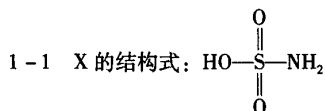


## 2005 年全国高中学生化学竞赛决赛理论试题

### 参考答案与评分标准

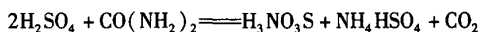
上海市化学化工学会 华东理工大学命题组

#### 第 1 题

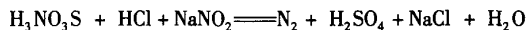


X 的化学名称氨基磺酸。(答磺酸酰胺也可。)

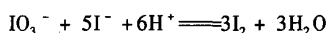
1-2 化学方程式:



1-3 化学方程式:



1-4 化学方程式:



1-5 注入甲醇的作用:注入甲醇与水形成氢键后破坏了油气分子与水分子形成的包合物。

#### 第 2 题

2-1 <http://www.ccs.ac.cn/uploadjs/38st.doc>

2-2 有旋光性的异构体是编号为 D、E 的异构体。

2-3 取代速率最慢的是编号为 D 的异构体。

你对这种性质的理解是:

对于 D, 当负一价阴离子取代氯时, 无论从上方, 还是从下方进攻中心  $\text{Co}^{3+}$  时, 均受到甲基空间的位阻, 因此, 取代的速率最慢。

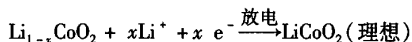
#### 第 3 题

3-1 <http://www.ccs.ac.cn/uploadjs/38st.doc>

3-2 化学式:  $\text{LiCoO}_2$ 。

3-3 晶胞里有 3 个锂原子, 3 个钴原子和 6 个氧原子。

3-4 电极反应方程式:



3-5 化学式:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

3-6

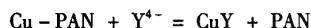
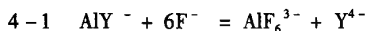
相邻  $\text{Li}^+$  离子之间有多未填  $\text{Li}^+$  离子的八面体及四面体空隙, 在电场的作用下, 形成“离子通道”。充电时, 锂锰氧化物中部分  $\text{Li}^+$  离子沿着“离子通道”移出晶体, 晶体中锂离子的个数减少, Mn 的氧化态升高。

当放电时,  $\text{Li}^+$  离子沿着“ $\text{Li}^+$  离子通道”从电解质流回锂锰氧化物晶体, 晶体中锂离子的个数增加, Mn 的氧化态降低。

∴ 充电时, 放出  $x\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^+$  离子沿着如图 3-2 的箭头方向从  $\text{Li}^+$  离子通道流向电解质。

#### 第 4 题

万方数据



4-2 还应存在  $\text{Cu-PAN}$ 。

4-3 不需确知 EDTA 溶液的准确浓度, 也不需要准确读取、记录其用量  $V_1$ 。因  $V_1$  不影响最终测定结果。

4-4 (i) 将对最终的测定结果引入负误差。

(ii) 加入少量(不必准确计量) EDTA 溶液, 使被滴定液重新回到 C 框状态, 再用  $\text{Cu}^{2+}$  溶液除去过量的 Y, 正确进入 D 框状态。

如答: “另取试液, 由 A 框状态从头做起……”也可以。

$$4-5 \quad \text{Al 含量} = \frac{c(\text{Cu}) \cdot V_3 \times 10^{-3} \cdot M(\text{Al})}{V_0 \times 10^{-3}}$$

$$= \frac{c(\text{Cu}) \cdot V_3 \cdot M(\text{Al})}{V_0} \quad (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

#### 第 5 题

5-1 1(错写按比例扣分)

5-2 3; 分子中有对称平面(不写原因或原因写错都扣分; 未正确答出 3, 但原因回答正确给分)。

5-3 三配位的 As 和 N 与 C 一样为  $sp^3$  杂化构型, 孤对电子也占有一个轨道, 为(正)四面体结构。但三配位的胺的构型翻转能垒很小, 光学活性的胺是难以稳定存在的。由于翻转过程中必然要经过一个平面状态的过渡态。对三元环来讲, (原来的角锥形结构中存在的角张力为  $109.5^\circ$  和  $60^\circ$  之差, 翻转过程中的平面状态的过渡态的角张力为  $120^\circ$  和  $60^\circ$  之差,) 翻转能垒提高, 翻转相对不易。故 1 的光学活性也可以保持。

