

1988 年全国高中学生化学竞赛（初赛）试题参考答案

一、(1) $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2\uparrow$; 现象: 白色沉淀和气泡逸出。

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HAc} = 2\text{NaAc} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$; 现象: 气体逸出。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} = \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} + \text{NaHCO}_3$; 现象: 乳状液。产物 NaHCO_3 写成 Na_2CO_3 , Na_2CO_3 和 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ 产物为 CO_2 , Na_2CO_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 产物写成 NaHCO_3 均给分

(2) CO_2 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HAc} = \text{Al}(\text{Ac})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} + \text{HAc} = \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} + \text{NaAc}$

二、卡车在起动、刹车时排出黑色废烟者, 是以柴油为燃料的。柴油分子中碳原子数目多于汽油分子中碳原子数。

三、(1) $3\text{Cu} + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 12(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2 + 2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{HCO}_3)_3$

+ $2\text{KHCO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ 。写离子式的给全分;

(2) 低于 10°C , 加 NaOH 使 NH_3 更易成 NH_3 , 促进配合, 和产物中 HCO_3^- 结合, 使平衡右移。

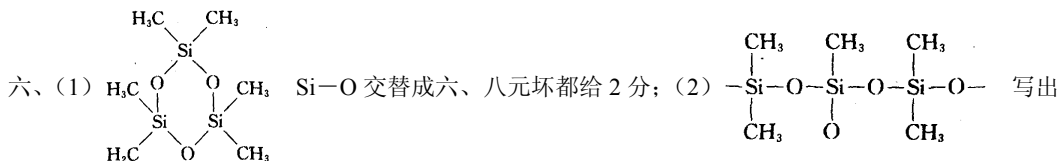
$3\text{Cu} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 12(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3 + 10\text{NaOH} = 3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3 + [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 5\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。产物 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 错, 但平衡, 扣 1 分, 产物中有 CO_2 不给分。产物中有 HCO_3^- 反应物中 OH^- 数目相应减少, 方程式平衡的, 不扣分。

四、(1) NaN_3 分解供 N_2 , 陶土、 SiO_2 吸附 N_2 , Fe_2O_3 使 Na 变成 Na_2O ;

(2) 169.7 (升); 49.5 (升); (3) $6\text{Na} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 3\text{Na}_2\text{O}$; (4): $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}$ 或 $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}$;

(5) 原料粉碎, 混匀、成型, 使反应快、扩散快, 反应足够快, 所释之热“全”用于后续反应, 而不使气袋明显升温。

五、A. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ B. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ C. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ 略



交联结构给 3 分。

七、(1) $6\text{FeC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (由于溶液显碱性所以有部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成); $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{K}_3\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

2. 因为 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (或答 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$), 见光容易分解。

3. 因 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 见光容易分解及 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 易受热分解使配合物破坏, 所以不宜用加体浓缩的方法使之析出晶体。而用加入多量弱极性溶剂——乙醇, 以降低溶剂混合物的极性, 使配合物 (络盐) 在弱极性溶剂中溶解度降低 (相似相溶原理) 而结晶析出。

4. 不可取。因生成 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 同时溶液中有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 H_2SO_4 。 H_2SO_4 是强酸将和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (弱酸根) 结合成 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 降低配位体 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度, 阻碍配合反应。在后而加乙醇时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶解度也降低, 因而还有可能析出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体, 使三草酸络铁酸钾晶体不纯。

八、 $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{B}(\text{HSO}_4)_4^- + 2\text{HSO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$;

$7\text{I}_2 + \text{HIO}_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{I}_3^+ + 8\text{HSO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$

九、 $9.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

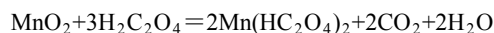
十、(1) 用 HCl 或 HNO_3 : $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2) 用强酸: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

(3) 用 KI 溶液: $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ (4) 用 NaOH 溶液并适当加热: $3\text{S} + 6\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 2\text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

(5) 用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $2\text{KMnO}_4 + 11\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{KHC}_2\text{O}_4 + 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

附: ①一般洗涤剂是过量的, 所以反应满足在酸性介质中进行的条件;

②用高锰酸钾后实际沾污物为 MnO_2 , 后者和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (也是在酸性介质中进行) 的反应式为:



(6) 中等浓度的 HNO_3 : $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

(7) 用强酸: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 附: 因为 FeSO_4 中的 Fe^{2+} 被 O_2 (空气) 氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

(8) 玻璃瓶发“毛”是强碱和 SiO_2 (玻璃中) 反应之故, 无法用洗涤剂复原。

1989 年全国高中学生化学竞赛 (初赛) 试题参考答案

一、1. 金属和硫反应: $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$; 2. 金属和硫化氢反应: $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$;

3. 金属离子和氢硫酸反应: $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{H}^+$; 4. 硫酸盐和碳反应: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$;

5. 碱和硫化氢反应: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

二、1. 金属和浓硫酸: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; 2. 非金属和浓硫酸: $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;

3. 硫和氧气: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$; 4. 硫化氢和氧气: $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

5. 亚硫酸盐和强酸: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$; 6. 硫酸盐热分解: $2\text{CaSO}_4 = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

三、1. $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2\uparrow + \text{SO}_3\uparrow$; 2. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HAc} = \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{NO}\uparrow + \text{KAc} + \text{NaAc}$;

3. $2\text{NaNO}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NO}\uparrow + \text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; 第 (2) 种方法的产物纯。因 NaNO_2 在酸性溶液中分解为 NO 和 NO_2 。4. $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 12\text{S} = 2\text{CaS}_5 + \text{CaS}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

四、1. 气态产物分子中含二个氧原子。(不能确证其为 SO_2)

2. 盛空气时, 反应后两侧液面持平。盛 N_2O 时, 若 $1\text{mol N}_2\text{O}$ 和 S 反应, 生成 1mol N_2 及半 mol 气态硫的氧化物, 反应后产物体积增大。故左侧液面高于右侧液面。

五、1. HF ; 2. HF 以氢键结合之故。3. 在稀溶液中其摩尔浓度之比 (25°C 、 80°C 、 90°C) 为: $2.90:1.03:1.00$

六、1. $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$ (或 3I^-) $= 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ (或 I_3^-) 棕色溶液。2. Fe^{3+} 和 F^- 配合使 Fe^{3+} 浓度降低。3. 因 F^- 和 Fe^{3+} (残余) 配合, 使平衡向在移动。棕色变浅。4. 因 F^- 和 H^+ 生成 HF , 使 F^- 的浓度降低, 一定程度上不利于 Fe^{3+} 和 F^- 的配合。因此, 有少量 Fe^{3+} 将与 I^- 发生反应, 即可能出现浅的黄棕色。

七、1. ① $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$; ② $\text{FeS}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{S}_2^{2-}$; ③ $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$;
④ $\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$; ⑤ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 。

2. FeS_2 向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转化。因水冲洗时, Fe^{3+} 迅速水解。即促进反应⑤而中止反应④。

3. ③中是 Fe^{2+} 被氧化, ④是 FeS_2 中的 S 被氧化。显酸性。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解。

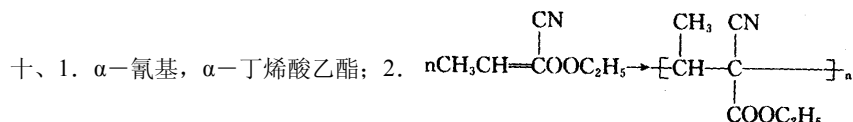
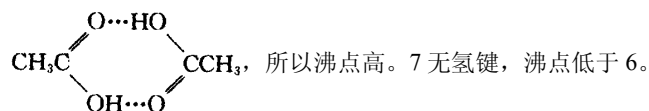
八、 $5\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 8\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 17\text{H}_2\text{O}$

1. (2) 多, 因 (1) 中滤掉了 H_3PO_4 ; 2. 56% 转化

九、1. 水、甲醇、乙醇、乙酸、丙酮、丙醇、甲乙醚。

2. (1) 1、2、3、4、6 化合物分子间都有氢键, 所以其沸点较化 5、7 高。

(2) 2、3、6 为同系物, 分子量高, 沸点也高。(3) 4、6、7 化合物的分子量相同。因 4 能成双分子



1990 年全国高中学生化学竞赛 (初赛) 试题参考答案

一、(1) Cu 、 Zn 或其他; (2) C 、 P 或其他; (3) Al 、 Fe 或其他; (4) Au 、 Pt 或其他

二、 $\text{H}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$; H_2SO_4 酸性比 H_2SO_3 强

三、 $\text{CaO}+\text{SO}_2=\text{CaSO}_3$; $\text{CaO}+\text{SO}_2+1/2\text{O}_2=\text{CaSO}_4$; $\text{CaCO}_3+\text{SO}_2=\text{CaSO}_3+\text{CO}_2$; $\text{CaCO}_3+\text{SO}_2+1/2\text{O}_2=\text{CaSO}_4+\text{CO}_2$; $\text{CaCO}_3\rightarrow\text{CaO}+\text{CO}_2$ 吸热 (Q_1); $\text{CaO}+\text{SO}_2+1/2\text{O}_2=\text{CaSO}_4$ 放热 (Q_2); $\text{CaO}+\text{SO}_2=\text{CaSO}_3$ 放热 (Q_3); 不论 $|Q_2|$ 、 $|Q_3|$ 是大于或小于 $|Q_1|$, 和用 CaO 相比, 会损失少量热量。

四、因 PO_4^{3-} 和 H^+ 结合变得易溶; 因磷酸铝、磷酸铁的溶解度更小。

(1) 增大、增大, 前者是 PO_4^{3-} 和 H^+ 结合, 后者是 Al^{3+} 和 OH^- 结合。

(2) 增大, 因 Fe^{3+} 和 OH^- 结合。 (3) $\text{Fe}(\text{III})$ 被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 。

五、在水中 $\text{BaCl}_2+2\text{AgNO}_3=\text{Ba}(\text{NO}_3)_2+2\text{AgCl}\downarrow$; 液氨中 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2+2\text{AgCl}=\text{BaCl}_2\downarrow+2\text{AgNO}_3$

六、(1) $\text{H}_3\text{OCl}+\text{KOH}=\text{KCl}+2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{HCl}+\text{KOH}=\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$;

$2\text{H}_3\text{OI}+\text{PbO}=\text{PbI}_2+3\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{HI}+\text{PbO}=\text{PbI}_2+\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{M}+2\text{NH}_3=\text{M}(\text{NH}_2)_2+\text{H}_2$ 或 $\text{M}+\text{NH}_3=\text{MNH}_2+1/2\text{H}_2$; $\text{MO}+2\text{NH}_4\text{Cl}=\text{MCl}_2+2\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$;

$\text{M}(\text{NH}_2)_2\rightarrow\text{MNH}+\text{NH}_3$ 或 $3\text{M}(\text{NH}_2)_2\rightarrow\text{M}_3\text{N}_2+4\text{NH}_3$

七、饱和石灰水浓度 $0.165\times 10/74.0\times 1=0.0223$ 摩/升, 即能生成 0.0223 摩 CaCO_3 , 在 0.982 巴下 CaCO_3 溶解度 $0.109\times 10/100\times 1=0.0109$ 摩/升, $0.0223>0.0109$, 所以不能全溶。

(1) 是 CO_2 带出 HCl 之故。

(2) 硬壳是 CaCO_3 , 使石灰水浓度下降; 把硬壳研细后再次放入, 不可能得清液。

(3) $0.0233/0.0109=2.14$, 即至少要加 1.14 倍体积的水稀释饱和石灰水。

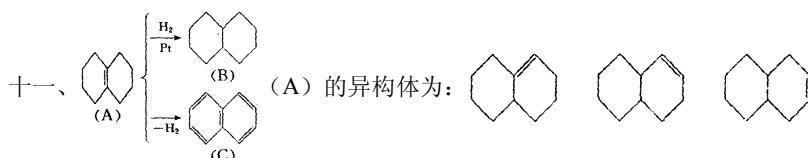
八、(1) 最慢 相等 (2) 慢 相等 (3) 快 相等 (4) 最快 最少

(2) (3) (4) 比 (1) 快是因为 $\text{Zn}-\text{Cu}$ 原电池, (3) (4) 比 (2) 快 Cu 面积大, (4) 比 (3) 快是 Cu 面积更大, 均匀。(4) 中发生 Zn 置换少量 Cu^{2+} 的反应。

九、(1) 棕色, 紫色。 (2) 温度高时, 分子间作用力弱。

十、 $2\text{I}_2+3\text{I}_2\text{O}_5+5\text{H}_2\text{SO}_4=5(\text{IO})_2\text{SO}_4+5\text{H}_2\text{O}$; $2\text{I}_2+3\text{I}_2\text{O}_5+15\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{SO}_3=5\text{I}_2(\text{SO}_4)_3+15\text{H}_2\text{SO}_4$

$4\text{I}_2(\text{SO}_4)_3+12\text{H}_2\text{O}=\text{I}_2+3\text{I}_2\text{O}_4+12\text{H}_2\text{SO}_4$ 。每个反应式各 2 分。



十二、溶于 HCl 的是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$; 溶于 5% (稀) NaHCO_3 的是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$; 溶于稀 NaOH 的是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$; 能和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成 Cu_2O 的是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

1991 年全国高中学生化学竞赛 (初赛) 试题参考答案

一、(10 分) 1. $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}+\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^+=2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}+2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}+\text{H}_2\text{O}_2+2\text{OH}^-=2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}+2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2\uparrow$ 。每式 2 分, 未配平不得分

2. $2\text{V}_2\text{O}_5+\text{V}_2\text{O}_3=\text{V}_6\text{O}_{13}$ 摩尔比: $2(\text{V}_2\text{O}_5):1(\text{V}_2\text{O}_3)$; $5\text{V}_2\text{O}_5+\text{V}_2\text{O}_3=4\text{V}_3\text{O}_7$ 摩尔比: $5(\text{V}_2\text{O}_5):1(\text{V}_2\text{O}_3)$; $5\text{V}_2\text{O}_5+3\text{V}_2\text{O}_3=2\text{V}_8\text{O}_{17}$ 摩尔比: $5(\text{V}_2\text{O}_5):3(\text{V}_2\text{O}_3)$ 每式 2 分, 不对不得分

二、(8 分) 1. 在空气中燃烧生成氧化镁和氮化镁。 $3\text{Mg}+\text{N}_2=\text{Mg}_3\text{N}_2$ (2 分)

1mol Mg 生成 1mol MgO 增重 16 克; 1mol Mg 生成 $1/3\text{mol Mg}_3\text{N}_2$ 只增重 9.3 克。(2 分)

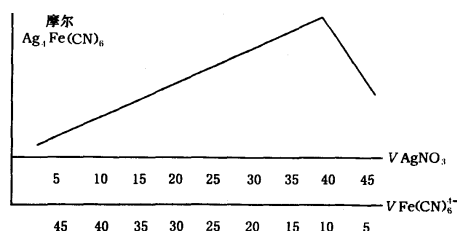
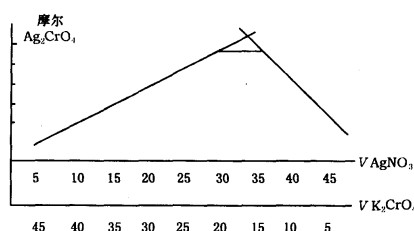
2. 因空气不足及温度高, 除生成 Mg_3N_2 、 MgO 外 (2 分), 部分 Mg 和 (瓷坩埚中) SiO_2 发生下列反应。

$3\text{Mg}+\text{Al}_2\text{O}_3=2\text{Al}+3\text{MgO}$; $\text{SiO}_2+4\text{Mg}=\text{Mg}_2\text{Si}+2\text{MgO}$; $2\text{Mg}+\text{SiO}_2=2\text{MgO}+\text{Si}$ (2 分)

三、(10 分) 1. Fe^{2+} 、 Cu^{2+} (有 Fe^{3+} 无分) (各 1 分); 2. Fe^{2+} (1 分); 3. Fe^{2+} (1 分); 4. Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} (各 1 分); 5. 除 2 外都成立 (1 分)。其中 1 加了少量的 Fe (0.5 分); 2 中若有 Fe 剩余, 必有 Cu (1 分); 3 加了较多的 Cu 、 Fe (1 分); 4 只加了少量的 Cu 、 Fe (0.5 分)。

四、(6 分)

五、(8 分)



1. 2. 图 (2 分) 略; AgAc 溶解度较大 (在难溶物系列中) (2 分)。

六、(12 分)

1. $1 \times 1000 \times 0.95 \times 0.02 \times 22.4 \times 10^3 / 32.0 \times 14 \times 10^3 = 950 \text{ ppm}$ (6 分)

2. $0.18 \times 0.95 \times 10^6 \times 24 \times 365 \times 0.9 \times 0.8 \times 0.035 = 3.78 \times 10^4 \text{ 吨 (S)}$

$X = 1.56 \times 10^3 \text{ 吨, } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1.5 分) $Y = 2.03 \times 10^5 \text{ 吨, } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5 分)

$Z = 1.65 \times 10^5 \text{ 吨, } 70\% \text{H}_2\text{SO}_4$ (1.5 分)

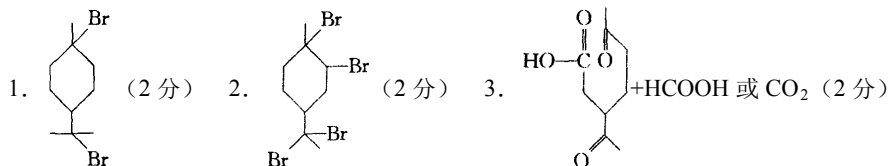
七、(10 分) 1. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ (1.5 分); $4\text{CrO}_5 + 12\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 7\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 分); 总反应式 $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}_2 + 16\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 7\text{O}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

2. 每 cm^3 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 含 $0.020 \text{ mmol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 可以与 $0.80 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$ 反应。(2 分)

3. 氧以 $-\text{O}-$ 和 $-\text{O}-\text{O}-$ (过氧) 型体与 Cr(VI) 结合。(各 1 分)  算全对。

4. 反应 A 快。(1 分)

八、(10 分)



九、(8 分) $-, +, -, +, +, -, -, +, +$ (按行) 每空 1 分

十、(7 分) HgF_2 溶于水发生双水解, 所以有较强的水解作用 (3 分)。 HgCl_2 、 HgBr_2 水解性弱是 HgCl_2 、 HgBr_2 难电离 (或 Hg^{2+} 和 Cl^- 、 Br^- 结合力强) 之故。(2 分) HgBr_2 水解度更小, 表明 HgBr_2 比 HgCl_2 更难电离 (或 Hg^{2+} 与 Br^- 的键的共价性强于 Hg^{2+} 和 Cl^- , HgBr_2 更难溶) (2 分)

十一、(11 分) 1. C_3O_2 (2 分) $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (2 分) 2. $\text{C}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ (2 分)

3. $\text{C}_3\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{NOCCH}_2\text{CONH}_2$ (3 分) 4. 酸酐或氧化物 (1 分) 丙二酸酐 (略) (1 分)

1992 年全国高中学生化学竞赛 (初赛) 试题参考答案

- (1) $3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) $5\text{CS}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{S} + 5\text{CO}_2 + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- (1) $\text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+$ (2) $2\text{AuS}^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Au} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}^+$
- $14\text{CuSO}_4 + 5\text{FeS}_2 + 12\text{H}_2\text{O} = 7\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{FeSO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4$
- $2\text{Na}_2\text{S} + 4\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$, 固态物质逐渐增多是因为 $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S}$, $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, 固态物质减少是因为 $\text{S} + \text{SO}_3^{2-} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, pH 在 5 左右又产生固态物质是因为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HSO}_3^- + \text{S}$ 。
- (1) ICl_3 , $\text{KClO} + \text{I}_2 + 6\text{HCl} = 2\text{ICl}_3 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$; (2) $\text{ICl}_3 = \text{ICl} + \text{Cl}_2$; (3) $\text{ICl}_3 + 3\text{I}^- = 2\text{I}_2 + 3\text{Cl}^-$
- 依题反应消耗的氧量为 25 cm^3 , 生成 CO_2 为 20 cm^3 , 生成 H_2O 为 5 cm^3 , $\text{C}_x\text{H}_y + (x+y/4)\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + y/2\text{H}_2\text{O}$ $x=y=1, 2, 3, 4, \dots$ 依题意, 标态下为气态的烃只可能是 C_2H_2 (乙炔)。
- (1) 酯或无机酸酯或磷酸酯
(2) 酯化, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ (季戊四醇) 和 H_3PO_4 (或加 H_2SO_4 为催化剂) 或和 POCl_3 反应。
- (1) 略; (2) 不能。它的单体是丙烯酸, 丙烯酸不是一种稳定的化合物 (丙烯酸是乙醇的烯酸式)。
(3) 略; (4) 乙酸乙烯酯的聚合反应

9. (1) ① $B + H_2O = BH^+ + OH^-$; ② $B + HCl = BH^+ + Cl^-$; ③ $BHCl = BH^+ + Cl^-$ $BH^+ = B + H^+$; ④ $B + NaOH = H_2N - \text{C}_6\text{H}_4 - COONa + HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

(2) $[BH^+] / [B] = 100$; 不很有效(低)。(3) 药效的顺序为 $D > B > C$, 因为碱性越强, 其盐酸盐越难电离, 中性分子对阳离子的浓度比越小, 药效越低。

10. (1) Na_4Pb_9 ; (2) $2Pb^{2+} + Pb_9^{4-} = 11Pb$; (3) 236.2 毫克。

1997 年全国高中学生化学竞赛（初赛）试题参考答案

第一题（10 分）

1. CuH （4 分） 2. $4\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{CuH} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ （2 分）
3. $2\text{CuH} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CuCl}_2 + 2\text{HCl}$ （2 分） 4. $\text{CuH} + \text{HCl} = \text{CuCl} + \text{H}_2$ （2 分）

第二题（13 分）

1. $9.5 \times 22.4 = 208.3 \text{ g/mol}$ （1 分） PCl_5 相对分子质量 $31.0 + 35.5 \times 5 = 208.5$ （1 分）

蒸气组成为 PCl_5 （结构式如右图所示）（1 分）

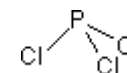
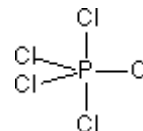
呈三角双锥体。三角双锥分子无极性，有两种键长。（2 分）

（注：若答成四方锥体不给分，因它有极性，与题面给的信息不符）

2. $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

氯分子 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 三氯化磷分子（结构式如右图所示）（本小题共 3 分）

（压力为计算值的两倍表明 $1 \text{ mol } \text{PCl}_5$ 完全分解成 $1 \text{ mol } \text{PCl}_3$ 和 $1 \text{ mol } \text{Cl}_2$ ，共 2 mol 。气体由等摩 PCl_3 和 Cl_2 组成。）



3. $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$ $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]^+ \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]^-$ （本小题共 3 分）

（注：含 PCl_4^+ 和 PCl_6^- 两种离子，前者为四面体，后者为八面体，因此前者只有一种键长，后者也只有一种键长，加起来有两种键长。）

4. $\text{PBr}_5 = \text{PBr}_4^+ + \text{Br}^-$ PBr_4^+ 结构同 PCl_4^+ （本小题共 2 分）

第三题（19 分）

1. $2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$ （1 分）（写 S 、 SO_3 不写 SO_2 不得分）

$\text{FeS} + \text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$ （1 分）（写 S 、 SO_3 不写 SO_2 不得分）

$\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{FeSiO}_3$ （1 分）（写其他产物不得分）

$2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ （1 分）（写 S 、 SO_3 不写 SO_2 不得分）

$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ （1 分）（写 S 、 SO_3 不写 SO_2 不得分）不配平不得分。

2. $2\text{CuFeS}_2 + 2\text{SiO}_2 + 5\text{O}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{FeSiO}_3 + 4\text{SO}_2$ （2 分）

3. $4\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 17\text{O}_2 = 4\text{CuSO}_4 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ （4 分）（注：不写硫酸铁而写硫酸亚铁给一半分）

4. （1） $4\text{CuFeS}_2 + 17\text{O}_2 = 4\text{CuSO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ （4 分）

（2）控制加入 CuFeS_2 的速度，因 CuFeS_2 与 O_2 反应放热。（2 分）

（3） $\text{CuSO}_4 = \text{CuO} + \text{SO}_3$ （2 分）（答 $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 不扣分）

（注：（1）的反应产物不写氧化铁写氧化亚铁或四氧化三铁也可以给一半分。虽然实际反应产物是氧化铁，但对中学生，做出正确判断根据可能不足。）

第四题（10 分）

$0 \sim 50^\circ\text{C}$ $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 稳定区域（1 分）

$50 \sim 100^\circ\text{C}$ $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ （2 分）

179 143 $143/179 = 0.80$ （1 分）

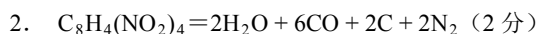
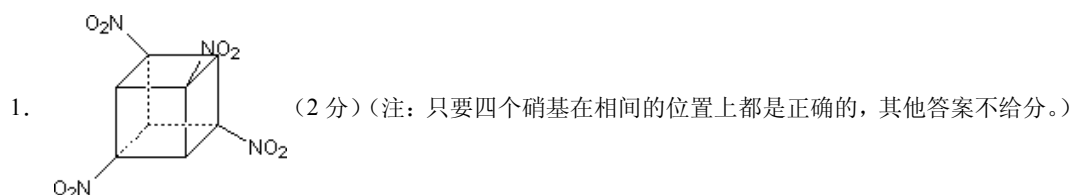
$100 \sim 214^\circ\text{C}$ MnC_2O_4 稳定区域（1 分）

$214 \sim 280^\circ\text{C}$ $\text{MnC}_2\text{O}_4 = \text{MnO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ （2 分）

143 71 $71/179 = 0.40$ （1 分）

$280 \sim 943^\circ\text{C}$ $3\text{MnO} + 1/2\text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4$ $76.3/179 = 0.43$ （2 分）

第五题 (10 分)



(注: 爆炸反应是分解反应, 加氧不合理。写其他产物不合理。)

3. 用 XYZQP……代表氨基酸, 可以作如下计算

只有一种氨基酸的 AX_4 ……………19 种 (1 分)

AX_3Y …………… $19 \times 18 = 342$ (1 分)

AX_2Y_2 …………… $19 \times 18 \div 2 = 171$ (1 分)

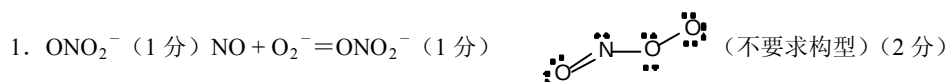
AX_2YZ …………… $19 \times 18 \times 17 \div 2 = 2907$ (1 分)

AXYZQ …………… $19 \times 18 \times 17 \times 16 \div (4 \times 3 \times 2 \times 1) = 3876$ (1 分)

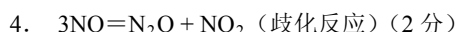
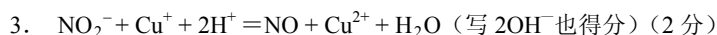
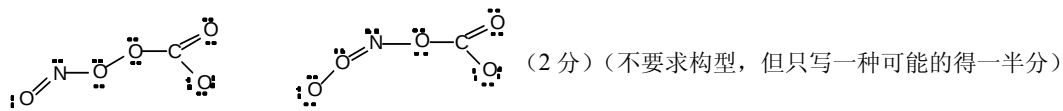
总计 $19 + 342 + 171 + 2907 + 7752 = 11191$ 种 (注: 本小题总共 5 分, 给总数也满分)

4. AXYZQ 有光学异构体, 共 3876 对 (1 分) (注: 只要得出总数就给分)

第六题 (12 分)

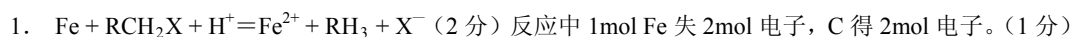


2. $\text{O}_2\text{NOCO}_2^-$ 或 $\text{ONO}_2\text{CO}_2^-$ (把 O 合在一起写也算正确答案) (1 分)

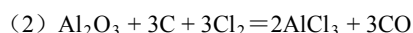
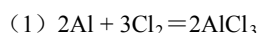


发生 $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ 的聚合反应, 因此最后压力仅略低于 $2/3$ 。(1 分)

第七题 (15 分)

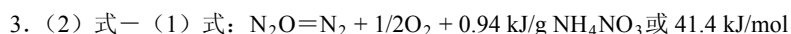


2. 主要是生产物无水 AlCl_3 困难。制无水 AlCl_3 的方法 (反应式)



若据 (1) 法制无水 AlCl_3 , 无意义 (因用 Al 制成 AlCl_3 再电解制 Al)。

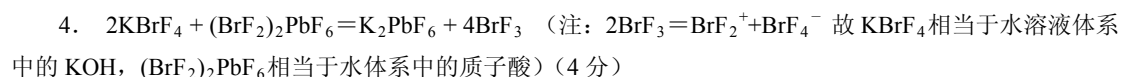
(2) 法需 Cl_2 , 而制 Cl_2 需电能。(本小题总共 4 分)



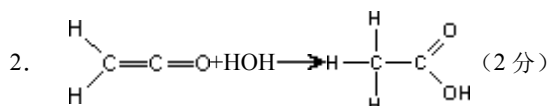
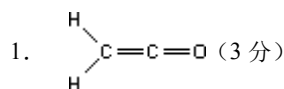
这个热反应方程式是 N_2O 分解热。(2 分)

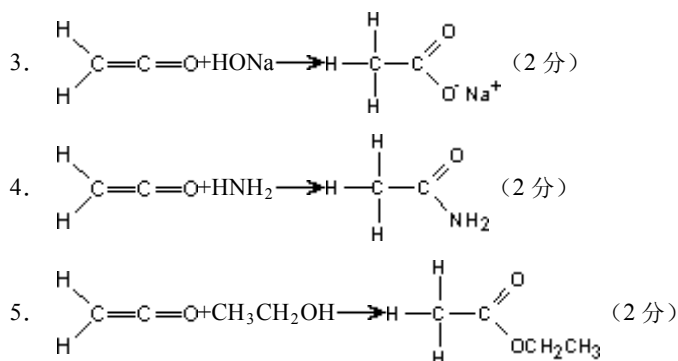


这个热反应方程式是 $(\text{CH}_2)_n$ 的燃烧热。(2 分)



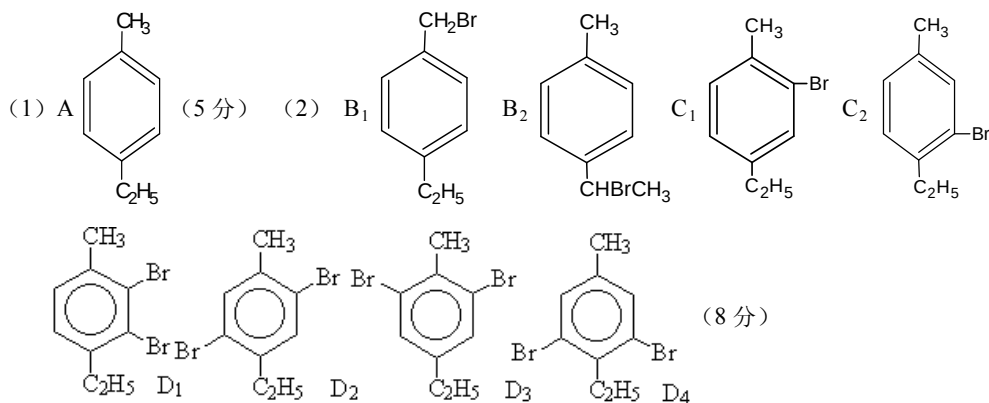
第八题 (11 分)





1998 年全国高中学生化学竞赛（初赛）试题参考答案

1. (13 分)



2. (15 分) 电解反应是水分解为氢气和氧气。

10.00 小时 6.00 安培总共提供电量 $Q = It = 216 \times 10^3 \text{C}$, 相当于 2.24mol 电子, 每电解 1mol 水需电子 2mol, 故有 1.12mol 水, 即 20.1g 水被电解。从剩余溶液的总质量 (200g - 164.8g) 知, 有 35.2g 物质离开溶液, 其中有 20.1g 水被电解, 故结晶的 $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 15.1g。

结晶的 KOH 的质量为: $(15.1\text{g}/92.10\text{g/mol}) \cdot M(\text{KOH}) = 9.2\text{g}$

