

第 24 届全国高中学生化学竞赛理论试题

2011 年 1 月 7 日 厦门

- 本竞赛试题共 7 题, 总分 100 分。竞赛时间 4 小时, 迟到超过半小时者不得进考场, 开始考试后 1 小时内不得离场。解答完毕, 将试卷、答卷和草稿纸皆装入原信封, 置于桌面, 离开考场。
- 试卷和答卷已分别装订成册, 不得拆散。所有解答必须写在答卷的指定位置, 写于其他位置无效。
- 选手营员号写在答卷首页左边指定位置。
- 须用黑色墨水笔(或签字笔、圆珠笔)解答, 用铅笔完成的解答(包括作图)无效。使用提供的草稿纸, 不得携带任何其他纸张进入考场。
- 允许使用非编程计算器、直尺、橡皮等文具。使用涂改液或修正带修改的答卷无效。
- 不得将文具盒以及手机、小灵通、BP 机等通讯工具带入考场, 违者将严肃处理。

第 1 题 (17 分)

钒是人体不可缺少的元素, Heyliger 等首次报道了偏钒酸钠显著降低糖尿病大鼠血糖的作用后, 钒化学的研究得到了很大发展。钒及其化合物也广泛应用于特种钢、催化剂、颜料、染料、电子材料及防腐剂等等领域。

1-1 钒酸盐与磷酸盐结构相似。请画出 VO_4^{3-} 、 H_2VO_4^- 、 $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 和 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 的空间构型。

1-2 生理条件下的钒以多种氧化态存在, 各种氧化态可以相互转化。通常细胞外的钒是 V(V), 而细胞内的钒是 V(IV)。研究表明, 钒酸二氢根离子可与亚铁血红素(Mtrc-Fe^{2+})反应, 写出该反应的离子方程式。

1-3

1-3-1 已知配合物 $[\text{VON}(\text{CH}_2\text{COO})_3]$ 在水溶液中的几何构型是唯一的, 画出它的空间构型图。

1-3-2 理论推测上述配合物分子在晶体中是有手性的, 指出产生手性的原因。

1-4 钒酸钪晶体是近年来新开发出的优良双折射光学晶体, 在光电产业中得到广泛应用。可以在弱碱性溶液中用偏钒酸铵和硝酸钪合成。写出以 Y_2O_3 与 V_2O_5 为主要原料合成钒酸钪的化学方程式。

1-5 若以市售分析纯偏钒酸铵为原料制备高纯钒酸钪单晶, 需将杂质铁离子含量降至一定数量级。设每升偏钒酸铵溶液中含三价铁离子为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 用 0.01 mol dm^{-3} 的螯合剂除铁。

1-5-1 说明不采取使铁离子水解析出沉淀的方法除铁的理由。

1-5-2 通过计算说明如何选择螯合剂使偏钒酸铵含铁量降至 $10^{-30} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下。

配 离 子	$K^{\ominus}$
$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$	2.1×10^{14}
$[\text{Fe}(\text{edta})]^{-}$	1.7×10^{24}
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	2.0×10^{21}
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	1.3×10^{14}
沉 淀	K_{sp}
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	8.0×10^{-16}
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	4.0×10^{-38}

第 2 题 (11 分)

通常认为固态格氏试剂 RMgX 中 Mg 的配位数为 4, 五配位的 $[\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{thf})_3]$ (thf = 四氢呋喃) 为其特例。近年的研究发现, 在一些双齿配位的溶剂 (如 1,2-二甲氧基乙烷, 简记为 DME) 中, 固态格氏试剂可以六配位的形式存在, 形成通式为 $[\text{RMgA}(\text{dme})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$; $\text{A} =$ 卤素离子或四氢呋喃 THF) 的八面体配合物, 此固态配合物低温下在某些溶剂中仍保持八面体构型, 它与醛的加成反应中, 有手性醇生成。

2-1 写出当 $\text{R} = \text{Me}$, $\text{A} = \text{THF}$ 时, 在低温下 CH_3MgI 从 DME 中沉淀出来的固态格氏试剂的化学式。