#### 第 6 题

6-1

第一种制法:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ(\text{HCHO}, \text{g}) - \Delta_r H_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g})$$

$$= [(-108.570) - (200.66)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 92.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{无单位或单位错扣分, 下同})$$

$$\Delta_r S_m^\circ = S_m^\circ(\text{HCHO}, \text{g}) - S_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g})$$

$$= (218.77 + 130.684 - 239.81) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 109.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$$

$$= [92.09 - 298.15 \times 109.64 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 59.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

或  $K^\circ = 3.92 \times 10^{-11}$

因为  $\Delta_r G_m^\circ > 0$  或  $K^\circ$  很小, 所以工业上不宜在 298.15 K 下采用此法制甲醛。

(只根据  $\Delta_r H_m^\circ$  或  $\Delta_r S_m^\circ$  的正、负进行分析不给分)

第二种制法:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{HCHO}, \text{g}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g})$$

$$= [(-108.570) + (241.818) - (200.66)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -149.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = S_m^\circ(\text{HCHO}, \text{g}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - \frac{1}{2}$$

$$S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$= (218.77 + 188.825 - 239.81 - \frac{1}{2} \times 205.138) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 65.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$$

$$= [(-149.73 - 298.15 \times 65.22 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$= -169.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{或 } K^\circ = 4.35 \times 10^{29}$$

因为  $\Delta_r G_m^\circ < 0$  或  $K^\circ$  很大, 所以在 298.15 K 下采用此法制甲醛极为有利。

(只根据  $\Delta_r H_m^\circ$  或  $\Delta_r S_m^\circ$  的正、负进行分析不给分)

6-2

甲醇脱氢  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  是一个吸热反应,  $\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = 92.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。氢与氧化合  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  是一个强放热反应,  $\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。两反应之和, 致使总反应(即甲醇氧化成甲醛的反应)为放热反应,  $\Delta_r G_m^\circ$  有很大的负值, 对制甲醛极为有利。

给出化合反应的  $\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、指出化合反应为脱氢反应提供热量给分; 指出总反应  $\Delta_r G_m^\circ$  为负值对制甲醛有利的给分。

6-3

正确回答(1), (2), (3) 给分

<http://www.ccs.ac.cn/uploadjs/38st.doc>

甲醇制甲醛有关反应  $K^\circ$  与  $T$  的关系

因为反应(1)和(2)为放热反应, (3)为吸热反应, 所以(1)和(2)的  $K^\circ$  或  $\lg K^\circ$  随温度升高而减小, (3)的  $K^\circ$  或  $\lg K^\circ$  随温度升高而增大。

在 298 K 时, 对于反应(1):

$$\Delta_r H_m^\circ = [(-241.818) + (-110.525) - (108.57)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -243.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = (188.825 + 197.674 - 218.77 - \frac{1}{2} \times 205.138) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 65.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

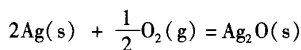
$$\Delta_r G_m^\circ = [(-243.77) - 298.15 \times 65.16 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -263.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于反应(2):  $\Delta_r G_m^\circ = -169.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\therefore (K_{298\text{K}}^\circ)_1 > (K_{298\text{K}}^\circ)_2$

6-4



$$\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s})$$

$$= -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\circ(298.15 \text{ K}) = S_m^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) - 2S_m^\circ(\text{Ag}, \text{s}) - \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{O}_2, \text{s})$$

$$= (121.3 - 2 \times 42.55 - \frac{1}{2} \times 205.138) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -66.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ(823.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\circ(823.15 \text{ K}) - 823.15 \text{ K} \Delta_r S_m^\circ(823.15 \text{ K})$$

$$= [(-31.05) - 823.15 \times (-66.4) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 23.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

不妨假设混合气体中氧的分压

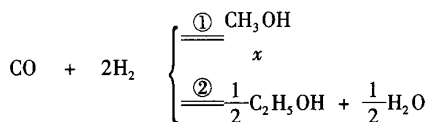
$$p_{\text{O}_2} = (101325 \times 0.21) \text{ Pa}, \text{ 则}$$

$$\Delta_r G_m(823.15 \text{ K}) = \Delta_r G_m^\circ(823.15 \text{ K}) + RT \ln \frac{1}{(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^{1/2}}$$

$$= 23.6 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + RT \ln \left( \frac{101325 \times 0.21}{100 \times 10^3} \right)^{-1/2} \gg 0$$

