠是等电子体。

- (1) 写出  $\text{POCl}_3$  和  $\text{NH}_3$  作用生成 C 的反应方程式。
- (2) 写出 C 在  $\text{NaOH}$  溶液中水解生成 D 的反应方程式。
- (3) 写出 D 转变为 E 的反应方程式, 画出 E 的阴离子结构简式。

3—3 过氧化氢作用于冷的饱和的硫代硫酸钠溶液, 冷却后得一种含硫为 40.37% 的固体, 写出化学反应方程式及其阴离子结构。

**第 4 题 (10 分)** 锂电池广泛用于手机、数码相机及便携式电脑中。锂电池的负极通常由金属锂构成, 正极由二氯亚砷和碳材料构成。此种锂电池在放电时有气体产生。



4—1 写出锂电池放电时的负极反应、正极反应及总反应。

4—2 从下面所给电对中选择合适的电对,利用其标准电极电势计算电池反应的标准电动势。

$$E^\circ(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3.045\text{V}; \quad E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.360\text{V}; \quad E^\circ(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.310\text{V}; \quad E^\circ(\text{S}^{4+}/\text{S}) = -0.520\text{V}$$

4—3 常温下,若电池反应系数为整数时的平衡常数为  $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,求所产生气体的平衡分压。

4—4 该反应的熵是增加还是减少?反应是否自发进行?

**第5题(12分)** 锌铝合金的主要成分有 Zn、Al、Cu、Si 和 Fe 等元素。称取该合金样品 1.1255g,用 HCl 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶解、煮沸除去过量  $\text{H}_2\text{O}_2$  后过滤,滤液定容于 250mL 容量瓶中。按下列步骤测定各组分含量:

5—1 用移液管移取 50.00mL 滤液于 250mL 碘量瓶中,控制溶液的  $\text{pH}=3\sim 4$ ,加入过量 KI 溶液,用 6.45mL  $0.01122\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定至终点。写出碘量瓶中发生的化学反应方程式;溶液的  $\text{pH}$  太低或过高对分析结果有何影响?该滴定反应可用什么指示剂指示终点;计算合金中 Cu 的质量分数;

5—2 另取 25.00mL 滤液于 250mL 锥形瓶中,加入过量的 EDTA 溶液,煮沸稍冷后加入适量六次甲基四胺调  $\text{pH}=5\sim 6$ ,再过量 5mL,用  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液滴至指示剂刚好变色,然后加入过量  $\text{NH}_4\text{F}$  煮沸,再用  $0.03245\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$  标准溶液 22.50mL 滴至终点。计算合金中 Al 的质量分数;说明加入过量  $\text{NH}_4\text{F}$  的作用;解释为何前后两次用  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液滴定。若三次平行测定 Al 的质量分数分别为 0.1758、0.1748 和 0.1752mL,计算结果的相对平均偏差。

**第6题(12分)**  $\text{LiMO}_2$  (M 为过渡金属)晶体是良好的导电材料,属六方晶系。其中 Li 在晶胞的顶点,三个 M 原子在六棱柱的三个不相邻的三角形的中线上并位于  $1/2$  的高度上,O 原子也在这条中线上但高度分别为  $1/4$  和  $3/4$ 。

6—1 试画出  $\text{LiMO}_2$  的一个晶胞。

6—2 写出 Li, M 及 O 原子的分数坐标。

6—3 这个晶胞中 O 原子占据的是什么空隙?占据率是多少?

6—4 试推测其导电机理。

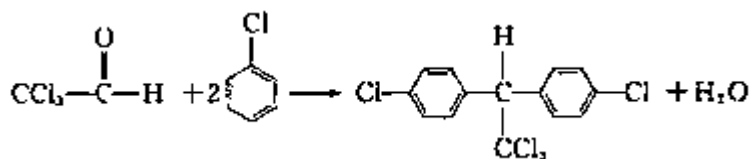
**第7题(8分)**  $\text{CaWO}_4$  是一种无机发光材料,属四方晶系,晶胞参数为  $a=525\text{pm}$ ,  $c=1135\text{pm}$ ,相当与由二个小立方体组成。上下两底面的 8 个顶点是  $\text{WO}_4^{2-}$ ,上面小立方体的 3 个面心是  $\text{WO}_4^{2-}$ ,下面小立方体的 3 个面心是  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  填在上下二个立方体的其余面心位置上,4 个侧棱中点为  $\text{Ca}^{2+}$ 。

7—1 试画出  $\text{CaWO}_4$  的一个晶胞。晶胞中有几个结构基元,结构基元是什么?

7—2 推测其发光机理。

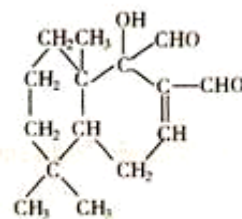
**第8题(6分)** 化合物 A, B, C 都具有分子式  $\text{C}_5\text{H}_8$ ,它们都能使溴的四氯化碳溶液褪色。A 与硝酸银氨溶液作用可生成沉淀, B, C 不能,当用热的高锰酸钾溶液氧化时,化合物 A 得到丁酸和二氧化碳,化合物 B 得到乙酸和丙酸,化合物 C 得到戊二酸。试写出 A, B, C 的结构式。

**第9题(10分)** 滴滴涕 (DDT) 是 20 世纪 60 年代前广为应用的一种杀虫剂,它是由三氯乙醛和氯苯通过如下反应制备得到:



DDT 因其稳定性、脂溶性、药效普适性等特点,而大量生产,普遍使用,以致最终造成环境污染。从 70 年代初起,美国、瑞士等国相继禁止生产 DDT。我国政府 1985 年明令全部禁止使用 DDT。

为了杀灭对人类有害的昆虫,而又避免或减少污染环境和破坏生态平衡,化学工作者进行了不懈的努力,研制出多种新型杀虫剂,以代替 DDT 等农药。例如化合物 A (如下) 就是其中的一种。



请完成下列各题:

9-1 氯苯是一种重要的化工原料,由苯和氯气生产氯苯的反应是 ( )

- A. 化合反应    B. 分解反应    C. 取代反应    D. 加成反应

9-2 下列关于 DDT 的说法不正确的是 ( )

- A. DDT 也能杀死有益的生物    B. DDT 极易溶于水  
C. DDT 是烃的衍生物    D. DDT 不易被生物分解

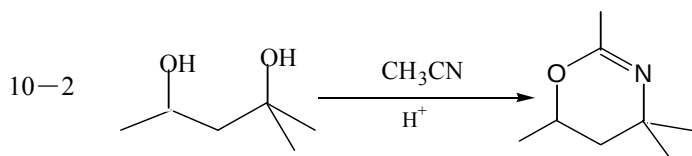
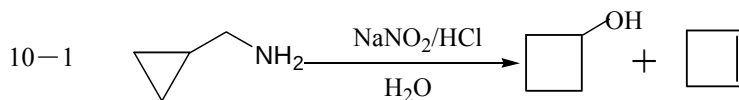
9-3 化合物 A 含有的官能团有 \_\_\_\_\_。

9-4 南极企鹅和北极土著居民的体内也曾发现微量的 DDT,造成这种情况的主要原因是 \_\_\_\_\_。

实验又证实,当初美国加利福尼亚州受污染的达莱湖里大鱼体内一类组织中,DDT 的浓度竟高达 7500 ppm,可毒死食鱼鸟。这类组织是 \_\_\_\_\_。

9-5 为避免或减少污染环境和破坏生态平衡,对化学新农药必备的生物化学特性,应作何规定? \_\_\_\_\_。

第 10 题 (12 分) 写出下列反应机理



## 中国化学会第 23 届全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 试题

(2009 年 9 月 13 日 9:00 — 12:00 共 3 小时)

### 第 1 题 (20 分)

1-1 Lewis 酸和 Lewis 碱可以形成酸碱复合物。根据下列两个反应式判断反应中所涉及 Lewis 酸的酸性强弱,并由强到弱排序。



1-2

(1) 分别画出  $\text{BF}_3$  和  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  的分子构型,指出中心原子的杂化轨道类型。

(2) 分别画出  $\text{F}_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$  和  $\text{F}_4\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$  的分子构型,并指出分子中 Si 和 B 的杂化轨道类型。

1-3 将  $\text{BCl}_3$  分别通入吡啶和水中,会发生两种不同类型的反应。写出这两种反应的化学方

程式。

1—4  $\text{BeCl}_2$  是共价分子，可以以单体、二聚体和多聚体形式存在。分别画出它们的结构简式，并指出 Be 的杂化轨道类型。

1—5 高氧化态 Cr 的过氧化物大多不稳定，容易分解，但  $\text{Cr}(\text{O}_2)_2[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$  却是稳定的。这种配合物仍保持 Cr 的过氧化物的结构特点。画出该化合物的结构简式，并指出 Cr 的氧化态。

1—6 某些烷基取代的金属羰基化合物可以在其他碱性配体的作用下发生羰基插入反应，生成酰基配合物。画出  $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)$  和  $\text{PPh}_3$  反应的产物的结构简式，并指出 Mn 的氧化态。

### 第 2 题 (6 分)

下列各实验中需用浓 HCl 而不能用稀 HCl 溶液，写出反应方程式并阐明理由。

2—1 配制  $\text{SnCl}_2$  溶液时，将  $\text{SnCl}_2(\text{s})$  溶于浓 HCl 后再加水冲稀。

2—2 加热  $\text{MnO}_2$  的浓 HCl 溶液制取氯气。

2—3 需用浓 HCl 溶液配制王水才能溶解金。

### 第 3 题 (5 分) 用化学反应方程式表示：

3—1 用浓氨水检查氯气管道的漏气；

3—2 在酸性介质中用锌粒还原  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子时，溶液颜色经绿色变成天蓝色，放置后溶液又变为绿色。

### 第 4 题 (4 分)

我国石油工业一般采用恒电流库伦分析法测定汽油的溴指数。溴指数是指每 100 克试样消耗溴的毫克数，它反映了试样中  $\text{C}=\text{C}$  的数目。测定时将  $V$  (毫升) 试样加入库伦分析池中，利用电解产生的溴与不饱和烃反应。当反应完全后，过量溴在指示电极上还原而指示终点。支持电解质为  $\text{LiBr}$ ，溶剂系统仅含 5% 水，其余为甲醇、苯与醋酸。