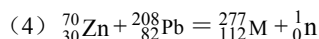
结晶水的质量为: $(15.1\text{g}/92.10\text{g/mol}) \times 2M(\text{H}_2\text{O}) = 5.9\text{g}$

剩余溶液的溶质质量分数为: $m(\text{KOH})/[m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{KOH})] = 55.1\%$

根据溶解度数据, T 应在 20~30°C 之间, 设此期间溶解度与温度呈线性关系, 则

$T = [273 + 20 + (55.1 - 52.8)/(55.8 - 52.8) \times 10] \text{K} = 301\text{K}$ (答: 28°C)

3. (7 分) (1) 第七周期第 IIB 族元素 (2) 是金属 (3) 最高氧化态至少可以达到 +2。



4. (10 分) (1) SO_4^{2-} $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 或 $\text{KCr}(\text{OH})_4$ 或 $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$ 或 $\text{K}_3\text{Cr}(\text{OH})_6$ 或 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,

(2) 设 $n(\text{SO}_3^{2-}) = x$, $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = y$, $x + 2y = 0.9336\text{g}/233.3\text{g/mol}$

$2/3x + 8/3y = 80.00\text{mL} \times 0.0500\text{mol/L}$ 解得: $x = 2.0 \times 10^{-3}\text{mol}$; $y = 1.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ (4 分)

原始溶液的浓度: $c(\text{SO}_3^{2-}) = 2.0 \times 10^{-2}\text{mol/L}$; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1.0 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ (4 分)。

5. (12 分) 晶胞体积 $V_{\text{cell}} = a^3 = 5.49 \times 10^{-29}\text{m}^3$ 。

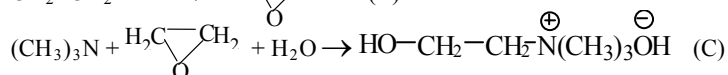
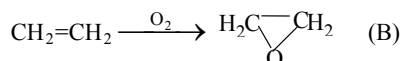
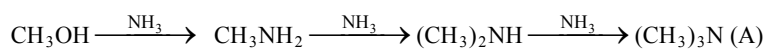
一个晶胞的质量: $m_{\text{cell}} = \rho V_{\text{cell}} = 7.36 \times 10^3\text{kg/m}^3 \times 5.49 \times 10^{-29}\text{m}^3 = 4.04 \times 10^{-25}\text{kg}$

设每个晶胞平均含 1 个化学式的 Na_xWO_3 (即 $Z = 1$), 则得:

$M(\text{Na}_x\text{WO}_3) = M(\text{W}) + 3M(\text{O}) + xM(\text{Na}) = 254.84\text{g/mol}$

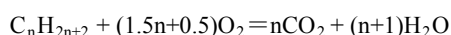
ZM'与 dVL 对比, 说明 $Z=1$ 的假设是正确的, $x=(243-183.9-48.0)/22.99=0.48$ (若作连续运算也可能得到 0.49, 试题要求 2 位有效数字, 得到 0.48 或者 0.49 都是正确答案)。

6. (10 分)



n_1	n_2	n_3
1	2	7
1	3	6
1	4	5
2	3	5
2	4	4
3	3	4

7. (12 分)



$$2/3L(1.5n_1+0.5)=(n_1+1/3)L$$

$$2/3L(1.5n_2+0.5)=(n_2+1/3)L$$

$$2/3L(1.5n_3+0.5)=(n_3+1/3)L$$

因而: $n_1+n_2+n_3+1=11$; $n_1+n_2+n_3=10$ (n 平均值 0.33)

用尝试法: 如右表所示, 只有 2, 4, 4 是可能的答案 (据试题提供的注释性信息, 表中前 4 个组合均有高于 4 碳的烷而不可能, 又因丙烷没有异构体, 3, 3, 4 组合不可能)。用其他方法 (如 n 平均值等) 得分相同 (但试题答案要求必须写推理过程)。

故: 三种烷是 CH_3CH_3 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$

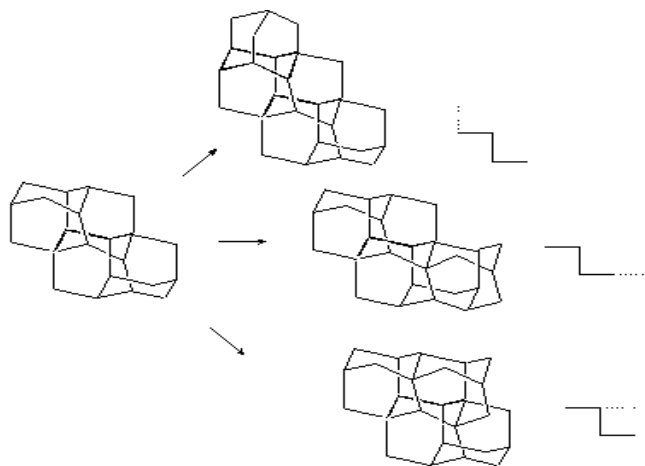
此题中的数据 0.933 用于验证三种烷在 5°C 下都是气体, 因 $V_{278}/V_{298}=278/298=0.933$ (注: 试题的答案要求必须有这种验算或者类似的推理, 否则此要点不得分)

8. (8 分) C 是 $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$; A 正四面体; B 八面体; C 四面体。

9. (13 分) (1)  (3 分) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (2 分)

(2) 是同系列。A、B、C、D 在结构上具有相同的特征, 在组成上总是相差一个 $(-\text{C}_4\text{H}_4)$ 级差, 可以用一个通式来表示: $\text{C}_{4n+6}\text{H}_{4n+12}$, $n=1, 2, 3, 4, \dots$, 符合同系列的定义, 因此它们是一个同系列 (3 分)。

(3) $\text{C}_{26}\text{H}_{32}$ 。有异构体。A 共有 4 个六元环 (全是椅式结构), 完全相等。D 中的六元环可分为三组, 互不相同, 因此, $\text{C}_{26}\text{H}_{32}$ 有 3 种异构体。(5 分)



1999 年全国高中学生化学竞赛（初赛）试题参考答案

第一题（12 分）

要点 1: $1.52 \times 29.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 44.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这种气体是 CO_2 (2 分)

CO_2 物质的量: $2.94 \text{ L} / 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.131 \text{ mol}$; (2 分) (或 CO_2 的质量: $0.131 \text{ mol} \times 44.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.78 \text{ g}$)

要点 2: 由上面的计算可知一种物质为碳酸盐: MCO_3 。(M=Mg)

设 M 为常见元素 Mg, 则 MgCO_3 质量为 $0.131 \text{ mol} \times 84.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.0 \text{ g}$;

(若设 M=Ca, 则 CaCO_3 质量为 $0.131 \text{ mol} \times 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 13.1 \text{ g} > 12.0 \text{ g}$;

不合题意。若为 Na_2CO_3 ($106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 也不合题意) 故 M=Mg (6 分)

注: 若没有对 CaCO_3 的讨论, 只给 3 分。

要点 3: 既不溶于酸也不溶于稀碱的另一种物质是 SiO_2 (不可能是 M_2O , MO , M_2O_3):

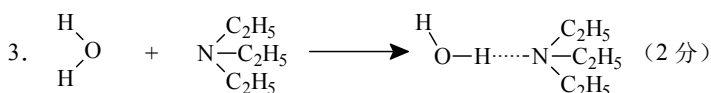
$[32.0 / (28.1 + 32.0)] \times 100\% = 53.2\%$ (符合题意) (2 分)

化合物的化学式: MgCO_3 , SiO_2

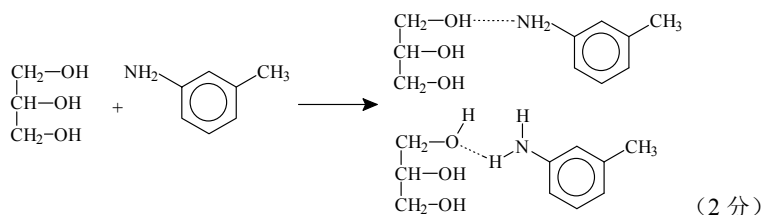
第二题（10 分）

1. 物质的溶解度通常随着温度的升高而增大, 所以在一定的温度下, A 和 B 两种物质能达到完全互溶。(2 分)

2. 某些物质如 H_2O 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 和间- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 存在低的临界温度的原因是它们在较低温度能形成分子间氢键, 然而, 随着温度的升高, 分子间氢键断裂, 所以溶解度反而减小。(4 分)



(若画为 1 个 H_2O 和 2 个 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 分子形成氢键也给 2 分)

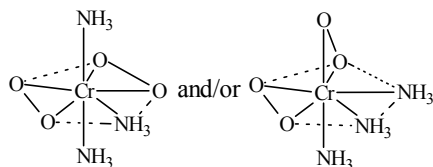


(氢键位置不同、生成 1、2、3 个氢键或其它合理答案均给分)

第三题（12 分）

1. A 的化学式 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{O}_4$ 或 $\text{CrN}_3\text{H}_9\text{O}_4$ (写成其他形式也可以) (2 分)

A 的可能结构式如下图: (4 分)



1 式和/或 2 式均得满分, 但无 2 个过氧键 $\text{O}-\text{O}$ 者得零分。(编者注: 还可画出其他结构式, 但本题强调的是结构中有 2 个过氧键, 并不要求判断它们在结构中的正确位置。)

2. A 中铬的氧化数为 +4 (2 分) 3. 氧化还原性 (或易分解或不稳定等类似表述均得满分) (2 分)

4. 化学方程式: $\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{O}_2)_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ (2 分)

第四题（12 分）

1. 化学方程式 $\text{CO} + \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (4 分)

写 PdCl_2 不写 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 同时也配平, 给 2 分。

2. 化学方程式 $\text{Pd} + 2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CuCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (4 分)

写 $\text{Pd} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ 给 2 分

3. 化学方程式 $4\text{CuCl} + 4\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 分)

第五题 (16 分)

1. 步骤 1: $2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{OH}^- = 2\text{MnO}(\text{OH})_2$ (1 分)

步骤 2: $2\text{I}^- + \text{MnO}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1 分) 或 $3\text{I}^- + \text{MnO}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$

步骤 3: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (1 分) 或 $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

2. 标准溶液的浓度: $9.841 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

计算过程:

$$c(\text{IO}_3^-) = 174.8 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} / 214.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.168 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6 \times c(\text{IO}_3^-) \times V(\text{IO}_3^-) / V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$= 6 \times 8.168 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL} / 12.45 \text{ mL} = 9.841 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

3. 新鲜水样中氧的含量: $8.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

计算过程: 103.5 mL 水样中氧的含量:

$$n(\text{O}_2) = 0.25 \times c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.25 \times 9.841 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 11.80 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.903 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{氧含量: } \rho(\text{O}_2) = 2.903 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 32.00 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1} / 103.5 \times 10^{-3} \text{ L} = 8.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

注: 新鲜水样的氧饱和度 $= (8.98 / 9.08) \times 100\% = 98.9\%$

4. 陈放水样中氧的含量: $5.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

计算过程: 102.2 mL 中氧的含量:

$$n(\text{O}_2) = 0.25 \times c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.25 \times 9.841 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1} \times 6.75 \text{ mL} = 1.66 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

$$\text{氧含量: } \rho(\text{O}_2) = 1.66 \times 10^{-2} \text{ mmol} \times 32.00 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} / 102.2 \times 10^{-3} \text{ L} = 5.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

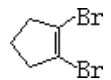
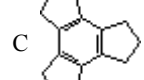
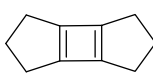
注: 陈放引起氧的消耗量 $= 8.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 5.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 3.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

5. 表明水样里存在好氧性 (或喜氧性) 微生物 (1.5 分) 或者存在能被氧气还原的还原性物质 (1.5 分)

(共 3 分)

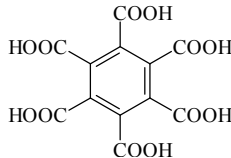
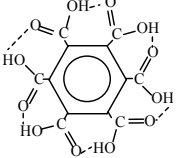
注: 若计算结果正确, 任何正确计算过程均得满分; 若浓度值错误, 再看计算过程, 若关系式正确, 运算错误, 给一半分。

第六题 (10 分)

1. A  B  C  各 2 分若答 B 的结构式为:  亦给 2 分

2. 要点: B 不稳定 (2 分)

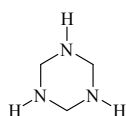
注: 前者的炔碳原子通常为 sp 杂化轨道, 线性, 环炔的张力太大; 后者为反芳香性。

3.  或  (2 分)

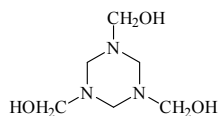
注: 酸性高锰酸钾溶液氧化芳香环侧链反应发生在 α 碳上; 该产物可形成分子内氢键。

第七题 (12 分)

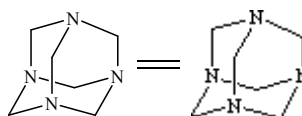
X 的结构式 (4 分)



Y 的结构式 (4 分)

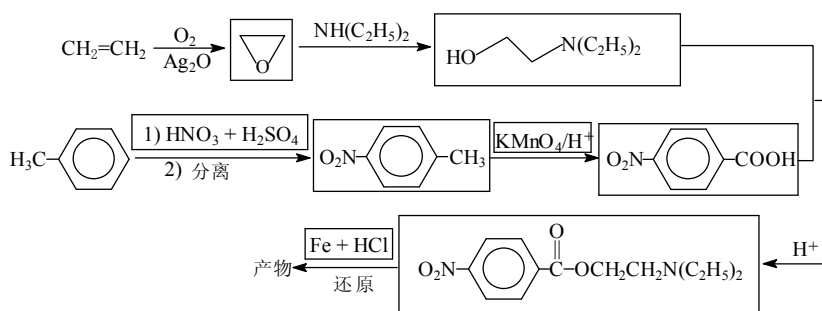


Z 的结构式 (4 分)



Z 画平面结构如上右图等不扣分; 画 X、Y、Z 其他等价结构式, 均得满分。

第八题 (16 分)



甲苯必须先硝化后氧化。若应答为先氧化后硝化，反应试剂正确时，扣 4 分。

2000 年全国高中学生化学竞赛（初赛）试题参考答案

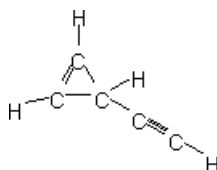
1. (5 分) 七；零；气；八；VIA (5 分, 每个填空得 1 分)

2. (6 分)

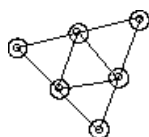
(1) 啤酒瓶中二氧化碳气体与啤酒中溶解的二氧化碳达到平衡： $\text{CO}_2(\text{气}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{溶液})$ ，打开啤酒瓶，二氧化碳气体的压力下降，根据勒沙特列原理，平衡向放出二氧化碳气体的方向移动，以减弱气体压力下降对平衡的影响。

(2) 温度是保持平衡的条件，玻璃杯的温度比冰镇啤酒的温度高，根据勒沙特列原理，平衡应向减弱温度升高的方向移动，即应向吸热方向移动，从溶液中放出二氧化碳气体是吸热的，因而，应从溶液中放出二氧化碳气体。

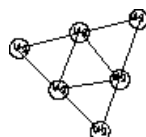
3. (6 分) (1) C_5H_4 (2) 如图



4. (6 分) 所有原子都是 Mg (3 分)；



所有原子都是 O (3 分)



5. (2 分) $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$

6. (5 分) 蛋白质 (或多肽)； CH_2O ；甲醛；制作 (动物) 标本 (或保存尸体)；食物中残余甲醛可与人体蛋白质发生同右图所示的反应而受害 (5 分，每空 1 分)

7. (5 分) (1) $4\text{AgCl} + 3\text{Se} + 6\text{NaOH} = 2\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Na}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (2 分) A 是 Ag_2Se (1 分)

(2) NaCl 、 NaOH 、 Na_2SeO_3 、 Na_2S (2 分， Na_2Se 独得 1 分) 注： Na_2Se 是由于原料中过量的 Se 歧化产生的。

8. (10 分) 1. $4\text{Na}_2\text{SO}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ (5 分)

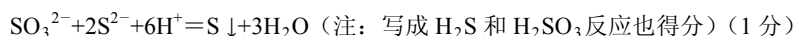
2. 说明：此题给出的信息未明确第 1 题所示的歧化是否 100% 地将 Na_2SO_3 完全转化为 Na_2SO_4 和 Na_2S ，因此，只有全面考虑存在完全转化和不完全转化两种情形，并分别对两种情形的实验进行设计才是完整的答案：(1) 设 Na_2SO_3 完全转化为 Na_2SO_4 和 Na_2S ，需分别检出 SO_4^{2-} 离子和 S^{2-} 离子。

SO_4^{2-} 离子的检出： $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ 不溶于盐酸。(2 分)

S^{2-} 离子的检出：方法 1：加沉淀剂如： $\text{S}^{2-} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbS} \downarrow$ (黑) (或醋酸铅试纸变黑) 其他沉淀剂也可得分。方法 2：加盐酸 $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} \downarrow$ (可闻到硫化氢特殊气味)

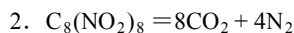
以上 2 种方法取任何一种方法均可得 2 分。(2 分)

(2) 设 Na_2SO_3 未完全转化为 Na_2SO_4 和 Na_2S , 检出 SO_4^{2-} 加盐酸时以及检出 S^{2-} 采用方法 2 时, 除发生已述反应(注: 已得 4 分)外, 均会发生如下反应:



9. (9 分)

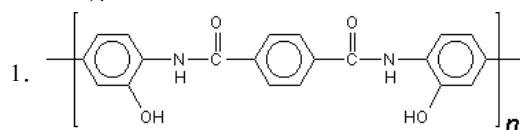
1. 如右图所示。答八硝基环辛四烯者也按正确论。



3. ①八硝基立方烷分解得到的两种气体都是最稳定的化合物; ②立方烷的碳架键角只有 90° , 大大小于 $109^\circ 28'$ (或答: 是张力很大的环), 因而八硝基立方烷是一种高能化合物, 分解时将释放大能量; ③八硝基立方烷分解产物完全是气体, 体积膨胀将引起激烈爆炸。

说明: 以上是参考答案, 只要能答出类似以上要点者均可得满分

10. (5 分)



2. PHA 高分子键的共轭较差, 加热容易发生键的旋转, 是柔性骨架, 所以 PHA 具有热塑性, 而 PBO 高分子键的共轭程度高, 加热不容易发生键的旋转, 所以 PBO 是热固性的。(2 分)

11. (8 分)

1. 从海底取出的甲烷水合物将融化并放出甲烷气体, 因为该晶体是分子晶体, 甲烷分子和水分子都是由有限数目的原子以共价键结合的小分子, 水分子和甲烷分子之间范德华力, 而水分子之间是范德华力和氢键。(2 分)

2. 假设甲烷气体体积是折合成标准状况下的数据,

则 1m^3 水合物中有甲烷 $164\text{m}^3 \div 22.4\text{m}^3/\text{kmol} = 7.32\text{kmol}$; 假设甲烷水合物固体中的水的密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$, 则其中有水 $1\text{m}^3 \times 1000\text{kg}/\text{m}^3 \div 18\text{kg}/\text{mol} = 55.56\text{kmol}$; 因此有: $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 7.32\text{kmol} : 55.56\text{kmol} = 1 : 7.6$ 。

甲烷水合物的组成可能是 $6\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (6 分)

【说明】以上是最简单的参考答案, 设密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 也可包含甲烷, 只要答案为 $\text{CH}_4 \cdot 6 \sim 9\text{H}_2\text{O}$, 均可按满分计。但设密度为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 又包含甲烷则不能认为是合理的 (岂不会漂到海面上来? 另外, 必须给出解题时的假设, 否则不能得满分。)

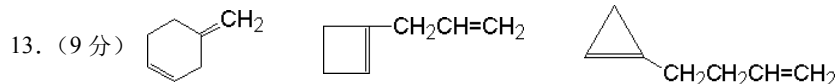
12. (6 分)

1. $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$ (说明: 写成 H_2SO_3 也按正确答案论)

说明: 水多时 SO_2 溶于水得到亚硫酸和盐酸的混合溶液, 但因盐酸对亚硫酸电离的抑制, 水溶液中仍大量存在 SO_2 , 故写 SO_2 是正确答案。

2. 向水解产物的水溶液加入硫化氢应得到硫磺沉淀。向另一份水解产物的水溶液加入硝酸银应得到白色沉淀。检出 1 种水解产物得 1 分。

说明: 以上仅为参考答案。只要是合理设计均应得分。



说明: 必须给出 3 种结构式, 每个结构式 3 分。共计 9 分。双键的位置划错不给分。此题未给出催化氢化的温度, 未涉及开环反应。若学生在应答时指出可能有开环反应而不会有四元环和三元环的结构式存在也应按正确论。

14. (8 分)

1. 碳化钨; 碳化钨 2. Mo_2C ; WC 说明: 每个钨原子的 d 轨道上平均多了 4 个电子, 相当于 Pt 的电子结构, 每个钨原子的 d 轨道上多了 2 个电子, 相当于 Ru 原子的电子构型。

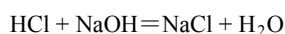
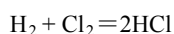
15. (10 分)

设氢气的体积已折合为标准状况, 则:

氢气: $2.00\text{L}/22.4\text{L}=0.0893\text{mol}$

氯气: $5.00\text{g}/(35.45\times 2)\text{g/mol}=0.0705\text{mol}$

氢气是过量的:



0.141mol 0.141mol

0.0705mol 0.141mol

80.0 mL 9.00% NaOH 溶液的质量为: $80.0\text{mL}\times 1.10\text{g/mL}=88.0\text{g}$

其中含 NaOH 质量: $7.92\text{g}/40.0\text{g/mol}=0.198\text{mol}$

吸收 HCl 气体后尚剩余 NaOH 为: $0.198\text{mol}-0.141\text{mol}=0.057\text{mol}$

中和 NaOH 需要的 H_2SO_4 : $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

0.057mol 0.0285mol (保留 1 位有效数字)

需要 0.100mol/L 的 H_2SO_4 溶液的体积为: $0.100\text{mol/L}\cdot V=0.0285\text{mol}$ $V=0.285\text{L}=285\text{mL}$

说明: 计算步骤不同时, 有效数字可能有差别, 答 280~290 均可按正确答案论, 此题主要目的是心理测试。

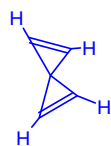
中国化学会 2001 年全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 试题答案

第 1 题 (4 分) ClO^- 和 Cl^- 。(各 1 分) 酸性 (1 分) $\text{ClO}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。(1 分)

第 2 题 (2 分) ^{14}C 不加权不会影响计算结果的有效数字, 因其丰度太低了。(2 分)

(注: 涉及有效数字的任何表述均得满分, 未涉及有效数字的不得分,)

第 3 题 (4 分)



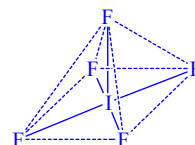
第 4 题 (10 分)

4-1 $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2^+\text{BF}_4^-$ (1 分) 4-2 分子中有 C—Xe 键。(2 分)

4-3 $\text{XeF}_4 + \text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2 = \text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2^+\text{BF}_4^-$ (1 分)

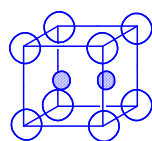
4-4 $5\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2 + \text{BF}_4^- + 2\text{I}_2 = 4\text{IF}_5 + 5\text{Xe} + 5\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ (2 分) (注: 不配平不得分)

4-5 (4 分) (见右图)

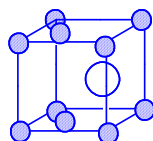


第 5 题 (5 分)

5-1 MgB_2 (2 分) (注: 给出最简式才得分)



或



$a=b \neq c$, c 轴向上 (3 分)

5-2 (注: 任何能准确表达出 $\text{Mg}:\text{B}=1:2$ 的晶胞都得满分, 但所取晶胞应满足晶胞是晶体微观空间基本平移单位的定义, 例如晶胞的顶角应完全相等。)

第 6 题 (8 分)

6-1 对比实验: 其一的草酸溶液中加入 Mn^{2+} 离子, 另一不加。在滴加 KMnO_4 溶液时, 加 Mn^{2+} 者反应速率快。(4 分)

6-2 寻找一种试剂能与 Mn(VI) 、 Mn(IV) 或 Mn(III) 生成配合物或难溶物; 加入这种试剂, 反应速率变慢。(4 分)

第 7 题 (10 分)

X 是 Au (2 分); Y 是 AuCl_3 (2 分); Z 是 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

要点 1: X 为不活泼金属, 设为一种重金属, 但熟悉的金属或者其氯化物与锌的置换反应得到的产物的

质量太小,或者其水溶液颜色不合题意,均不合适,经诸如此类的排他法假设 X 为金,由此 $Y=AuCl_3$, 则置换反应的计算结果为: $2AuCl_3+3Zn=3ZnCl_2+2Au$

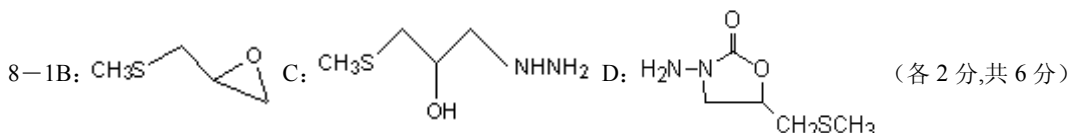
反应得到 Au 的质量 $=0.100\text{mol/L} \times 0.500\text{L} \times 197\text{g/mol} = 9.85\text{g}$

反应消耗 Zn 的质量 $=0.100\text{mol/L} \times 0.500\text{L} \times 65.39\text{g/mol} \times 3/2 = 4.90\text{g}$

反应后得到的固体质量增重: $9.85\text{g} - 4.90\text{g} = 4.95\text{g}$ (2 分)

要点 2: 由 $AuCl_3$ 溶于盐酸得到的黄色晶体中 Au 的含量占 50%, 而 $AuCl_3$ 中 Au 的含量达 65%, 可见 Z 不是 $AuCl_3$, 假设为配合物 $HAuCl_4$, 含 Au 58%, 仍大于 50%, 故假设它是水合物, 则可求得: $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 的摩尔质量为 393.8 其中 Au 的含量为 $197/394 = 50\%$ 。(2 分) 其他推理过程, 只要合理, 也得满分。

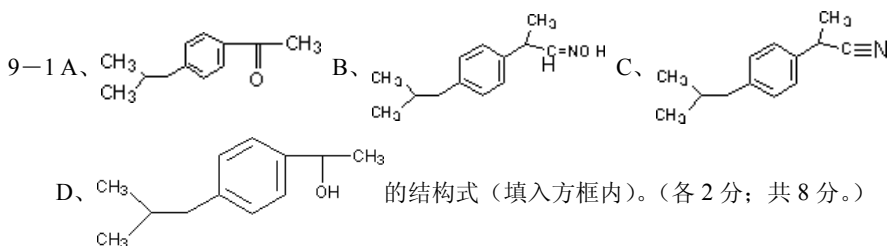
第 8 题 (11 分)



8-2 B 为 3-硫甲基-1,2-环氧丙烷或甲基-2,3-环氧丙基硫醚; C 为: 2-羟基-3-硫甲基-丙胍或 1-硫甲基-3-胍基-2-丙醇 (各 2 分, 共 4 分)

8-3 气, H_2O 和 CH_3OH 为液态主要是由于存在分子间氢键, H_2S 无氢键而呈气态, CH_3SH 也无氢键, 故也可能也是气态。(1 分)

第 9 题 (10 分)



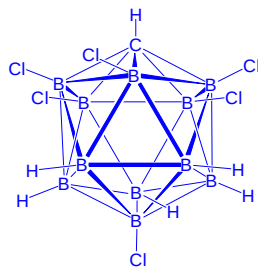
9-2 布洛芬系统命名: 2-[对-异丁苯基]-丙酸 或 2-[4'-(3"-甲基丙基)-苯基]-丙酸 (2 分)

第 10 题 (5 分)

$NH_3+HCl=NH_4Cl$ (2 分) (注: 答其他非质子转移的任何“化合反应”

得 1 分)。(3 分) 参考图形:

(注: 硼上氢氯互换如参考图形仍按正确论, 但上下的 C、B 分别连接 H 和 Cl, 不允许互换。)



第 11 题 (10 分) 11-1 12, $\sqrt{2}d$, 钠 (各 1 分, 总 3 分)

11-2 晶胞体积 $V=[2 \times (116\text{pm}+167\text{pm})]^3=181 \times 10^6\text{pm}^3$

离子体积 $v=4 \times (4/3)\pi(116\text{pm})^3+4 \times (4/3)\pi(167\text{pm})^3=104 \times 10^6\text{pm}^3$

$v/V=57.5\%$ (1 分) (有效数字错误扣 1 分, V 和 v 的计算结果可取 4 位, 其中最后 1 位为保留数字, 不扣分。)

11-3 表面原子为 $8(\text{顶角})+6(\text{面心})+12(\text{棱中心})=26$

总原子数为 $8(\text{顶角})+6(\text{面心})+12(\text{棱中心})+1(\text{体心})=27$

表面原子占总原子数 $26/27 \times 100\% = 96\%$ (1 分)

注: 26 和 27 均为整数, 比值 $26/27$ 是循环小数 0.962, 取多少位小数需根据实际应用而定, 本题未明确应用场合, 无论应试者给出多少位数字都应按正确结果论。

11-4 计算分两个步骤:

步骤一: 计算表面原子数。可用 $n=2, 3$ 的晶胞聚合体建立模型, 得出计算公式, 用以计算 $n=10$ 。

例如, 计算公式为: $[8] + [(n-1) \times 12] + [n \times 12] + [(n-1)^2 \times 6] + [n^2 \times 6] + [(n-1) \times n \times 2 \times 6]$

顶角 棱上棱交点 棱上棱心 面上棱交点 面上面心 面上棱心

$n=10$, 表面原子总数为 2402 (2 分)

步骤二: 计算晶胞聚合体总原子数:

$$n^3 \times 8 + [8] \times 7/8 + [(n-1) \times 12] \times 3/4 + [n \times 12] \times 3/4 + [(n-1)^2 \times 6]/2 + [n^2 \times 6]/2 + [(n-1) \times n \times 2 \times 6]/2 \\ = 8000 + 7 + 81 + 90 + 243 + 300 + 540 = 9261 \quad (2 \text{ 分})$$

表面原子占总原子数的百分数: $(2402/9261) \times 100\% = 26\%$ (1 分) (总 5 分)

(注: 本题计算较复杂, 若应试者用其他方法估算得出的数值在 26% 左右 2 个百分点以内可得 3 分, 3 个百分点以内可得 2 分, 其估算公式可不同于标准答案, 但其运算应无误。本题要求作估算, 故标准答案仅取整数, 取更多位数不扣分。)

第 12 题 (11 分)

12-1 $2C_4H_{10} + 13O_2 = 8CO_2 + 10H_2O$ (1 分) (必须配平; 所有系数除 2 等方程式均应按正确论。)

12-2 $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$ (2 分) $C_4H_{10} + 13O^{2-} - 26e^- = 4CO_2 + 5H_2O$ (2 分)

向负极移动; (1 分; 答向阳极移动或向通入汽油蒸气的电极移动也得满分。)

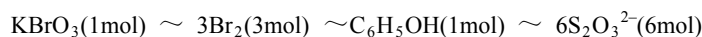
负极。 (1 分; 答阳极或通入汽油蒸气的电极也得满分)

12-3 燃料电池具有较高的能量利用率。 (2 分) (答内燃机能量利用率较低也满分; 用热力学第二定律解释等, 得分相同。)

12-4 为维持电荷平衡, 晶体中的 O^{2-} 将减少 (或导致 O^{2-} 缺陷) 从而使 O^{2-} 得以在电场作用下向负极 (阳极) 移动。 (1 分) (表述不限, 要点是: 掺杂晶体中的 O^{2-} 比纯 ZrO_2 晶体的少。)

12-5 碳 (或炭粒等) (1 分)

第 13 题 (10 分)



$$0.1250 \text{ mol/L} \times 0.02000 \text{ L} - 0.1050 \text{ mol/L} \times 0.02000 \text{ L} / 6 = 2.150 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$(2.150 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 94.11 \text{ g/mol} / 0.6000 \text{ g}) \times 100\% = 33.72\% \quad (10 \text{ 分})$$

2 个算式若是正确的但运算出错可各得 2 分。若利用化学方程式计算, 需列出 4 个化学方程式, 方程式正确可各得 1 分。本题的有效数字为 4 位。若最后结果的有效数字错误扣 1 分。