$\therefore$  不是由于 Ag 被氧化生成  $\text{Ag}_2\text{O}$  所致。

6-5 以 1 mol CO 为基准进行计算, 则:



$$\text{平衡时: } 1-x-y \quad 2(1-x-y) \quad \frac{1}{2}y \quad \frac{1}{2}y$$

$$\sum n_i(1-x-y) + 2(1-x-y) + x + y$$

$$K_{773\text{K}, \text{①}}^\circ = \frac{\frac{x}{\sum n_i} \times \frac{p}{p^\circ}}{\left( \frac{1-x-y}{\sum n_i} \times \frac{p}{p^\circ} \right) \left[ \frac{2(1-x-y)}{\sum n_i} \times \frac{p}{p^\circ} \right]^2}$$

$$K_{773\text{K}, \text{②}}^\circ = \frac{\frac{\frac{1}{2}y}{\sum n_i} \times \frac{p}{p^\circ}}{\left( \frac{1-x-y}{\sum n_i} \times \frac{p}{p^\circ} \right) \left[ \frac{2(1-x-y)}{\sum n_i} \times \frac{p}{p^\circ} \right]^2}$$

$$\frac{K_{773\text{K}, \text{①}}^\circ}{K_{773\text{K}, \text{②}}^\circ} = \frac{2x}{y}$$

$$\Delta_r H_m^\circ, 298\text{K}, \text{①} = [(-200.66) - (-110.525)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -90.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r H_m^\circ, 298\text{K}, \text{②} = -127.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\circ, 298\text{K}, \text{①} = (239.81 - 197.674 - 2 \times 130.684) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -219.232 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\circ, 298\text{K}, \text{②} = -223.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ, 773\text{K}, \text{①} = 79.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ, 773\text{K}, \text{②} = 44.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \frac{K_{m, 773\text{K}, \text{①}}^\circ}{G_{m, 773\text{K}, \text{②}}^\circ} = \frac{\exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\circ, 773\text{K}, \text{①}}{RT}\right]}{\exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\circ, 773\text{K}, \text{②}}{RT}\right]} = 4.65 \times 10^{-3}$$

$$\text{即摩尔分数之比为 } x : \frac{1}{2}y = 4.65 \times 10^{-3} : 1$$

(下转第 63 页)

分,也是作者自己研究的独创性成果。它包括化学计算类问题解决的研究、化学平衡问题的研究、有机化学问题解决的研究、化学实验问题解决的研究、开放性化学问题解决的研究。大量的实证研究,从实践层面告诉了化学问题解决的心理模式、表征、策略、元认知等,这为化学教学论学科研究走向科学化奠定了坚实的理论与实践基础。第三部分是问题解决的展望与反思。对问题解决研究的走向及研究中出现的问题等方面作了理性的分析,提出了自己独到的见解。可以说,该书作者采用了定性研究与定量研究相结合的研究方法,理论体系完整、透彻,研究成果价值明显。

纵观我国化学教学论领域的研究,不难发现,大量的研究充斥着移植、借鉴教育学、教学论研究成果的“成功”范例,问题是人家的,素材是人家的,理论是人家的,方法还是人家的,导致在有关概念、命题、体系上,去掉化学二字,换上物理、生物,则会出现同样适用的尴尬局面。化学教学论研究成果虽不少,但许多不能适合中国的化学教育实际,难以切实解决中国的化学教育问题。要突破化学教学论研究的困境,实证研究是一条有效的研究方法。李广洲教授及其研究小组提出了自己的研究假设、研究材料和方法、研究内容和研究对象,这些系列实证研究成果,体现了化学教学论领域研究的求实品格。

#### 4 提出化学问题解决的新课题,展望化学问题解决之未来

李广洲教授认为相对于教育学、心理学基础研究来说,

(上接第 57 页)