2-2 画出 2-1 中固态格氏试剂的所有可能存在的异构体, 并用 *cis*-, *trans*-标记几何异构体。

2-3 已知加成反应产物的对映体过量百分率为 22 %, 指出固态格氏试剂中哪种几何异构体是主要的, 简述理由。

第 3 题 (11 分)

尿磷是指尿中的全部无机磷酸盐, 尿中尿磷的正常值成人为 $22 \sim 48 \text{ mmol}/24\text{h}$, 儿童为 $16 \sim 48 \text{ mmol}/24\text{h}$ 。某些疾病可引起尿磷升高, 而另一些疾病会使尿磷降低。在测定磷酸盐的分光光度法中, 大多是利用在酸性介质中磷酸盐与钼酸盐形成磷钼杂多酸的反应, 反应产物是黄色的, 又称磷钼黄。为提高灵敏度, 一般采用钼蓝法: 在温和条件下将磷钼黄还原为磷钼蓝 $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 然后进行测定。一种测定尿磷 (原子量 30.97) 的方法如下: 尿液用钼 (VI) 处理, 生成磷钼复合物, 然后用 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸还原, 形成磷钼蓝, 其最大吸收波长为 690 nm。某患者 24 小时排尿总量 1270 ml, 今移取该尿液 1.00 ml 用钼试剂和 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸处理并稀释至 50.0 ml, 同法处理磷酸盐标准溶液系列, 以试剂空白溶液作参比, 在 690 nm 波长处测定吸光值, 结果如下:

测试溶液	吸光值
1.00 ppm P	0.205

3.00 ppm P	0.615
4.00 ppm P	0.820
尿 样	0.625

3-1 该组测定数据符合一元线性回归方程 $y = bx + a$ ，计算该患者每天排出的磷有多少克。

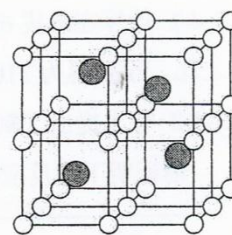
3-2 计算该尿液中磷酸盐的浓度 (mmol L^{-1})。

3-3 写出在酸性介质中磷酸盐与钼酸铵生成磷钼黄的离子反应方程式。

3-4 写出用 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸将磷钼黄还原为磷钼蓝的反应式(有机物用结构式表示)。

第 4 题 (12 分)

我国是世界稀土资源大国，徐光宪等提出的串级萃取理论，使我国稀土分离技术与生产工艺达到世界先进水平，稀土分离产品在世界市场的份额占 90%。右图为某稀土 A 氧化物晶体的立方晶胞。



4-1 晶胞中氧离子占据顶点、面心、棱心和体心位置，A 离子占据半数立方体空隙，请写出 A 氧化物的化学式和结构基元。

4-2 写出晶体中氧离子的配位数。

4-3 已知晶胞参数 $a = 545.5 \text{ pm}$ ，设 A 的摩尔质量为 M_A ，计算晶体的理论密度。

4-4 计算 A-A 和 A-O 的间距。

4-5 若晶胞中一半 A 离子被 B 离子取代，请指出：

4-5-1 当两种离子统计分布时，晶体所属的点阵类型；

4-5-2 当两种离子有序分布 (A 的 $z = 3/4$ ，B 的 $z = 1/4$) 时，晶体所属的点阵类型。

4-6 若将 A 离子选为晶胞顶点，写出 A 氧化物晶胞中正负离子的分数坐标。

第 5 题 (19 分)

血红蛋白 (Hb, 分子量 64000) 是运输 $\text{O}_2(\text{g})$ 的载体。每个血红蛋白分子含 4 个血红素亚基，血红蛋白与氧结合后，便成为氧合血红蛋白 $\text{Hb}(\text{O}_2)_x$ ($x = 1, 2, 3, 4$)。实验表明，1 个血红蛋白分子可结合 4 个氧分子，其结合常数差别很大，结合第 1 个氧分子的结合常数最小，结合常数 $K_c(293.15\text{K}) = [\text{HbO}_2(\text{aq})]/[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = 6.750 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而结合第 4 个氧分子的结合常数最大。