中国化学会 2002 年全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 试题答案

第 1 题 (5 分)

1-1 Mn (1 分) 1-2 MnO_2 (1 分) 1-3 MnO_2 、 $MnSO_4$ 和 $KMnO_4$ (3 分)

第 2 题 (6 分)

2-1 硅 (或 Si 或单晶硅); (1 分) 2-2 二氧化硅 (或 SiO_2); (1 分) 2-3 硅 (或 Si); (1 分)

2-4 铝硅酸盐 或 硅铝酸盐 (注: 此题明确是分子筛, 不应答硅胶, 答硅酸盐也不给分。)(1 分)

2-5 具有 Si-O 键和与硅相连的烃基。 (2 分)

第 3 题 (3 分)

3-1 Hs (1 分)

$$3-2 \text{}^{26}_{12}\text{Mg} + \text{}^{248}_{96}\text{Cm} = \text{}^{269}_{108}\text{Hs} + 5 \text{}^1_0\text{n} \quad (2 \text{ 分}) \quad (n \text{ 可写成 } \text{}^1_0\text{n} \text{ 等, 但写成 “中子” 扣 1 分})$$

第 4 题 (6 分)

4-1 $2Hg + 2HClO = Hg_2OCl_2 + H_2O$ (1 分); 碱式氯化汞 (或氯氧化汞)。 (1 分)。 注: Hg_2OCl_2 也可写成 $HgO \cdot HgCl_2$ 或 $HgCl_2 \cdot HgO$

4-2 $7N_2H_4 = 8NH_3 + 3N_2 + 2H_2$ (2 分)

4-3 乙烷中的碳原子没有孤对电子, 肼中的氮原子有 1 对孤对电子, 过氧化氢中的氧有 2 对孤对电子, 使 A—A 键的键能减小。 (2 分)

第 5 题 (13 分)

$$5-1 \quad n_M : n_N = 21.68/M_M : 31.04/14 = 1 : (2y+2) \quad M_A = 19.56x(y+1)$$

$y=2$ (设 y 为其他自然数均不合题意), 得 $M_M = 58.7$ (g/mol) 查周期表, $M = \text{Ni}$

由配体 $(\text{NO}_2)^x$ 的两个氮氧键不等长, 推断配体为单齿配体, 配位原子为 O, 故配体为 NO_2^- , 因此, Ni 的氧化数为 +2。(4 分) (推理过程合理都给分, 不合理, 即使结果正确也扣 2 分。)

$$5-2 \quad \text{设配合物中碳原子数为 } n_C, \text{ 则: } n_C : n_N = 17.74/12 : 31.04/14 = 0.667$$

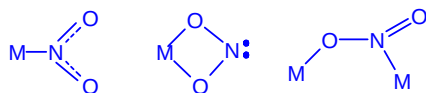
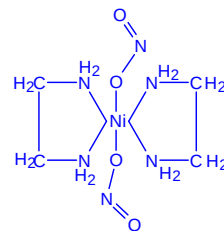
$$\text{已知 } n_N = 2 \times 2 + 2 = 6, \text{ 所以, } n_C = 0.667 \times 6 = 4$$

求出摩尔质量, 由于剩余量过小, 只能设 A 是氮氢化合物, 由此得氢数, 可推得配体 A 为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 配合物的结构示意图:

(4 分) (合理推理过程 2 分, 结构图 2 分)

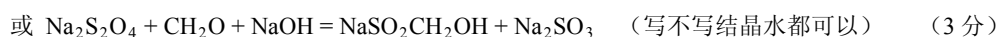
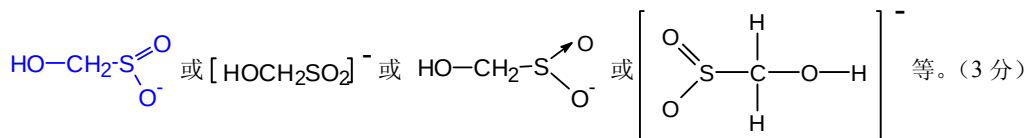
5-3 (根据 VSEPR 理论, 可预言) NO_2^- 为角型, 夹角略小于 120° , N 取 sp^2 杂化轨道。(2 分)

5-4 (注: 只要图形中原子的相对位置关系正确即可得分; 画出其他合理配位结构也应得分, 如氧桥结构、 NO_2^- 桥结构等) (3 分)



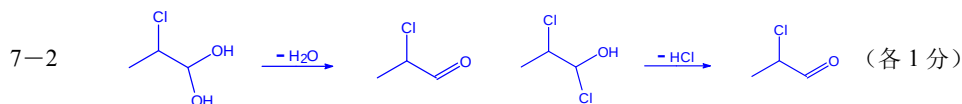
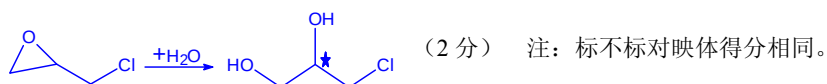
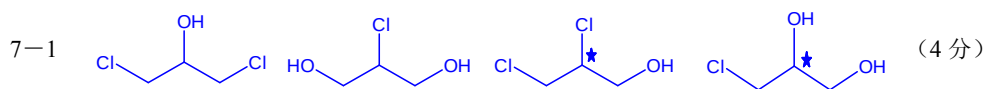
第 6 题 (8 分)

$$6-1 \quad M_A = 32 + 3 \times 16 + 3 \times 1 + 12 + 23 = 118 \quad 118 + 36 = 154$$

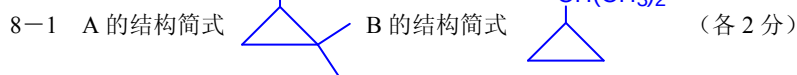


6-3 “羟甲亚磺酸钠”或“羟甲基亚磺酸钠”。(2 分)

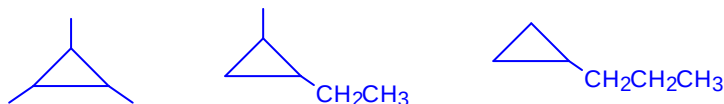
第 7 题 (8 分)



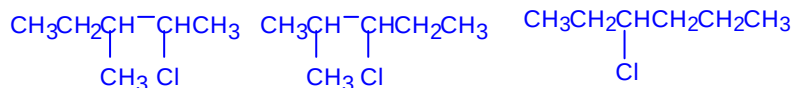
第 8 题 (9 分)



8-2 结构简式



与 HCl 反应产物的结构简式



注：同分异构体各 1 分；写对任一“对应的”水解产物得 2 分。

第 9 题（8 分）

9-1 XeF_6 ——约 550K XeF_4 ——约 850K（各 1 分）

9-2 XeF_6 理由是：若 Xe 与 F_2 生成 XeF_4 的反应放热多，反应 $\text{XeF}_4 + \text{F}_2 = \text{XeF}_6$ 将是吸热反应，温度升高应有利于 XeF_6 的生成，而由附图可见，事实恰恰相反。

或答：反应 $\text{XeF}_6 = \text{XeF}_4 + \text{F}_2$ 发生在相对高的温度下。或答：上述正向反应是体积增大的反应，所以正向反应是吸热的。（4 分）

9-3 在上图条件下必须在高温下才能制备 XeF_2 ，但高温要求的技术问题太多，因而，应降低投料中 F_2/Xe 的比值，可有效制备 XeF_2 。（2 分）

第 10 题（10 分）

首先算出通过体系的总电量： $2 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60 / \text{min} = 6.307 \times 10^7 \text{ s}$ （1 分）

$$0.0150 \text{ A/m}^2 \times 4500 \text{ m}^2 = 67.5 \text{ A} \quad (1 \text{ 分})$$

$$67.5 \text{ A} \times 6.307 \times 10^7 \text{ s} = 4.257 \times 10^9 \text{ C} \quad (1 \text{ 分})$$

其次计算总共需要多少锌：电子的量为： $4.257 \times 10^9 \text{ C} / 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} = 4.411 \times 10^4 \text{ mol}$ （1 分）

锌量： $4.411 \times 10^4 \text{ mol} \times 65.4 \text{ g/mol} / 2 \times 10^{-3} \text{ kg/g} = 1443 \text{ kg} = 1.44 \times 10^3 \text{ kg}$ （1 分）

需质量为 15.7 kg/块的锌块数为： $1.44 \times 10^3 \text{ kg} / 15.7 \text{ kg/块} = 91.7 \text{ 块} \sim 92 \text{ 块}$ （1 分）

92 块 $\times 0.92 \text{ A/块} = 85 \text{ A} > 67.5 \text{ A}$ ，电流强度可以达到要求。（1 分）

25.9 kg/块： $1.44 \times 10^3 \text{ kg} / 25.9 \text{ kg/块} = 55.6 \text{ 块} \sim 56 \text{ 块}$ （1 分）

56 块 $\times 1.2 \text{ A/块} = 67.2 \text{ A} < 67.5 \text{ A}$ ，电流强度达不到要求，应当加 1 块，则

57 块 $\times 1.2 \text{ A/块} = 68.4 \text{ A}$ ，电流强度才能达到要求。（1 分）

选用较重的锌块更合理，因其电流强度较小，理论上可以保证 2 年保护期限，而用较轻的锌块因其电流强度太大，不到 2 年就会消耗光。（1 分）

第 11 题（5 分）

答案：要点 1： $E^\ominus(\text{Am}^{n+}/\text{Am}) < 0$ ，因此 Am 可与稀盐酸反应放出氢气转化为 Am^{n+} ， $n = 2, 3, 4$ ；但 $E^\ominus(\text{Am}^{3+}/\text{Am}^{2+}) < 0$ ， Am^{2+} 一旦生成可继续与 H^+ 反应转化为 Am^{3+} 。或答： $E^\ominus(\text{Am}^{3+}/\text{Am}) < 0$ ， $n = 3$ 。（1 分）

要点 2： $E^\ominus(\text{Am}^{4+}/\text{Am}^{3+}) > E^\ominus(\text{AmO}_2^+/\text{Am}^{4+})$ ，因此一旦生成的 Am^{4+} 会自发歧化为 AmO_2^+ 和 Am^{3+} 。（2 分）

要点 3： AmO_2^+ 是强氧化剂，一旦生成足以将水氧化为 O_2 ，或将 Cl^- 氧化为 Cl_2 ，转化为 Am^{3+} ，也不能稳定存在。相反， AmO_2^+ 是弱还原剂，在此条件下不能被氧化为 AmO_2^{2+} 。（1 分）

要点 4： Am^{3+} 不会发生歧化（原理同上），可稳定存在。（1 分）

结论：镅溶于稀盐酸得到的稳定形态为 Am^{3+} 。

第 12 题（8 分）

12-1 $21^3 = 9261$ 个。（2 分）

12-2 答案的要点有：

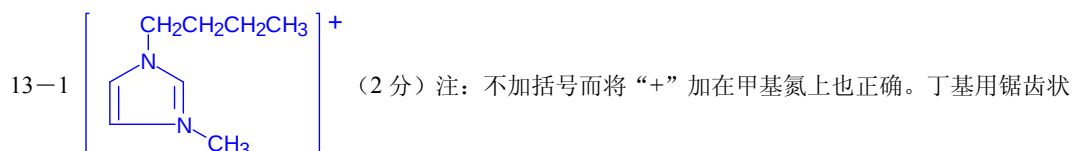
1. 实验设计：每次减少 1 个氨基酸用 20 个氨基酸进行同上组合反应，若发现所得库没有生物活性，即可知被减去的氨基酸是活性肽的组分。（2 分）

2. 若头三次实验发现所得库均无生物活性，则可知被减去的三种氨基酸是活性肽的组成。因此，最少

只需进行 3 次实验就可完成实验。(2 分)

3. 若做了 20 次实验只发现有 1 或 2 次实验得到的库有活性,不能肯定活性三肽是 AAA, 还是 ABA, 还是 ABC, 仍需做第 21 次实验来证实, 因此, 最多需进行 21 次实验才能最后确定活性三肽的组成。(2 分)

第 13 题 (11 分)



无氢简式表示得分相同。

13-2 己基和辛基 (1 分)。

13-3 阴离子(或负离子)之间形成了氢键; 纤维素在 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 中的溶解性下降可用 Cl^- 、 Br^- 、 BF_4^- 结合氢的能力下降来解释(注: 或答半径增大, 或与氢形成氢键的能力下降, 或作为质子碱的碱性减小, 等等), 而纤维素在 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ 和 $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ 中溶解度下降是由于 Cl^- 的摩尔分数降低。(每空 1 分, 小计 5 分)

13-4 水与离子液体中的阴离子形成氢键的能力更强。(1 分)

13-5 溶解于离子液体中的纤维素的摩尔质量为: $(6 \times 12 + 10 + 5 \times 16) \times 1000 = 1.62 \times 10^5$ (g/mol)

离子液体的摩尔质量为: $8 \times 12 + 15 + 14 \times 2 + 35.5 = 96 + 15 + 28 + 35.5 = 175$ (g/mol)

水的摩尔分数为: $1.0/18 / (1.0/18 + 75/175 + 25/1.62 \times 10^5) = 0.12$

析出的纤维素的摩尔分数为: $(25/162000) / (1.0/18 + 75/175 + 25/1.62 \times 10^5) = 3.2 \times 10^{-4}$ (2 分)

中国化学会 2003 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试题答案

第 1 题 (5 分)

1-1 2-氯乙硫醚 或 2-氯乙烷硫化物 (1 分)

1-2 $2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Na}_2\text{S} = (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S} + 2\text{NaCl}$ (1 分)

$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S} + 2\text{HCl} = (\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 分)

$2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 = (\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S} + \text{S}$ (1 分)

1-3 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S} + 2\text{OH}^- = (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S} + 2\text{Cl}^-$ (1 分)

第 2 题 (7 分)

脱氧核糖核酸; 脱氧核糖(基)、磷酸(基)和 碱基; 碱基 氢键。基因重组或基因工程、转基因作物、人类全基因组图谱……。 (每空 1 分; 无“基”字得分相同。)

第 3 题 (5 分) 3-1 A 3-2 B 3-3 B

第 4 题 (8 分)

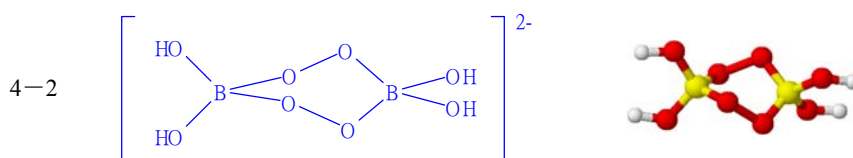
X 的最简式: NaBH_8O_7 Y 的最简式: NaBH_2O_4 (各 1 分; 写成水合物也可)

推理过程:

Na	B	H	O
14.90/23.0 = 0.648	7.03/10.8 = 0.651	5.24/1.008 = 5.20	72.83/16.0 = 4.55
1	1	8	7

X 变成 Y 是脱水过程。X 为 $\text{NaBH}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 则 Y 中 Na 的质量百分数为 $23/99.8 = 0.23$

(若 X 是 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 则 Y 中 Na 的质量分数为 $23/81.8 = 0.28$ 不符合题意。) (1 分)



(5分; 不写“2-”不扣分。)

参考图形

第5题(6分)

5-1 左: $\text{NaBr}_3/\text{NaBr}$ (1分; 只写一种也可) 右: $\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S}_4$ (1分; 只写一种也可)

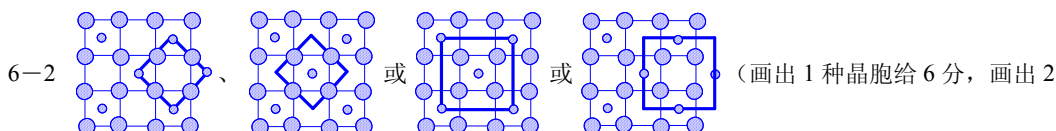
5-2 阳极: $3\text{NaBr} - 2\text{e}^- = \text{NaBr}_3 + 2\text{Na}^+$ (1分) 阴极: $\text{Na}_2\text{S}_4 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Na}_2\text{S}_2$ ((1分)

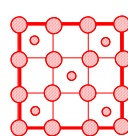
5-3 $2\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{NaBr}_3 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{Na}_2\text{S}_4 + 3\text{NaBr}$ (1分)

5-4 Na^+ 的流向为从左到右。(1分)

第6题(12分)

6-1 +3.65 (1分; 不写“+”给0.5分)



种晶胞给9分) 画成不符合化学式者如: , 不是同一形状平行四边形的最小体积者以及不符

合平移特征的图形均不得分。

6-3 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2 + 0.35/2 \text{Br}_2 = \text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 + 0.35 \text{NaBr}$ (2分; 未配平不给分。)

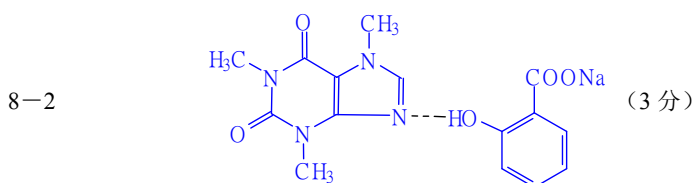
第7题(5分)

7-1 84% (2分)

7-2 原子利用率高, 使用了可再生的植物资源, 反应在温和条件下进行因而能耗低, 不使用贵金属催化剂, 不使用有机溶剂, 有毒污染物排放少, 反应在温和条件进行而不使用高压设备, ……。(共3分; 每答出上列各点之一给1分。)

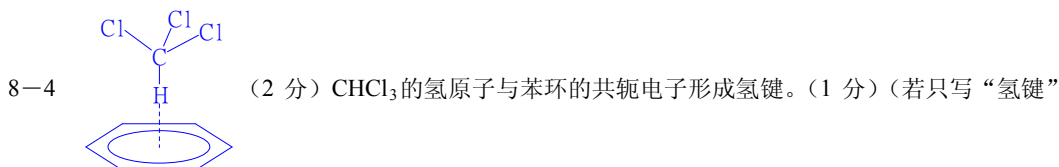
第8题(12分)

8-1 $5\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_3\text{MnO}_4 + 3\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$ (4分)



(不要求氢键的键角和方向, 但要求画在有孤对电子的氮原子上。)

8-3 阿司匹林中的羧酸和柠檬酸根反应形成阿司匹林的钠盐。(2分)(若写方程式表达得分相同, 但必须配平。)



给1分)

第9题(6分) 钒酸钇的化学式: YVO_4 (1分)

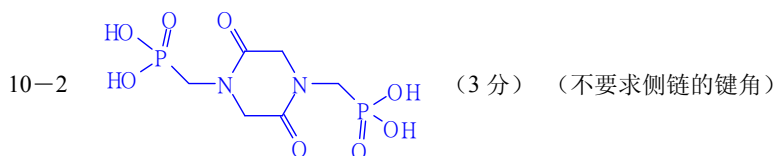
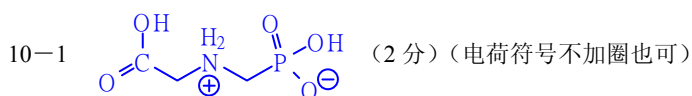
计算过程: YVO_4 的摩尔质量为 203.8 g/mol; 钒的质量分数为 $50.9/203.8=0.25$ 合题意。

$203.8/4.22 = 48.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 四方晶胞的体积 $V = 712^2 \times 629 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 = 3.18 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ (1分)

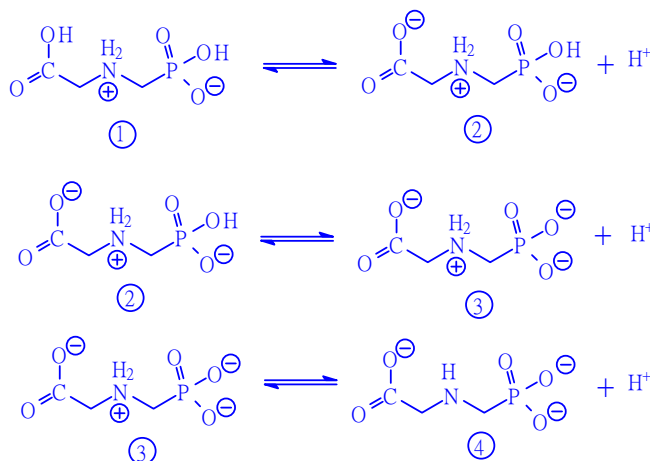
$48.3/6.02 \times 10^{23} = 8.02 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ (1分) $3.18 \times 10^{-22}/8.02 \times 10^{-23} = 3.97 \approx 4$ (1分)

一个晶胞中的原子数： $4 \times 6 = 24$ (2分) (类似过程或步骤合并，得分相同)

第 10 题 (12 分)



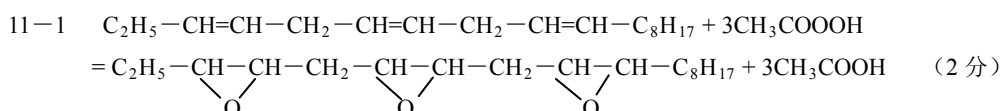
10-3 电离方程式：



(3分，每式1分) 植物韧皮液的主要型体：③ (1分) 细胞内液的主要型体：② (和③) (1分)

10-4 这种衍生物是 Roundup 的强酸盐。(2分) (答盐酸盐等也可)

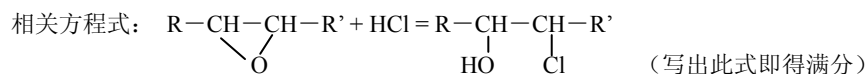
第 11 题 (10 分)



11-2 1 摩尔十八碳三烯环氧化需 3 摩尔过氧乙酸；1 摩尔十八碳二烯环氧化需 2 摩尔过氧乙酸；1 摩尔十八烯环氧化需 1 摩尔过氧乙酸，因此：1 摩尔混合烯完全过氧化需过氧乙酸：

$$0.09 \times 3 + 0.57 \times 2 + 0.34 \times 1 = 1.75 \text{ mol} \quad (2 \text{分})$$

11-3 实验方案：用已知过量的氯化氢 (n/mol) 与环氧化并经分离后的混合烯烃反应，反应完成后，用已知浓度的氢氧化钠标准溶液 ($c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 滴定反应剩余的酸，记录滴定终点氢氧化钠溶液的体积 (V/mL)。 (2分；若未写“分离后”，扣1分)

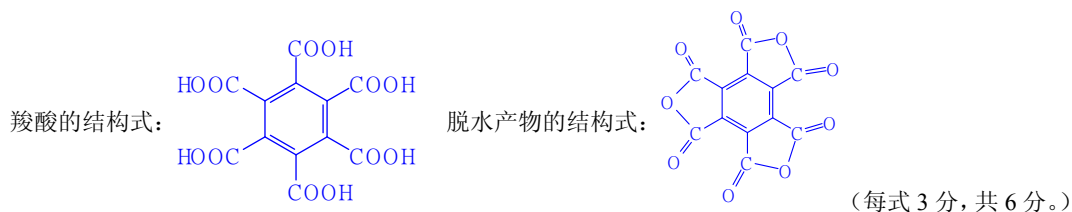


计算式：环氧化程度 (%) = $[(n - cV/1000)/1.75] \times 100\%$ (写出此式即得满分)

设 x , y , z 分别为三烯、二烯和单烯的摩尔分数，则计算通式为：

$$\text{环氧化程度}(\%) = [(n - cV/1000)/(3x + 2y + z)] \times 100\% \quad (2 \text{分})$$

第 12 题 (12 分)



推理过程：(6 分，参考答案如下，分值的大致分配： $n=1,2,3,4,5,6$ 各占 1 分。其他符合逻辑的应答也可，不完整应扣分。)

设羧酸为 n 元酸，则：羧酸的摩尔质量为 $M = 1.2312 \text{ g}/[(1.20 \text{ mol/L} \times 18.00 \text{ mL}/1000)/n] = 57n \text{ g/mol}$

羧基 (COOH) 的摩尔质量为 45 g/mol ，对于 n 元酸， n 个羧基的摩尔质量为 $45n \text{ g/mol}$ ，

n 元酸分子中除羧基外的基团的摩尔质量为 $(57-45)Xn=12n$ ， $n=1,2,3,4,\dots$ ，

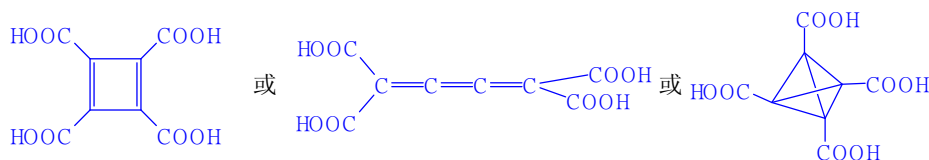
该基团只能是 n 个碳原子才能保证羧酸的摩尔质量为 $57n \text{ g/mol}$ 。

对于一元酸： $n=1$ ，结构为： $\text{C}-\text{COOH}$ ，不存在。

对于二元酸： $n=2$ ，结构为 $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ (尚非最大摩尔质量平面结构)

对于三元酸： $n=3$ ，无论 3 个碳呈链状结构还是三元环结构，都不存在。

对于四元酸： $n=4$ ，结构为：



第一个结构符合题意，但尚非最大摩尔质量的平面结构羧酸 (注：且不能稳定存在)

后两者具非平面结构，不符合题意。(最右边的结构可不写)

五元酸跟三元酸一样不能存在。(或得出结论： n 为奇数均不能成立。)

对于六元酸： $n=6$ ，羧酸及其脱水产物结构式如上。羧酸具平面结构，符合题意。

脱水产物的碳含量 $= 12M_C / (12M_C + 9M_O) = 50\%$ 。符合题意。

n 更大，不可能再出现平面结构的羧酸。(或用碳架结构表示)

中国化学会 2004 年全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 试题答案

第 1 题 (4 分) ${}^{243}_{95}\text{Am} + {}^{48}_{20}\text{Ca} = {}^{288}_{115} + 3n$ (2 分) 不写 $3n$ 不得分。答 ${}^{291}_{115}$ 不得分。

${}^{288}_{115} = {}^{284}_{113} + {}^4_2\text{He}$ (2 分) 质量数错误不得分。 ${}^4_2\text{He}$ 也可用符号 α 。

(答下式不计分： ${}^{284}_{113} - {}^4_2\text{He} = {}^{268}_{105}$ 或 ${}^{268}_{105}\text{Db}$) (蓝色为答案，红色为注释，注释语不计分，下同)

第 2 题 (4 分) 3 原子晶体 炸药 (或高能材料) 高聚氮分解成 N_2 释放大能量。(各 1 分)

第 3 题 (6 分)

3-1 从上到下依次为： N_2 O_2 CO_2 H_2O (每空 1 分，共 4 分)

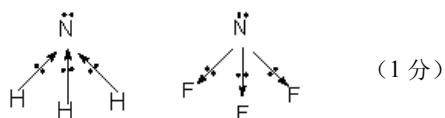
3-2 呼出气中的 N_2 的分压小于吸入气中的分压的主要原因是呼出气中的 CO_2 和水蒸气有较大分压，总压不变，因而 N_2 的摩尔分数下降 (1 分)；呼出气中的 O_2 的分压小于吸入气中的分压的主要原因是吸入的 O_2 被人体消耗了。(1 分) (共 2 分)

第 4 题 (15 分)

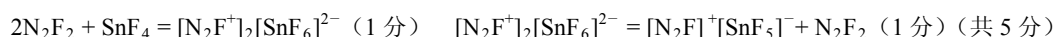
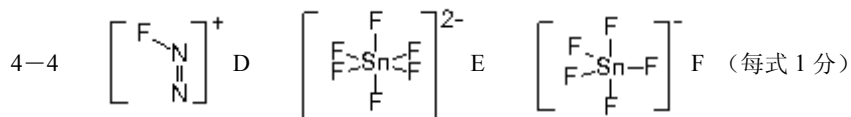
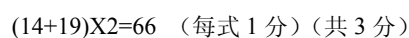
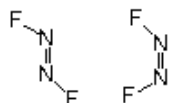
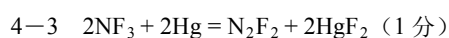
4-1 NF_3 (1 分) $4\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 = \text{NF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F}$ (1 分) (共 2 分)

4-2 $\text{N}-\text{F}$ 键的偶极方向与氮原子孤对电子的偶极方向相反，导致分子偶极矩很小，因此质子化能

力远比氮质子化能力小。画图说明也可, 如:



(1 分)

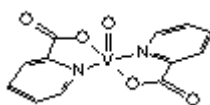


NF_4^+ 水解反应首先得到 HOF (否则写不出配平的 NF_4^+ 水解反应): $\text{NF}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NF}_3 + \text{HOF} + \text{H}^+$ 定量生成 NF_3 。(1 分) 而反应 $2\text{HOF} = 2\text{HF} + \text{O}_2$ 和反应 $\text{HOF} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 哪一反应为主与反应条件有关, 但无论哪一反应为主却总是定量生成 HF 。(1 分) (共 4 分)

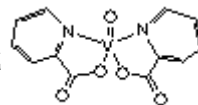
第 5 题 (7 分)

吡啶甲酸根的相对分子质量为 122。设钒与 2 个吡啶甲酸根络合, $50.9 + 244 = 295$, 氧的质量分数为 21.7%; 设钒与 3 个吡啶甲酸根络合, $50.9 + 366 = 417$, 氧的质量分数为 23.0%; 设钒与 4 个吡啶甲酸根络合, $50.9 + 488 = 539$, 氧的质量分数为 23.7%; 设钒与 5 个吡啶甲酸根络合, $50.9 + 610 = 661$, 氧的质量分数为 24.2%; 钒与更多吡啶甲酸根络合将使钒的氧化态超过 +5 而不可能, 因而应假设该配合物的配体除吡啶甲酸根外还有氧, 设配合物为 $\text{VO}(\text{吡啶甲酸根})_2$, 相对分子质量为 $50.9 + 16.0 + 244 = 311$, 氧的质量分数为 25.7%, 符合题设。(3 分)

结论: 该配合物的结构如下:



和/或



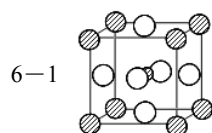
得分相同 (2 分) 钒

的氧化态为 +IV (或答 +4 或 V^{+4}) (1 分) (其他合理推论也可)

钒与吡啶甲酸根形成的五元环呈平面结构, 因此, 该配合物的配位结构为四角锥体 (或四方锥体), 氧原子位于锥顶。(1 分) (共 7 分)

通过计算得出 $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$, 但将配位结构画成三角双锥, 尽管无此配位结构, 却也符合题意, 建议总共得 4 分, 以资鼓励。用有效数字较多的原子量数据通过计算得出 $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 氧含量为 25.7%, 钒 +3, 五角双锥, 尽管由于环太大而不可能, 却也符合题意, 建议总共得 4 分, 以资鼓励。

第 6 题 (6 分)



(5 分) 在 (面心) 立方最密堆积一填隙模型中, 八面体空隙与堆积球的比例为

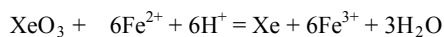
1 : 1, 在如图晶胞中, 八面体空隙位于体心位置和所有棱的中心位置, 它们的比例是 1 : 3, 体心位置的八面体由镍原子构成, 可填入碳原子, 而棱心位置的八面体由 2 个镁原子和 4 个镍原子一起构成, 不填碳原子。



第 7 题 (9 分)

由 (1) 求 Xe 的总量:

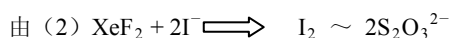
$$\text{Xe} \quad 56.7\text{mL} - 22.7\text{mL} = 34.0\text{mL} \quad 34.0\text{mL} / 2.24 \times 10^4\text{mL/mol} = 1.52 \times 10^{-3}\text{mol} \quad (1\text{分})$$



$$1 : 6 \quad (1 \text{ 分})$$

$$x \quad 0.100\text{mol/L} \times 0.0300\text{L} \quad x = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{Xe 的总量} \quad 1.52 \times 10^{-3} \text{ mol} + 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$



$$1 \quad 2 \quad (1 \text{ 分})$$

$$y \quad z \quad z = 2y \quad (1 \text{ 分})$$



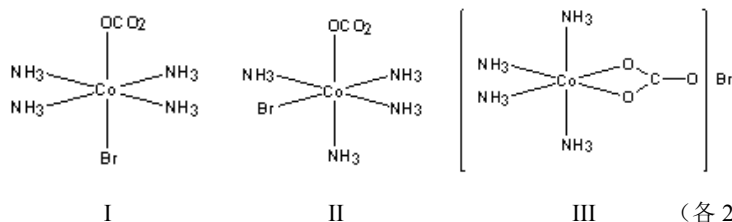
$$1 \quad 4 \quad (1 \text{ 分})$$

$$2.02 \times 10^{-3} - y \quad 0.200 \text{ mol/L} \times 0.0350 \text{ L} - z \quad y = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (\text{XeF}_2) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{XeF}_4 \quad 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol} - 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