设  $d$  为汽油试样密度， $Q$  为终点时库伦计指示的溴化反应消耗的电量 (库伦)。

4—1 导出溴指数与  $V$ 、 $d$  和  $Q$  的关系式 (注：关系式中只允许有一个具体的数值)。

4—2 若在溶剂体系中增加苯的比例，说明其优缺点。

**第 5 题 (8 分)** 皂化当量是指每摩尔氢氧根离子所能皂化的酯 (样品) 的质量 (mg)。可用如下方法测定皂化当量 (适用范围：皂化当量  $100-1000 \text{mg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，样品量  $5-100 \text{mg}$ )：准确称取  $X(\text{mg})$  样品，置于皂化瓶中，加入适量  $0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾醇溶液，接上回流冷凝管和碱石灰管，加热回流 0.5~3 小时；皂化完成后，用 1~2 mL 乙醇淋洗冷凝管内壁，拆去冷凝管，立即加入 5 滴酚酞，用  $0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸溶液酸化，使酸稍过量；将酸化后的溶液转移到锥形瓶中，用乙醇淋洗皂化瓶数遍，洗涤完的醇溶液也均移入锥形瓶中；向锥形瓶滴加  $0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾醇溶液，直至溶液显浅红色；然后用  $0.0250 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸溶液滴定至刚好无色，消耗盐酸  $V_1(\text{mL})$ ；再加入 3 滴溴酚蓝指示剂，溶液显蓝色，用  $0.0250 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸溶液滴定至刚刚呈现绿色，即为滴定终点，消耗盐酸  $V_2(\text{mL})$ 。

在没有酯存在下重复上述实验步骤，消耗标准盐酸溶液分别为  $V_3$  和  $V_4(\text{mL})$ 。

5—1 碱石灰管起什么作用？

5—2 写出计算皂化当量的公式。

5—3 样品中的游离羧酸将对分析结果有什么影响？如何消除影响？

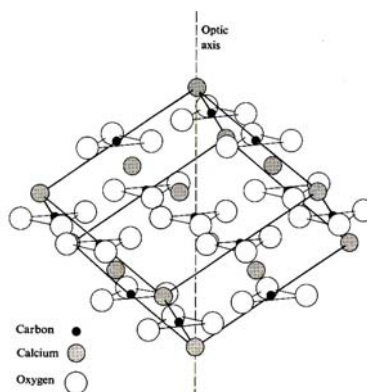
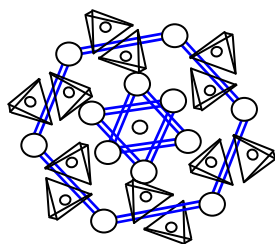
### 第 6 题 (10 分)

6—1 文献中常用下面右图表达方解石的晶体结构，图中的平行六面体是不是方解石的一个晶胞？简述理由。

6—2 文献中常用下面左图表达六方晶体氟磷灰石的晶体结构，该图是  $c$  轴投影图，位于图

中心的球是氟，大球是钙，四面体是磷酸根（氧原子未画出）。

试以此图为基础用粗线画出氟磷灰石晶胞的  $c$  轴投影图，设晶胞顶角为氟原子，其他原子可不补全。



6—3 某晶体的晶胞参数为： $a=250.4\text{pm}$ ， $c=666.1\text{pm}$ ， $\gamma=120^\circ$ ；原子 A 的原子坐标为  $(0, 0, 1/2)$  和  $(1/3, 2/3, 0)$ ，原子 B 的原子坐标为  $(1/3, 2/3, 1/2)$  和  $(0, 0, 0)$ 。

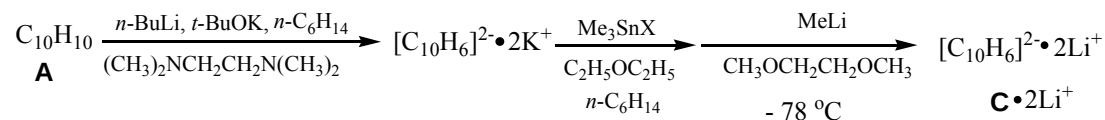
(1) 试画出该晶体的晶胞透视图（设晶胞底面即  $ab$  面垂直于纸面，A 原子用“○”表示，B 原子用“●”表示）。

(2) 计算上述晶体中 A 和 B 两原子间的最小核间距  $d(\text{AB})$ 。

(3) 共价晶体的导热是共价键的振动传递的。实验证实，该晶体垂直于  $c$  轴的导热性比平行于  $c$  轴的导热性高 20 倍。用上述计算结果说明该晶体的结构与导热性的关系。

### 第 7 题 (8 分)

1964 年，合成大师 Woodward 提出了利用化合物 A ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ ) 作为前体合成一种特殊的化合物 B ( $\text{C}_{10}\text{H}_6$ )。化合物 A 有三种不同化学环境的氢，其数目比为 6:3:1；化合物 B 分子中所有氢的化学环境相同，B 在质谱仪中的自由区场中寿命约为 1 微秒，在常温下不能分离得到。三十年后化学家们终于由 A 合成了第一个碗形芳香二价阴离子 C， $[\text{C}_{10}\text{H}_6]^{2-}$ 。化合物 C 中六个氢的化学环境相同，在一定条件下可以转化为 B。化合物 A 转化为 C 的过程如下所示：



7—1 A 的结构简式：

7—2 B 的结构简式：

7—3 C 的结构简式：

7—4 B 是否具有芳香性？为什么？

### 第 8 题 (16 分)

8—1 化合物 A 是一种重要化工产品，用于生产染料、光电材料和治疗疣的药物等。A 由第一、二周期元素组成，白色晶体，摩尔质量  $114.06\text{g/mol}$ ，熔点  $293^\circ\text{C}$ ，酸常数  $\text{p}K_{\text{a}1}=1.5$ ， $\text{p}K_{\text{a}2}=3.4$ ；酸根离子  $\text{A}^{2-}$  中同种化学键是等长的，存在一根四重旋转轴。

(1) 画出 A 的结构简式。

(2) 为什么  $\text{A}^{2-}$  离子中同种化学键是等长的？

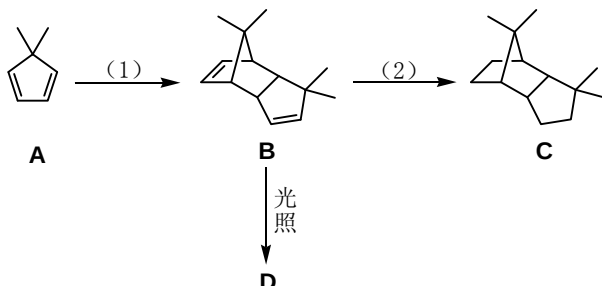
(3)  $\text{A}^{2-}$  离子有几个镜面？

8—2 顺反丁烯二酸的四个酸常数为  $1.17 \times 10^{-2}$ ， $9.3 \times 10^{-4}$ ， $2.9 \times 10^{-5}$  和  $2.60 \times 10^{-7}$ 。指出这些常数分别是哪个酸的几级酸常数，并从结构与性质的角度简述你做出判断的理由。

8—3 氨基磺酸是一种重要的无机酸，用途广泛，全球年产量逾 40 万吨，分子量为 97.09。晶体结构测定证实分子中有三种化学键，键长分别为 102、144 和 176pm。氨基磺酸易溶于水，在水中的酸常数  $K_{\text{a}}=1.01 \times 10^{-1}$ ，其酸根离子中也有三种键长，分别为 100、146 和 167pm。

- (1) 计算  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨基磺酸水溶液的 pH 值；  
 (2) 从结构与性质的关系解释为什么氨基磺酸是强酸？  
 (3) 氨基磺酸可用作游泳池消毒剂氯水的稳定剂，这是因为氨基磺酸与  $\text{Cl}_2$  的反应产物一氯代物能缓慢释放次氯酸。写出形成一氯代物以及一氯代物与水反应的方程式。

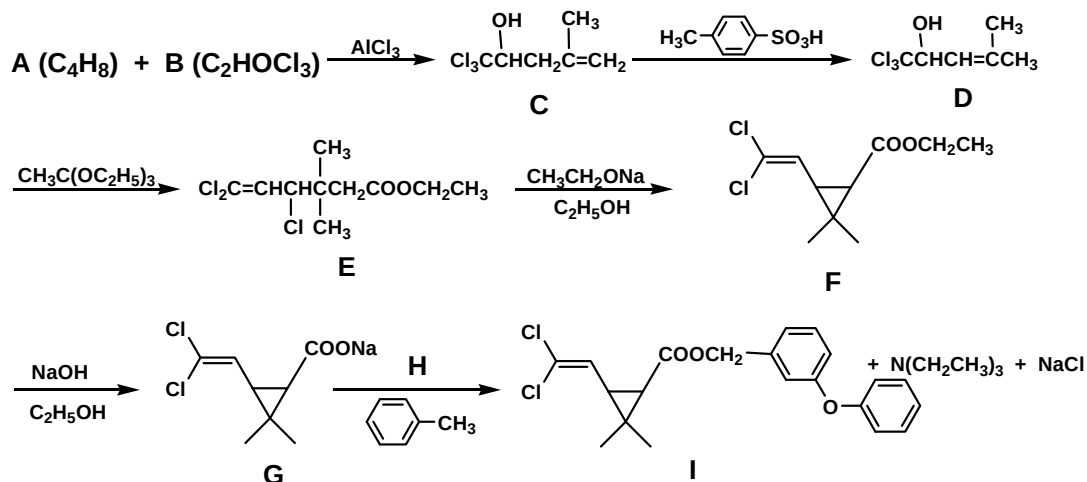
第 9 题 (8 分) 请根据以下转换填空：



- 9-1 (1) 的反应条件\_\_\_\_\_ (1) 的反应类别\_\_\_\_\_ (2) 的反应类别\_\_\_\_\_。  
 9-2 分子 A 中有个一级碳原子，有个二级碳原子，有个三级碳原子，有个四级碳原子，至少有个氢原子共平面。  
 9-3 B 的同分异构体 D 的结构简式是：  
 9-4 E 是 A 的一种同分异构体，E 含有  $\text{sp}$ 、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$  杂化的碳原子，分子中没有甲基，E 的结构简式是：

第 10 题 (15 分)

高效低毒杀虫剂氯菊酯 (I) 可通过下列合成路线制备：



- 10-1 (1) 化合物 A 能使溴的四氯化碳溶液褪色且不存在几何异构体。  
 A 的结构简式\_\_\_\_\_ B 的结构简式\_\_\_\_\_  
 10-2 化合物 E 的系统名称\_\_\_\_\_化合物 I 中官能团的名称\_\_\_\_\_  
 10-3 由化合物 E 生成化合物 F 经历了步反应，每步反应的反应类别分别是。  
 10-4 在化合物 E 转化成化合物 F 的反应中，能否用  $\text{NaOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  代替  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液?为什么?  
 10-5 化合物 G 和 H 反应生成化合物 I、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  和  $\text{NaCl}$ ，由此可推断：  
 H 的结构简式\_\_\_\_\_ H 分子中氧原子至少与\_\_\_\_\_个原子共平面。  
 10-6 芳香化合物 J 比 F 少两个氢，J 中有三种不同化学环境的氢，它们的数目比是 9:2:1，则 J 可能的结构为 (用结构简式表示)：