##### 第 7 题

$$7-1 \quad \textcircled{3} \text{ 是合理的。 } r_{\text{NO}_2\text{NH}_2} = \frac{dc_{\text{NO}_2\text{NH}_2}}{dt} = k_2 c_{\text{NO}_2\text{NH}} -$$

$$\therefore k_1 c_{\text{NO}_2\text{NH}_2} = k_{-1} c_{\text{NO}_2\text{NH}} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\therefore c_{\text{NO}_2\text{NH}} = \frac{k_1 c_{\text{NO}_2\text{NH}_2}}{k_{-1} c_{\text{H}_3\text{O}^+} +}$$

$$\therefore -\frac{dc_{\text{NO}_2\text{NH}_2}}{dt} = k_2 \frac{k_1 c_{\text{NO}_2\text{NH}_2}}{k_{-1} c_{\text{H}_3\text{O}^+} +} = k \frac{c_{\text{NO}_2\text{NH}_2}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+} +}$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

7-2 因为 pH 恒定,所以  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  为定值

$$\therefore -\frac{dc_{\text{NO}_2\text{NH}_2}}{dt} = k c_{\text{NO}_2\text{NH}_2}, \text{ 即化为一级反应}$$

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_1}$$

分别以 5 min、15 min、25 min 的数据代入,则

$$k'_1 = 0.0373 \text{ min}^{-1}$$

$$k'_2 = 0.0375 \text{ min}^{-1}$$

$$k'_3 = 0.0367 \text{ min}^{-1}$$

$$\bar{k}' = 0.037 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\bar{k}'} = \frac{0.693}{0.0371} \text{ min} = 18.68 \text{ min}$$

整个化学乃至其他的学科教学论的研究是一个范畴更广一些的中观研究。国内之所以有教育与心理的基础理论研究轰轰烈烈,中小学实践中的应试教育踏踏实实的现象,其中的一个重要原因就是学科教学论这个中观研究未搞好,第一线教师不知道怎么办更好。所以,他强调微观理论与宏观实践之间的“中观”研究是当务之急,问题解决研究的成果,要有利于学科教学设计,问题解决教学模式与策略的构建与优化。作者还提出人工智能的问题解决、除化学以外的的其他理科(物理、生物、地理等)的问题解决理论研究进展和实践成果,都应该处于我们的视线之内。目前,李教授及其研究小组正致力于综合理科问题解决的机制,样例对化学问题解决的影响、概念转换与问题解决教学、以及问题解决教学设计等方面的工作。

当然,我国化学问题解决的系统研究才刚刚起步,书中的有些观点尚属一家之言,问题解决的对象、内容、方法、技术、结论等也不可视为不变的公式。化学问题解决研究领域前景广阔,希望李广洲教授的研究成果能够引起更多学人的研究兴趣,也盼望着他们研究成果能够转化成化学教学实施效益,促使化学教学论研究逐步走向科学化。

注:《化学问题解决研究》一书,于 2004 年 10 月,已由山东教育出版社出版。

邮购地址:济南市纬一路 321 号山东教育出版社发行科

邮购电话:0531-2092663

邮编:250001

$$\therefore t_{1/2} = \frac{0.693}{k'} = \frac{0.693}{k} c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\lg t_{1/2} = \lg \frac{0.693}{k} + \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \lg \frac{0.693}{k} - \text{pH}$$

$\therefore \lg t_{1/2}$  与缓冲介质的 pH 呈线性关系。

##### 第 8 题

8-1 过氧基; 内酯基; 缩醛基; 缩酮基;

8-2 7 个

8-3

a:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -类碱(答  $\text{OH}^-$  不扣分);

b:  $(\text{COOH})_2$  或其他酸(答  $\text{H}_3\text{O}^+$  不扣分);

c:  $\text{H}_2/\text{Rh}$  [或; 1)  $\text{NaBH}_4$ ; 2)  $\text{PCC}(\text{CrO}_3/\text{Py})$  或  $\text{M}/\text{NH}_3$ ];

d: 1)  $\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{CH}_3\text{Li})$ ; 2)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (不写  $\text{H}_3\text{O}^+$  不扣分)

e:  $p\text{-TsOH}$  [或  $\text{H}_3\text{O}^+$ ];

f:  $\text{M}/\text{NH}_3$  [或  $\text{H}_2/\text{Pd/C}$ ];

g:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  [或  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$ ];

h:  $\text{CH}_2\text{N}_2$  [或  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_3\text{O}^+$ ];

i:  $\text{O}_3/\text{Me}_2\text{S}$  [或  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Zn}$ , 不写还原剂扣分];

j:  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}/\text{BF}_3$  [或  $\text{Et}_2\text{O}$ , 不写溶剂不扣分];