第 8 题 (8 分)

8-1 三种。立体结构如下:

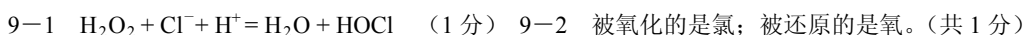


I II III (各 2 分, 共 6 分)

结构式中的碳酸根离子也可用路易斯结构式表示, 但须表明是单齿还是双齿配位 (可不标 2-); 编号任意, 但须与下题的分析对应; CO_3^{2-} 不能用 π 电子配位 (受限于 Co 的配位数及 NH_3 必为配体)。画其他配位数的配合物不计分。

8-2 配合物 III 可通过其离子特性与另两个配合物区分开: 滴加 AgNO_3 溶液, Br^- 立即被沉淀下来 (而直接与钴配位的溴相当缓慢地沉淀)。也可通过测定电导将 III 与 I、II 区分 (用红外光谱法区分也可) (1 分)。I 的偶极矩比 II 的偶极矩小, 因此测定极性可将两者区分开 (1 分)。 (共 2 分)

第 9 题 (6 分)



9-4 没有变化。理由: (1) 过氧化氢把过氧团转移到钒原子上形成钒与过氧团配合的配合物并没有改变钒的氧化态, 所以从三角双锥到四方锥体钒的氧化态并没有发生变化; (2) 其后添加的水和氢离子都不是氧化剂或还原剂, 因此, 过氧团变成次氯酸的反应也没有涉及钒的氧化态的变化, 结论: 在整个循环过程中钒的氧化态不变。 (2 分)

第 10 题 (8 分)

$$\begin{cases} 1542 = (M+Z)/Z & \text{或} \\ 1696 = [M+(Z-1)]/(Z-1) \end{cases} \quad \begin{cases} 1696 = (M+Z)/Z \\ 1542 = (M+Z+1)/(Z+1) \end{cases}$$

解联立方程:

$$Z = 11$$

$$M = 16951$$

解联立方程:

$$Z = 10$$

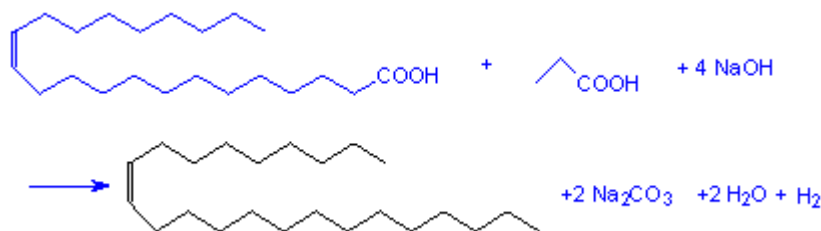
$$M = 16950$$

答: 肌红蛋白的相对分子质量为 16951 (或 16950), 答任一皆可。

联立方程正确, 计算错误, 得 6 分。方程错为 $1542 = M/Z$ 等, 求得 $Z=11$ 或 10, 相对分子质量误为 16960 等, 只得 4 分。 (8 分)

第 11 题 (9 分)



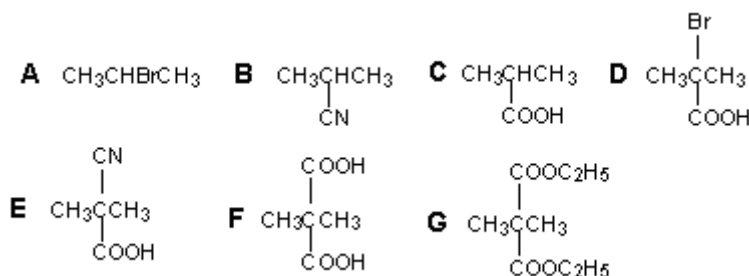


(5 分; 芥酸或性信息素结构中的碳数错误扣 2 分, 试题要求写电解反应的方程式, 因此, 未写 H_2 扣 2 分, 将 H_2 写成 $2H^+$ 扣 1 分, 将 Na_2CO_3 写成 CO_2 扣 2 分; 总分最低为零分, 不得负分)

11-2 芥酸和丙酸氧化脱羧形成摩尔分数相等的 2 种烃基, 同种烃基偶联的摩尔分数各占 25% (或 1/4 或 0.25), 异种烃基偶联形成家蝇性信息素的摩尔分数占 50% (或 1/2 或 0.5)。(2 分)

第 12 题 (9 分)

(每式 1 分, 每个命名 1 分, 共 9 分)



D 2-溴-2-甲基丙酸

G 2,2-二甲基丙二酸二乙酯

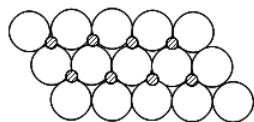
(共 9 分)

第 13 题 (9 分)

13-1 $(88.1g/M_M): (134.4L/22.4L \cdot mol^{-1}) = 1:4$ (1 分)

$M_M = 58.7 g \cdot mol^{-1}$ M 是 Ni (1 分) (共 2 分)

13-2 (a) 主要原因是混乱度 (熵) 增加了 (从表面化学键角度讨论焓变、熵变和自由能变化也可)。(1 分) (b) 氧离子在氧化铝表面作密置单层排列, 镍离子有规律地填入三角形空隙 (图)。



(密置层 1 分, 填隙 1 分, 共 2 分)

1 个 “NiO” 截面: $(2r_O)^2 \sin 120^\circ = (2 \times 140 \times 10^{-12} m)^2 \sin 120^\circ = 6.79 \times 10^{-20} m^2$ (2 分)

$1 m^2 Al_2O_3$ 表面可铺 NiO 数: $1 m^2 / 6.79 \times 10^{-20} m^2 = 1.47 \times 10^{19}$ (1 分)

相当于: $74.7 g \cdot mol^{-1} \times 1.47 \times 10^{19} m^{-2} \div 6.022 \times 10^{23} mol^{-1} = 1.82 \times 10^{-3} g(NiO)/m^2(Al_2O_3)$ (1 分) (共 4 分)

将 1 个 “NiO” 截面算成 $6.78 \times 10^{-20} m^2$, 相应的 $1 m^2 Al_2O_3$ 表面可铺 NiO 数为 1.48×10^{19} , 不扣分。

中国化学会 2005 年全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 试题答案

第 1 题 (9 分)

1-1 $^{209}_{83}Bi + ^4_2He = ^{211}_{85}At + 2^1_0n$ (2 分) 1-2 $<$ AtI 是极性分子 (1.5 分)

1-3 $>$ 形成 X_3^- 离子的能力 $I_3^- > Br_3^- > Cl_3^-$ (1.5 分)

1-4 $AtI + 2I_2 + 5Ag^+ + 3H_2O = 5AgI + AtO_3^- + 6H^+$ (把 I_2 改为 I_3^- 也可, 但仍应配平) AtO_3^- 与

$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 共沉淀。(写出方程式 2 分) (总 3 分)

1-5 > AtCH_2COOH 分子中的砷的吸电子效应比 ICH_2COOH 中的碘小。(1 分)

第 2 题 (12 分)

2-1 input——输入 hot——热(端) cold——冷(端) heat flow ——热流

I ——电流强度 n ——n 型半导体 p——p 型半导体 i^+ ——正电流 (各 0.25 分)

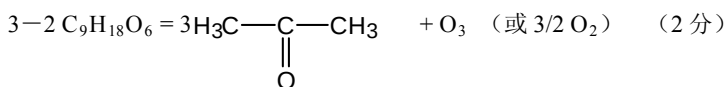
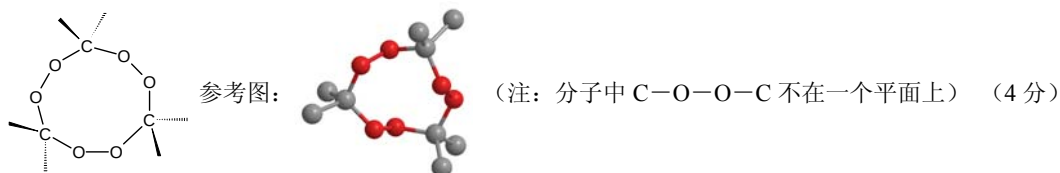
向热电材料构成的半导体的 n-p 结的远端输入外电流, 半导体发生空穴导电, 电流流经 n-p 结时发生复合, 外电流输入的能量转化为热流, 使 n-p 结的温度越来越低, 而其远端的温度越来越高, 即有类似冰箱制冷的效应。(4 分)

2-2 化学式 $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (2 分) (写 $\text{La}_2\text{Fe}_8\text{Sb}_{24}$ 扣 1 分) 铁的氧化态 $9/4 = 2.25$ (1 分)

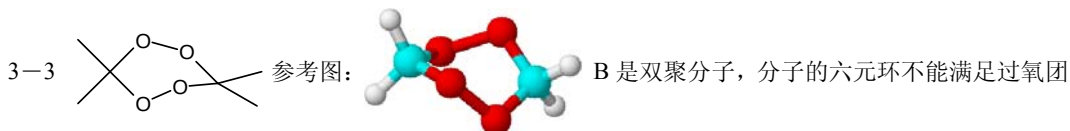
计算化学式的过程如下: 晶胞里有 2 个 La 原子(处于晶胞的顶角和体心); 有 8 个 Fe 原子(处于锑形成的八面体的中心); 锑八面体是共顶角相连的, 平均每个八面体有 $6/2 = 3$ 个锑原子, 晶胞中共有 8 个八面体, $8 \times 3 = 24$ 个锑原子; 即: $\text{La}_2\text{Fe}_8\text{Sb}_{24}$ 。(3 分)

第 3 题 (10 分)

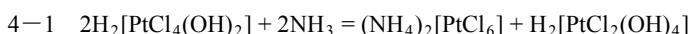
3-1



爆炸反应不是燃烧反应, 能量改变不大, 是由于生成大量气态小分子导致的熵增加效应, 因而称为“熵炸弹”。(1 分)



第 4 题 (6 分)



或 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + (\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$ 或 $\text{NH}_4\text{H}[\text{PtCl}_6] + \text{NH}_4\text{H}[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$ (3 分)

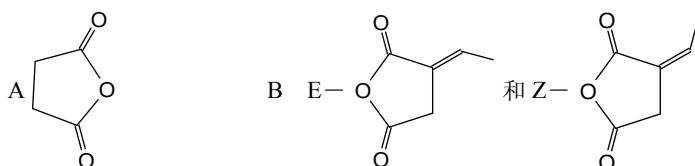


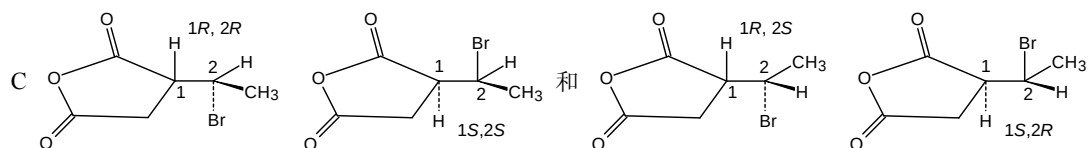
第 5 题 (8 分)

阳极反应: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (2 分) 阴极反应: $2\text{HCO}_3^{3-} + 2e = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2$ (2 分)

涉及硫化氢转化为硫的总反应: $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2\text{HCO}_3^{3-} + \text{S}$ (4 分)

第 6 题 (13 分)





对应于 E 式

对应于 Z 一式

A 式 1 分; B 式 4 分 (每式 1 分, 标示各 1 分); C 式 8 分 (每式 1 分, 标示各 0.5 分) 对应错误或标示错误均不得分。

第 7 题 (8 分)

7-1 A 的名称: N,N-二甲基甲酰胺 B 的名称: 乙二醇二甲醚 C 的名称: 丁内酰胺或 α -吡咯烷酮或 2-氧代四氢吡咯 D 的名称: 二甲亚砷 (每个 0.5 分 总 2 分)

7-2 芳香烃和丁二烯等有离域 π 键, 分子中的电子容易被这些极性溶剂诱导极化, 因而溶解于其中, 使它们与烷烃分离。(3 分)

7-3 A D (3 分)

第 8 题 (12 分)

8-1 熔点降低效应; 或形成有低共熔点的二元体系; 或固相不互溶, 而在液相中产生混合熵。(2 分: 三者中答出任一者可得 2 分)

8-2 在固相中, 离子呈周期性排列, 对“相似相溶”的“相似条件”的要求比液相中严格得多。LiCl 和 KCl 的结构型式相同, Li^+ 和 K^+ 的电价相等, Li 和 K 的电负性差别也有限。显然, 两个组分在固相中完全不互溶于 Li^+ 和 K^+ 的半径差别太大。(2 分, 关键要回答出最后一句话)

$$8-3 \quad \frac{D_{\text{LiCl}}}{D_{\text{KCl}}} = \frac{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{LiCl}}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{KCl}}} = \frac{\frac{4 \times M_{\text{LiCl}}}{a_{\text{LiCl}}^3 \times N_A}}{\frac{4 \times M_{\text{KCl}}}{a_{\text{KCl}}^3 \times N_A}} = \frac{M_{\text{LiCl}}}{M_{\text{KCl}}} \times \frac{a_{\text{KCl}}^3}{a_{\text{LiCl}}^3} = \frac{M_{\text{LiCl}}}{M_{\text{KCl}}} \times \left[\frac{(r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-}) \times 2}{(r_{\text{Li}^+} + r_{\text{Cl}^-}) \times 2} \right]^3 =$$

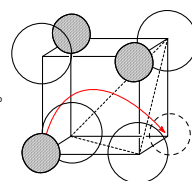
$$\frac{M_{\text{LiCl}}}{M_{\text{KCl}}} \left[\frac{(r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{(r_{\text{Li}^+} + r_{\text{Cl}^-})} \right]^3 \quad (2 \text{ 分}) \quad \text{只写出最后的表达式也可}$$

$$8-4 \quad \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{\sqrt{2}}{2} (r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-}) \times 2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (133 + 181) \times 2 \text{ pm} = 444 \text{ pm} \quad (2 \text{ 分, 方法正确但结果算错扣 } 0.5 \text{ 分})$$

8-5 可按如下思路说明: 离子晶体能够导电是由于离子离开原位而迁移到距离最近的空位所致。迁移中必须经过由异号离子围成的最小窗孔。比较离子半径和窗孔的大小, 可判断能否发生迁移, 即能否成为快离子导体。取体积为 KCl 正当晶胞体积 1/8 的小立方体 (见图) 来考虑。三个分布在正当晶胞 0, 0, 0; 0, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2 位置的 Cl^- 围成的三角形半径为:

$$\frac{2}{3} \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2} a \right)^2 - \left(\frac{\sqrt{2}}{4} a \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - r_{\text{Cl}^-} = \frac{\sqrt{6}}{6} a - r_{\text{Cl}^-} = \frac{\sqrt{6}}{6} (r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-}) \times 2 - r_{\text{Cl}^-} = \frac{\sqrt{6}}{3} (133 \text{ pm} + 181 \text{ pm}) - 181 \text{ pm} = 75.4 \text{ pm}$$

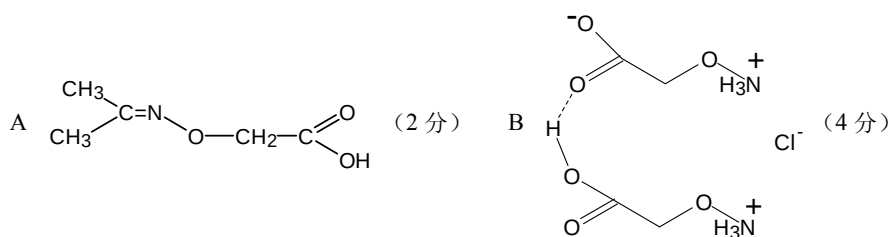
该半径远小于 K^+ 的半径, K^+ 不能穿过此窗口, 因而 KCl 晶体不能成为固体离子导体。



大白球为 Cl^- , 黑球为 K^+ , 虚线球为空位 (4 分; 思路和方法正确但计算结果错误可得 2 分)。

第 9 题 (12 分)

9-1 计算过程：先计算体积比；然后标定硝酸银的浓度；用标定的硝酸银计算目标产物的摩尔质量。
 结果： AgNO_3 的浓度为 0.0515 mol/L B 的相对分子质量：220（近似值）（6 分）
 9-2 O-羧甲基丙酮肟，二聚氨氧乙酸一盐酸盐



第 10 题（10 分）

10-1 $\text{Cu} + \text{HCl} + \text{O}_2 = \text{CuCl} + \text{HO}_2$ （3 分）



10-3 A：超氧酸 （2 分）

10-4 几乎完全电离为超氧离子。（2 分）

中国化学会

2005 年全国高中学生化学竞赛（省级赛区）备用试题答案

第 1 题（12 分）

1-1 $[\text{H}_3\text{O}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ （2 分） $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF} + \text{SbF}_5 = [\text{H}_3\text{O}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ （1 分） 1-2 $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{SbF}_6]^-$ （2 分）。

1-3 $[\text{SH}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ （2 分） $\text{H}_2\text{S} + \text{HF} + \text{SbF}_5 = [\text{SH}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ （1 分）

1-4 $[\text{NH}_4]^+[\text{HOO}]^-$ （2 分） $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 = [\text{NH}_4]^+[\text{HOO}]^-$ （1 分）

1-5 H_2O_2 既是酸又是碱， H_2S 是一种碱 （1 分）

第 2 题（12 分）

2-1 Cathode: $\text{LiMO}_2 = \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$

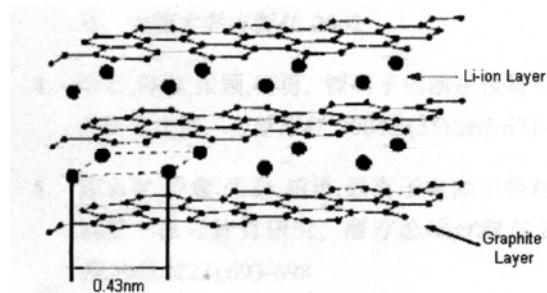
Anode: $n\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- = \text{Li}_x\text{C}_n$

正反应为充电、逆反应为放电反应。（4 分）

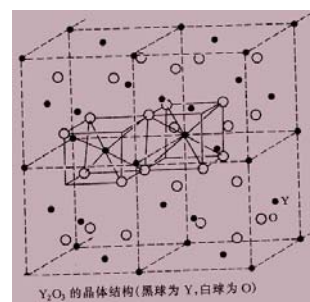
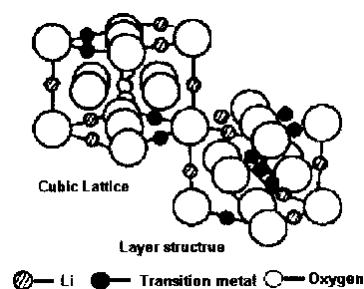
2-2 O：立方面心密堆积；Li 和 M 占据八面体空隙；（1 分）

以氧为顶点的一个晶胞表示如下：（2 分）

2-3 （3 分）



2-4 锂活泼，易与电解质反应，形成锂的枝状晶体，导致电池被侵蚀



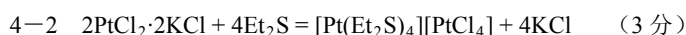
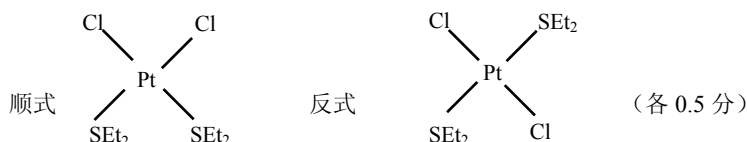
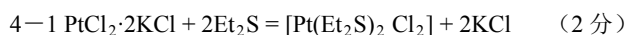
或爆炸。(1分) 还可用低熔点的金属如 Si, Bi, Pb, Sn, Cd 等与锂掺杂形成金属合金, 或用电解质如液体电解质 LiPF_6 , LiBF_6 , LiAsF_6 及 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ (用有机溶剂不能含水), 以及固体电解质等。(1分)

第3题 (10分)

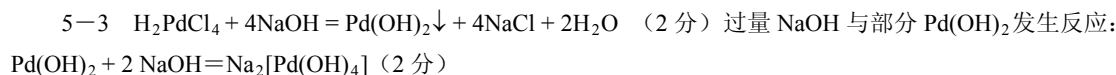
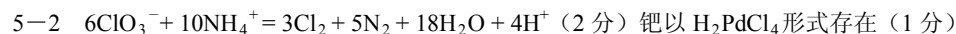
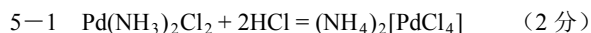
3-1 Al^{3+} 和 O^{2-} 是满壳层电子结构, 能隙大, 电子不易激发, 故无色; (2分) 掺入的 Cr^{3+} 是过渡金属, 具有 3d 电子, 在晶体中置换部分 Al^{3+} 形成较低的激发态能级, 两个强吸收带分别吸收黄绿色及蓝色的光, 只有红光透过, 因而掺 Cr^{3+} 的刚玉呈绚丽的红色, 称为红宝石。(3分)

3-2 (4分) Y 的 O 的配位数为 6, O 的 Y 配位数为 4。(1分)

第4题 (8分)



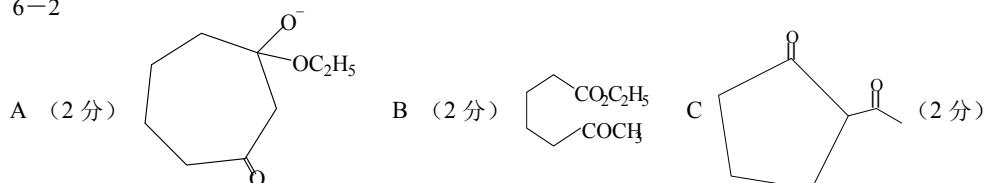
第5题 (10分)



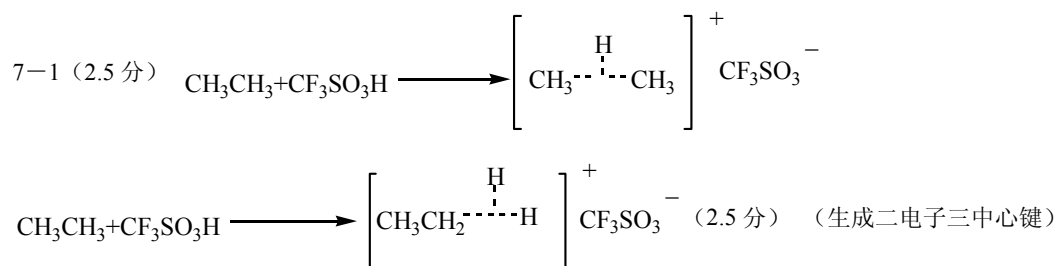
第6题 (10分)

6-1 A 的名称 2-(对-异丁基苯基)丙酸 或: 布洛芬 (1分) B 的名称 2, 4-戊二酮 或: 乙酰丙酮 (1分) C 的名称 丙酮缩乙二醇 (1分) D 的名称 α -甲基丁二酰亚胺 (1分)

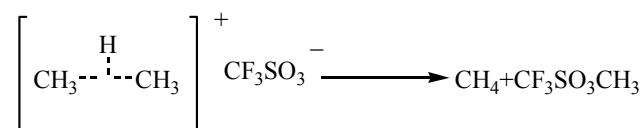
6-2

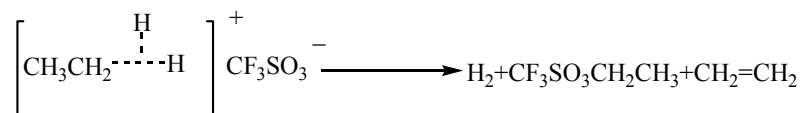


第7题 (10分)



7-2 (各 1 分)





第8题 (8分)

8-1 熵增加原理适用于孤立系统，而生命系统是一个开放系统，生物进化是一个熵变过程，生物的复杂性（种群系）与熵有关，生物进化的谱系越复杂，熵值就越大。生物的组织化（个体结构）与信息有关。谱系复杂化的分支衍生带来更大的进化突变空间，但是由于生物遗传的制约作用，使实际产生的状态数（种类数）比更大可能产生的状态数少，即实际熵比更大可能熵小。一个进化的生物系列在合适的环境条件下，复杂性（熵）将与组织化（信息）同时增加。因此，生物进化的必然结构是种类越来越多，结构也越来越高级，实际熵与最大可能熵的差也越来越大。从这个角度看，熵增加原理与达尔文进化论不矛盾。（4分）

8-2 肿瘤发生的实质就是在某一时刻机体系统发生了变速熵增的过程，机体对肿瘤产生的抑制能力大大减弱，肿瘤发生率在此过程会提高很多，从而导致肿瘤的发生。由于肿瘤患者的癌细胞在体内扩散，影

响着人体的熵增速率，使机体时常处于变速熵增的不可逆过程，即人体内肿瘤的发生一旦达到了一定的混乱度，这种情况是不可逆的，故晚期癌症患者的肿瘤想要治愈是根本不可能的。而初期的肿瘤患者可以治愈是因为熵增加原理不适用于质点数很小的系统。几个肿瘤细胞相对于人体这个大的系统来说，质点数很少，对于人体还不至于构成威胁。所以对于肿瘤的研究，预防是关键。要防治肿瘤的发生，就要阻止熵增不可逆过程的发生。（4分）

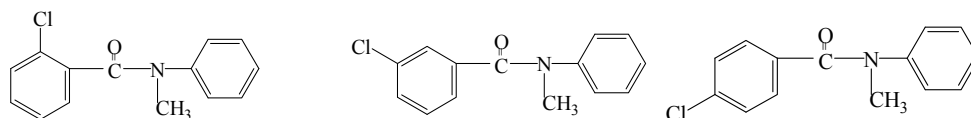
第9题（12分）计算过程：先计算出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度；然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液标定 I_2 标准溶液的浓度；再根据 I_2 标准溶液的浓度计算抗坏血酸的质量分数。

计算结果： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度为 0.05062 mol/L ；（4分）

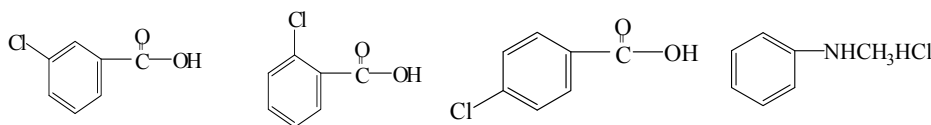
I_2 标准溶液的浓度为 0.02494 mol/L ；（4分）

抗坏血酸的质量分数平均值为 0.2491 ；（4分）

第10题（8分）



A（共3分，每式1分）



B（共3分，每式1分）

C（2分）

中国化学会第20届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题答案

第1题（4分） 八 5g 6 18（各1分）

第2题（5分）

2-1 I (7R, 3E, 5Z)-3-甲基-7-氘代-3,5-辛二烯

或 (7R, 3E, 5Z)-3-甲基-3,5-辛二烯-7-d

或 (7R, 3E, 5Z)-3-甲基-7-²H-3,5-辛二烯（注：只要标出氘的位置即可）

用 cis-、trans- 代替 Z-、E-得分相同（下同）（2分）

II (7S, 3Z, 5Z)-3-甲基-7-氘代-3,5-辛二烯

或 (7S, 3Z, 5Z)-3-甲基-3,5-辛二烯-7-d

或 (7S, 3Z, 5Z)-3-甲基-7-²H-3,5-辛二烯（注：只要标出氘的位置即可）（2分）

2-2 B（立体异构体）（1分）

第3题（8分） 3-1 A和B的摩尔百分数（或答：物质的量的分数或物质的量的百分数）；时间，分（或答：以分为单位的反应进程）（2分） 3-2 A（2分） 3-3 B（2分） 3-4 C（2分）

第4题（7分）

4-1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MnCO}_3 = \text{MnSO}_4 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ （1分）

4-2 $\text{MnSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MnCO}_3 \downarrow$ （2分）

4-3 MnSO_4 ， MnCO_3 分解生成高价锰的氧化物而导致锰浸出率下降。（2分）

4-4 不需加。开始投料时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 过量 (MnCO_3 , $115 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)，反应生成的 NH_3 、 CO_2 以及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可循环利用。（2分）

第5题（6分）

设萃取平衡时，水溶液中 $c(\text{I}_2)$ 为 x $c(\text{I}_2, \text{CCl}_4) / c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O}) = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / x = 85$

$x = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 85 = 3.06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （2分）

水溶液中 $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$

平衡浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): I_2 : 3.06×10^{-5} ; I^- : $0.100 - 3.06 \times 10^{-5} = 0.100$ (1分) (1分)

I_3^- : $(4.85 - 2.60) \times 10^{-3} - 3.06 \times 10^{-5} = 2.22 \times 10^{-3}$ (1分)

$K = 2.22 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 3.06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.3 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (不写单位不扣分) (1分)

第6题 (9分)

6-1 A. $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ (或 BNH_6) B. $\text{H}_2\text{B} = \text{NH}_2$ (或 BNH_4) C. $[-\text{H}_2\text{B} - \text{NH}_2]_n$

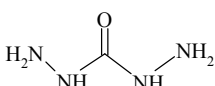
D. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ E. BN (5分)

6-2 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ $2.016/30.87 = 6.531\%$ (或 0.06531) $\text{B} \rightarrow \text{D}$ $2.016/28.85 = 6.988\%$ (或 0.06988)

$\text{D} \rightarrow \text{E}$ $6.048/26.84 = 7.511\%$ (或 0.07511) $\text{A} \rightarrow \text{E}$ $6.048/30.87 = 19.59\%$ (或 0.1959) (2分)

6-3 $3\text{CH}_4 + 2(\text{HBNH})_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + 6\text{H}_3\text{BNH}_3$ (2分)

第7题 (11分)

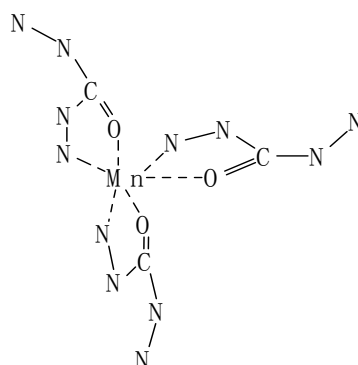
7-1  注: C-N-N 角必须不是直线。 (2分)

7-2 $\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{O}=\text{C}(\text{NHNH}_2)_2 + 2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1分)

7-3 $(\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{CO} + 2\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1分)

7-4 $(\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{N}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1分)

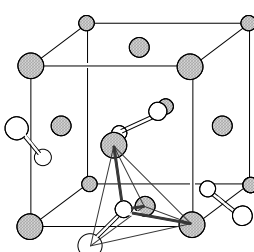
7-5 $(\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{CO} + 12\text{Fe}_2\text{O}_3 = 8\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (2分)

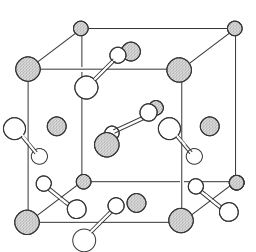
7-6  (2分) 有一对经式、面式异构体 (几何异构体) (1分) 它

们分别有一对对映异构体 (手性异构体) (1分) (画不画异构体的结构不影响得分。)

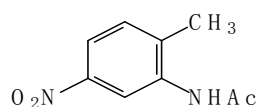
第8题 (9分)

8-1 铂原子面心立方最密堆积。 (2分) 8-2 依次为 PtN、PtN、PtN₂、PtN₂ (2分)

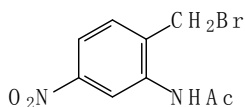
8-3  (3分)

8-4  (2分)

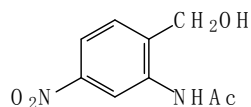
第9题 (10分)



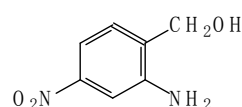
A (1分)