## 中国化学会第 24 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

(2010 年 9 月 12 日 9:00 — 12:00 共 3 小时)

| 题号  | 1  | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7  | 8 | 9  | 10 | 11 | 总分  |
|-----|----|---|---|---|----|---|----|---|----|----|----|-----|
| 满分  | 15 | 5 | 7 | 8 | 11 | 8 | 13 | 6 | 11 | 7  | 9  | 100 |
| 得分  |    |   |   |   |    |   |    |   |    |    |    |     |
| 评卷人 |    |   |   |   |    |   |    |   |    |    |    |     |

- 竞赛时间 3 小时。迟到超过半小时者不能进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到，把试卷（背面朝上）放在桌面上，立即起立撤离考场。
- 试卷装订成册，不得拆散。所有解答必须写在指定的位置，用铅笔解答无效（包括作图）。草稿纸另附一张。不得持有任何其他纸张。
- 凡凡要求计算或推导者，必须给出计算或推导过程。没有计算或推导过程，答题无效。
- 姓名、报名号和所属学校必须写在首页左侧指定位置，写在其他地方者按废卷论处。
- 用涂改液涂改的解答无效。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

|             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| H<br>1.008  | 元素周期表       |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             | He<br>4.003 |
| Li<br>6.941 | Be<br>9.012 |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             | B<br>10.81  | C<br>12.01  | N<br>14.01  | O<br>16.00  | F<br>19.00  | Ne<br>20.18 |
| Na<br>22.99 | Mg<br>24.31 |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             | Al<br>26.98 | Si<br>28.09 | P<br>30.97  | S<br>32.07  | Cl<br>35.45 | Ar<br>39.95 |
| K<br>39.10  | Ca<br>40.08 | Sc<br>44.96 | Ti<br>47.88 | V<br>50.94  | Cr<br>52.00 | Mn<br>54.94 | Fe<br>55.85 | Co<br>58.93 | Ni<br>58.69 | Cu<br>63.55 | Zn<br>63.39 | Ga<br>69.72 | Ge<br>72.61 | As<br>74.92 | Se<br>78.96 | Br<br>79.90 | Kr<br>83.80 |
| Rb<br>85.47 | Sr<br>87.62 | Y<br>88.91  | Zr<br>91.22 | Nb<br>92.91 | Mo<br>95.94 | Tc<br>[98]  | Ru<br>101.1 | Rh<br>102.9 | Pd<br>106.4 | Ag<br>107.9 | Cd<br>112.4 | In<br>114.8 | Sn<br>118.7 | Sb<br>121.8 | Te<br>127.6 | I<br>126.9  | Xe<br>131.3 |
| Cs<br>132.9 | Ba<br>137.3 | La-Lu       | Hf<br>178.5 | Ta<br>180.9 | W<br>183.8  | Re<br>186.2 | Os<br>190.2 | Ir<br>192.2 | Pt<br>195.1 | Au<br>197.0 | Hg<br>200.6 | Tl<br>204.4 | Pb<br>207.2 | Bi<br>209.0 | Po<br>[210] | At<br>[210] | Rn<br>[222] |
| Fr<br>[223] | Ra<br>[226] | Ac-Lr       | Rf<br>[262] | Db<br>[266] | Sg<br>[264] | Bh<br>[277] | Hs<br>[268] | Mt<br>[281] | Ds<br>[272] | Rg          | Cn          | Uut         | Uuq         | Uup         | Uuh         | Uus         | Uuo         |

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

|    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

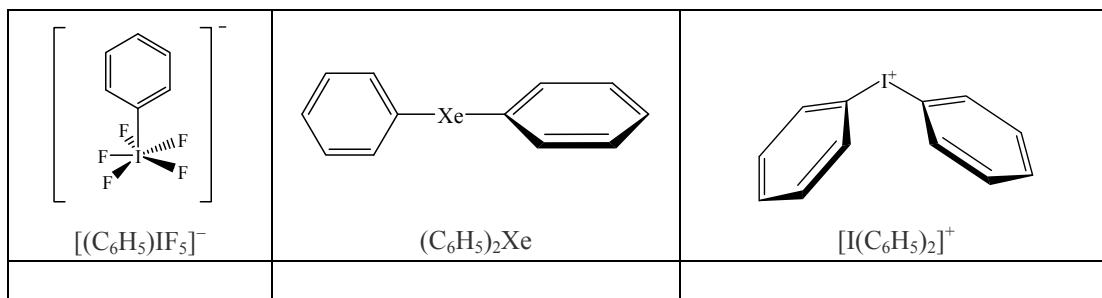
气体常数  $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  法拉第常数  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

阿伏加德罗常数  $N_A = 6.022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

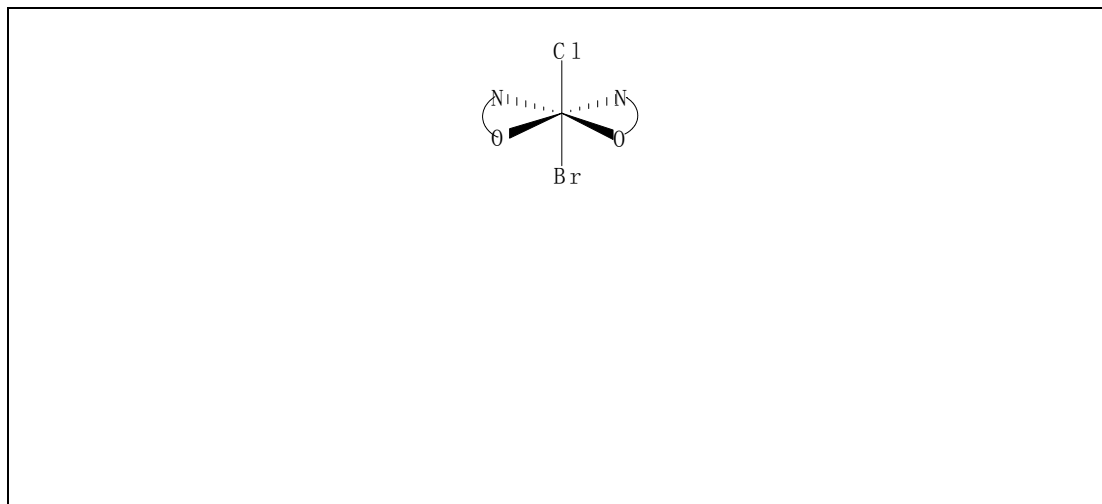
## 第 1 题 (15 分)

1—1 2009 年 10 月合成了第 117 号元素，从此填满了周期表第七周期所有空格，是元素周期系发展的一个里程碑。117 号元素是用  $^{249}\text{Bk}$  轰击  $^{48}\text{Ca}$  靶合成的，总共得到 6 个 117 号元素的原子，其中 1 个原子经  $p$  次  $\alpha$  衰变得到  $^{270}\text{Db}$  后发生裂变；5 个原子则经  $q$  次  $\alpha$  衰变得到  $^{281}\text{Rg}$  后发生裂变。用元素周期表上的 117 号元素符号，写出得到 117 号元素的核反应方程式（在元素符号的左上角和左下角分别标出质量数和原子序数）。

1—2 写出下列结构的中心原子的杂化轨道类型：



1—3 一氯一溴二(氨基乙酸根)合钴(III)酸根离子有多种异构体,其中之一可用如下简式表示。请依样画出其他所有八面体构型的异构体。



**第2题 (5分)** 最近我国有人报道,将  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的硫化钠溶液装进一只掏空洗净的鸡蛋壳里,将蛋壳开口朝上,部分浸入盛有  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的氯化铜溶液的烧杯中,在静置一周的过程中,蛋壳外表面逐渐出现金属铜,同时烧杯中的溶液渐渐褪色,并变得混浊。

2—1 设此装置中发生的是铜离子和硫离子直接相遇的反应,已知  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  和  $\varphi^\ominus(\text{S}/\text{S}^{2-})$  分别为  $0.345 \text{ V}$  和  $-0.476 \text{ V}$ ,  $nFE^\ominus = RT \ln K$ ,  $E^\ominus$  表示反应的标准电动势,  $n$  为该反应得失电子数。计算  $25^\circ\text{C}$  下硫离子和铜离子反应得到铜的反应平衡常数,写出平衡常数表达式。

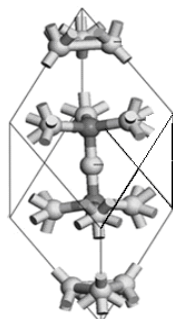
2—2 金属铜和混浊现象均出现在蛋壳外,这意味着什么?

2—3 该报道未提及硫离子与铜离子相遇时溶液的 pH。现设  $\text{pH} = 6$ , 写出反应的离子方程式。

2—4 请对此实验结果作一简短评论。

**第3题 (7分)** 早在 19 世纪人们就用金属硼化物和碳反应得到了碳化硼。它是迄今已知的除金刚石和氮化硼外最硬的固体。1930 年确定了它的理想化学式。左下图是 2007 年发表的一篇研究论文给出的碳化硼晶胞简图。

3—1 该图给出了晶胞中的所有原子，除“三原子”（中心原子和与其相连的 2 个原子）外，晶胞的其余原子都是  $B_{12}$  多面体中的 1 个原子， $B_{12}$  多面体的其他原子都不在晶胞内，均未画出。图中原子旁的短棍表示该原子与其他原子相连。若上述“三原子”都是碳原子，写出碳化硼的化学式。



3—2 该图有什么旋转轴？有无对称中心和镜面？若有，指出个数及它们在图中的位置（未指出位置不得分）。

3—3 该晶胞的形状属于国际晶体学联合会在 1983 年定义的布拉维系七种晶胞中的哪一种？（注：国际晶体学联合会已于 2002 年改称 Bravais systems 为 lattice systems, 后者尚无中文译名。）

#### 第 4 题（8 分）

4—1 分别将  $O_2$ 、 $KO_2$ 、 $BaO_2$  和  $O_2[AsF_6]$  填入与 O—O 键长相对应的空格中。

|        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| O—O 键长 | 112 pm | 121 pm | 128 pm | 149 pm |
| 化学式    |        |        |        |        |