293.15 K 下， $\text{O}_2(\text{g})$ 在血液中溶解的亨利常数 $k = 8.000 \times 10^4 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；氧气的摩尔熵

$S_m^\ominus = 204.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ $\Delta_r H_m^\ominus = 7.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

$\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta_v H_m^\ominus = 19.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_v H_m^\ominus$ 不随温度变化。

5-1 在 293.15 K 下，将含有 1.000 g Hb 的溶液放入一总热容 (C_p) 为 $93.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的等压绝热微量量热计中，当充入足够的氧气后，Hb 全部氧合成 $\text{Hb}(\text{O}_2)_4$ ，测得体系温度升高 0.028°C 。计算每摩尔氧的平均结合焓。

5-2 估算 $\text{Hb(aq)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$ 在 293.15 K 时的 $S_m^\ominus[\text{HbO}_2(\text{aq})] - S_m^\ominus[\text{Hb(aq)}]$, 简要说明估算误差的来源。

5-3 为研制一种临床用的二氧化碳气敏电极(由透气膜、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液、pH 电极和外参比电极组成), 某研究人员从理论上探讨了二氧化碳的分压及温度变化对溶液 pH 的影响。

5-3-1 计算 298.15 K 下, $\text{CO}_2(\text{g})$ 平衡压力为 6.00 kPa 和 6.66 kPa 的电势差值;

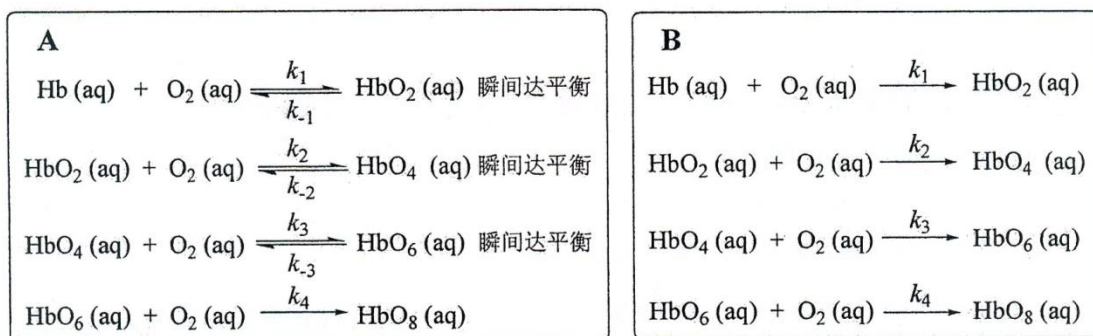
5-3-2 保持 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的分压不变, 温度升高, 写出有关公式并据此说明溶液 pH 如何变化。

5-4 在肺部的呼吸作用中, 氧合血红蛋白的生成速率为 $r = k[\text{Hb(aq)}][\text{O}_2(\text{aq})]$

5-4-1 计算在海拔 6000 m 的高山上人体血液中氧合血红蛋白的生成速率与海平面的生成速率之比。设体温为 310.15 K, 气体均为理想气体。

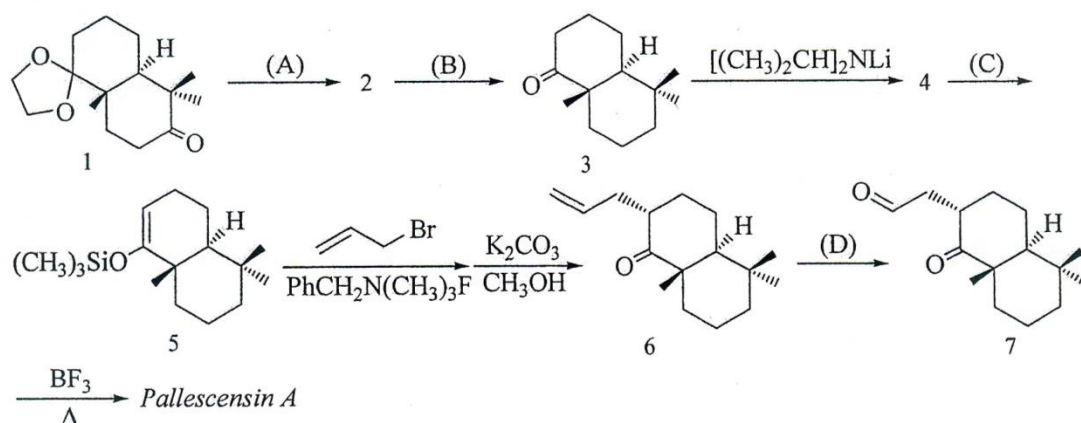
5-4-2 有人提出了氧合反应的两个机理

请证明下述反应机理何者更合理。



第 6 题 (13 分)