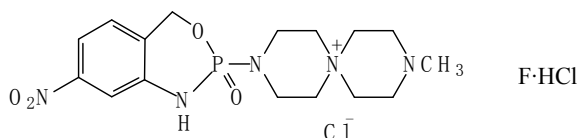
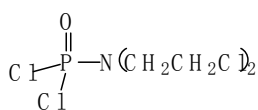
B (1分)



C (1分)



D (1分)

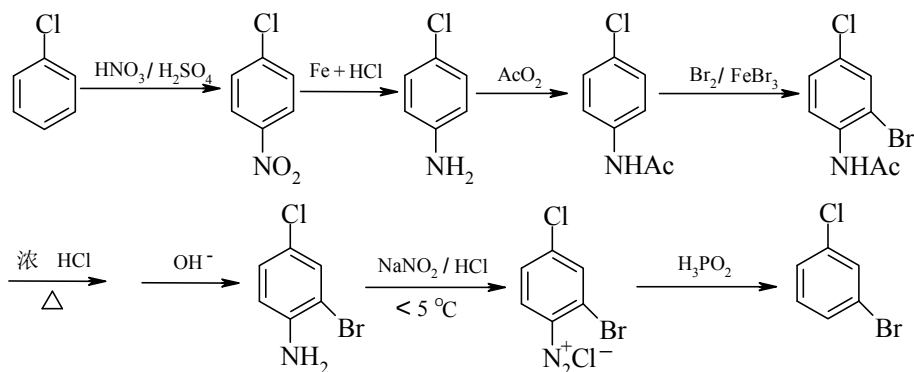


E (2分) (二氯改为二溴也可)

F (3分)

G (1分)

第10题 (10分)



6个中间物每个1分,共6分;每步的试剂0.5分,共4分(用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 代替 H_3PO_2 得分相同)

第11题 (11分)

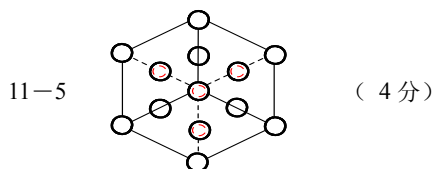
11-1 $\text{BBr}_3 + \text{PBr}_3 + 3\text{H}_2 = \text{BP} + 6\text{HBr}$ (1分)

11-2 平面三角形 三角锥 (画不画磷上的孤对电子不影响得分) (2分)

11-3 (注:填入另外四个四面体空隙也可,但不能一层空一层填) (2分)

$$11-4 \quad d_{\text{B-P}} = \frac{1}{4}\sqrt{3}a = \frac{1}{4}\sqrt{3} \times 478\text{pm} = 207\text{pm}$$

$$\text{或} \quad d_{\text{B-P}} = \left[\left(\frac{1}{4}\sqrt{2}a \right)^2 + \left(\frac{1}{4}a \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4}\sqrt{3}a = \frac{1}{4}\sqrt{3} \times 478\text{pm} = 207\text{pm}$$



第12题 (10分)

12-1 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ (1分) $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ (1分)

12-2 $n(\text{CH}_4) = (250.0 \times 10^3 \times 55.0) / (8.314 \times 298) = 5.55 \times 10^3 (\text{mol})$

$n[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = (200.0 \times 10^3 \times 150.0) / (8.314 \times 423) = 8.53 \times 10^3 (\text{mol})$

经步骤A后在③中过量的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = (8.53 \times 10^3 - 5.55 \times 10^3) \text{mol} = 2.98 \times 10^3 \text{mol}$ (1分)

在步骤A中生成的CO和 H_2 的摩尔比为1:3,而在步骤B中消耗的CO和 H_2 的摩尔比为1:2,故经步骤B后剩余的 H_2 为 $5.55 \times 10^3 \text{mol}$ (1分)

$$\begin{aligned}
 12-3 \quad n_{\text{T}} &= n(\text{CO}) + n(\text{H}_2) + n(\text{CH}_3\text{OH}) \\
 &= \{5.55 \times 10^3 \times 1/3 + (16.65 \times 10^3 - 5.55 \times 10^3 \times 2/3 \times 2) + 5.55 \times 10^3 \times 2/3\} \text{ mol} \\
 &= 14.8 \times 10^3 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分}) \\
 p(\text{i}) &= p_{\text{T}} \times n_{\text{i}} / n_{\text{T}} \\
 p(\text{CO}) &= 10.0 \text{ MPa} \times (5.55 \times 10^3 \times 1/3 / 14.8 \times 10^3) = 1.25 \text{ MPa} \quad (1 \text{ 分}) \\
 p(\text{H}_2) &= 10.0 \text{ MPa} \times (9.25 \times 10^3 / 14.8 \times 10^3) = 6.25 \text{ MPa} \quad (1 \text{ 分}) \\
 p(\text{CH}_3\text{OH}) &= 10.0 \text{ MPa} \times (5.55 \times 10^3 \times 2/3 / 14.8 \times 10^3) = 2.50 \text{ MPa} \quad (1 \text{ 分}) \\
 12-4 \quad K_{\text{p}} &= 2.50 \times (0.100)^2 / (1.25 \times 6.25^2) = 5.12 \times 10^{-4} \quad (2 \text{ 分})
 \end{aligned}$$

中国化学会第 21 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题答案

第 1 题（12 分）



若写成 $\text{Si} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2$ $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^-$ ，也得同样的分。

但写成 $\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2$ 不得分。写不写↓（沉淀）和↑（气体）不影响得分。

1-2 不能。（1 分）经典共价键理论认为原子之间通过共享电子对而成键。C 为第二周期元素，只有 4 个价层轨道，最多形成 4 个共价键。（1 分）理由部分：答“C 原子无 2d 轨道，不能形成 sp^3d 杂化轨道”，得 1 分；只答“C 原子没有 2d 轨道”，得 0.5 分；只答“C 原子有 4 个价电子”，得 0.5 分；答 CH_5^+ 中有一个三中心二电子键，不得分（因按三中心二电子键模型， CH_5^+ 离子的 C—H 键不等长）。

1-3 该离子是（A 或质子酸）。（2 分）多选或错选均不得分。

1-4 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}$ 。（分子式不全对不得分）（2 分）

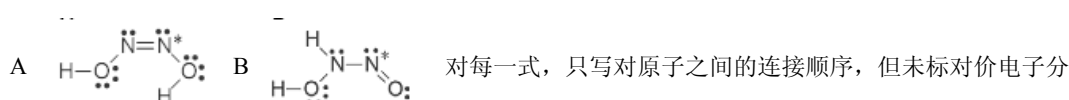
1-5 该分子有无对称中心？有。（1 分）

1-6 该分子有几种不同级的碳原子？3 种。（答错不得分）（1 分）

1-7 该分子有无手性碳原子？有。（1 分）

1-8 无。（1 分）

第 2 题（6 分）



布，只得 1 分；未给出立体结构特征不扣分；未标出同位素符号不扣分，但 B 中将星号标错位置扣 0.5 分。

第 3 题（10 分）

3-1 $\cdots \text{AcB} \square \text{CbA} \square \text{BaC} \square \text{A} \cdots$ （5 分）大写字母要体现出 Cl 层作立方最密堆积的次序，镁离子与空层的交替排列必须正确，镁离子层与氯离子层之间的相对位置关系（大写字母与小写字母的相对关系）不要求。必须表示出层型结构的完整周期，即至少写出包含 6 个大写字母、3 个小写字母、3 个空层的排列。若只写对含 4 个大写字母的排列，如“ $\text{AcB} \square \text{CbA} \cdots$ ”，得 2.5 分。

$$3-2 \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{ZM_{\text{MgCl}_2}}{VN_{\text{A}}} = \frac{ZM_{\text{MgCl}_2}}{a^2 c \sin 120^\circ N_{\text{A}}}$$

$$Z = \frac{\rho a^2 c \sin 120^\circ N_{\text{A}}}{M_{\text{MgCl}_2}} = \frac{2.35 \times 10^3 \times (363.63 \times 10^{-12})^2 \times (1766.63 \times 10^{-12}) \times 0.866 \times 6.022 \times 10^{23}}{95.21 \times 10^{-3}} = 3.01$$

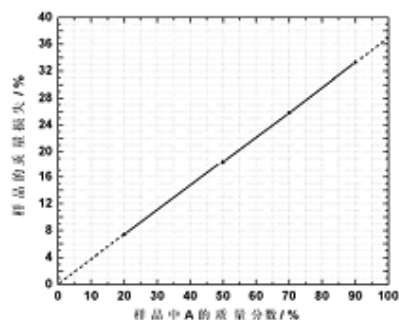
每个晶胞含有 3 个“ MgCl_2 ”单元。Z 的表达式对，计算过程修约合理，结果正确（ $Z=3.00-3.02$ ，指出单元数为整数 3），得 3 分。Z 的表达式对，但结果错，只得 1 分。

3-3 NaCl 型或岩盐型

第4题(7分)

根据所给数据,作图如下,由图可见,样品的质量损失与其中A的质量分数呈线性关系,由直线外推至A的质量分数为100%,即样品为纯A,可得其质量损失为37.0%。

作图正确,外推得纯A质量损失为 $(37.0 \pm 0.5)\%$,得4分;作图正确,得出线性关系,用比例法求出合理结果,也得4分;仅作图正确,只得2分。



样品是热稳定性较差的无水弱酸钠盐,在常见的弱酸盐中,

首先考虑碳酸氢钠,其分解反应为: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$

该反应质量损失分数为 $(44.0+18.0)/(2 \times 84.0) = 36.9\%$,与上述外推所得数据吻合。

化合物A的化学式是 NaHCO_3 。

根据所给条件并通过计算质量损失,答对 NaHCO_3 得3分。答出 NaHCO_3 但未给出计算过程,只得1分。其他弱酸钠盐通过计算可排除,例如 Na_2CO_3 质量损失分数为41.5%,等等。

第5题(10分)

5-1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaCl}$ $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (此式不计分)

$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ $\text{NH}_4\text{SCN} + \text{AgNO}_3 = \text{AgSCN} \downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$ $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$
每式1分;写出正确的离子方程式也得满分;最后一个反应式写成 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 也可。

5-2 样品中氯化苄的摩尔数等于 AgNO_3 溶液中 Ag^+ 的摩尔数与滴定所消耗的 NH_4SCN 的摩尔数的差值,因而,样品中氯化苄的质量分数为:

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}) \times [0.1000] \times (25.00 - 6.75) \div 255 = \{126.6 \times [0.1000 \times (25.00 - 6.75) \div 255]\} \times 100\% = 91\%$$

算式和结果各1分;若答案为90.6%,得1.5分(91%相当于三位有效数字,90.6%相当于四位有效数字)。

5-3 测定结果偏高的原因是在甲苯与 Cl_2 反应生成氯化苄的过程中,可能生成少量的多氯代物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$,反应物 Cl_2 及另一个产物 HCl 在氯化苄中也有一定的溶解,这些杂质在与 NaOH 反应中均可以产生氯离子,从而导致测定结果偏高。

凡答出由以下情况导致测定结果偏高的均得满分:1)多氯代物、 Cl 和 HCl ;2)多氯代物和 Cl ;3)多氯代物和 HCl ;4)多氯代物。凡答出以上任何一种情况,但又提到甲苯的,只得1分。若只答 Cl_2 和/或 HCl 的,只得1分。

5-4 不适用。(1分) 氯苯中, Cl 原子与苯环共轭,结合紧密,难以被 OH^- 交换下来。(1分) 氯苯与碱性水溶液的反应须在非常苛刻的条件下进行,而且氯苯的水解也是非定量的。

第6题(12分)

6-1 HA 在水中存在如下电离平衡: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ $K_a = 1.00 \times 10^{-4}$

据题意,得如下3个关系式: $[\text{HA}] + [\text{H}^+] = 3.05 \times 10^{-3}$ ①

$$[\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{HA}] = 1.00 \times 10^{-4} \quad \text{②}$$

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] \quad \text{③}$$

三式联立,解得: $[\text{H}^+] = 5.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = 5.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{HA}] = 2.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{OH}^-] = 1.98 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3.297 = 3.30$$

计算过程合理得1.5分;每个物种的浓度0.5分;pH0.5分。

6-2 HA 的二聚反应为: $2\text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_2$ 平衡常数 $K_{\text{dim}} = [(\text{HA})_2]/[\text{HA}]^2$

苯相中, HA 的分析浓度为 $2[(\text{HA})_2] + [\text{HA}]_{\text{B}} = 3.96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据苯-水分配常数 $K_D = [\text{HA}]_{\text{B}}/[\text{HA}]_{\text{W}} = 1.00$

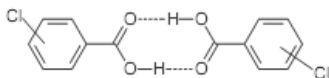
得 $[\text{HA}]_{\text{B}} = [\text{HA}]_{\text{W}} = 2.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[(\text{HA})_2] = 7.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_{\text{dim}} = [(\text{HA})_2]/[\text{HA}]^2 = 7.05 \times 10^{-4}/(2.55 \times 10^{-3})^2 = 1.08 \times 10^{-2}$$

计算过程合理得2分;单体及二聚体浓度正确各得0.5分;平衡常数正确得1分(带不带单位不影响得分)。

6-3 HA 的摩尔质量为 $(1.00 \times 6.02 \times 10^{23}) / (3.85 \times 10^{21}) = 156(\text{g/mol})$, 根据所给信息, 推断 HA 是氯代苯甲酸。 $156 - 77(\text{C}_6\text{H}_5) - 45(\text{羧基}) = 34$, 苯环上可能有氯, 于是有 $156 - 76(\text{C}_6\text{H}_4) - 45(\text{羧基}) = 35$, 因此 HA 是氯代苯甲酸。推算合理和结论各 1 分。

6-4 在苯中, 氯代苯甲酸相互作用形成分子间氢键; 二聚体结构如下:



原因与结构各 1 分。

第 7 题 (8 分)

7-1 A 第一次放热: $4\text{KClO}_3(\text{s}) = 3\text{KClO}_4(\text{s}) + \text{KCl}(\text{s}) \quad \Delta H^\ominus = -144 \text{ kJ/mol}$

第二次放热: $\text{KClO}_4(\text{s}) = \text{KCl}(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\ominus = -4 \text{ kJ/mol}$

(每个方程式 1 分。方程式写错, 不得分; 未标或标错物态, 扣 0.5 分; 未给出 $\Delta H^\ominus$ 或算错, 扣 0.5 分。第一次放热过程, 在上述要求的方程式外, 还写出 $2\text{KClO}_3(\text{s}) = 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$, 不扣分。)

B 第一次放热、第二次放热反应的热化学方程式均与 A 相同。(给出此说明, 得分同 A)(若写方程式, 评分标准同 A。)

C $2\text{KClO}_3(\text{s}) = 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\ominus = -78 \text{ kJ/mol}$ (方程式 2 分。方程式写错, 不得分; 未标或标错物态, 扣 0.5 分; 未给出 $\Delta H^\ominus$ 或算错, 扣 0.5 分。)

7-2 具有轻微刺激性气味的气体可能是 Cl_2 。(1 分)

实验方案:

(1) 将气体通入 HNO_3 酸化的 AgNO_3 溶液, 有白色沉淀生成;(0.5 分)

(2) 使气体接触湿润的 KI -淀粉试纸, 试纸变蓝色。(0.5 分) (若答气体为 O_3 和/或 ClO_2 , 得 1 分; 给出合理的确认方案, 得 1 分。)

第 8 题 (4 分)

8-1 操作步骤: 第一步: 将反应混合物倾入(冰)水中, 搅拌均匀, 分离水相和有机相; (0.5 分)

第二步: 水相用乙酸乙酯等极性有机溶剂萃取 2-3 次后, 取水相; (0.5 分) 第三步: 浓缩水相, 得到 C 的粗产品。(1 分)

理论依据: C 是季铵盐离子性化合物, 易溶于水, 而 A 和 B 都是脂溶性化合物, 不溶于水。(1 分)

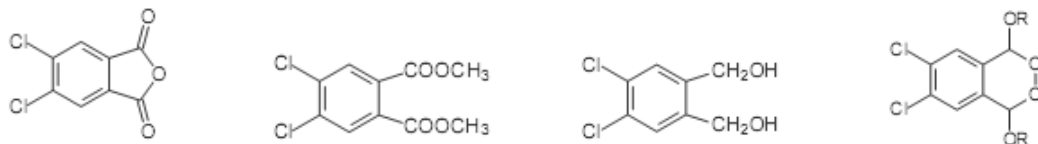
未答出水相用有机溶剂萃取, 不得第二步分; 未答浓缩水相步骤, 不得第三步分; 未答出 C 是季铵盐离子性化合物或未答出 A 和 B 都是脂溶性化合物, 扣 0.5 分。

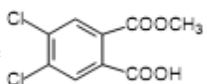
8-2 A 含叔胺官能团, B 为仲卤代烷, 生成 C 的反应是胺对卤代烷的亲核取代反应。(1 分)

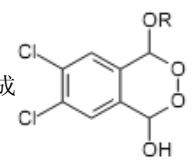
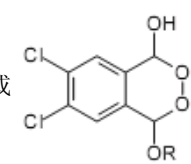
只要答出取代反应即可得 1 分。

第 9 题 (10 分)

9-1 A KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或其他合理的氧化剂; MnO_2 、PCC、PDC、Jones 试剂等不行。



(每式 1 分。化合物 B 只能是酸酐, 画成其他结构均不得分; 化合物 C 画成  也得 1 分;

化合物 D 只能是二醇, 画成其他结构均不得分; 化合物 D 画成  或  只得 0.5 分。)

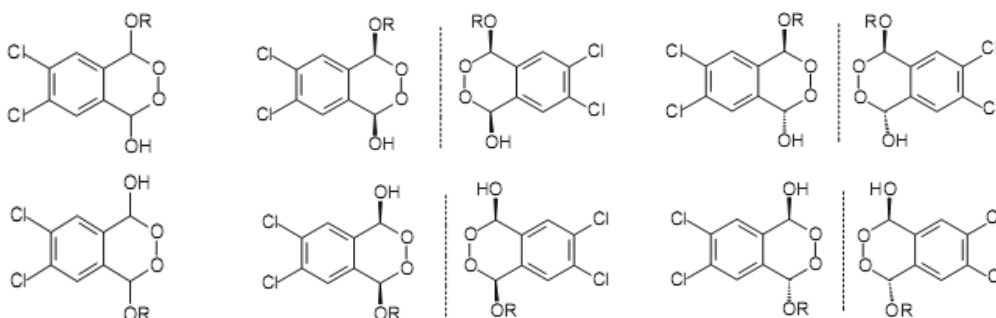
9-2 由 E 生成 F 的反应属于加成反应；由 F 生成 G 的反应属于缩合反应。（各 1 分）

由 E 生成 F 的反应答为其他反应的不得分；由 F 生成 G 的反应答为“分子间消除反应”也得满分，答其他反应的不得分。

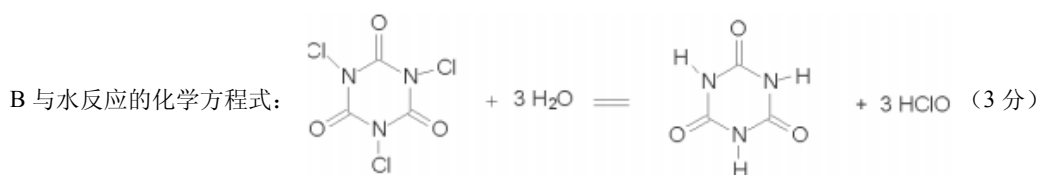
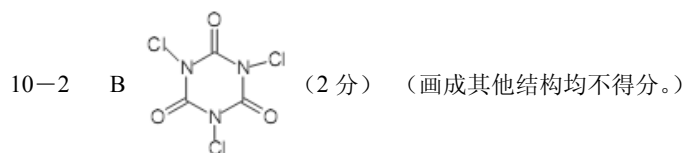
9-3 G 的所有光活异构体（3 分）



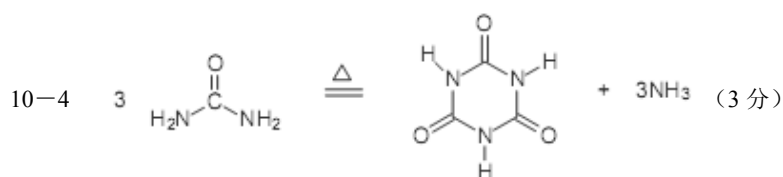
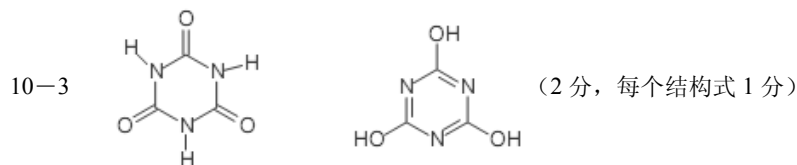
（应有三个结构式，其中前两个为内消旋体，结构相同，应写等号或只写一式；三个结构式每式 1 分；如果将结构写成 4 个，而没有在内消旋体之间写等号的，或认为此内消旋体是二个化合物的扣 0.5 分；如果用如下结构式画 G 的异构体，4 个全对，得满分。每错 1 个扣 1 分，最多共扣 3 分。）



第 10 题（12 分）

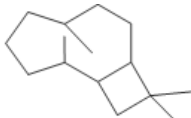


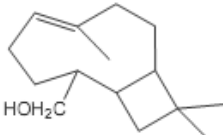
或 $C_3N_3O_3Cl_3 + 3H_2O = C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$ （方程式未配平得 1.5 分；产物错不得分。）

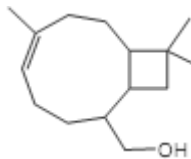


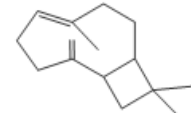
或 $3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 3\text{NH}_3$ 方程式未配平只得 1.5 分；产物错不得分。

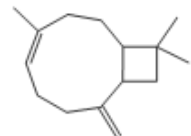
第 11 题 (9 分)

11-1 A 的结构式:  (1 分) A 的结构, 必须画出四元环并九元环的并环结构形式; 未画出并环结构不得分; 甲基位置错误不得分。

C 的结构式:  (1 分) C 的结构, 必须画出四元环并九元环的结构形式; 未画出并环结构不得分; 环内双键的构型画成顺式不得分, 取代基位置错误不得分。

C 的异构体的结构式:  (1 分) C 异构体的结构, 必须画出四元环并九元环的结构形式; 未画出并环结构不得分; 环内双键的构型画成反式不得分; 取代基位置错误不得分。

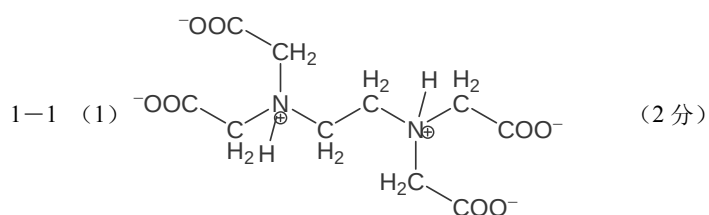
11-2 石竹烯的结构式:  (2 分) 石竹烯的结构式, 必须画出四元环并九元环的结构形式; 未画出并环结构不得分; 结构中有二个双键, 一个在环内, 一个在环外; 九元环内的双键的构型必须是反式的; 双键位置正确得满分; 双键位置错误不得分; 甲基位置错误不得分。

异石竹烯的结构式:  (2 分) 异石竹烯的结构式, 必须画出四元环并九元环的结构形式; 未画出并环结构不得分; 结构中有二个双键, 一个在环内, 一个在环外; 九元环内的双键的构型必须是顺式的; 双键位置正确得满分; 双键位置错误不得分; 甲基位置错误不得分。

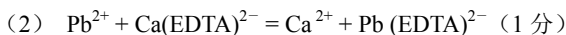
11-3 环内双键构型不同, 石竹烯九元环中的双键构型为反式的, 异石竹烯九元环中的双键构型为顺式的。石竹烯和异石竹烯的结构差别: 必须指出石竹烯九元环中的双键构型为反式的, 异石竹烯九元环中的双键构型为顺式的; 主要差别在于环内双键构型的顺反异构; 只要指出双键构型的顺反异构就得满分, 否则不得分。

中国化学会第 22 届全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 答案

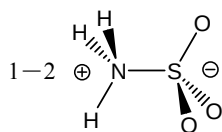
第 1 题 (14 分)



答 $(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ 或 $\left[\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2\right]_2$ 得 2 分, 质子必须在氮原子上。



(3) 不能。若直接用 EDTA 二钠盐溶液, EDTA 阴离子不仅和 Pb^{2+} 反应, 也和体内的 Ca^{2+} 结合造成钙的流失。 (答案和原因各 0.5 分, 共 1 分)



式 1 分, 正负号 1 分。答 H_3NSO_3 、 $\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3$ 等不得分。正确标出了正负号, 如 $^+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$ 、 $^+\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3^-$ 得 1 分。其他符合题设条件 (有三重轴, 有极性) 的结构, 未正确标出正负极, 得 1 分, 正确标出正负极, 得 2 分。

1-3 Fe (II) 答 II 或 +2 也可 (2 分) $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-} + \text{S}^{2-} = [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NOS})]^{4-}$ 配合物电荷错误不得分 (1 分)



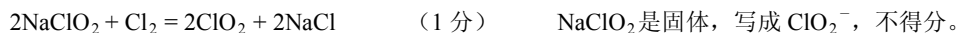
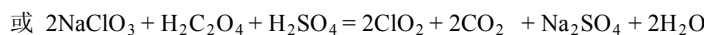
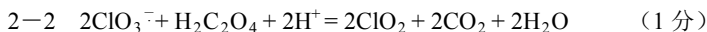
写成 $2\text{CaSO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 也得。高氯酸同。答案若生成 H_2SO_4 不得分。

1-5 Pb^{2+} 与 NO_3^- 形成络离子 (配离子或配合物)。 (1 分)

写方程式也可, 如 $\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{HSO}_4^- + \text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ 。若将络离子 (配离子或配合物) 写成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3^-$ 也得, 但方程式须配平。

1-6 B: CaC_2 C: CaCN_2 D: C_2H_2 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ E: NH_2CN [$\text{C}(\text{NH})_2$ 也可] X: C Y: N (3 分)

第 2 题 (5 分)



第 3 题 (4 分)

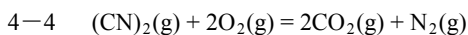
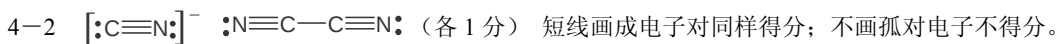
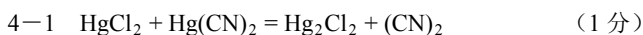
要使反应维持在一定温度持续进行, 应保证反应 (2) 放出的热量恰好被反应 (1) 全部利用, 则:

甲醇与氧气的摩尔比为: $n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{O}_2) = (2 \times 241.8) / 84.2 = 5.74$ (2 分)

甲醇与空气的摩尔比为: $n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{空气}) = 5.74 / 5 = 1.1$ (2 分)

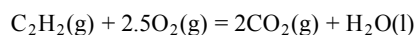
答成 1.15 或 1.148 得 1.5 分。答 (写) 成 1 : 0.87 也得 2 分。考虑到实际情况, 将上式的等号写成小于或小于等于, 得 2 分。算式合理, 结果错误, 只得 1 分。只有结果没有计算过程不得分。

第 4 题 (10 分)



$2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus[(\text{CN})_2] = -1095 \text{ kJ mol}^{-1}$

$2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) = -1095 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_f H_m^\ominus[(\text{CN})_2]$



$2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) = -1300 \text{ kJ mol}^{-1}$

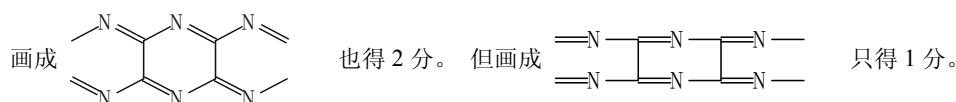
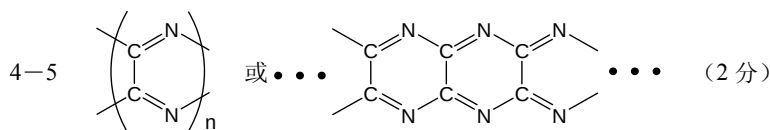
$2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) = -1300 \text{ kJ mol}^{-1} + 286 \text{ kJ mol}^{-1} + 227 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus[(\text{CN})_2] = 1095 \text{ kJ mol}^{-1} - 1300 \text{ kJ mol}^{-1} + 286 \text{ kJ mol}^{-1} + 227 \text{ kJ mol}^{-1} = 308 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2

分)

计算过程正确计算结果错误只得 1 分。没有计算过程不得分。

$\Delta_f H_m^\ominus[(\text{CN})_2] = 1095 - 1300 + 286 + 227 = 308 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ 也可以。但不加括号只得 1.5 分。



4-6 $2\text{CN}^- + 5\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCO}_3^- + \text{N}_2 + 5\text{Cl}^-$ (2 分) 产物中写成 CO_3^{2-} 只要配平, 也得分。

第 5 题 (5 分)

5-1 ikaite 晶胞体积: $V = abc \sin \beta = (8.87 \times 8.23 \times 11.02 \times 10^{-24} \text{ cm}^3) \times \sin 110.2^\circ = 7.55 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ (0.5 分)

设晶胞中含有 n 个水分子, 晶胞的质量: $m = 4 \times (100 + 18n) / N_A \text{ (g)}$ (0.5 分)

晶体密度: $d = m/V = 4 \times (100 + 18n) / (6.02 \times 10^{23} \times 7.55 \times 10^{-22}) \text{ (g cm}^{-3}\text{)} = 1.83 \text{ g cm}^{-3}$

$100 + 18n = 208 \quad n = 6$ (0.5 分) 该晶体的化学式为 $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 分)

算出 6 个水分子, 未写化学式, 得 1.5 分。

5-2 Ikaite 在冷水中形成, 而且含有大量结晶水, 分解温度又接近冰的熔点, 可能与冰的结构有相似性, 故选取冰作参比物; (0.5 分) 石膏是带结晶水的钙的含氧酸盐, 而且钙的配位数也是 8, 可能与 ikaite 结构相似, 故选取石膏作参比物。 (0.5 分) 实验结果说明 ikaite 的结构跟冰相似。 (1 分) 实验结果, 说明含水的摩尔分数越大膨胀越大, 可以得 0.5 分。

5-3 分子晶体。 (0.5 分) 答混合型晶体不得分。晶体分解温度接近冰的熔点, 体积随温度的变化趋势也接近冰, 可认为晶体中的化学微粒是 $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 它们以分子间作用力 (氢键和范德华力) 构成晶体。 (0.5 分)

第 6 题 (11 分)

$2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (1 分)

KMnO_4 溶液浓度: $(2/5) \times 0.05301 \times 25.00 / 27.75 = 0.01910 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ (1 分)

反应方程式反应物 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 写 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 只要配平, 也得 1 分。下同。

6-2 根据: 化合物中金属离子摩尔比为 $\text{La} : \text{Ca} : \text{Mn} = 2 : 2 : 1$, 镧和钙的氧化态分别为 +3 和 +2, 锰的氧化态为 +2 ~ +4, 初步判断: 复合氧化物的化学式为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{6+x}$, 其中 $x = 0 \sim 1$ 。 (1 分)

滴定情况: 加入 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 总量: $25.00 \text{ mL} \times 0.05301 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3253 \text{ mmol}$ (0.5 分)

样品溶解后, 滴定消耗高锰酸钾: $10.02 \text{ mL} \times 0.01910 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1914 \text{ mmol}$ (0.5 分)

样品溶解后剩余 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 量: $0.1914 \text{ mmol} \times 5/2 = 0.4785 \text{ mmol}$ (0.5 分)

样品溶解过程所消耗的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 量: $1.3253 \text{ mmol} - 0.4785 \text{ mmol} = 0.8468 \text{ mmol}$ (0.5 分)

若将以上过程合并, 推论合理, 结果正确, 也得 2 分。

在溶样过程中, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 变为 CO_2 给出电子: $2 \times 0.8468 \text{ mmol} = 1.694 \text{ mmol}$ (0.5 分)

有两种求解 x 的方法:

(1) 方程法:

复合氧化物 ($\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{6+x}$) 样品的物质的量为: $0.4460 \text{ g} / [(508.9 + 16.0x) \text{ g mol}^{-1}]$ (0.5 分)

$\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{6+x}$ 中, 锰的价态为: $[2 \times (6+x) - 2 \times 3 - 2 \times 2] = (2+2x)$ (1 分)