4—2 在配合物 A 和 B 中， $O_2$  为配体与中心金属离子配位。A 的化学式为  $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]^{4+}$ ，其 O—O 的键长为 147 pm；B 的化学式为  $Co(bzacen)PyO_2$ ，其 O—O 的键长为 126 pm，Py 是吡啶 ( $C_5H_5N$ )，bzacen 是四齿配体  $[C_6H_5-C(O^-)=CH-C(CH_3)=NCH_2-]_2$ 。B 具有室温吸氧，加热脱氧的功能，可作为人工载氧体。画出 A 和 B 的结构简图（图中必须明确表明 O—O 与金属离子间的空间关系），并分别指出 A 和 B 中 Co 的氧化态。

|         |   |   |
|---------|---|---|
| 配合物     | A | B |
| 结构简图    |   |   |
| Co 的氧化态 |   |   |

第 5 题（11 分）把红热的玻棒插入橙红色固体 A 中，A 受热后喷射出灰绿色粉末 B 和无色无味气体 C。镁在 C 中加热生成灰色固体 D。B 在过量的 NaOH 溶液中加热溶解，得到绿色溶液 E。将适量  $H_2O_2$  加入 E 中，加热，得到黄色溶液 F。F 酸化后变为橙色溶液 G。向 G 中加入  $Pb(NO_3)_2$  溶液，得到黄色沉淀 H。

5—1 写出 A、B、C、D、E、F、G 和 H 的化学式。

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| A | B | C | D |
| E | F | G | H |

5—2 写出由 E 转变为 F，F 转变为 G，G 转变为 H 的离子方程式。

E 转变为 F

F 转变为 G

G 转变为 H

5-3 A 中的金属元素 M 可以形成  $\text{MO}_2$  和  $\text{ZnM}_2\text{O}_4$ , 它们均为磁性材料, 广泛用于制作磁带和磁盘。分别写出  $\text{MO}_2$  和  $\text{ZnM}_2\text{O}_4$  中 M 的价电子组态。

5-4 A 中的金属元素 M 可以形成不同形式的羰基化合物或者羰基阴离子, 按照 18 电子规则画出  $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$  的阴离子结构, 指出 M 的氧化态。

**第 6 题 (8 分)** 在我国青海、西藏等地有许多干涸盐湖盛产一种钠盐 Q。Q 为一种易溶于水的白色固体。Q 的水溶液用硫酸酸化, 得到弱酸 X。X 为无色小片状透明晶体。X 和甲醇在浓硫酸存在下生成易挥发的 E。E 在空气中点燃呈现绿色火焰。E 和 NaH 反应得到易溶于水的白色固态化合物 Z (分子量 37.83)。

6-1 写出由 Q 得到 X 的离子方程式。

6-2 写出 X 在水中的电离方程式。

6-3 写出 X 和甲醇在浓硫酸存在下生成 E 的化学方程式。

6-4 写出 E 燃烧反应的化学方程式。

6-5 写出由 E 和 NaH 制备 Z 的化学反应方程式。

6-6 Z 在水溶液里的稳定性与溶液 pH 有关, pH 越大越稳定。为什么?

6-7 近年来, 用 Z 和过氧化氢构建一种新型碱性电池已成为热门的研究课题。该电池放电时, 每摩尔 Z 释放 8 摩尔电子, 标准电动势大于 2 V。写出这种电池放电反应的离子方程式。

**第 7 题 (13 分)** 分子筛是一种天然或人工合成的泡沸石型水合铝硅酸盐晶体。人工合成的分子筛有几十种, 皆为骨架型结构, 其中最常用的是 A 型、X 型、Y 型和丝光沸石型分子筛, 化学组成可表示为  $\text{M}_m[\text{Al}_p\text{Si}_q\text{O}_{n(p+q)}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

7-1  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的离子半径分别为 41 pm、50 pm 和 140 pm, 通过计算说明在水合铝硅酸盐晶体中  $\text{Si}^{4+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  各占据由氧构成的何种类型的多面体空隙。

| $\text{Si}^{4+}$ | $\text{Al}^{3+}$ |
|------------------|------------------|
|                  |                  |

7-2 上述化学式中的  $n$  等于多少? 说明理由。若 M 为 2 价离子, 写出  $m$  与  $p$  的关系式。

7-3 X 光衍射测得 Si—O 键键长为 160 pm。此数据说明什么？如何理解？

7-4 说明以下事实的原因：

①硅铝比（有时用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  表示）越高，分子筛越稳定；②最小硅铝比不小于 1。

7-5 人工合成的 A 型分子筛钠盐，属于立方晶系，正当晶胞参数  $a=2464 \text{ pm}$ ，晶胞组成为  $\text{Na}_{96}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。将 811.5 克该分子筛在  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $700^\circ\text{C}$  加热 6 小时将结晶水完全除去，得到 798.6 升水蒸气（视为理想气体）。计算该分子筛的密度  $D$ 。

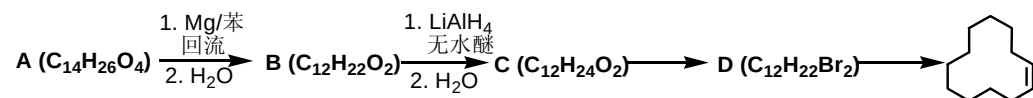
**第 8 题（6 分）** 在  $25^\circ\text{C}$  和  $101.325 \text{ kPa}$  下，向电解池通入  $0.04193 \text{ A}$  的恒定电流，阴极（Pt， $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ）放出氢气，阳极（Cu， $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ ）得到  $\text{Cu}^{2+}$ 。用  $0.05115 \text{ mol L}^{-1}$  的 EDTA 标准溶液滴定产生的  $\text{Cu}^{2+}$ ，消耗了  $53.12 \text{ mL}$ 。

8-1 计算从阴极放出的氢气的体积。

8-2 计算电解所需的时间（以小时为单位）。

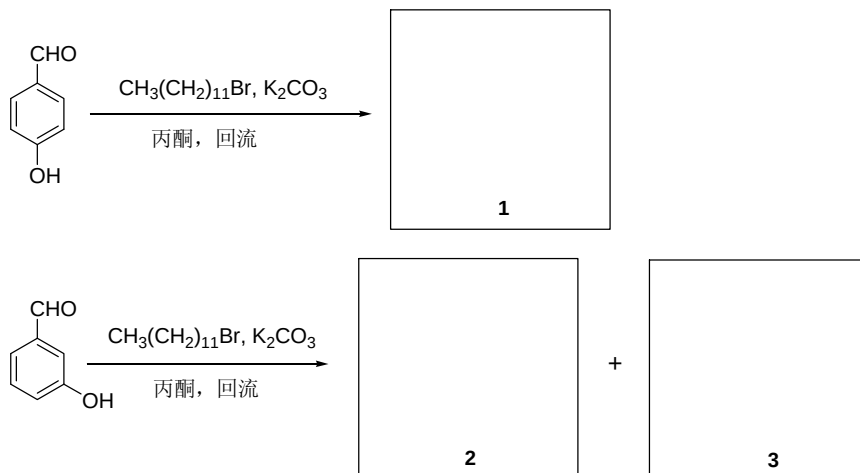
**第 9 题（11 分）**

9-1 画出下列转换中 A、B、C 和 D 的结构简式（不要求标出手性）。



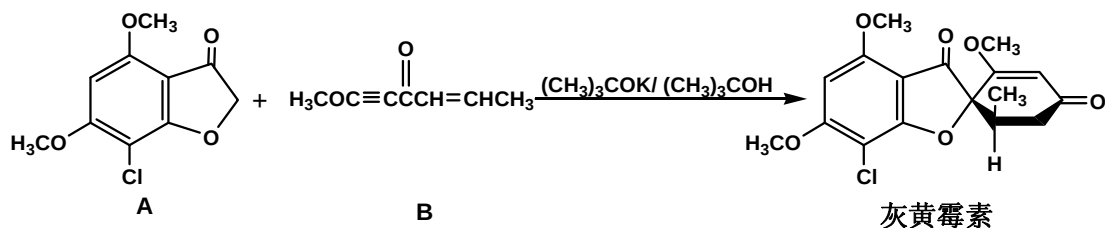
| A | B | C | D |
|---|---|---|---|
|   |   |   |   |

9-2 画出下列两个转换中产物 1、2 和 3 的结构简式，并简述在相同条件下反应，对羟基苯甲醛只得到一种产物，而间羟基苯甲醛却得到两种产物的原因。

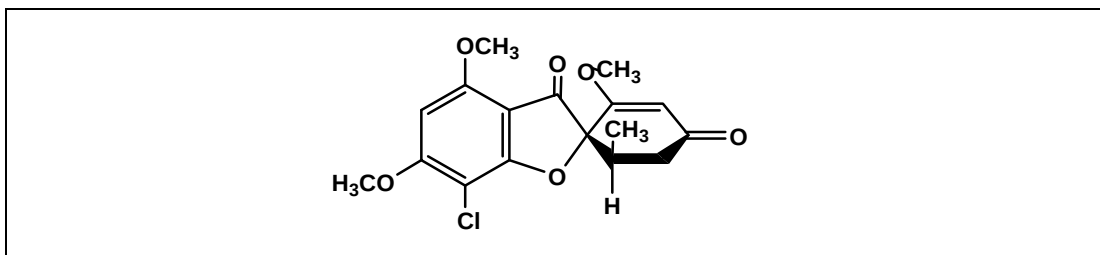


原因：

第 10 题（7 分） 灰黄霉素是一种抗真菌药，可由 A 和 B 在三级丁醇钾/三级丁醇体系中合成，反应式如下：



10-1 在下面灰黄霉素结构式中标出不对称碳原子的构型。



10-2 写出所有符合下列两个条件的 B 的同分异构体的结构简式：

- ① 苯环上只有两种化学环境不同的氢；② 分子中只有一种官能团。

B 的同分异构体：

10-3 写出由 A 和 B 生成灰黄霉素的反应名称。

|  |
|--|
|  |
|--|

**第 11 题 (9 分)** 化合物 A 由碳、氢、氧三种元素组成，分子量 72，碳的质量分数大于 60%。A 分子中的碳原子均为  $sp^3$  杂化。A 与 2-苯基乙基溴化镁在适当条件下反应后经水解生成 B。B 在质子酸的催化作用下生成 C。经测定 B 分子只含 1 个不对称碳原子，其构型为 *R*。请根据上述信息回答下列问题：