Pallescensin A ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$) 是从海产海绵中分离得到的一种天然有机化合物, Smith 和 Mewshaw 报道了如下全合成方法:



6-1 请写出步骤(A)~(D)所需的试剂及必要的反应条件。

6-2 画出化合物 2 和 4 的立体结构式(用上图所示的虚线—楔线式表示)。

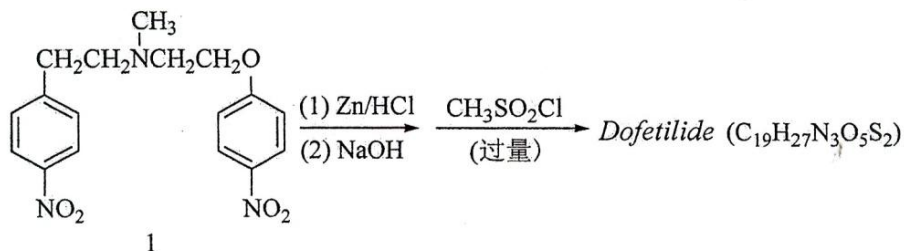
6-3 化合物 7 分子中含有几个不对称碳原子? 画出 7 的椅式构象表达式并标出各不对称碳原

子的构型 (用 *R/S* 标记)。

6-4 *Pallescensin A* 的红外光谱表明没有羰基的吸收峰, 请画出 *Pallescensin A* 的立体结构式(用虚线—楔线式表示)并用反应机理解释由 7 转化为 *Pallescensin A* 的反应 (写出两个关键中间体)。

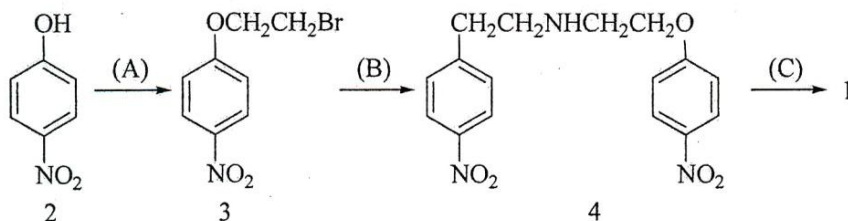
第 7 题 (17 分)

Dofetilide 是一种新的抗心律失常药物, 自 2000 年上市以来, 其合成一直受到人们的重视。在已报道的诸多合成路线中, 大多是经过化合物 1 进一步转化得到的:

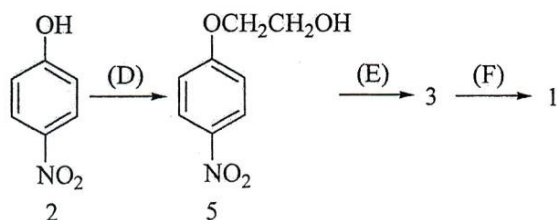


因此, 化合物 1 是合成 *Dofetilide* 的关键中间体, 文献报道的部分合成路线如下:

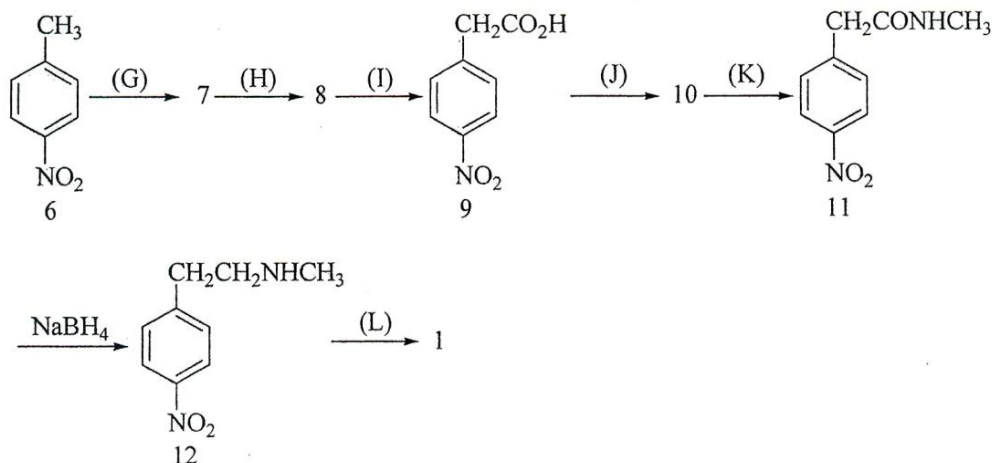
合成路线(1):



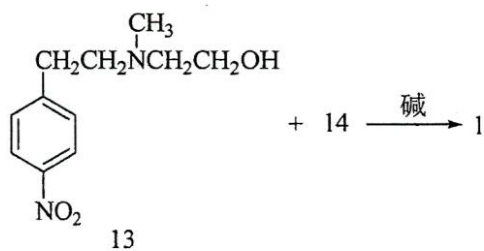
合成路线(2):



合成路线(3):



合成路线(4):



7-1 画出 *Dofetilide* 及上述合成路线中化合物 7, 8, 10, 14 的结构式。

7-2 请写出上述各合成路线中步骤 (A)~(L) 所需的试剂及必要的反应条件。

7-3 用系统命名法命名化合物 3 和 11。

7-4 以 2-(4-硝基苯基)乙醛为起始原料, 使用不超过 2 个碳原子的有机物和必要的无机试剂, 用不超过 5 步反应的方法合成化合物 13。

第 24 届全国高中学生化学竞赛理论试题更正

2011 年 1 月 7 日 厦门

第 3 题 (11 分)

在“……在 690nm 波长处测定吸光值，结果如下：”处增加一组数据：

测试溶液：2.00 ppm P 吸光值：0.410

第 24 届全国高中学生化学竞赛理论试题答卷

2011 年 1 月 7 日 厦门

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
满分	17	11	11	12	19	13	17	100
得分								
评判人								

第 1 题 (17 分)

1-1

1-2

1-3

查 封 线
员 号 密

1-4

1-5

第 2 题 (11 分)

2-1

2-2

2-3

第 3 题 (11 分)

3-1

3-2

3-3

3-4

第 4 题 (12 分)

4-1

4-2

4-3

4-4

4-5

4-6

第 5 题 (19 分)

5-1

5-2

5-3

5-4

第 6 题 (13 分)

6-1

6-2

6-3

6-4

第 7 题 (17 分)

7-1

7-2

7-3

7-4



第 24 届全国高中化学竞赛暨冬令营

理论试题评分意见表

代表队名称		选手编号	

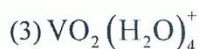
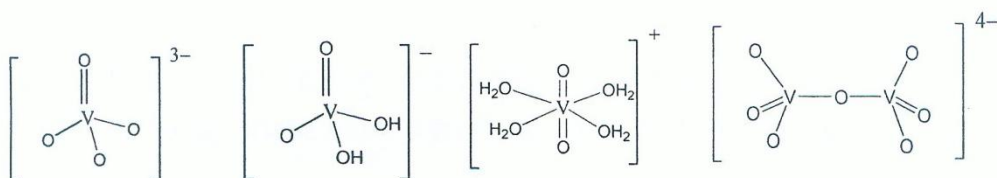
第 24 届全国高中学生化学竞赛理论试题答案及评分标准