溶样过程中锰的价态变化为: $(2+2x-2) = 2x$ (0.5 分)

锰得电子数与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 给电子数相等:

$2x \times 0.4460 \text{ g} / [(508.9 + 16.0x) \text{ g mol}^{-1}] = 2 \times 0.8468 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (1 分) $x = 1.012 \approx 1$ (0.5 分)

如果将以上步骤合并, 推导合理, 结果正确, 也得 3.5 分; 如果将以上步骤合并, 推导合理但结果错误, 得 2 分; 推导错误, 即便结果吻合, 也不得分。

(2) 尝试法

因为溶样过程消耗了相当量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，可见锰的价态肯定不会是+2价。若设锰的价态为+3价，相应氧化物的化学式为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{6.5}$ ，此化学式式量为 516.9 g mol^{-1} ，称取样品的物质的量为：

$$0.4460 \text{ g} / (516.9 \text{ g mol}^{-1}) = 8.628 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\text{在溶样过程中锰的价态变化为 } 1.689 \times 10^{-3} \text{ mol} / (8.628 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 1.96 \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\text{锰在复合氧化物中的价态为: } 2 + 1.96 = 3.96 \quad (0.5 \text{ 分})$$

3.96 与 3 差别很大，+3 价假设不成立；(0.5 分) 而结果提示 Mn 更接近于+4 价。(0.5 分)

若设 Mn 为+4 价，相应氧化物的化学式为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ ，此化学式式量为 524.9 g mol^{-1} 。

$$\text{锰在复合氧化物中的价态为: } 2 + 2 \times 0.8468 \times 10^{-3} / (0.4460 / 524.9) = 3.99 \approx 4 \quad (0.5 \text{ 分})$$

假设与结果吻合，可见在复合氧化物中，Mn 为+4 价。(0.5 分)

如果将以上步骤合并，推导合理，结果正确，也得 3.5 分；如果将以上步骤合并，推导合理但结果错误，得 2 分；推导错误，即便结果吻合，也不得分。

该复合氧化物的化学式为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ (1 分)

溶样过程的反应方程式为： $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 14\text{H}^+ = 2\text{La}^{3+} + 2\text{Ca}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (1 分)

未经计算得出 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ ，方程式正确，只得方程式的 1 分。

第 7 题 (14 分)

7-1 T_4 超四面体的化学式为 $\text{A}_{20}\text{X}_{35}$ (1 分)

7-2 T_3 超四面体中，有 3 种不同环境的 X 原子。(1 分) 其中 4 个 X 原子在顶点上，所连接 A 原子数为 1；(0.5 分) 12 个 X 原子在超四面体的边上，所连接 A 原子数为 2；(0.5 分) 4 个原子在超四面体的面上，所连接 A 原子数为 3。(1 分) (共 3 分)

T_4 超四面体中有 5 种不同环境的 X 原子。(2 分) 其中 4 个 X 原子在顶点上，所连接 A 原子数为 1；(0.5 分) 12 个 X 原子在超四面体的边上但不在边的中心，所连接 A 原子数为 2；(0.5 分) 6 个 X 原子在超四面体的边的中心，所连接 A 原子数为 2；(0.5 分) 12 个原子在超四面体的面上，所连接 A 原子数为 3；(0.5 分) 1 个在超四面体的中心，所连接 A 原子数为 4。(1 分) (共 5 分)

7-3 AX_2 ， A_4X_8 ， $\text{A}_{10}\text{X}_{18}$ ， $\text{A}_{20}\text{X}_{33}$ 。(每式 0.5 分，共 2 分) 答 AX_2 ， AX_2 ， A_5X_9 ， $\text{A}_{20}\text{X}_{33}$ 也可。

7-4 $\text{A}_{10}\text{X}_{18}^{4+}$ 只能是 $\text{Ge}_{10}\text{S}_{18}^{4+}$ ；(1 分) $\text{A}_{10}\text{X}_{18}$ 可以是 $\text{Zn}_2\text{Ge}_8\text{S}_{18}$ ， $\text{In}_2\text{ZnGe}_7\text{S}_{18}$ ， $\text{In}_4\text{Ge}_6\text{S}_{18}$ ；(1 分) 只要答出其中一种，得 1 分； $\text{A}_{10}\text{X}_{18}^{4-}$ 可以是 $\text{Zn}_4\text{Ge}_6\text{S}_{18}^{4-}$ ， $\text{In}_8\text{Ge}_2\text{S}_{18}^{4-}$ ， $\text{n}_6\text{ZnGe}_3\text{S}_{18}^{4-}$ ， $\text{In}_4\text{Zn}_2\text{Ge}_4\text{S}_{18}^{4-}$ ， $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{Ge}_5\text{S}_{18}^{4-}$ ；(1 分) 只要答出其中一种，得 1 分。

第 8 题 (9 分)

8-1 H^- (1 分) 镁—氢间距离为 194.8 pm， Mg^{2+} 离子半径为 72 pm，则氢的半径为 $194.8 \text{ pm} - 72 \text{ pm} = 123 \text{ pm}$ 。此值远大于氢原子的共价半径，这说明 H 原子以 H^- 离子的形式存在。(1 分)

8-2 Mg 原子与 Ni 原子数之比为 2 : 1，故每个晶胞中含 8 个镁原子。所有镁原子的配位数相等，它们只能填入由镍原子形成的四面体空隙。(3 分) 镁原子的位置用下列坐标参数表示也得 3 分：

$$1/4, 1/4, 1/4; \quad 1/4, 1/4, 3/4; \quad 3/4, 3/4, 1/4; \quad 3/4, 3/4, 3/4;$$

$1/4, 3/4, 1/4; \quad 1/4, 3/4, 3/4; \quad 3/4, 1/4, 1/4; \quad 3/4, 1/4, 3/4$ 。坐标错一组，扣 0.5 分，不得负分。其他答案不得分。

$$8-3 \quad \text{镁镍间的距离为 } d_{\text{Mg-Ni}} = \frac{1}{4} \times \sqrt{3}a = \frac{1}{4} \sqrt{3} \times 646.5 \text{ pm} = 279.9 \text{ pm} \quad (2 \text{ 分})$$

算式及答案皆正确(包括单位)得 2 分；算式对但结果错；只得 1 分；结果中数对但单位错，得 1.5 分。用原子半径相加计算镁—镍间的距离，不得分。

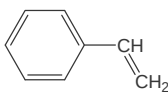
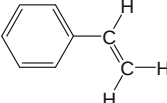
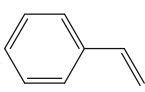
8-4 储氢能力 = 晶体的密度 × 氢的质量分数 ÷ 液氢密度

$$= \frac{4 \times M(\text{Mg}_2\text{NiH}_4)}{N_A a^3} \times \frac{3.622/100}{0.0708 \text{ g cm}^{-3}} = \frac{4 \times 111.34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (6.465 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} \times \frac{3.622/100}{0.0708 \text{ g cm}^{-3}} = 1.40 \quad (2 \text{ 分})$$

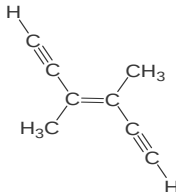
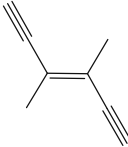
算法及结果皆正确得 2 分；算法（式）正确但结果错得 1 分；无过程不得分。只有结果但无算式，不得分。氢的原子量取 1 不取 1.008，算出结果 1.39，只得 1.5 分。

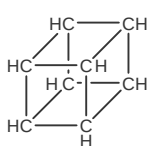
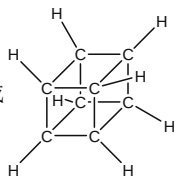
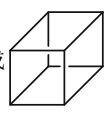
第 9 题（7 分）

9-1 C_8H_8 （1 分） 其他答案不得分。

9-2 A 的结构简式： 或  （2 分）写成或键线式 

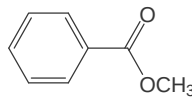
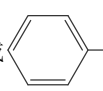
也得 1 分；苯环画成  也可，其他答案不得分。

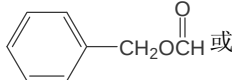
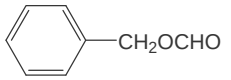
B 的结构简式： （2 分）写成键线式  也得 1 分；其他答案不得分。

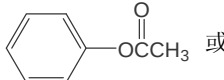
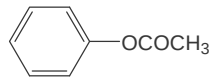
C 的结构简式： （2 分）写成 ，或写成 ，其他答案不得分。

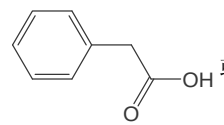
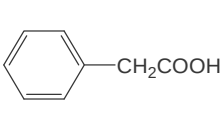
第 10 题（11 分）

10-1 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ （1 分）

10-2 A 的结构简式： 或  （1 分）写成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ 也得 1 分。

B 的结构简式： 或  （1 分）若写成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCHO}$ 也得 1 分。

C 的结构简式： 或  （1 分）若写成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ 也得 1 分。

D 的结构简式： 或  （1 分）若写成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ 也得 1 分。

10-3 A 与 NaOH 溶液发生了酯的碱性水解反应。（0.5 分） 答碱性水解反应、酯的水解反应或水解反应、皂化、取代反应也得 0.5 分。D 与 NaOH 溶液发生了酸碱中和反应。（0.5 分） 答酸碱反应或中和反应也得 0.5 分；其他答案不得分。

10-4 醛基和羧基 （各 0.5 分） （共 1 分）

10-5 由题目给出的信息可推出：E 是苯甲酸，G 是苯甲醇，I 是苯酚。根据所给试剂，可采用如下方案鉴定。

方案 1：

取 3 个试管，各加 2mL 水，分别将少许 E、G、I 加入试管中，再各加 1—2 滴 FeCl_3 溶液，呈现蓝紫色的试管中的化合物为苯酚 I。（2 分）另取 2 个试管，各加适量 NaOH 溶液，分别将 E 和 G 加入试管中，充分振荡后，不溶于 NaOH 溶液的化合物为苯甲醇 G，溶于 NaOH 溶液的化合物为苯甲酸 E。（2 分）

方案 2：

取 3 个试管, 各加 2mL 水, 分别将少许 E、G、I 加入试管中, 再各加几滴溴水, 产生白色沉淀的试管中的化合物为苯酚 I; (2 分) 另取 2 个试管, 各加适量 NaOH 溶液, 分别将 E 和 G 加入试管中, 充分振荡后, 不溶于 NaOH 溶液的为苯甲醇 G。溶于 NaOH 溶液的为苯甲酸 E。 (2 分)

方案 3:

取 3 个试管, 各加 2mL 水, 分别将少许 E、G、I 加入试管中, 再各加 1—2 滴 FeCl_3 溶液, 呈现蓝紫色的试管中的化合物为苯酚 I。 (2 分) 另取 2 个试管, 各加适量 NaHCO_3 溶液, 分别将 E 和 G 加到试管中。加热, 放出气体的试管中的化合物为苯甲酸 E。 (2 分)

方案 4:

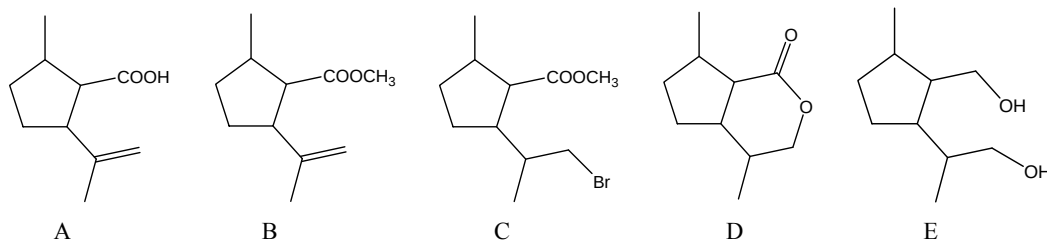
取 3 个试管, 各加 2mL 水, 分别将少许 E、G、I 加入试管中, 再各加几滴溴水, 产生白色沉淀的试管中的化合物为苯酚 I; (2 分) 另取 2 个试管, 各加适量 NaHCO_3 溶液, 分别将 E 和 G 加入试管中。加热, 放出气体的试管中的化合物为苯甲酸 E。 (2 分)

方案 5:

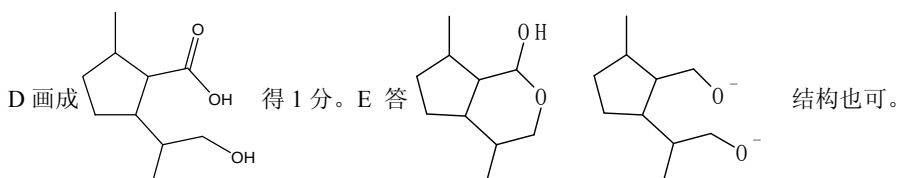
取 3 个试管, 各加适量 NaOH 溶液, 分别将 E、G 和 I 加到试管中, 充分振荡后, 不溶于 NaOH 溶液的化合物为苯甲醇 G, 溶于 NaOH 溶液的化合物为苯甲酸 E 或苯酚 I。 (2 分) 另取 2 个试管, 各加适量 NaHCO_3 溶液, 分别将 E、I 加入试管中。加热, 放出气体的试管中的化合物为苯甲酸 E。 (2 分)

答出以上 5 种方案中的任何一种均给分。其他合理方法也得分, 但必须使用上列试剂。

第 11 题 (10 分)

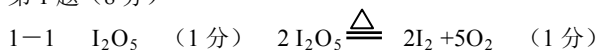


每个结构简式 2 分 (共 10 分)



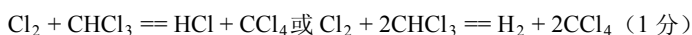
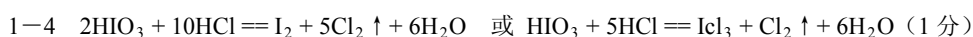
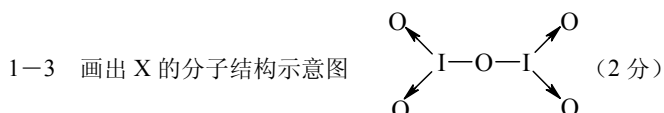
2008 年第 22 届全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 备用试题答案

第 1 题 (8 分)



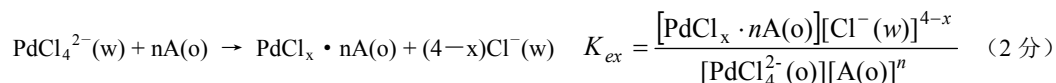
1-2 $\text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} = 2\text{I}_2 + 5\text{O}_2$ (1 分) 因该反应完全定量进行, 用碘量法以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定反应释出的 I_2 ,

即可定量测定合成气中 CO 含量。 (1 分)



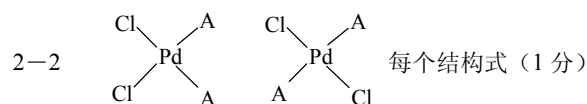
第 2 题 (11 分)

2-1 设萃取剂 A 萃取钚 (II) 的化学反应方程式为:



按分配比定义, 则 $k_{\text{ex}} = D \cdot \frac{[\text{Cl}^-(\text{w})]^{4-x}}{[\text{A}(\text{o})]^n}$ 整理后得 $D = k_{\text{ex}} \cdot [\text{A}(\text{o})]^n \cdot \frac{1}{[\text{Cl}^-(\text{w})]^{4-x}}$

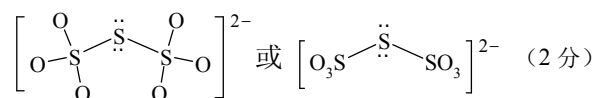
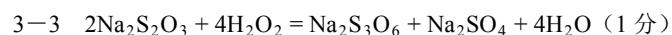
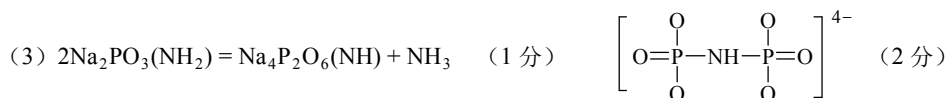
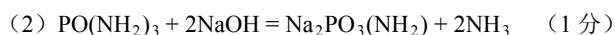
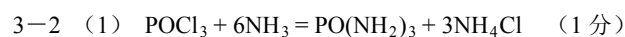
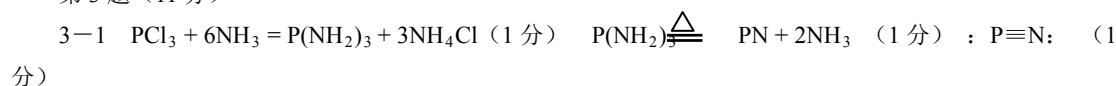
$\lg D = \lg k_{\text{ex}} + n \lg [\text{A}] - (4-x) \lg [\text{Cl}^-]$ (1 分) 在恒定温度下 $\lg K_{\text{ex}}$ 为常数。根据图 1 和图 2 可求出直线斜率分别为 -1.9 和 2.1, 取整数为 -2 和 2, 故 $x=2$, $n=2$ (2 分)



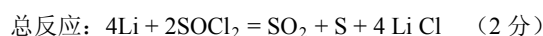
2-3 根据 SHAB 法则, Pd(II) 属软酸, S 原子属软碱, 匹配性好, 形成的配合物很稳定。(1 分) 其次, 萃合物为中性配合物, 根据相似相溶原理, 有利于萃取反应进行。(1 分)

2-4 配体取代反应 (1 分)

第 3 题 (11 分)

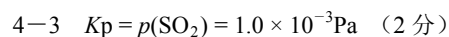


第 4 题 (10 分)

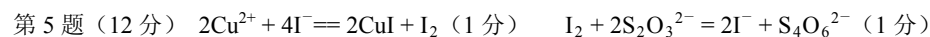


$$E^\ominus(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3.045\text{V}; E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = -1.360\text{V}; E^\ominus(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.310\text{V}; E^\ominus(\text{S}^{4+}/\text{S}) = -0.520\text{V};$$

$$E^\ominus = -0.520 = 3.045 = 2.525\text{V} \quad (2 \text{ 分})$$



4-4 该反应的熵增加 (1 分)。反应自发进行 (1 分)。



pH 太低, I^- 易被空气氧化, 使结果偏高; (1 分)

pH 过高, Cu^{2+} 易水解, I_2 易歧化, 使结果偏低。(1 分) 可用淀粉溶液为指示剂。(1 分)

$$n(\text{Cu}) = 2n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = 6.45 \times 0.01155 \text{ (mmol)} = 0.0724 \text{ (mmol)} \quad (1 \text{ 分})$$

$$w_{\text{Cu}} = \frac{0.0724 \times 10^{-3} \times 63.55}{1.1255 \times \frac{50.00}{250.00}} = 0.0204 \quad (1 \text{ 分})$$

$$5-2 \quad w_{\text{Al}} = \frac{22.50 \times 10^{-3} \times 0.03245 \times 26.98}{1.1255 \times \frac{25.00}{250.00}} = 0.1750 \quad (2 \text{ 分})$$

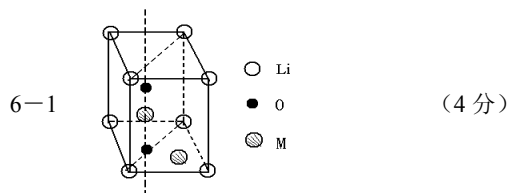
加入过量 NH_4F 是为了把与 Al 配位的 EDTA 置换出来: $\text{AlY}^- + 6\text{F}^- = \text{AlF}_6^{3-} + \text{Y}^{4-}$ (1分)

第一次 Zn^{2+} 标准溶液滴定是为除去多余的 EDTA ; 第二次 Zn^{2+} 标准溶液滴定被 NH_4F

置换出来的 EDTA ; 根据第二次 $n(\text{Zn}^{2+}) \rightarrow n(\text{EDTA}) \rightarrow n(\text{Al}) \rightarrow w(\text{Al})$ (1分)

$$\bar{x} = \frac{0.1758 + 0.1748 + 0.1752}{3} = 0.1753 \quad \bar{d}_r = \frac{0.0005 + 0.0005 + 0.0001}{3 \times 0.1753} = 0.002 = 2\% \quad (1分)$$

第6题 (12分)

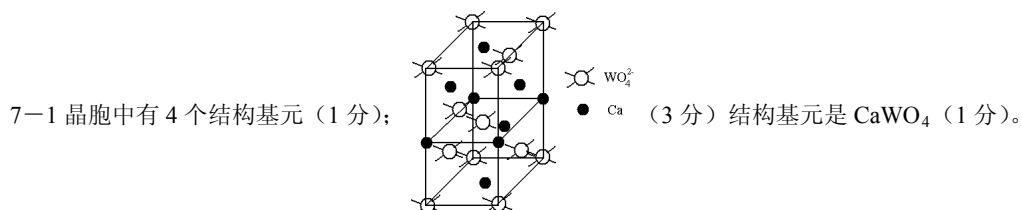


6-2 Li (0,0,0) M ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$) O ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$) O ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$) (各1分, 共4分)

6-3 两个四面体空隙 (1分), 占据分数为 100% (1分)

6-4 Li^+ 在 MO_2^- 组成的平面层间运动, 形成二维导体。 (2分)

第7题 (8分)



7-2 WO_4^{2-} 为变形的扁平状四面体, 为发光中心 (3分)。

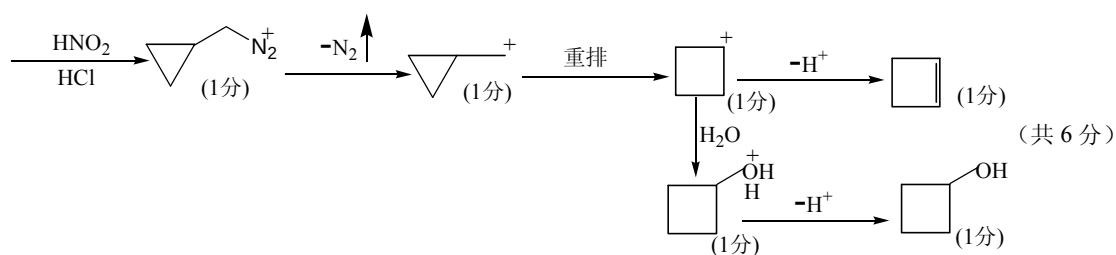
第8题 (6分) A: $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2分) B: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2分) C:  (2分)

第9题 (10分) 9-1 C (1分) 9-2 B (1分) 9-3 双键、羟基、醛基 (3分)

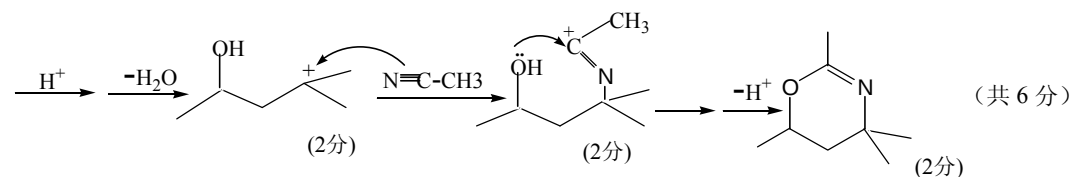
9-4 生物富集、食物链传递、DDT 性质较稳定, 脂肪 (3分) 9-5 高效、低毒、低残留 (2分)

第10题 (12分)

10-1

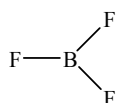
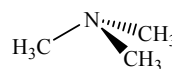
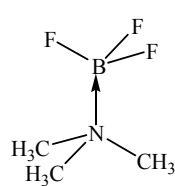
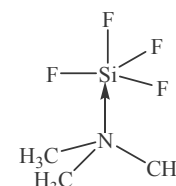
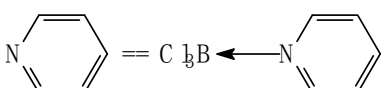
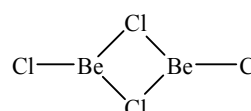
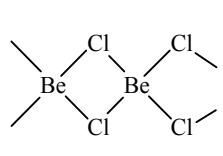
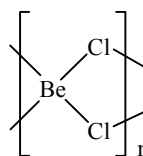


10-2

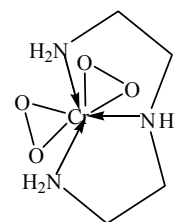


中国化学会第 23 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题答案

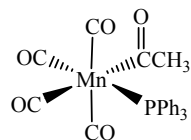
第 1 题 (20 分)

1-1 $\text{BCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{SiF}_4$ (2 分) (顺序错误不给分)1-2 (1)  (0.5 分) (分子构型为平面三角形, 不画成平面形不给分) sp^2 (0.5 分) (分子构型为三角锥形, 不画成三角锥形不给分) (0.5 分) sp^3 (0.5 分)(2)  B: sp^3 (1 分) + (1 分)  Si, sp^3d (1 分) + (1 分)1-3 $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ (1 分) (不配平不给分) $\text{BCl}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} = \text{Cl}_3\text{B}-\text{NC}_5\text{H}_5$ 或  (1 分)1-4 $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ sp (结构简式和杂化轨道各 0.5 分) (1 分) sp^2 (2 分) (结构简式 1.5 分, 杂化轨道 0.5 分) sp^3 (2 分) (结构简式 1.5 分, 杂化轨道 0.5 分) 画成  也

得分。

1-5  (2 分) (只有画出 7 配位的结构简式才能得满分, 端基氮不配位得 0 分, 二

级氮不配位得 1 分。) Cr 的氧化态为 +4 (1 分)

1-6  (1 分) (不要求配体的位置) Mn 的氧化态为 +1 (1 分)

第 2 题 (6 分)

2-1 $\text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ (1 分) (不配平不给分) 浓 HCl 的作用是形成 SnCl_4^{2-} , 可防止 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 的形成, 抑制 SnCl_2 水解。(1 分) (写配平的水解方程式, 加浓盐酸平衡向左移动, 抑制水解 也得 2 分)2-2 $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 分, 不配平不给分) 加浓 HCl 利于升高 MnO_2 的氧化电位, 降低 Cl^- 的还原电位, 使反应正向进行。(1 分, 二个理由各 0.5 分, 表述为提高 MnO_2 氧化性, 同时提高

HCl 还原性,也可以。)

2-3 $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{HAuCl}_4 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1分) 加浓 HCl 利于形成 AuCl_4^- , 降低 Au 的还原电位, 提高硝酸的氧化电位, 使反应正向进行。(1分) (表述为提高 Au 的还原性, 提高硝酸的氧化性, 有利于反应向右进行, 也得满分。二个理由各 0.5 分)

第3题 (5分)

3-1 (1) $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ (2) $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ (白烟) (2分) (每个反应式各 1 分, 不配平不给分, 合并成一个反应也得 1 分, 得到 NH_4Cl 得 1 分。)

3-2 (1) $3\text{Zn} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} (\text{绿}) + 7\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{Zn} + 2\text{Cr}^{3+} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{2+} (\text{天蓝})$
(3) $4\text{Cr}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} (\text{绿}) + 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} (\text{绿}) + \text{H}_2$

每个反应式各 1 分, 不配平不给分 (3 分)

第4题 (4分)

$$4-1 \text{ 溴指数} = \frac{Q}{V \times d} \times \frac{79.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}}{96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 100 = \frac{Q}{V \times d} \times 82.8 \text{ mg} \cdot \text{C}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

4-2 优点: 增加汽油溶解度, 有利于烯烃的加成过程; (1 分)

缺点: 降低溶液电导, 将使库伦仪输出电压增加。(1 分)

第5题 (8分)

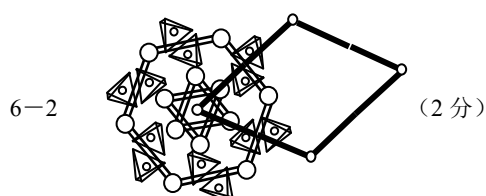
5-1 防止空气中的二氧化碳进入试样溶液, 否则会在溶液中产生碳酸盐, 后者不能使酯发生皂化反应却在酚酞无色时以碳酸氢根存在导致滴定结果有正误差。(2 分)

$$5-2 \text{ 皂化当量} = \frac{X (\text{mg})}{(V_2 - V_4) (\text{mL}) \times 0.0250 (\text{mol L}^{-1})} \quad (3 \text{ 分})$$

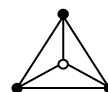
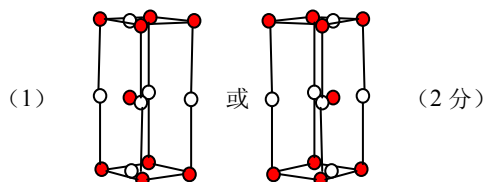
5-3 样品中的游离羧酸会降低皂化当量。要消除这种影响, 可另取一份样品, 不必皂化, 其它按上述测定步骤进行操作, 然后将第二次滴定所消耗的 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸标准溶液的毫升数, 自皂化样品滴定时所消耗的 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准盐酸溶液的毫升数中减去, 以进行校正。(其中空白实验 2 分) (3 分)

第6题 (10分)

6-1 不是。(1分) 晶体的平移性决定了晶胞的 8 个顶角必须相同, 平行棱的结构必须相同, 平行面的结构必须相同, 而该平行六面体平行棱上的碳酸根离子的取向是不同的。(1分)



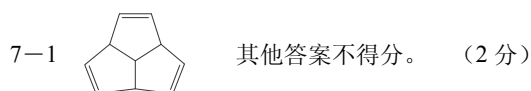
6-3

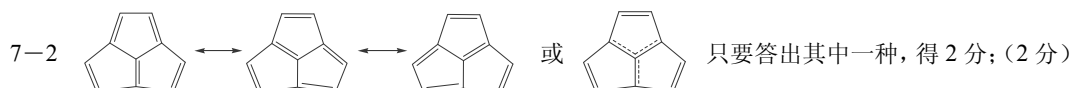


(2) $d(\text{AB}) = 250.4 \text{ pm} \times 0.5 \div \cos 30^\circ = 144.6 \text{ pm}$ 只要有计算过程, 得出正确的核间距 (2 分)

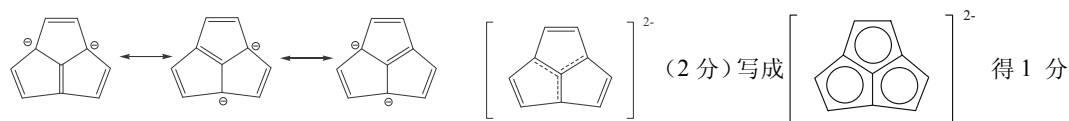
(3) 因为该晶体的 $c = 666.1 \text{ pm}$, 是 AB 最短核间距的 4.6 倍, 其间不可能有共价键, 只有范德华力, 该晶体属层状晶体, 难以通过由共价键振动传热。(2 分)

第7题 (8分) 1





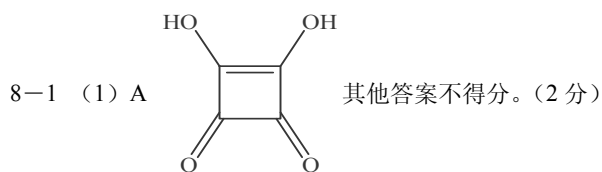
7-3



只要答出其中一种, 得 2 分;

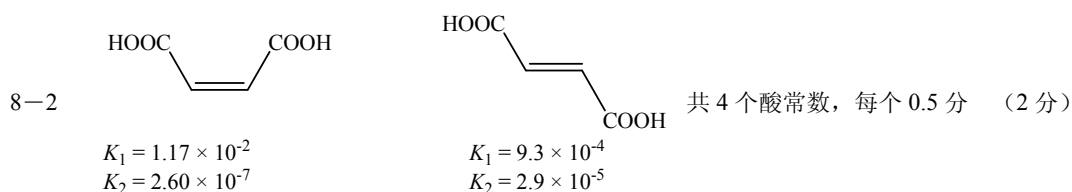
7-5 B 不具有芳香性。 (1 分) 因为不符合 $4n+2$ 规则。 (1 分)

第 8 题 (16 分)



(2) A^{2-} 环内的 π 电子数为 2, 符合 $4n+2$ 规则, 具有芳香性, π 电子是离域的, 可记为 π_8^{10} , 因而同种化学键是等长的。 (2 分)

(3) 5 (2 分)



顺式丁烯二酸发生一级电离后形成具有对称氢键的环状结构, 十分稳定, 即使一级电离更容易, 又使二级电离更困难了, 因而其 K_1 最大, K_2 最小。 (2 分)