11-1 写出 A 的分子式。

|  |
|--|
|  |
|--|

11-2 画出 A、B 和 C 的结构简式（列出所有可能的答案）。

| A | B | C |
|---|---|---|
|   |   |   |

11-3 简述由手性化合物 B 合成 C 时手性能否被保留下来的理由。

|  |
|--|
|  |
|--|

# 中国化学会第 25 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

（2011 年 9 月 11 日 9:00 – 12:00 共计 3 小时）

| 题号  | 1  | 2  | 3 | 4 | 5  | 6  | 7 | 8  | 9  | 10 | 总分  |
|-----|----|----|---|---|----|----|---|----|----|----|-----|
| 满分  | 15 | 11 | 8 | 9 | 10 | 10 | 9 | 10 | 10 | 8  | 100 |
| 得分  |    |    |   |   |    |    |   |    |    |    |     |
| 评卷人 |    |    |   |   |    |    |   |    |    |    |     |

竞赛时间 3 小时。迟到超过半小时者不能进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到，把试卷（背面朝上）放在桌面上，立即起立撤离考场。

试卷装订成册，不得拆散。所有解答必须写在指定的方框内，不得用铅笔填写。草稿纸在最后一页。不得持有任何其他纸张。

姓名、报名号和所属学校必须写在首页左侧指定位置，写在其他地方者按废卷论处。

允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

|             |             |                |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 相对原子质量      |             |                |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             | He<br>4.003 |             |             |
| H<br>1.008  |             |                |             |             |             |             |             |             |             |             |             | B<br>10.81  | C<br>12.01  | N<br>14.01  | O<br>16.00  | F<br>19.00  | Ne<br>20.18 |             |
| Li<br>6.941 | Be<br>9.012 |                |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             | Al<br>26.98 | Si<br>28.09 | P<br>30.97  | S<br>32.07  | Cl<br>35.45 | Ar<br>39.95 |
| Na<br>22.99 | Mg<br>24.31 |                |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
| K<br>39.10  | Ca<br>40.08 | Sc<br>44.96    | Ti<br>47.88 | V<br>50.94  | Cr<br>52.00 | Mn<br>54.94 | Fe<br>55.85 | Co<br>58.93 | Ni<br>58.69 | Cu<br>63.55 | Zn<br>65.39 | Ga<br>69.72 | Ge<br>72.61 | As<br>74.92 | Se<br>78.96 | Br<br>79.90 | Kr<br>83.80 |             |
| Rb<br>85.47 | Sr<br>87.62 | Y<br>88.91     | Zr<br>91.22 | Nb<br>92.91 | Mo<br>95.94 | Tc<br>98.91 | Ru<br>101.1 | Rh<br>102.9 | Pd<br>106.4 | Ag<br>107.9 | Cd<br>112.4 | In<br>114.8 | Sn<br>118.7 | Sb<br>121.8 | Te<br>127.6 | I<br>126.9  | Xe<br>131.3 |             |
| Cs<br>132.9 | Ba<br>137.3 | La-Lu<br>[226] | Hf<br>178.5 | Ta<br>180.9 | W<br>183.9  | Re<br>186.2 | Os<br>190.2 | Ir<br>192.2 | Pt<br>195.1 | Au<br>197.0 | Hg<br>200.6 | Tl<br>204.4 | Pb<br>207.2 | Bi<br>209.0 | Po<br>[210] | At<br>[210] | Rn<br>[222] |             |
| Fr<br>[223] | Ra<br>[226] | Ac-Lr          | Rf          | Db          | Sg          | Bh          | Hs          | Mt          |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |

## 第 1 题（15 分）

1-1 2011 年是国际化学年，是居里夫人获得诺贝尔化学奖 100 周年。居里夫人发现的两种化学元素的元素符号和中文名称分别是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

1-2 向  $\text{TiOSO}_4$  水溶液中加入锌粒，反应后溶液变为紫色。在清夜中滴加适量的  $\text{CuCl}_2$  水溶液，产生白色沉淀。生成白色沉淀的离子方程式是\_\_\_\_\_；继续滴加  $\text{CuCl}_2$  水溶液，白色沉淀消失，其离子方程式是\_\_\_\_\_。

1-3 20 世纪 60 年代维也纳大学 V.Gutmann 研究小组报道，三原子分子 A 可由  $\text{SF}_4$  和  $\text{NH}_3$  反应合成；A 被  $\text{AgF}_2$  氧化得到沸点为  $27^\circ\text{C}$  的三元化合物 B。A 和 B 分子中的中心原子与同种端位原子的核间距几乎相等；B 分子有一根三种轴和 3 个镜面。画出 A 和 B 的结构式（明确示出单键和重键，不在纸面上的键用楔形键表示，非键合电子不必标出）。

1-4 画出  $\text{Al}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{H}_2$  和  $\text{Mg}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]_2$  的结构简式。

1-5 已知  $E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = 2.20 \text{ V}$ ， $E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0.72 \text{ V}$ 。

- ① 写出氯气和三氯化铁反应形成高铁酸根的离子方程式。\_\_\_\_\_。
- ② 写出高铁酸钾在酸性水溶液中分解的离子方程式。\_\_\_\_\_。
- ③ 用高铁酸钾与镁等组成碱性电池，写出该电池的电极反应\_\_\_\_\_。

**第2题 (11分)**

2-1 画出 2,4-戊二酮的钠盐与  $\text{Mn}^{3+}$  形成的电中性配合物的结构式 (配体用  $\text{O} \text{---} \text{O}$  表示)。

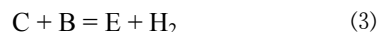
2-2 已知该配合物的磁矩为 4.9 玻尔磁子, 配合物中 Mn 的未成对电子数为\_\_\_\_\_。

2-3 回答: 该化合物有无手性? 为什么?

2-4 画出 2,4-戊二酮负离子的结构简式 (必须明确其共轭部分), 写出其中离域  $\pi$  键的表示符号。

2-5 橙黄色固体配合物 A 的名称是三氯化六氨合钴(III), 是将二氯化钴、浓氨水、氯化铵和过氧化氢混合, 以活性炭为催化剂合成的。机理研究发现, 反应过程中首先得到  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  离子, 随后发生配体取代反应, 得到以新配体为桥键的双核离子  $\text{B}^{4+}$ , 接着发生桥键断裂, 同时 2 个中心原子分别将 1 个电子传递到均裂后的新配体上, 得到 2 个  $\text{C}^{2+}$  离子, 最后  $\text{C}^{2+}$  离子在活性炭表面上发生配体取代反应, 并与氯离子结合形成固体配合物 A。写出合成配合物 A 的总反应方程式; 画出  $\text{B}^{4+}$  和  $\text{C}^{2+}$  离子的结构式。

**第3题 (8分)** 近年来, 某些轻元素的含氢化合物及其复合体系作为氢源受到广泛关注。化合物 A ( $\text{XYH}_2$ ) 和 B ( $\text{XH}$ ) 都是具有潜在应用价值的释氢材料。A 受热分解生成固体化合物 C 并放出刺激性气体 D, D 可使湿润的 pH 试纸变蓝。A 和 B 混合可优化放氢性能。研究发现, 该混合体系的放氢反应分三步进行:



将 A 和 B 按 1:2 的摩尔 (物质的量) 比混合, 在催化剂作用下, 所含的氢全部以氢气放出, 失重 10.4%。

A、C、E 均能水解生成 F 和 D。G 是由 X 和 Y 组成的二元化合物, 其阴离子是二氧化碳的等电子体, G 分解生成 E 和一种无色无味的气体 I。写出 A、B、C、D、E、F、G 和 I 的化学式。

**第4题 (9分)** 固溶体  $\text{BaIn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  是兼具电子导电性与离子导电性的功能材料, Co 的氧化数随组成和制备条件而变化, In 则保持+3 价不变。为测定化合物  $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$  中 Co 的氧化数, 确定化合物中的氧含量, 进行了如下分析: 称取 0.2034 g 样品, 加入足量 KI 溶液和适量 HCl 溶液, 与样品反应使其溶解。以淀粉为指示剂, 用 0.05000 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定, 消耗 10.85 mL。

4-1 写出  $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$  与 KI 和 HCl 反应的离子方程式。

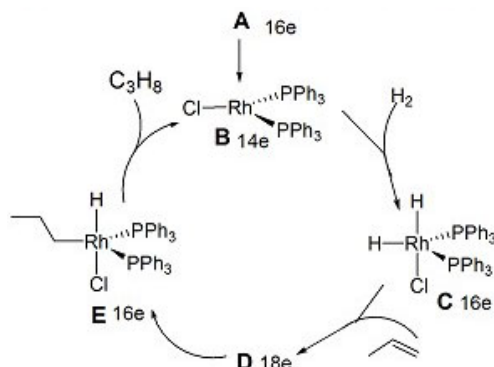
4-2 写出滴定反应的离子方程式。

4-3 计算  $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$  样品中 Co 的氧化数  $S_{\text{Co}}$  和氧缺陷的量  $\delta$  (保留到小数点后两位)。

**第5题 (10分)** 1965 年合成了催化剂 A, 实现了温和条件下的烯烃加氢。

5-1 A 是紫红色晶体, 分子量 925.23, 抗磁性。它通过  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和过量三苯膦 ( $\text{PPh}_3$ ) 的乙醇溶液回流制得。画出 A 的立体结构。

5-2 A 可能的催化机理如下图所示 (图中 16e 表示中心原子周围总共有 16 个电子):



画出 D 的结构式。

5-3 确定图中所有配合物的中心原子的氧化态。

5-4 确定 A、C、D 和 E 的中心离子的杂化轨道类型。

5-5 用配合物的价键理论推测 C 和 E 显顺磁性还是抗磁性，说明理由。

**第 6 题 (10 分)**  $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$  混合气体的针管实验是高中化学的经典素材。理论估算和实测发现，混合气体体积由  $V$  压缩为  $V/2$ ，温度由  $298\text{K}$  升至  $311\text{K}$ 。已知这两个温度下  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  的压力平衡常数  $K_p$  分别为  $0.141$  和  $0.363$ 。

6-1 通过计算回答，混合气体经上述压缩后， $\text{NO}_2$  的浓度比压缩前增加了多少倍。

6-2 动力学实验证明，上述混合气体几微秒内即可达成化学平衡。压缩后的混合气体在室温下放置，颜色如何变化？为什么？

**第 7 题 (9 分)** 12000 年前，地球上发生过一次大灾变，气温骤降，导致猛犸灭绝，北美 Clovis 文化消亡。有一种假说认为，灾变缘起一颗碳质彗星撞击地球。2010 年几个研究小组发现，在北美和格林兰该地质年代的地层中存在超乎寻常浓度的纳米六方金刚石，被认为是该假设的证据。