2011 年 1 月 7 日 厦门

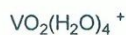
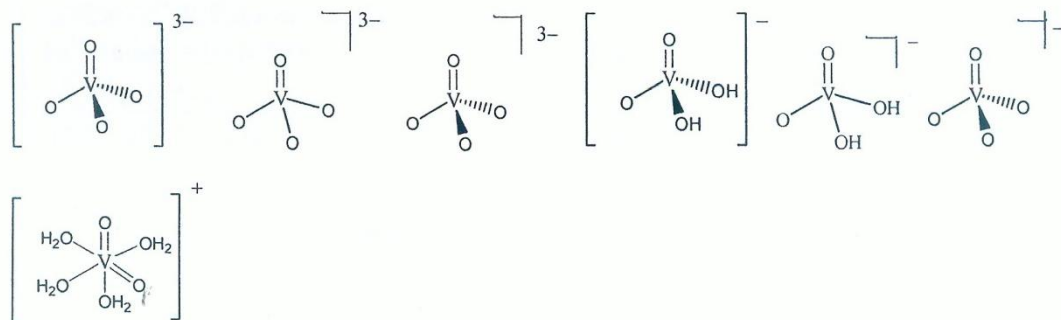
- 评分通则：1. 凡要求计算的，无计算过程，即使结果正确也不得分。
2. 有效数字错误，扣 0.5 分，但每道大题只扣 1 次。
3. 单位不写或表达错误，扣 0.5 分，但每道大题只扣 1 次。
4. 只要求 1 个答案、而给出多个答案，其中有错误的整题不得分。
5. 方程式不配平不得分。
6. 用铅笔解答的部分无效（包括作图）。
7. 用涂改液涂改或修正带修改的答卷作废。

第 1 题 (17 分)

1-1. (4 分, 各 1 分)



以下画法不扣分。



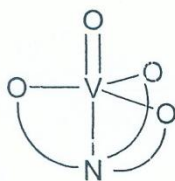
等等，未画成双键不扣分。



(1 分)

1-3

1-3-1



(2 分)

1-3-2 分子的手性来源于螯环的扭曲导致镜面对称性破缺。 (1 分)

1-4 $Y_2O_3 + 6HNO_3 = 2Y(NO_3)_3 + 3H_2O$ (1分)

$V_2O_5 + 2NH_3 \cdot H_2O = 2NH_4VO_3 + H_2O$ (1分)

$Y(NO_3)_3 + NH_4VO_3 + 2NH_3 \cdot H_2O = YVO_4 \downarrow + 3NH_4NO_3 + H_2O$ (1分, 未画↓不扣分)

(共3分)

1-5

1-5-1

(1) 如果在弱酸性条件下, 采取沉淀法除铁, 则有以下问题:

A. Fe^{3+} 在弱酸性条件水解难以将铁离子降低到所要求的程度。 (1分)

B. $Fe(OH)_3$ 具有胶体的性质, 过滤困难。 (1分)

(2) 如果在弱碱性条件下水解, $Fe(OH)_3$ 会与原料共沉淀而损失原料。 (1分)

所以不能用沉淀法除去微量铁。 (共3分)

1-5-2 采用加入螯合剂在氨水中二次重结晶的方法除去微量的铁离子。第一次重结晶时加入乙二胺四乙酸二钠盐, 可以除去绝大多数 Fe^{3+} , 第二次重结晶时加入邻二氮菲, 进一步降低 Fe^{3+} 的含量。 (1分)

(1) 第一步

$$\begin{aligned} &\text{设残余 } Fe^{3+} \text{ 浓度为 } x \text{ mol dm}^{-3} \\ &Fe^{3+} + edta^{4-} = [Fe(edta)]^- \\ &\frac{5.0 \times 10^{-5} - x}{(0.01 - 5.0 \times 10^{-5} + x)x} = 1.7 \times 10^{24} \\ &x = 2.9 \times 10^{-27} \end{aligned}$$

(1分)

(2) 第二步

$$\begin{aligned} &\text{设残余 } Fe^{3+} \text{ 浓度为 } y \text{ mol dm}^{-3} \\ &Fe^{3+} + 3 \text{ phen} = Fe(\text{phen})_3^{3+} \\ &\frac{2.9 \times 10^{-27} - y}{(0.01 - 3 \times 2.9 \times 10^{-27} + 3y)^3 y} = 1.3 \times 10^{14} \\ &y = 2.2 \times 10^{-35} \end{aligned}$$