8-3 (1) $c/K = 0.1/10^{-1} < 500$, $K = [H^+]^2/(c - [H^+])$, $[H^+] = 0.062 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 1.21 (2 分)

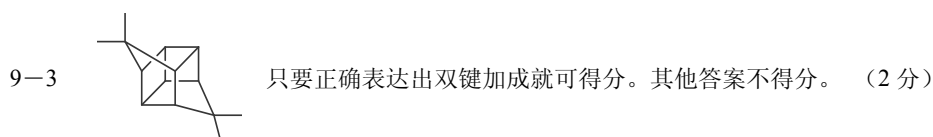
(2) N-S 键中的电子由于磺酸根强大的吸电子效应使 H-N 键极性大大增大, 而且去质子后 N-S 缩短, 导致 H-N 很容易电离出氢离子。 (2 分)

(3) $H_3NSO_3 + Cl_2 = H_2ClNSO_3 + HCl$ $H_2ClNSO_3 + H_2O = HClO + H_3NSO_3$ 每个方程式 1 分 (2 分)

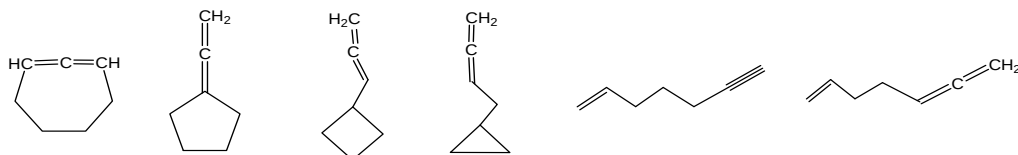
第 9 题 (8 分)

9-1 (1) 的反应条件: 加热 (0.5 分) 其他答案不得分。(1) 的反应类别: 狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 反应答环加成反应、二聚反应也给分; (0.5 分) (2) 的反应类别: 还原反应答催化氢化、加成反应也给分; (0.5 分)

9-2 2, 0, 4, 1, 4. 每空 0.5 分 (2.5 分)



9-4



答出 1 个就得满分。错 1 个扣 0.5 分。

(2 分)

第 10 题 (15 分)

10-1 (1) A 的结构简式 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ 其他答案不得分。B 的结构简式 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl}_3\text{C} \end{array}$ 其他答案不得分。(各

1 分)

10-2 化合物 E 的系统名称 3,3-二甲基-4,6,6-三氯-5-己烯酸乙酯。其他答案不得分。(2 分)

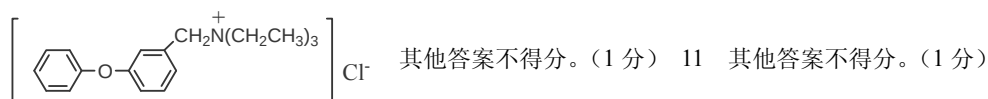
化合物 I 中官能团的名称卤原子、碳碳双键、酯基、醚键。共 4 种官能团, 每个 0.5 分。(2 分)

10-3 2 其他答案不得分。(1 分) 酸碱反应 (亲核) 取代反应。共 2 个反应类别, 每个 0.5 分。

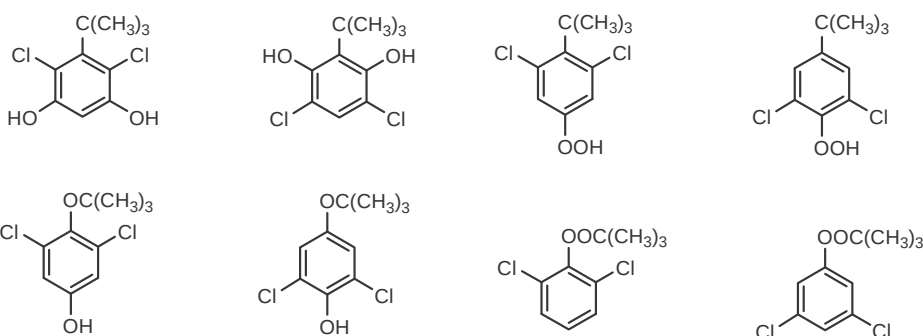
(1 分)

10-4 不能 其他答案不得分。(1 分) 因为酯会发生皂化反应、NaOH 的碱性不够强(不能在酯的 α 位生成碳负离子)、烯丙位的氯会被取代、双键可能重排等等。 答出二种或二种以上给满分。(2 分)

10-5 H 的结构简式



10-6



答出 1 个就得 2 分, 答错 1 个扣 0.5 分

(2 分)

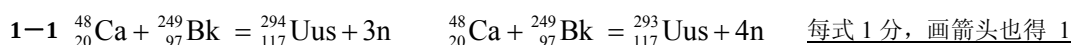
中国化学会第 24 届全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试题答案及评分标准

(2010 年 9 月 15 日)

评分通则

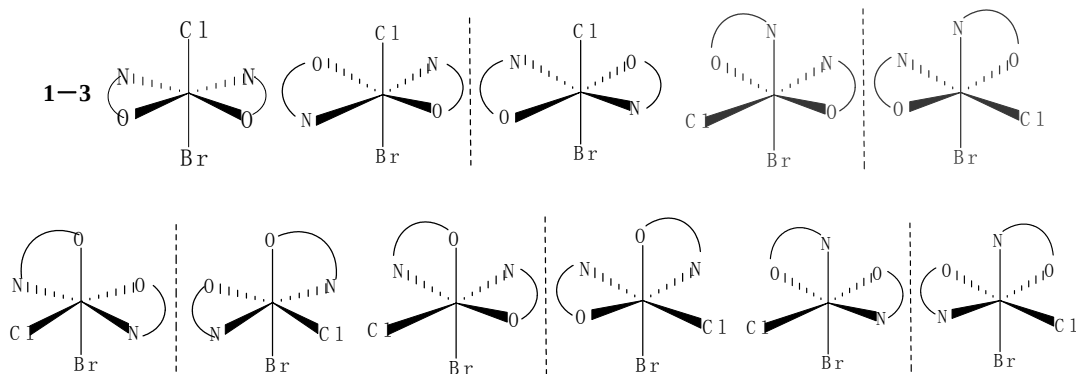
1. 凡要求计算或推导的, 必须示出计算或推导过程。没有计算或推导过程, 即使结果正确也不得分。
2. 有效数字错误, 扣 0.5 分, 但每一大题只扣 1 次。
3. 单位不写或表达错误, 扣 0.5 分, 但每一大题只扣 1 次。
4. 只要求 1 个答案、而给出多个答案, 其中有错误的, 不得分。
5. 方程式(不是反应式!)不配平不得分。
6. 用铅笔解答(包括作图)无效。
7. 使用涂改液涂改的解答无效。
8. 不包括在标准答案的 0.5 分的题, 可由省、市、自治区评分组讨论决定是否给分。
9. 答案中红色字为标准答案, 而蓝字体(加下划线)为注释语不属于答案。

第1题 (15分)



分。两式合并为 $6{}_{20}^{48}\text{Ca} + 6{}_{97}^{249}\text{Bk} = {}_{117}^{294}\text{Uus} + 5{}_{97}^{293}\text{Uus} + 23n$ 也得满分。(2分)

1-2 sp^3d^3 (1分) sp^3d (1分) sp^3 (1分) 其他答案不得分。(3分)



每式1分。正确画出5个几何异构体, 未画对映体但指明都有对映异构体, 各得1.5分。(10分)

第2题 (5分)



$K = 5.82 \times 10^{27}$; (1分) 代入计算式的数值因约化导致计算结果(K)值不同, K值的指前因子在5.60~6.93范围内均得满分。

$K = [\text{Cu}^{2+}]^{-1} [\text{S}^{2-}]^{-1}$; 严格的表达式为 $K = ([\text{Cu}^{2+}]^{-1} [\text{S}^{2-}]^{-1}) \times c_0^{-2}$ (1分)

2-2 硫离子可从蛋壳内通过蛋壳上的微孔向蛋壳外扩散并与铜离子反应生成铜和硫, 而铜离子不能通过蛋壳微孔向蛋壳内扩散。两个要点各0.5分。(1分)

2-3 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{Cu} + \text{S} + 2\text{H}^+$ (1分) 将方程式中的 H_2S 写成 HS^- 或 S^{2-} , 即使方程配平了, 均不得分。

2-4 开放式。只要写出了有一定合理性的评论均可得分。(1分)

第3题 (7分)

3-1 B_4C 或 CB_4 答 B_{12}C_3 得0.5分。(1分)

3-2 有一根3重旋转轴(过上述“三原子”的直线)。(1分) 有对称中心, 在晶胞中心。(1分)

有3个镜面。镜面之一垂直于纸面并通过上述“三原子”; 3个镜面的面间角为 60° , 其交线为三重轴。(1.5分) 有3根2重旋转轴, 通过镜面角平分面, 与三重轴垂直, 交点为对称中心。(1.5分) (共5分)

3-3 标准答案是菱方或“菱面体”(rhombohedral), 答“三方”(trigonal), 虽不符合国际晶体学联合会的推荐性规定, 但考虑到国内许多教科书的现状, 仍给0.5分。只答“素晶胞”不得分, 答“菱方素晶胞”不扣分。(1分)

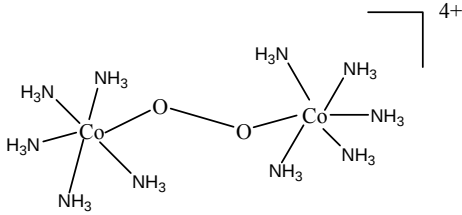
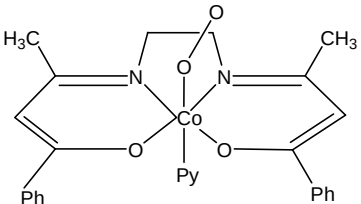
第4题 (8分)

4-1 每空0.5分。(2分)

O—O 键长	112 pm	121 pm	128 pm	149 pm
化学式	$\text{O}_2[\text{AsF}_6]$	O_2	KO_2	BaO_2

4-2

配合物	A	B
-----	---	---

结构简图		
Co 的氧化态	+3	+3

结构简图第 1 空 2 分，第 2 空 3 分，O—O—Co 画成直线扣 0.5 分，氧化态每空 0.5 分。（6 分）

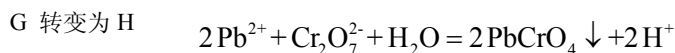
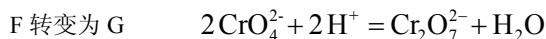
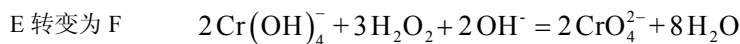
第 5 题（11 分）

5-1

A (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	B Cr ₂ O ₃	C N ₂	D Mg ₃ N ₂
E NaCr(OH) ₄	F Na ₂ CrO ₄	G Na ₂ Cr ₂ O ₇	H PbCrO ₄

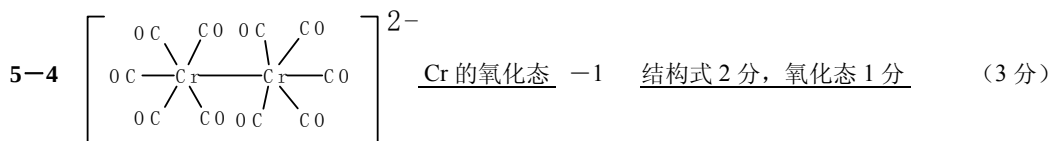
每个化学式 0.5 分 E 写 NaCrO₂ 也得满分。（4 分）

5-2

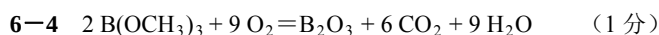
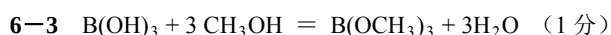


每个方程式 1 分。E 转变为 F，写 CrO₂⁻ 配平，也得满分。（3 分）

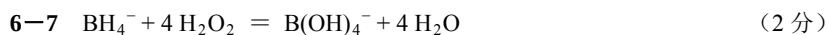
5-3 3d²，3d³（1 分）



第 6 题（8 分）



6-6 水溶液的 pH 越大，[H₃O⁺] 越低，BH₄⁻ 和 H₃O⁺ 的反应越难，因而 NaBH₄ 越稳定。（1 分）



第 7 题（13 分）

7-1

Si ⁴⁺	Al ³⁺
$\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{41\text{ pm}}{140\text{ pm}} = 0.29$	$\frac{r_{\text{Al}^{3+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{50\text{ pm}}{140\text{ pm}} = 0.36$
介于 0.225 和 0.414 间，四面体	介于 0.225 和 0.414 间，四面体

每个多面体 1 分；只答四面体而无正确的计算和说明，不得分。（2 分）根据多面体几何学计算得出结论，只要正确，亦各得 1 分。

7-2 $n=2$ ；理由：由 7-1 结果知，Si(Al)O₄ 为骨架型结构，氧原子被 2 个四面体共用

$(p+q)/n(p+q)=0.5$ ， $n=2$ $m = 1/2 p$ 或 $2m=p$

n 值和理由各 1 分; m 与 p 的关系 1 分 (3 分) 通过其他途径推算, 结果正确, 也得满分。

7-3 实测 Si—O 键键长 (160pm) 远小于 Si^{4+} 和 O^{2-} 的离子半径之和 (181pm), 表明 Si—O 键中已有一定的共价成分 (1 分)。 Si^{4+} 电价高、半径小, 极化力较大, 导致了键型变异 (离子键向共价键过渡) (1 分) (2 分)

7-4 硅氧四面体和铝氧四面体无序地按硅铝原子比交替排列。① 硅—氧键强于铝—氧键; ② 若 Al^{3+} 数超过 Si^{4+} 数, 必出现铝氧四面体直接相连的情况, 结构中引入不稳定因素, 导致骨架强度削弱。各 1 分 (2 分)

$$7-5 \quad 811.5 \text{ g 分子筛含水量为} \quad n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 798.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 973.15 \text{ K}} = 10.00 \text{ mol}$$

$$\text{一个晶胞的质量为} \quad \frac{(2207+2590+2697+6144+18.02x)}{6.022 \times 10^{23}} = \frac{1.364 \times 10^4 + 18.02x}{6.022 \times 10^{23}} (\text{g})$$

$$811.5: \frac{13638+18.016x}{6.022 \times 10^{23}} = 6.022 \times 10^{24}: x \quad x = 216$$

$$\text{分子筛密度为 } D = \frac{1.364 \times 10^4 + 18.02x}{6.022 \times 10^{23} \text{ a}^3} = \frac{1.364 \times 10^4 + 18.02 \times 216}{6.022 \times 10^{23} \times (2464 \times 10^{-10})^3} = 1.946 (\text{g cm}^{-3})$$

$n=10.00 \text{ mol}$ 1 分; $x=216$ 1 分; $D=1.946 \text{ g cm}^{-3}$ —2 分。(4 分) 用另外的算法, 算式与结果皆正确 (包括有效数字和单位), 亦得满分。

第 8 题 (6 分)

8-1 阳极反应: $\text{Cu (s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ 阴极反应: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-$

电池反应: $\text{Cu (s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$

Cu^{2+} 与 EDTA 按 1:1 络合, 因此, 阴极放出的氢气的物质的量等于阳极产生的 Cu^{2+} 的物质的量, 即等于消耗的 EDTA 的物质的量:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cu}^{2+}} = M_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = 0.05115 \text{ mol L}^{-1} \times 53.12 \text{ mL} = 2.717 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

给定条件下的体积为

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} \times R \times T}{p} = \frac{2.717 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.2 \text{ K}}{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}} = 66.48 \text{ mL}$$

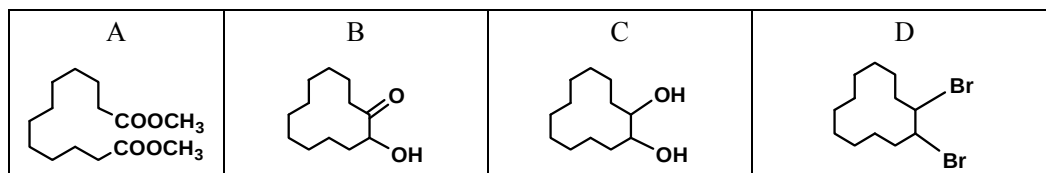
整式计算, 算式和结果全对, 得满分。分步计算: 氢的物质的量算式正确得 1 分; 氢体积的算式正确得 1 分, 结果正确 (含单位和有效数字) 各得 1 分。(4 分)

8-2 生成 66.48 mL 氢气需 $2.717 \text{ mmol} \times 2 = 5.434 \text{ mmol}$ 电子, 电解所需时间为

$$t = \frac{5.434 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 96485 \text{ C mol}^{-1}}{0.04193 \text{ A}} = 1.250 \times 10^4 \text{ s} = 3.472 \text{ h} \quad \text{计算过程与结果各 1 分。} (2 \text{ 分})$$

第 9 题 (11 分)

9-1

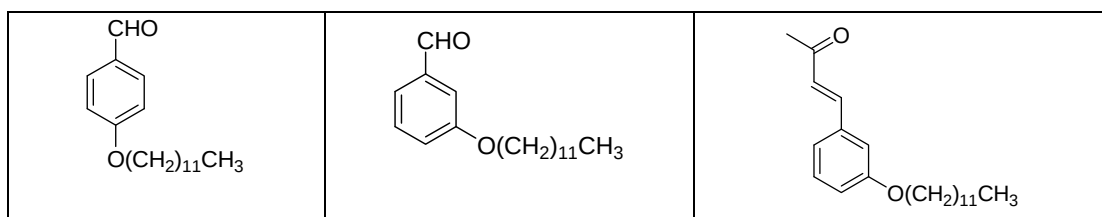


每个结构简式 1 分, 其他答案不得分。

(4 分)

9-2

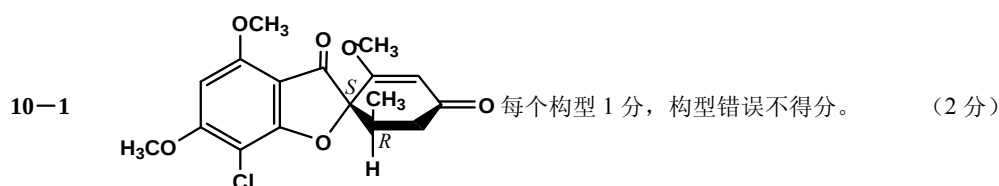
1	2	3
---	---	---



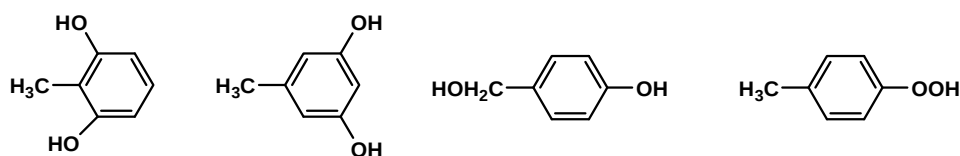
结构简式 **1** 和 **2** 各 1 分；结构简式 **3**，3 分（没有烷氧基只得 1 分， β -羟基酮只得 1 分）。若 2，3 对换，则得分也对换。其它答案不得分，例如丙酮自身缩合不得分。（5 分）

原因：连在苯环的烷氧基对苯环的对位比对苯环的间位有更强的给电子共轭效应（0.5 分）和更弱的吸电子诱导效应（0.5 分），致使羟基间位的醛基比对位的醛基有更强的亲电性（0.5 分），所以在碳酸钾的弱碱条件下，对羟基苯甲醛与丙酮不发生缩合反应而间位羟基苯甲醛可与丙酮发生羟醛缩合反应（0.5 分）。（2 分）

第 10 题（7 分）



10-2 B 的同分异构体：



每个结构简式 1 分。

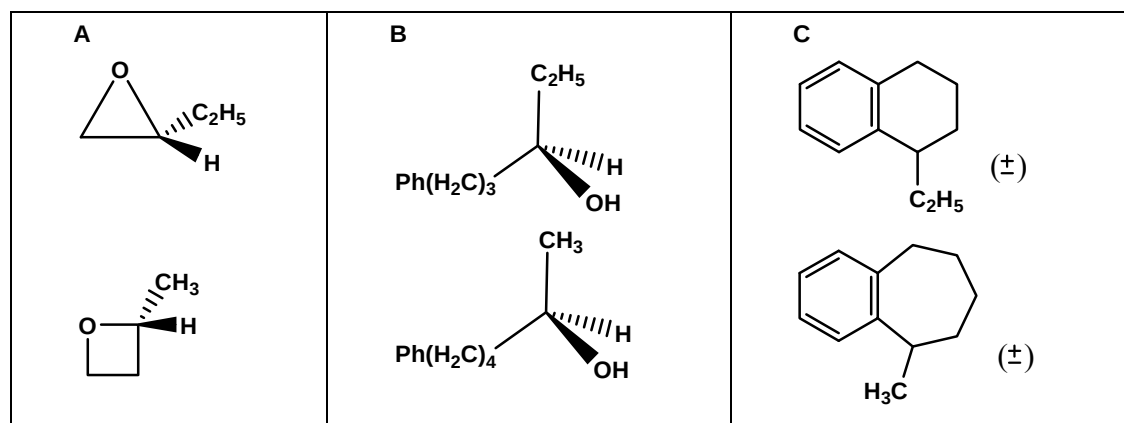
（4 分）

10-3 麦克尔加成。答 1,4-共轭加成或共轭加成都得满分，答加成只得 0.5 分。（1 分）

第 11 题（9 分）

11-1 C_4H_8O 其它答案不得分。（1 分）

11-2

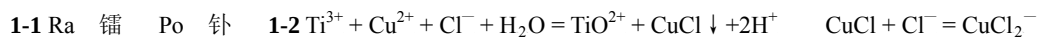


每个结构简式 1 分。未正确标明手性化合物 **A** 和 **B** 的构型，每个只得 0.5 分。**C** 为外消旋体，没有表示出外消旋体，每个只得 0.5 分。（6 分）

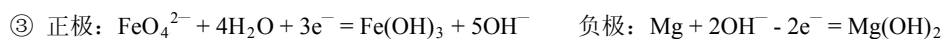
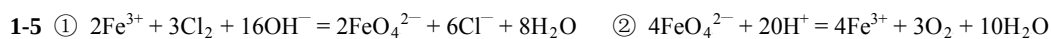
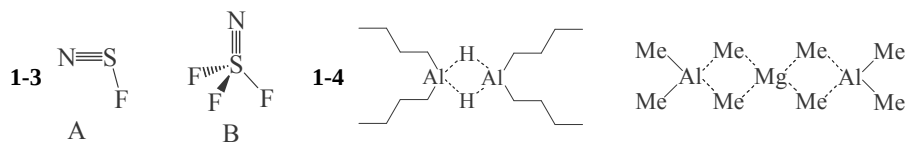
11-3 B 在质子的催化作用下生成平面型的碳正离子（1 分），它的两侧均可与苯环反应，从而生成一对外消旋体，所以 B 的手性不能完全被保留下来（1 分）。（2 分）

中国化学会第 24 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题答案

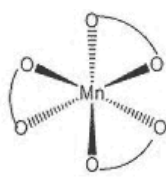
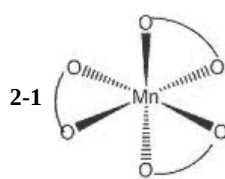
第 1 题（15 分）



解析：Zn 是强还原剂，将 TiO^{2+} 还原到低（+3）价态，而低价态 Ti 可能显还原性，将 Cu^{2+} 还原，从而生成 CuCl 沉淀。



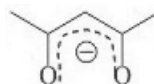
第2题 (11分)



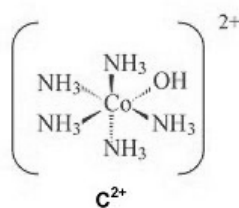
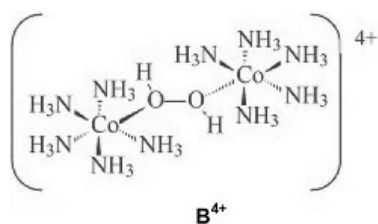
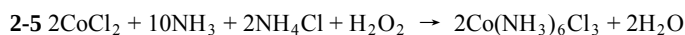
2-2 4

2-3 有。该化合物只有旋转轴 (第1类对称元素)。

2-4



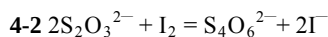
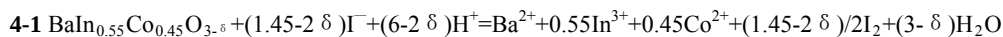
π_5^6



第3题 (8分)

A. LiNH_2 B. LiH C. Li_2NH D. NH_3 E. Li_3N F. LiOH G. LiN_3 I. N_2

第4题 (9分)



4-3 根据化合物的电中性原则, 有 $2 + 0.55 \times 3 + 0.45\text{S}_{\text{Co}} = 2 \times (3-\delta)$ (a)

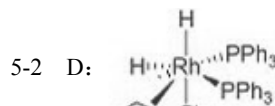
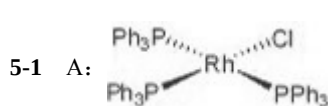
根据反应中的电子得失关系, 有 $0.45 \times (\text{S}_{\text{Co}} - 2) \times n(\text{样品}) = 2n(\text{I}_2)$ (b)

其中: $n(\text{样品}) = 0.2034 \text{ g/M} = 0.2034 / (275.0 - 16.00\delta) \text{ mol}$

$$n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2 = 0.05000 \text{ M} \times 10.85 \text{ mL} / 2 = 0.2712 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

解(a)和(b)联立方程 得 $\text{S}_{\text{Co}} = 3.58$ $\delta = 0.37$

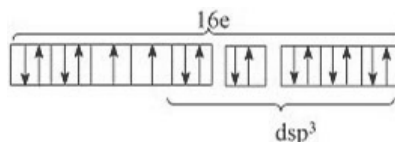
第5题 (10分)



5-2 A +1 B +1 C +3 D +3 E +3

5-4 A d^2sp^3 C dsp^3 D d^2sp^3 E dsp^3

5-5 顺磁性 理由可由下图表达:



第6题 (10分)

6-1 (1) 设混合气体未被压缩, 在 298K (V_1 、 T_1) 达平衡, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡分压为 p_1 , $\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡分压为 p_2 , 则 $p_1 + p_2 = 1 \text{ atm}$ (a)

$$K_p(298\text{K}) = (p_2/p^\ominus)^2 / (p_1/p^\ominus) = 0.141 \quad (\text{b})$$

解联立方程(a)和(b), 得: $p_1 = 0.688 \text{ atm}$, $p_2 = 0.312 \text{ atm}$

(2) 设针管压缩未发生平衡移动, 已知 $p_{T1} = 1 \text{ atm}$, $T_1 = 298\text{K}$, $T_2 = 311\text{K}$, $V_2/V_1 = 1/2$, 根据理想气体状态方程 $p_{T1} V_1 / T_1 = p_{T2} V_2 / T_2$, 解得:

$$p_{T2} = 2.087 \text{ atm}, \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \text{ 的分压 } p_1 = 1.436 \text{ atm}, \text{NO}_2 \text{ 的分压 } p_2 = 0.651 \text{ atm}$$

(3) 压缩引发压力变化, $Q_p = 0.651^2/1.436 = 0.296 < 0.363 = K_p(311\text{K})$, 平衡正向移动。设达到平衡时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 分压减小 x atm, 则 NO_2 的分压增加 $2x$ atm, 有:

$$K_p(311\text{K}) = [(p_2 + 2x)/p^\ominus]^2 / [(p_1 - x)/p^\ominus] = 0.363 \quad (\text{c})$$

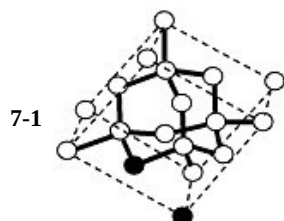
解得: $x = 0.0317$ atm。

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡分压 $p_1(311\text{K}) = 1.404$ atm, $\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡分压为 $p_2(311\text{K}) = 0.714$ atm

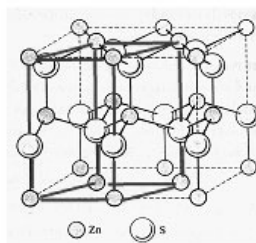
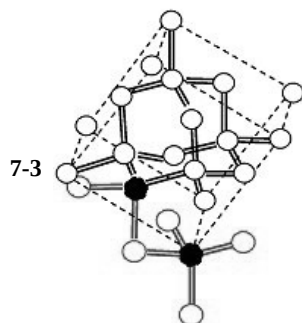
(4) 浓度比等于分压比: $p_2(311\text{K})/p_2(298\text{K}) = 0.714/0.312 = 2.29$, 增加了 1.29 倍。

6-2 压缩后的混合气体在室温下放置, 温度逐渐下降, 平衡象放热方向移动, NO_2 聚合成 N_2O_4 , 颜色逐渐变浅, 直到体系温度降至室温, 颜色不再变化。

第 7 题 (9 分)

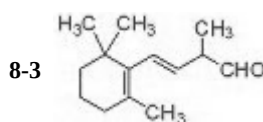
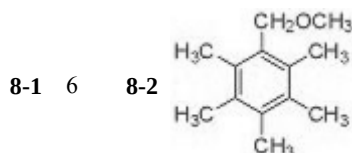


7-2 立方金刚石的碳环构型全部为椅式, 六方金刚石碳环构型既有椅式又有船式。



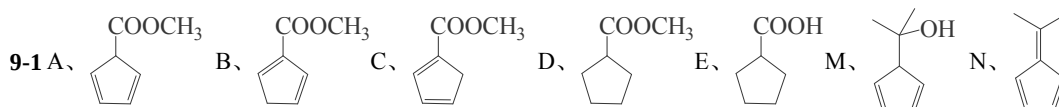
7-4 4

第 8 题 (10 分)



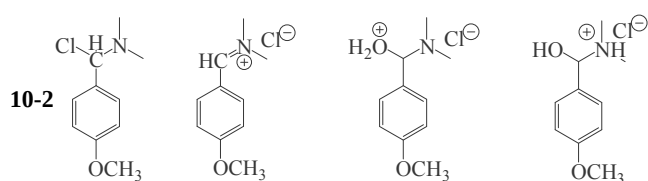
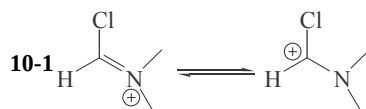
8-4 (2)亲核取代反应 (3)亲核取代反应 (4)水解反应 (6)脱羧反应

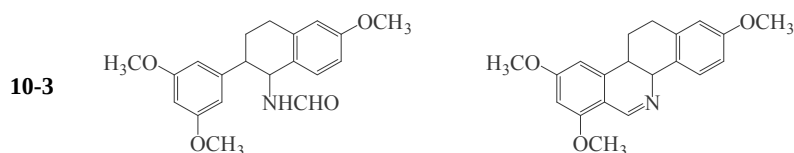
第 9 题 (10 分)



9-2 ② **9-3** B 和 C 分子中有更大的共轭体系, 更稳定。 **9-4** 4

第 10 题 (8 分)





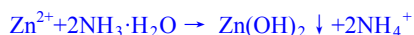
中国化学会第 26 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题答案

(2012 年 9 月 2 日 9:00—12:00)

第 1 题 (7 分)

1-1 无色溶液→白色沉淀→无色溶液 (1 分) 写白色沉淀→无色溶液, 不扣分; 未表明白色, 扣 0.5 分。

(1) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ (1 分) 写成如下形式也得 1 分:



(2) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 分) 方程式写成 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$, 也可得 1 分。将配离子写成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 只得 0.5 分, 因物种是 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

1-2

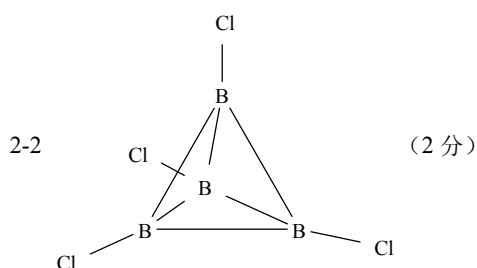
(1) 水分子 或 H_2O 3 个水分子 或 $3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$ 的式量约为 377.8, 失去 3 个水分子, 失重质量分数理论值为 14.3%。(1 分)

(2) CuO 和 Cu_2O 的混合物。(2 分) 理由: CuO 和 Cu_2O 及 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$ 的式量分别为 79.55、143.1、377.8。若残渣为 CuO , 则质量分数为 $79.55/377.8=21.1\%$; 若残渣为 Cu_2O , 则质量分数为 $143.1/377.8 \times 2 = 18.9\%$ 。实验值为 20.0%, 介于两者之间, 故残渣是两者的混合物。(1 分)