7-1 立方金刚石的晶胞如图 7-1 所示。画出以两个黑色碳原子为中心的 C—C 键及所连接的碳原子。

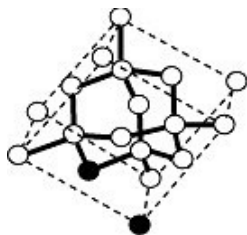


图 7-1

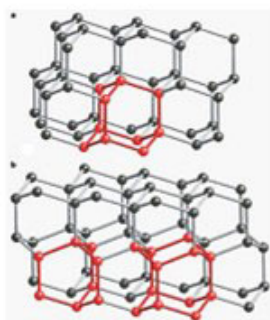


图 7-2

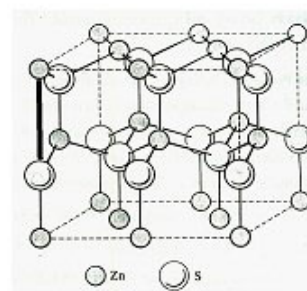


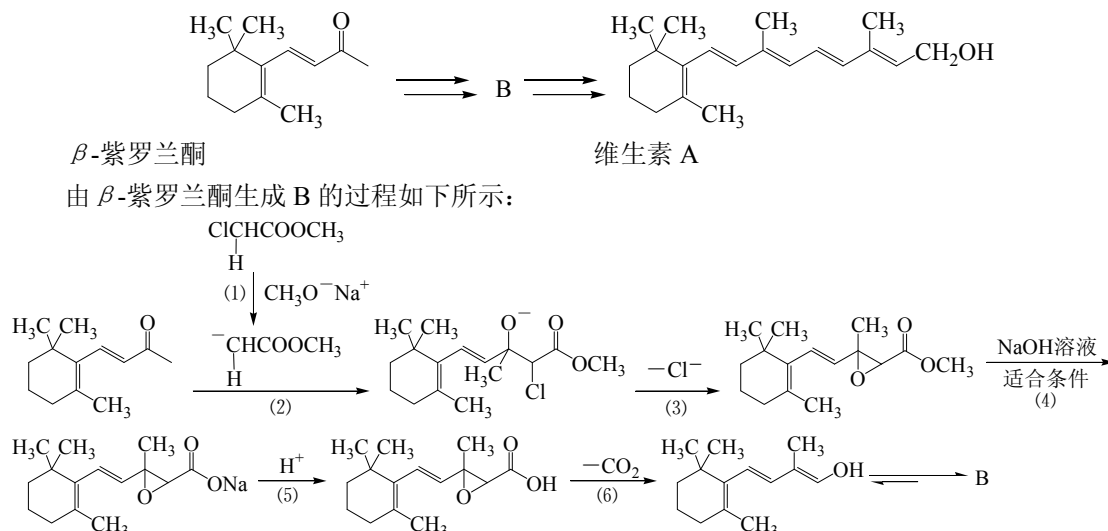
图 7-3

7-2 图 7-2 上、下分别是立方金刚石和六方金刚石的碳架结构。它们的碳环构型有何不同？

7-3 六方硫化锌的晶体结构如图 7-3 所示。用碳原子代替硫原子和锌原子，即为六方金刚石。请在该图内用粗线框出六方金刚石的一个晶胞，要求框线必须包含图中已有的一段粗线，且框出的晶胞体积最小。

7-4 立方金刚石中周期性重复的最小单位包含\_\_\_\_\_个碳原子。

**第 8 题 (10 分)** 化合物 B 是以  $\beta$ -紫罗兰酮为起始原料制备维生素 A 的中间体。



**8-1** 维生素 A 分子的不饱和度为\_\_\_\_\_。

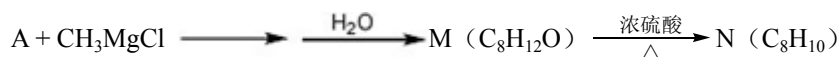
**8-2** 芳香化合物 C 是  $\beta$ -紫罗兰酮的同分异构体，C 经催化氢解生成芳香化合物 D，D 的  $^1\text{H}$  NMR 图谱中只有一个单峰。画出 C 的结构简式。

**8-3** 画出中间体 B 的结构简式。

**8-4** 以上由  $\beta$ -紫罗兰酮合成中间体 B 的过程中，(2)、(3)、(4)、(6)步反应分别属于什么反应类型（反应类型表述须具体，例如取代反应必须指明是亲电取代、亲核取代还是自由基取代）。

**第 9 题 (10 分)** 化合物 A、B 和 C 的分子式均为  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 。它们分别在催化剂作用和一定反应条件下加足量的氢，均生成化合物 D ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ )。D 在 NaOH 溶液中加热反应后在酸化生成 E ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) 和 F ( $\text{CH}_4\text{O}$ )。

A 能发生如下转化：



生成物 N 分子中只有 3 种不同化学环境的氢，它们的数目比为 1 : 1 : 3。

**9-1** 画出化合物 A、B、C、D、E、M 和 N 的结构简式。

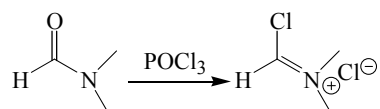
**9-2** A、B 和 C 互为哪种异构体？（在正确选项的标号前打钩）

①碳架异构体    ②位置异构体    ③官能团异构体    ④顺反异构体

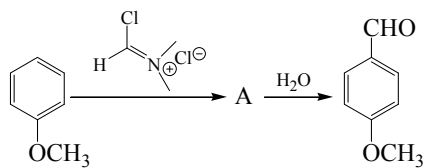
**9-3** A 能自发转化为 B 和 C，为什么？

**9-4** B 和 C 在室温下反应可得到一组旋光异构体 L，每个旋光异构体中有\_\_\_\_\_个不对称碳原子。

**第 10 题 (8 分)** 威斯迈尔反应是在富电子芳环上引入甲酰基的有效方法。其过程首先是 *N,N*-二甲基甲酰胺与  $\text{POCl}_3$  反应生成威斯迈尔试剂：



接着威斯迈尔试剂与富电子芳环反应，经水解后在芳环上引入甲酰基。例如：

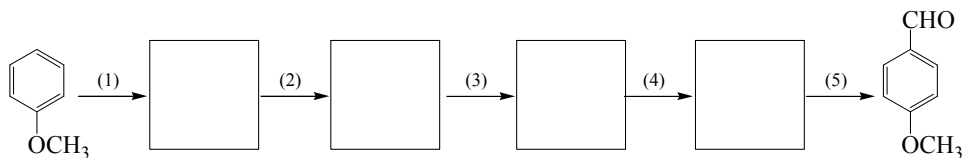


**10-1** 用共振式表示威斯迈尔试剂正离子。

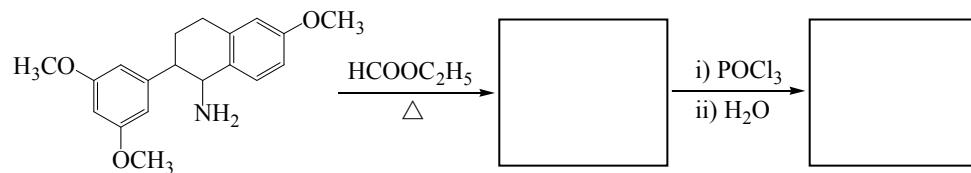
**10-2** 由甲氧基苯转化为对甲氧基苯甲醛的过程中，需经历以下步骤：

(1)芳香亲电取代 (2)分子内亲核取代 (3)亲核加成 (4)质子转移 (5)消除。

画出所有中间体的结构简式。



**10-3** 完成下列反应：



## 中国化学会第 26 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

(2012 年 9 月 2 日 9:00—12:00)

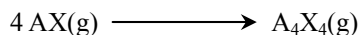
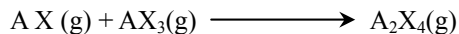
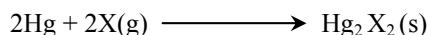
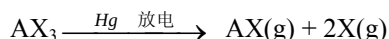
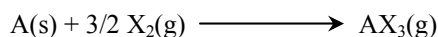
## 第 1 题 (7 分)

1-1 向硫酸锌水溶液中滴加适当浓度的氨水至过量，发生两步主要反应。简述实验现象，写出两步主要反应的离子方程式。

1-2 化合物  $[\text{Cu}(\text{pydc})(\text{amp})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的组成为  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$ ，热重分析曲线表明，该化合物受热分解发生两步失重，第一失重峰在  $200\sim 250^\circ\text{C}$ ，失重的质量分数为 15.2%。第二失重峰在  $400\sim 500^\circ\text{C}$ ，失重后的固体残渣质量为原化合物质量的 20.0%。pydc 和 amp 是含芳环的有机配体。通过计算回答：

- (1) 第一步失重失去的组分。
- (2) 第二失重后的固体残渣是什么，解释理由。

第 2 题 (7 分) A 和 X 是两种常见的非金属元素，其核外电子数之和为 22，价层电子数之和为 10。在一定条件下可生成 AX、 $\text{AX}_3$ （常见的 Lewis 酸）、 $\text{A}_2\text{X}_2$  和  $\text{A}_4\text{X}_4$  反应如下：



2-1 指出 A 和 X 各是什么元素。

2-2  $\text{A}_4\text{X}_4$  具有 4 个三重旋转轴，每个 A 原子周围都有 4 个原子。画出  $\text{A}_4\text{X}_4$  的结构示意图。

2-3 写出  $\text{AX}_3$  与  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  按计量系数比为 1:3 反应的方程式。

2-4 写出  $\text{A}_2\text{X}_4$  和乙醇发生醇解反应的方程式。

第 3 题 (10 分)  $\text{CuSO}_4$  溶液与  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液反应，得到一种蓝色晶体。通过下述实验确定该晶体的组成。

(a) 称取 0.2073g 样品，放入锥形瓶，加入 40 mL  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，微热使样品溶解。加入 30mL 水，加热至近沸，用  $0.02054\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定至终点，消耗 24.18mL。

(b) 接着将溶液充分加热，使淡紫红色变为蓝色。冷却后加入 2gKI 固体和适量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，溶液变为棕色并生成沉淀。用  $0.04826\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定，近终点时加入淀粉指示剂，至终点，消耗 12.69 mL。

3-1 写出步骤 a 中滴定反应的方程式。

3-2 写出步骤 b 中溶液由淡紫红色变为蓝色的过程中所发生反应的方程式。

3-3 用反应方程式表示 KI 在步骤 b 中的作用；写出  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定反应的方程式。

3-4 通过计算写出蓝色晶体的化学式（原子数取整数）。

**第4题 (5分)** 1976年中子衍射实验证实  $trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$  晶体中只存在3种离子： $X^+$ 、含钴的  $A^+$  和  $Cl^-$ 。 $X^+$ 中所有原子共面，有对称中心和3个相互垂直的镜面。注： $en$ 是乙二胺的缩写符号。

**4-1** 画出  $A^+$  及其立体异构体的结构简图。

**4-2** 画出  $X^+$  的结构图。

**第5题 (8分)** 从尿素和草酸的水溶液中得到一种超分子晶体。X射线衍射实验表明，该晶体属于单斜晶体系，晶胞参数  $a=505.8\text{pm}$ ， $b=1240\text{pm}$ ， $c=696.4\text{pm}$ ， $\beta=98.13^\circ$ 。晶体中两种分子通过氢键形成二维超分子结构。晶体密度  $D=1.614\text{g cm}^{-3}$ 。

**5-1** 推求晶体中草酸分子和尿素分子比例。

**5-2** 画出一个化学单位的结构，示出其中的氢键。

**第6题 (8分)** 2,3-吡啶二羧酸，俗称喹啉酸，是一种中枢神经毒素，阿尔兹海默症、帕金森症都与它有关。常温下喹啉酸呈固态，在  $185\sim 190^\circ\text{C}$  下释放  $\text{CO}_2$  转化为烟酸。

**6-1** 晶体中，喹啉酸采取能量最低的构型，画出此构型（碳原子上氢原子以及孤对电子可不画）。

**6-2** 喹啉酸在水溶液中的  $\text{pK}_{a1}=2.41$ ，写出其一级电离的方程式（共轭酸碱用结构简式表示）。

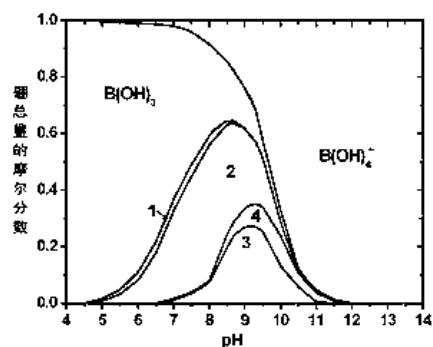
**6-3** 画出烟酸的结构。

**第7题 (10分)** 硼的总浓度  $\geq 0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硼酸及其盐的水溶液中不仅存在四硼酸根离子  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ ，还存在电荷为-1的五硼酸根离子以及电荷为-1和-2的两种三硼酸根离子。这些多硼酸根离子均由  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  缩合而成，结构中硼原子以  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  的方式连接成环。

**7-1** 上述五硼酸根离子中，所有三配位硼原子的化学环境完全相同，画出其结构示意图（不画孤对电子，羟基用  $-\text{OH}$  表达）。

**7-2** 右图示出硼酸-硼酸盐体系在硼的总浓度为  $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，其存在形式与  $\text{pH}$  的关系。1、2、3、4分别为4种多硼酸根离子存在的区域。推出1、2、3、4分别对应的多硼酸根离子的化学式。

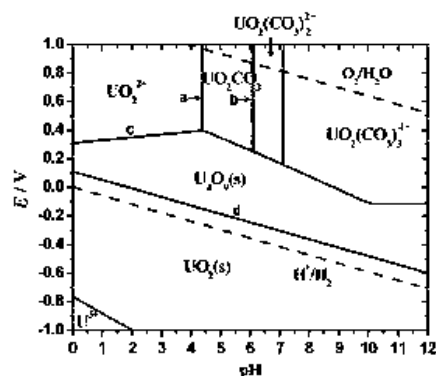
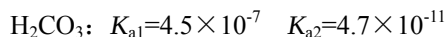
注：以  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  为范例，书写其他3种多硼酸根离子的化学式；形成这些物种的缩合反应速率几乎相同，其排列顺序不受反应速率制约；本体系中缩合反应不改变硼原子的配位数。



**第8题 (16分)** 右图示出在碳酸-碳酸盐体系 ( $\text{CO}_3^{2-}$  的分析浓度为  $1.0 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中，

铀的存在物种及相关电极电势随 pH 的变化关系 ( $E$ -pH 图, 以标准氢电极为参比电极)。作为比较, 虚线示出  $H^+/H_2$  和  $O_2/H_2O$  两电对的  $E$ -pH 关系。

8-1 计算在 pH 分别为 4.0 和 6.0 的条件下, 碳酸-碳酸盐体系中主要物种的浓度。



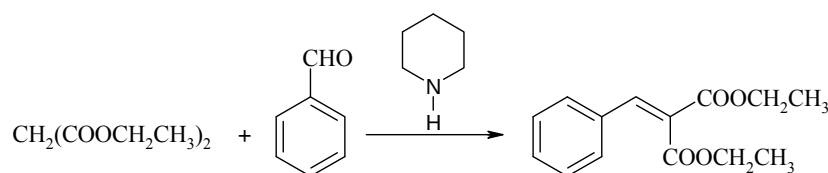
8-2 图中 a 和 b 分别是 4.4 和 6.1 的两条直线。分别写出与 a 和 b 相对应的铀的物种发生转化的方程式。

8-3 分别写出与直线 c 和 d 相对应的电极反应, 说明其斜率为正和负的原因。

8-4 在 pH=4.0 的缓冲体系中, 加入  $UCl_3$ , 写出反应方程式。

8-5 在 pH=8.0~12 之间, 体系中  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  和  $U_4O_9$  能否共存? 说明理由;  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  和  $UO_2(s)$  能否共存? 说明理由。

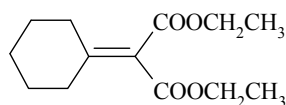
**第 9 题 (12 分)** Knoevenagel 反应是一类有用的缩合反应。如下图所示, 丙二酸二乙酯与苯甲醛的六氢吡啶催化下生成 2-苯亚甲基丙二酸二乙酯。



9-1 指出该反应中的亲核试剂。

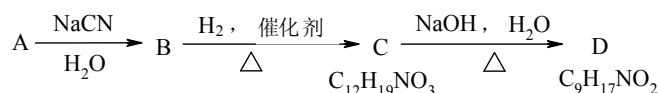
9-2 简述催化剂六氢吡啶在反应中的具体作用。

9-3 化合物 A 是合成抗痉挛药物 D (gabapentin) 的前体。根据上述反应式, 写出合成 A 的 2 个起始原料的结构简式。

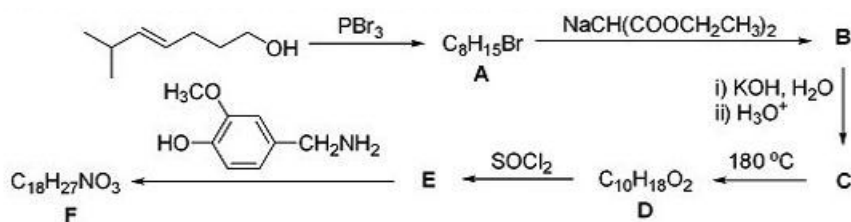


A

9-4 画出由 A 制备 D 过程中中间体 B、C 和产物 D 的结构简式。



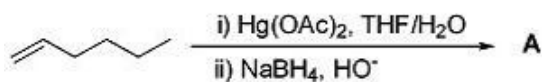
**第 10 题 (6 分)** 辣椒的味道主要来自于辣椒素类化合物, 辣椒素 F 的合成路线如下:



画出化合物 A、B、C、D、E 和 F 的结构简式。

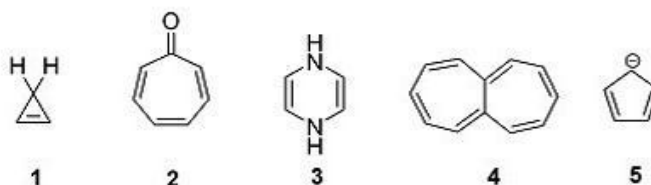
**第 11 题 (10 分)**

**11-1** 烯烃羟汞化反应的过程与烯烃的溴化相似。现有如下两个反应:

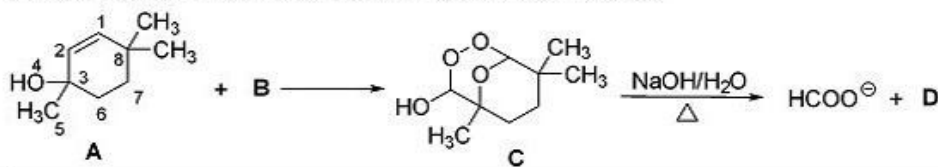


4-戊烯-1-醇在相同条件下反应的主要产物为 B。画出化合物 A 和 B 的结构简式。

**11-2** 下列有机化合物中具有芳香性的是\_\_\_\_\_

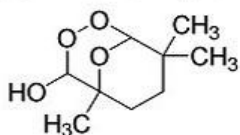


化合物 A 经过如下两步反应后生成化合物 D。回答如下问题:



**11-3** 写出化合物 B 的名称:

**11-4** 圈出 C 中来自原料 A 中的氧原子。



**11-5** 画出化合物 D 的结构简式。

## 中国化学会第 27 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

### 第 1 题（12 分）写出下列化学反应的方程式

- 1-1 加热时，三氧化二锰与一氧化碳反应产生四氧化三锰。  
 1-2 将 KCN 加入到过量的  $\text{CuSO}_4$  水溶液中。  
 1-3 在碱性溶液中， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  反应。  
 1-4 在碱性条件下， $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  和甲醛反应。  
 1-5  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  在常温无氧条件下转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。  
 1-6 将  $\text{NaNO}_3$  粉末小心加到熔融的  $\text{NaNH}_2$  中，生成  $\text{NaN}_3$ （没有水生成）

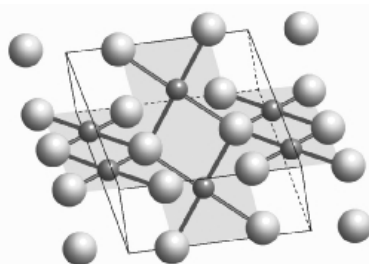
### 第 2 题（23 分）简要回答或计算

2-1  $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$  离子中铋原子的配位数为 5，配体呈四角锥型分布，画出该离子的结构并指出 Bi 原子的杂化轨道类型。

2-2 在液氨中， $E^\theta(\text{Na}^+/\text{Na}) = -1.89\text{V}$ ， $E^\theta(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -1.74\text{V}$ ，但可以发生 Mg 置换 Na 的反应： $\text{Mg} + 2\text{NaI} = \text{MgI}_2 + 2\text{Na}$ 。指出原因。

2-3 将 Pb 加到氨基钠的液氨溶液中，先生成白色沉淀  $\text{Na}_4\text{Pb}$ ，随后转化为  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$ （绿色）而溶解。在此溶液中插入两块铅电极，通直流电，当  $1.0\text{mol}$  电子通过电解槽时，在哪个电极（阴极或阳极）上沉积出铅？写出沉积铅的量。