只答 CuO 或只答 Cu_2O , 只得 1 分。答 CuO 和 Cu 的混合物, 计算正确, 理由表达清晰, 也可得 3 分。虽计算正确, 但物质在题设条件下不存在 (如乙炔铜、氢化铜等), 可得 1 分 (计算分)。

第 2 题 (7 分)

2-1 A: B X: Cl (共 3 分, 各 1.5 分)



2-3 $\text{BCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{MgBr} \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{MgBrCl}$ (1 分) $\text{AX}_3 + 3\text{CH}_3\text{MgBr} \rightarrow \text{A}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{MgBrX}$ 写成 $\text{BCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{MgBr} \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_3 + 3/2\text{MgBr}_2 + 3/2\text{MgCl}_2$ 也可

2-4 $\text{B}_2\text{Cl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{B}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{HCl}$ (1 分) $\text{A}_2\text{X}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{A}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{HX}$

第 3 题 (10 分)

3-1 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ (1 分)

3-2 $4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} 4\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

3-3 KI 与 Cu^{2+} 作用: $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_3^-$ (1 分) $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (1 分)

3-4 根据 3-1 中的反应式和步骤 a 中的数据, 得:

$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.02054 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 24.18 \text{ mL} \times 5/2 = 1.241 \text{ m mol} \quad (1 \text{ 分})$$

根据 3-3 中的反应式和步骤 b 中的数据, 得:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 0.04826 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 12.69 \text{ mL} = 0.6124 \text{ m mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.6124 \text{ m mol} : 1.241 \text{ m mol} = 0.4933 \sim 0.5$$

配离子的组成为 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (1 分)

为平衡电荷, 引入 2 个 K^+ , 晶体的化学式可写为: $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \text{结晶水的质量} &= 0.2073 \text{ g} - 0.6124 \times 10^{-3} \times M[\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \\ &= 0.2073 \text{ g} - 0.6124 \times 10^{-3} \times 317.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0127 \text{ g} \end{aligned}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0127 \text{ g} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.000705 \text{ mol} = 0.705 \text{ m mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.705 : 0.6124 = 1.15 \quad x \sim 1 \quad (1 \text{ 分})$$

晶体的化学式为 $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 分)

若用 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.2416 \text{ m mol}$ 计算水的质量: $0.2073 \text{ g} - 1.2416/2 \times 10^{-3} \times M[\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] = 0.0100 \text{ g}$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0100 \text{ g} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.000555 \text{ mol} = 0.555 \text{ m mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.555 : 0.6124 = 0.907 \quad x \sim 1$$

或用 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 和 $n(\text{Cu}^{2+})$ 实验数据的均值 0.6180 m mol 计算水的质量:

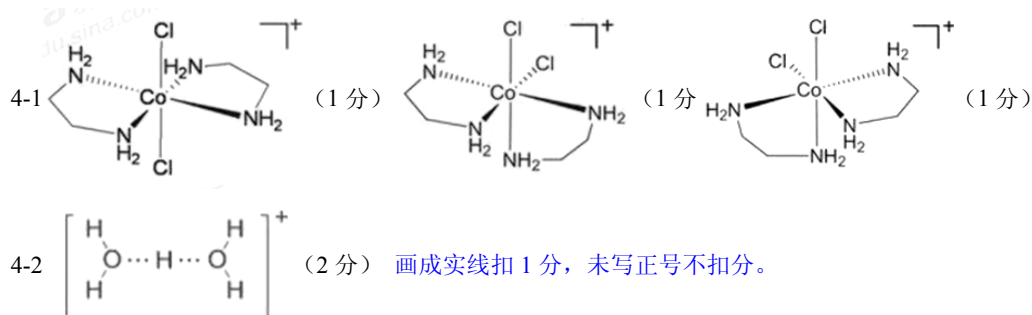
$$0.2073 \text{ g} - 0.6180 \times 10^{-3} \times M[\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] = 0.0109 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0109 \text{ g} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.000605 \text{ mol} = 0.605 \text{ m mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.605 : 0.6124 = 0.989 \quad x \sim 1$$

或其他合理的方式, 均得分

第 4 题 (5 分)



第 5 题 (8 分)

5-1 晶胞体积 $V = abc \sin \beta = 505.8 \text{ pm} \times 1240 \text{ pm} \times 696.4 \text{ pm} \times \sin 98.13^\circ = 4.324 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ (1 分)

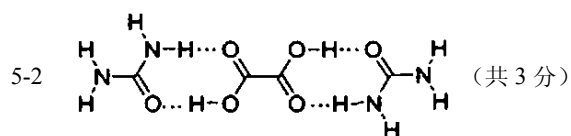
$$\text{晶胞质量} = VD = 4.324 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \times 1.614 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 6.979 \times 10^{-22} \text{ g} \quad (1 \text{ 分})$$

(1) 若晶胞中含 1 个草酸分子和 1 个尿素分子, 则质量为 $2.493 \times 10^{-22} \text{ g}$, 密度为 $0.5776 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 不符合实验测定结果, 也不满足对称性要求。

(2) 若晶胞中含 1 个草酸分子和 2 个尿素分子, 则质量为 $3.490 \times 10^{-22} \text{ g}$, 密度为 $0.8071 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 也不符合实验测定结果, 也不满足对称性要求。

(3) 若晶胞中含 2 个草酸分子和 4 个尿素分子, 则质量为 $6.980 \times 10^{-22} \text{ g}$, 密度符合实验测定结果, 对称性也满足题意。(推理正确: 2 分)

因而, 晶胞中含 2 个草酸分子和 4 个尿素分子, 二者的比例为 1:2。(1 分)

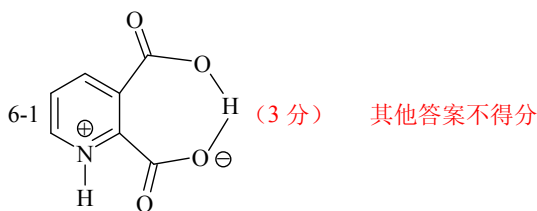


化学单位: 1 分。只画出 1 个草酸分子和 1 个尿素分子, 不得分。氢键: 2 分。

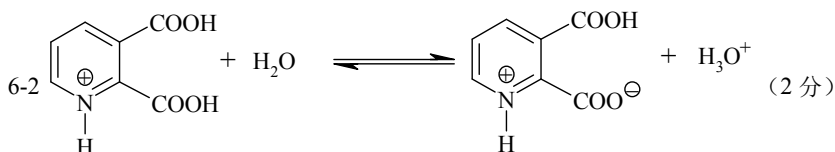
只画出 2 个草酸的羟基与尿素的羰基形成较强的 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键, 得 1 分。

只画出 2 个尿素的羰基与草酸的羧基形成较强的 N—H⋯O 氢键，得 1 分。

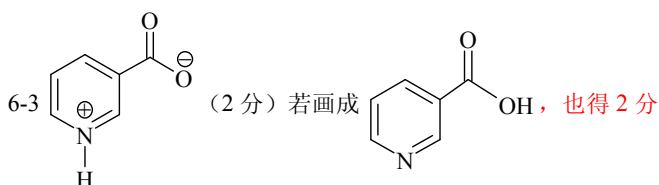
第 6 题 (8 分)



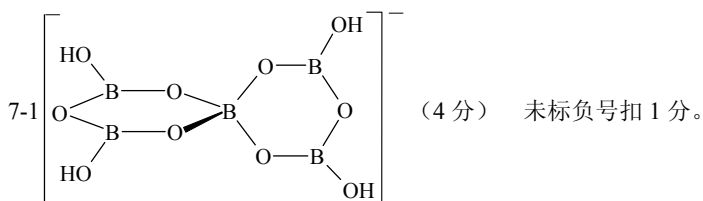
一个氢原子必须在氮原子上，氮原子必须带正电荷，另一个氢原子必须在两个氧原子之间，但不要求氢键的键角，该键是否对称也不要求，2 位的取代基必须是羧酸根负离子。



方程式左边不写 H₂O，电离后写成 H⁺ 不扣分；未标正负号，扣 1 分



第 7 题 (10 分)



7-21: B₅O₆(OH)₄⁻ (1 分) 2: B₃O₃(OH)₄⁻ (2 分) 3: B₄O₅(OH)₄²⁻ (1 分) 4: B₃O₃(OH)₅²⁻ (2 分)

1: 五硼酸根, B₅O₆(OH)₄⁻, 三配位硼原子和四配位硼原子的比例为 4:1。

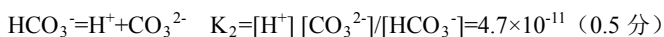
2: 三硼酸根, B₃O₃(OH)₄⁻, 三配位硼原子和四配位硼原子的比例为 2:1。

3: 四硼酸根, B₄O₅(OH)₄²⁻, 三配位硼原子和四配位硼原子的比例为 2:2。

4: 三硼酸根, B₃O₃(OH)₅²⁻, 三配位硼原子和四配位硼原子的比例为 1:2。

第 8 题 (16 分)

8-1 溶液中存在如下平衡:



$\text{pH} = 4.0$, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/(4.5 \times 10^{-7}) = 2.2 \times 10^2 [\text{HCO}_3^-]$

$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]4.7 \times 10^{-11}/[\text{H}^+] = 4.7 \times 10^{-7} [\text{HCO}_3^-]$

溶液中以 H₂CO₃ 为主, $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1 分)

$\text{pH} = 6.0$, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/(4.5 \times 10^{-7}) = 2.2 [\text{HCO}_3^-]$

$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]4.7 \times 10^{-11}/[\text{H}^+] = 4.7 \times 10^{-5} [\text{HCO}_3^-]$ (1 分)

H₂CO₃ 和 HCO₃⁻ 形成缓冲溶液。

$[\text{HCO}_3^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 3.2 = 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.5 分)

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2.2 [\text{HCO}_3^-] = 6.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (0.5 \text{ 分})$$

其他计算方法合理，答案正确，也得满分。



8-3 c: $4\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 + 2\text{H}^+$ (1 分) 该半反应产生 H^+ ，pH 的增大有利于 H^+ 的除去，故电极电势随 pH 增大而升高，即 E-pH 斜率为正。(1 分)

d: $\text{U}_4\text{O}_9 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 4\text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1 分) 该半反应消耗 H^+ ，pH 增大， H^+ 浓度减小，不利于反应进行，故电极电势随 pH 增大而降低，即 E-pH 线的斜率为负。(1 分)



由图左下部分的 $E(\text{UO}_2/\text{U}^{3+})$ -pH 关系推出，在 pH=4.0 时， $E(\text{UO}_2/\text{U}^{3+})$ 远小于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ，故 UCl_3 加入水中，会发生上述氧化还原反应。

8-5 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 U_4O_9 能共存。(1 分)

理由： $E(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{U}_4\text{O}_9)$ 低于 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 而高于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ，因此，其氧化形态 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 不能氧化水而生成 O_2 ，其还原形态 $\text{U}_4\text{O}_9(\text{s})$ 也不能还原水产生氢气。(1 分)

若只回答“ $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 U_4O_9 二者不发生反应”，只得 0.5 分

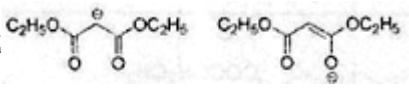
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{s})$ 不能共存。(1 分)

理由： $E(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{U}_4\text{O}_9)$ 高于 $E(\text{U}_4\text{O}_9/\text{UO}_2)$ ，当 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{s})$ 相遇时，会发生反应：



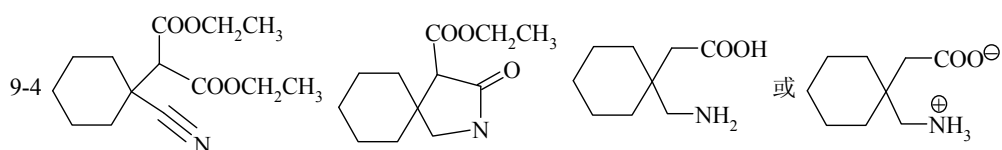
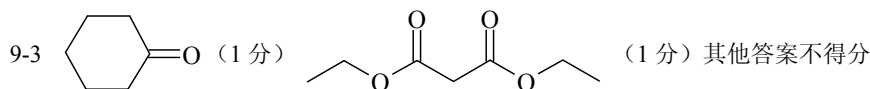
第 9 题 (12 分)

9-1 丙二酸二乙酯 或 $\text{CH}_2(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2$ (2 分)

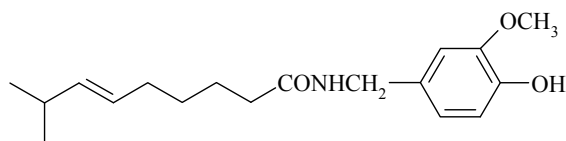
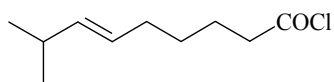
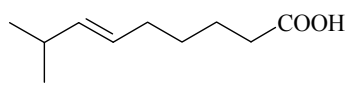
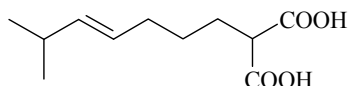
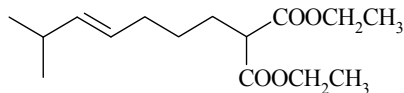
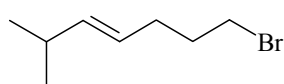
答 $^-\text{CH}_2(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2$ 或  得 1 分 丙二酸二乙酯负离子不得

分。

9-2 六氢吡啶与甲醛反应生成亚胺正离子，增加其亲电能力。或与丙二酸二乙酯的 α -氢反应生成碳负离子或烯醇负离子，增加其亲电能力。(2 分)

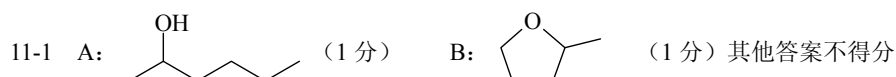


第 10 题 (6 分)



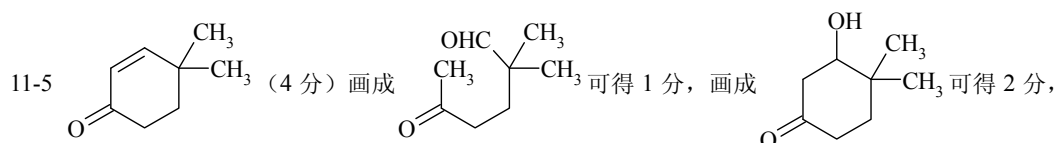
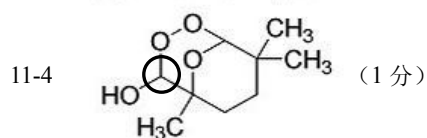
(各 1 分) 其他答案不得分

第 11 题 (10 分)



11-2 2 和 5 (共 2 分, 各 1 分)

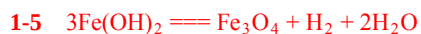
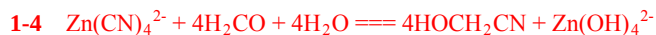
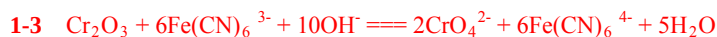
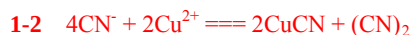
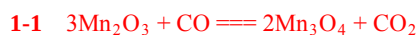
11-3 B 的名称: 臭氧 O_3 (1 分) 答臭氧化物也可得 1 分, 其他答案不得分。



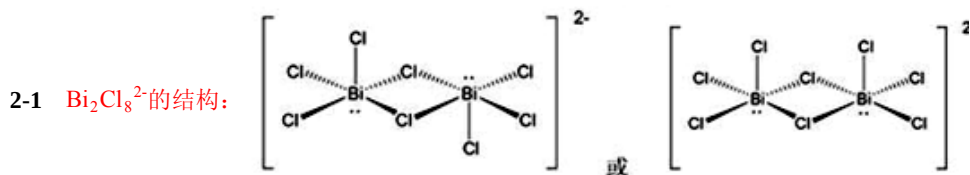
其他答案不得分。

中国化学会第 27 届中国化学奥林匹克(初赛)试题答案

第 1 题 (12 分)

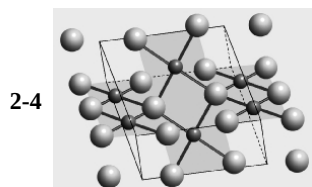


第 2 题 (23 分)

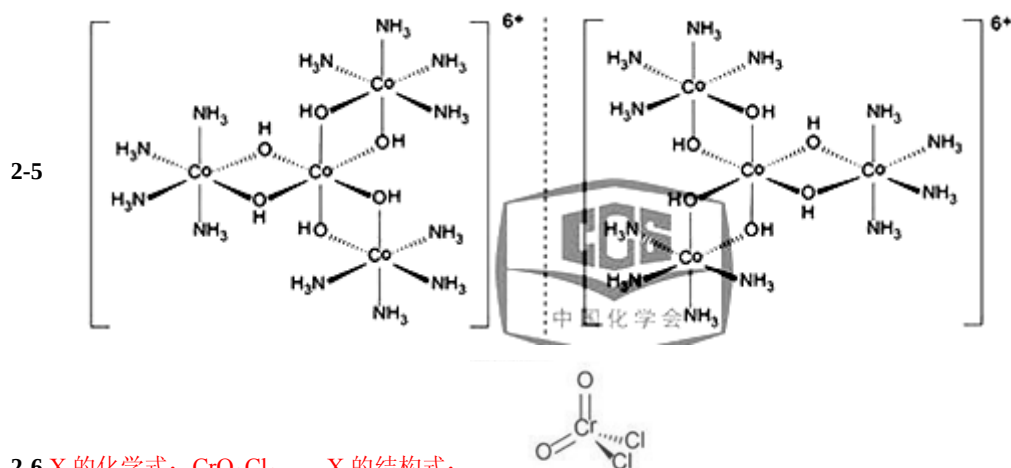


Bi 原子的杂化轨道类型: sp^3d^2

2-2 MgI_2 为难溶物 2-3 阳极 9/4mol



2-4-1 $m=4$ $n=4$ 2-4-2 $p=4$ $q=4$ 2-4-3 MO



2-7

在 $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z](\text{ClO}_4)_2$ 中在 $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z](\text{SCN})_2$,在 $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z](\text{ClO}_4)_2$ 中, C 和 H 的比例为 $(30.15/12.01) : (5.06/1.008) = 1 : 2$ 即 $y=2x$ (1)在 $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z](\text{SCN})_2$ 中, C 和 H 的比例为 $(40.46/12.01) : (5.94/1.008) = 0.572$ 即 $(x+2)/y = 0.572$ (2)(1)和(2) 联立, 解得: $x=13.89 \approx 14$, $y=28$ 设 $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z](\text{ClO}_4)_2$ 的摩尔质量为 M : 则 $14 \times 12.01/M = 30.15\%$, 得 $M = 557.7 (\text{g mol}^{-1})$ $z = \{557.7 - [106.4 + 12.01 \times 14 + 1.008 \times 28 + 2 \times (35.45 + 64.00)]\} / 14.01 = 3.99 \approx 4$ $\text{Pd}[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4](\text{ClO}_4)_2$ 的组成为 $\text{Pd}[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4](\text{ClO}_4)_2$ 。

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)。

甲烷完全燃烧: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 即 1 体积甲烷消耗 2 体积 O_2 , 生成 1 体积 CO_2 和 2 体积 H_2O 由于 O_2 的利用率为 85%, 则反应前 O_2 的体积: $2 \div 0.85 = 2.35$ 剩余 O_2 的体积: $2.35 - 2 = 0.35$ 混合气中 N_2 的体积: $2.35 \times 79/21 = 8.84$ (N_2 不参与反应, 仍保留在尾气中)。汽车尾气中, O_2 、 CO_2 、 H_2O 和 N_2 的体积比为 0.35:1:2:8.84。

第 3 题 (11 分)

3-1

3-2

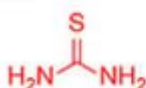
3-3

3-4

3-5

3-6

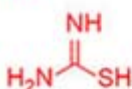
3-1



3-2

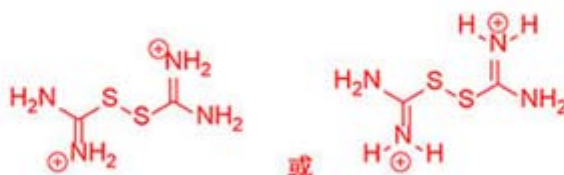


3-3



3-5 配位原子为 S。

3-6



C 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, 二苯卡巴腓为指示剂。测定中 Hg^{2+} 与 Cl^- 生成电离度很小的 HgCl_2 , 过量的 Hg^{2+} 与二苯卡巴腓生成紫色螯合物。

4-1 简述配制硝酸汞溶液时必须用硝酸酸化的理由。

抑制 Hg^{2+} 水解

4-2 称取 1.713g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 配制成 500mL 溶液作为滴定剂。取 20.00mL 0.0100mol/L NaCl 标准溶液注入锥形瓶, 用 1 mL 5% HNO_3 酸化, 加入 5 滴二苯卡巴腓指示剂, 用上述硝酸汞溶液滴定至紫色, 消耗 10.20 mL。推断硝酸汞水合物的化学式。

抑制 Hg^{2+} 水解。

1-2 称取 1.713g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 配制成 500 mL 溶液作为滴定剂。取 20.00 mL 0.0100 mol/L NaCl 标准溶液注入锥形瓶, 用 1 mL 5% HNO_3 酸化, 加入 5 滴二苯卡巴腓指示剂, 用上述硝酸汞溶液滴定至紫色, 消耗 10.20 mL。推断该硝酸汞水合物样品的化学式。

所配硝酸汞溶液的浓度:

$$c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 1/2 \times 20.00 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ mol L}^{-1} / 10.20 \text{ mL} = 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

500 mL 溶液中含硝酸汞的摩尔数 (即样品中硝酸汞的摩尔数):

$$n[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

样品中含水的摩尔数: $n(\text{H}_2\text{O}) = \{1.713 \text{ g} - 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol} \times M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]\} / (18.0 \text{ g mol}^{-1})$

$$= \{1.713 \text{ g} - 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 324.6 \text{ g mol}^{-1}\} / (18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 6.78 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x = n(\text{H}_2\text{O}) / n[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 6.78 \times 10^{-3} \text{ mol} / (4.90 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 1.38$$

该硝酸汞水合物样品的化学式: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.38\text{H}_2\text{O}$

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 滴二苯卡巴腓指示剂, 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)。

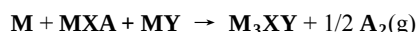
$$0.500 \text{ mL 血清样品实际消耗的硝酸汞标准溶液为 } (1.53 - 0.80 \times 0.1) \text{ mL} = 1.45 \text{ mL}$$

$$n(\text{Cl}^-) = n[(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)] \times 2 = 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 1.45 \times 10^{-3} \text{ L} \times 2 = 2.84 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$c(\text{Cl}^-) = n(\text{Cl}^-) / V(\text{试样}) = 2.84 \times 10^{-5} \text{ mol} \div 0.500 \text{ mL} = 5.68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{相当于 } 35.5 \text{ g mol}^{-1} \times 5.68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 2.02 \times 10^2 \text{ mg/100 mL}$$

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 $Z(\text{X}) < Z(\text{M}) < Z(\text{Y})$ 。 M_3XY 可由 M 和 X 、 M 和 Y 的二元化合物在约 500K, 3MPa 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 0.93g M 可获得 0.50L A_2 气体 (25℃, 100kPa)。

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

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。

$$5-1 \quad PV=nRT$$

$$n(\text{A}_2) = PV/(RT) = 100 \text{ kPa} \times 0.50 \text{ L} / (8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 0.020 \text{ mol}$$

由反应式知,消耗 0.040 mol M

$$\text{M 的摩尔质量: } 0.93 \text{ g} / 0.040 \text{ mol} = 23 \text{ g mol}^{-1}$$

$$5-2 \quad \text{A: H, M: Na, X: O, Y: Cl}$$



$$5-4 \quad \text{M 的坐标: } 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2,$$

$$\text{Y 的坐标: } 1/2, 1/2, 1/2,$$

Na_3OCl , 或 1 个正当晶胞, 或 1 个素晶胞。

第 6 题 (10 分) 某同学从书上得知,一定浓度的 Fe^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 、 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 1 步:在点滴板上分别滴几滴试样,分别滴加蒸馏水,颜色变蓝者为 CuCl_3^-



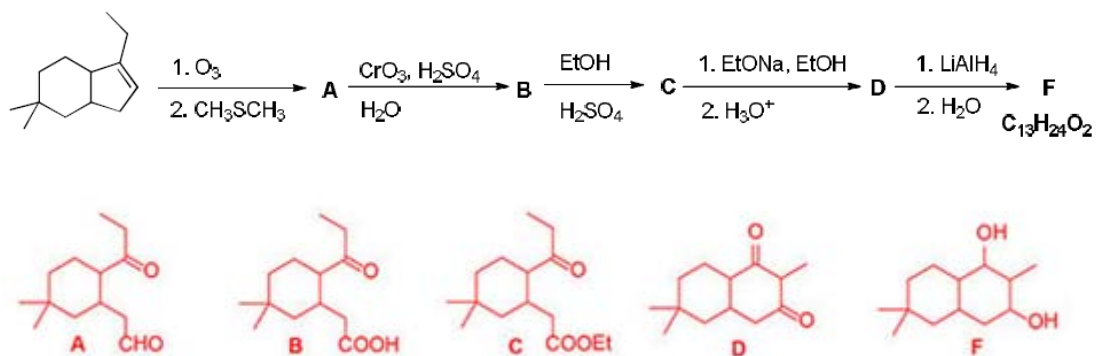
第 2 步:另取其他 4 种溶液,滴加到点滴板上,分别滴加稀硫酸。生成绿色沉淀的是 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$; 溶液变紫红且生成棕色沉淀的是 MnO_4^{2-} 。



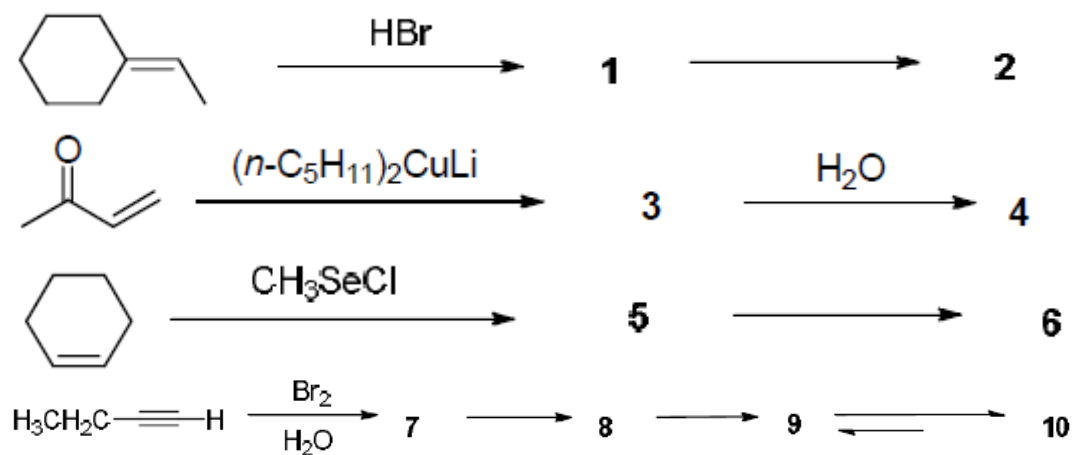
第 3 步:将 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 分别滴加到 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的试液中,都得到氢氧化物沉淀。颜色发生变化的是 Fe^{2+} , 不发生变化的是 Ni^{2+} 。



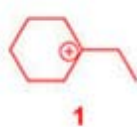
第7题 (5分) 根据所列反应条件, 画出 A、B、C、D 和 F 的结构简式。



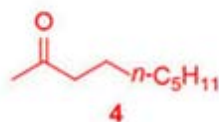
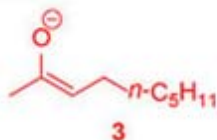
第8题 (10分) 画出下列反应中合理的、带电荷中间体 1、3、5、7 和 8 以及产物 2、4、6、9 和 10 的结构简式。



8-1



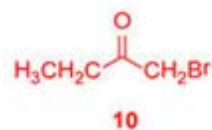
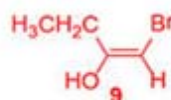
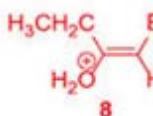
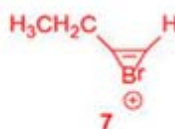
8-2



8-3

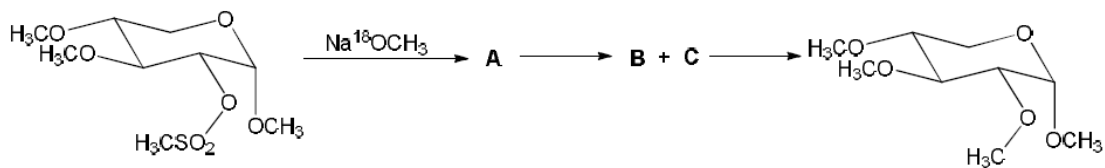


8-4

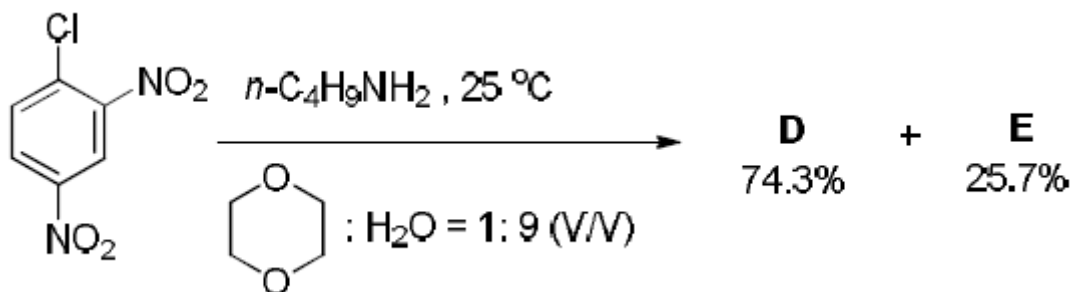


第9题 (12分)

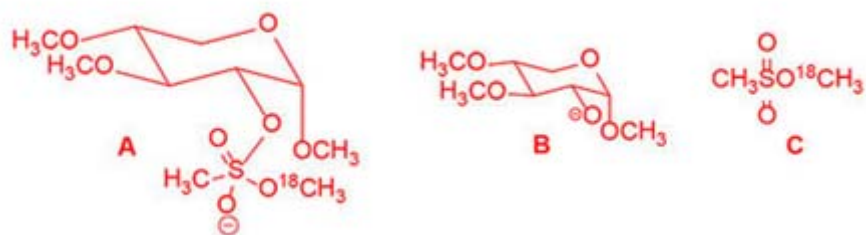
9-1 常用同位素标记法研究有机反应历程。如利用 ^{18}O 标记的甲醇钠研究如下反应, 发现最终产物不含 ^{18}O 。根据实验事实画出中间体的结构简式。



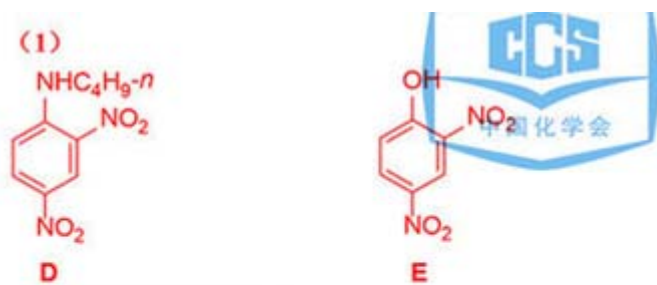
9-2 某同学进行如下实验时在碱性条件下得到了两个产物 **D** 和 **E**, 产率分别为 74.3% 和 25.7%。



(1) 画出产物 **D** 和 **E** 的结构简式。



- (2) 指明此反应所属的**具体**反应类型。
 (3) 简述 **D** 产率较高的原因。
 (4) 简述反应体系加入二氧六环的原因。



- (1) 芳香亲核取代反应
 (2) 正丁胺中氮原子的亲核能力比水中氧原子的强，而二级芳香胺中氮原子的亲核能力比水中氧原子的弱。
 (3) 为了增加有机反应物在水中的溶解度。