2-4 下图是某金属氧化物的晶体结构示意图。图中，小球代表金属原子，大球代表氧原子，细线框出晶胞。



2-4-1 写出金属原子的配位数 ( $m$ ) 和氧原子的配位数 ( $n$ )。

2-4-2 写出晶胞中金属原子数 ( $p$ ) 和氧原子数 ( $q$ )。

2-4-3 写出该金属氧化物的化学式（金属用  $\text{M}$  表示）。

2-5 向含  $[\text{cis-Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  的水溶液中加入氨水，析出含  $\{\text{Co}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_3\}^{6+}$  的难溶盐。 $\{\text{Co}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_3\}^{6+}$  是以羟基为桥键的多核络离子，具有手性。画出其结构。

2-6 向  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{NaCl}$  的混合物中加入浓硫酸制得化合物  $\text{X}$  ( $154.9\text{g mol}^{-1}$ )。X 为暗红色液体，沸点  $117^\circ\text{C}$ ，具有强刺激性臭味，遇水冒白烟，遇硫燃烧。X 分子有两个相互垂直的镜面，两镜面的交线为二重旋转轴。写出 X 的化学式并画出其结构式。

2-7 实验得到一种含钯化合物  $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_2](\text{ClO}_4)_2$ ，该化合物中 C 和 H 的质量分数分别为 30.15% 和 5.06%。将此化合物转化为硫氰酸盐  $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_2](\text{SCN})_2$ ，则 C 和 H 的质量分数分别为 40.46% 和 5.94%。通过计算确定  $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_2](\text{ClO}_4)_2$  的组成。

2-8 甲烷在发动机中平稳、安全燃烧是保证汽车安全和高效能的关键。甲烷与空气按一定比

例混合，氧气的利用率为 85%，计算汽车尾气中  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$  和  $N_2$  的体积比（空气中和体积比按 21:79 计；设尾气中  $CO_2$  的体积为 1）。

**第 3 题（11 分）** 白色固体 **A**，熔点  $182^\circ C$ ，摩尔质量  $76.12 g \cdot mol^{-1}$ ，可代替氰化物用于提炼金的新工艺。**A** 的合成方法有：(1)  $142^\circ C$  下加热硫氰酸铵；(2)  $CS_2$  与氨反应；(3)  $CaCN_2$  和  $(NH_4)_2S$  水溶液反应（放出氨气）。常温下，**A** 在水溶液中可发生异构化反应，部分转化成 **B**。酸性溶液中，**A** 在氧化剂（如  $Fe^{3+}$ 、 $H_2O_2$  和  $O_2$ ）存在下能溶解金，形成  $sp$  杂化的  $Au(I)$  配合物。

**3-1** 画出 **A** 的结构式。

**3-2** 分别写出合成 **A** 的方法（2）、（3）中化学反应的方程式。

**3-3** 画出 **B** 的结构式。

**3-4** 写出 **A** 在硫酸铁存在下溶解金的离子方程式。

**3-5** **A** 和  $Au(I)$  形成的配合物中配位原子是什么？

**3-6** 在提炼金时，**A** 可被氧化成 **C**： $2A \rightarrow C + 2e^-$ ；**C** 能提高金的溶解速率。画出 **C** 的结构式。写出 **A** 和  $Au$  反应的方程式。

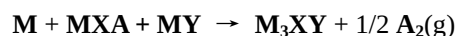
**第 4 题（7 分）** 人体中三分之一的阴离子是氯离子，主要存在于胃液和尿液中，可用汞量法测定体液中的氯离子：以硝酸汞（II）为标准溶液，二苯卡巴腴为指示剂。测定中  $Hg^{2+}$  与  $Cl^-$  生成电离度很小的  $HgCl_2$ ，过量的  $Hg^{2+}$  与二苯卡巴腴生成紫色螯合物。

**4-1** 简述配制硝酸汞溶液时必须用硝酸酸化的理由。

**4-2** 称取  $1.713 g Hg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ，配制成  $500 mL$  溶液作为滴定剂。取  $20.00 mL 0.0100 mol \cdot L^{-1}$   $NaCl$  标准溶液注入锥形瓶，用  $1 mL 5\% HNO_3$  酸化，加入 5 滴二苯卡巴腴指示剂，用上述硝酸汞溶液滴定至紫色，消耗  $10.20 mL$ 。推断硝酸汞水合物样品的化学式。

**4-3** 取  $0.500 mL$  血清放入小锥形瓶，加  $2 mL$  去离子水、4 滴 5% 的硝酸和 3 滴二苯卡巴腴指示剂，用上述硝酸汞滴定至终点，消耗  $1.53 mL$ 。为使测量结果准确，以十倍于血清样品体积的水为试样进行空白实验，消耗硝酸汞溶液  $0.80 mL$ 。计算血清样品中氯离子的浓度（毫克/100 毫升）。

**第 5 题（10 分）**  $M_3XY$  呈反钙钛矿结构，是一种良好的离子导体。**M** 为金属元素，**X** 和 **Y** 为非金属元素，三者均为短周期元素且原子序数  $Z(X) < Z(M) < Z(Y)$ 。 $M_3XY$  可由 **M** 和 **X**、**M** 和 **Y** 的二元化合物在约  $500 K$ ， $3 MPa$  的惰性气氛中反应得到。为避免采用高压条件，研究者发展了常压下的合成反应：



$A_2$  无色气体。反应消耗  $0.93 g M$  可获得  $0.50 L A_2$  气体（ $25^\circ C$ ， $100 kPa$ ）。

（气体常量  $R = 8.314 kPa \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ）

**5-1** 计算 **M** 的摩尔质量。

**5-2** **A**、**M**、**X**、**Y** 各是什么？

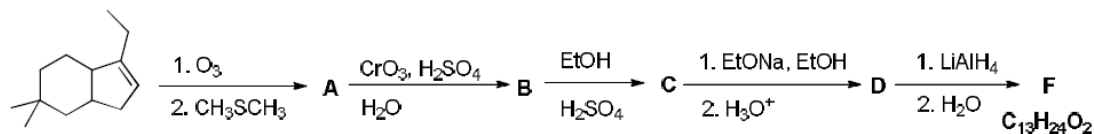
**5-3** 写出  $M_3XY$  发生水解的方程式。

**5-4**  $M_3XY$  晶体属于立方晶系，若以 **X** 为正当晶胞的顶点，写出 **M** 和 **Y** 的坐标以及晶体的最小重复单位。

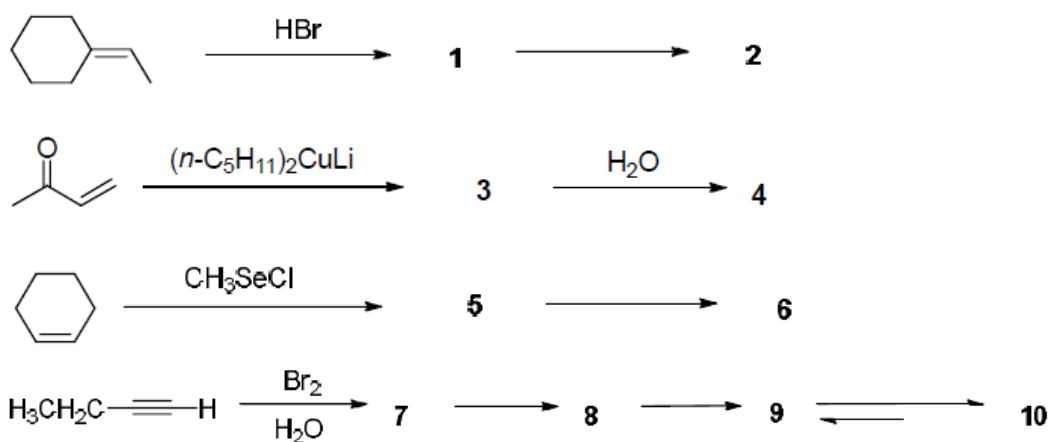
**第 6 题（10 分）** 某同学从书上得知，一定浓度的  $Fe^{2+}$ 、 $Cr(OH)_4^-$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $MnO_4^{2-}$  和  $CuCl_3^-$  的水溶液都呈绿色。于是，请老师配制了这些离子的溶液。老师要求该同学用蒸馏水、稀  $H_2SO_4$

以及试管、胶头滴管、白色点滴板等物品和尽可能少的步骤鉴别它们，从而了解这些离子溶液的颜色。请为该同学设计一个鉴别方案，用离子方程式表述反应并说明发生的现象（若 A 与 B 混合，必须写清是将 A 滴加到 B 中还是将 B 滴加到 A 中）。

**第 7 题（5 分）** 根据所列反应条件，画出 A、B、C、D 和 F 的结构简式。

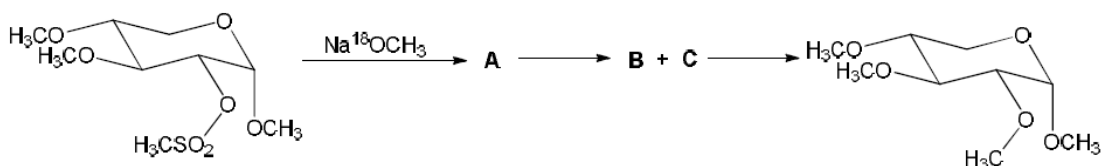


**第 8 题（10 分）** 画出下列反应中合理的、带电荷中间体 1、3、5、7 和 8 以及产物 2、4、6、9 和 10 的结构简式。

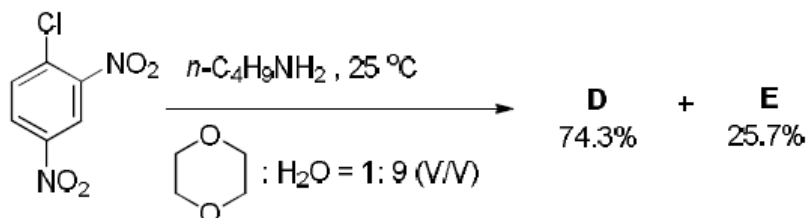


**第 9 题（12 分）**

**9-1** 常用同位素标记法研究有机反应历程。如利用  $^{18}\text{O}$  标记的甲醇钠研究如下反应，发现最终产物不含  $^{18}\text{O}$ 。根据实验事实画出中间体的结构简式。



**9-2** 某同学进行如下实验时在碱性条件下得到了两个产物 D 和 E，产率分别为 74.3% 和 25.7%。



- 画出产物 D 和 E 的结构简式。
- 指明此反应所属的具体反应类型。
- 简述 D 产率较高的原因。
- 简述反应体系加入二氧六环的原因。