(1分)

(共3分)

或者

(1) 第一步

$$\begin{aligned} &\text{设残余 } Fe^{3+} \text{ 浓度为 } x \text{ mol dm}^{-3} \\ &Fe^{3+} + 3 \text{ phen} = Fe(\text{phen})_3^{3+} \\ &\frac{5.0 \times 10^{-5} - x}{(0.01 - 3 \times 5.0 \times 10^{-5} + 3x)^3 x} = 1.3 \times 10^{14} \\ &x = 3.8 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

(2) 第二步

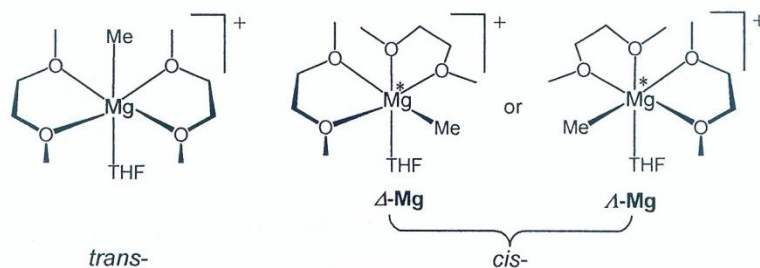
$$\begin{aligned} &\text{设残余 } Fe^{3+} \text{ 浓度为 } y \text{ mol dm}^{-3} \\ &Fe^{3+} + edta^{4-} = [Fe(edta)]^- \\ &\frac{3.8 \times 10^{-13} - y}{(0.01 - 3.8 \times 10^{-13} + y)y} = 1.7 \times 10^{24} \\ &y = 2.2 \times 10^{-35} \end{aligned}$$

第 2 题 (11 分)

2-1 $[(CH_3)Mg(thf)(dme)_2]I$

(2 分)

2-2



(3 分, 每图 1 分)

(3 分, 标记顺式 1 分、反式 1 分, 顺式有一对对映体 1 分)

(共 6 分)

说明: $[(CH_3)Mg(thf)(dme)_2]^+$ 可能存在的几何异构现象为顺反异构, 其中顺式异构体还存在一对对映体(Δ 和 Λ), 此对映体可形成外消旋体($\Delta + \Lambda$), 所以一共有三种异构体: 反式、 Δ -顺式、 Λ -顺式, 如图所示。

将 *cis*-或 *trans*-写成顺-或反-也得分; 只要 Δ -顺式和 Λ -顺式结构画对即可得分, 不必指认绝对构型; 如果错将以上化学式写成 $[(CH_3)MgI(dme)_2]$, 但相应几何和光学异构体画对, 也得分。

2-3 顺式几何异构体的对映体之一。

(1 分)

因为题给条件指出: “已知加成反应产物的对映体过量百分率为 22 %”, 则该手性的产生可能与惟一生成的固态 Δ -顺式或 Λ -顺式型手性格氏试剂的手性诱导有关。

(2 分)

(共 3 分)

第 3 题 (11 分)

3-1 回归方程 $y = bx + a$ 的回归系数:

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$$

$$\because \bar{x} = 2.50$$

$$\bar{y} = \frac{0.205 + 0.410 + 0.615 + 0.820}{4} = 0.5125$$

$$\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 1.025$$

$$\sum(x_i - \bar{x})^2 = 5.00$$

$$\therefore b = \frac{1.025}{5.00} = 0.205 \dots \dots \dots (1 \text{ 分})$$

$$\text{而 } a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.5125 - 0.205 \times 2.50 = 0 \dots (1 \text{ 分})$$

故 回归方程为 $y = 0.205x$

(1 分)

以 $y = 0.625$ 代人求得

$$x = \frac{0.625}{0.205} = 3.05 \text{ (ppm)}$$

即 尿样测试液含 3.05 ppm P。

(1 分)

$\therefore$ 每天排出的磷为:

$$3.05 \mu\text{g/ml} \times 50.0 \text{ ml} / 1.00 \text{ ml} \times 1.00 \times 10^{-6} \text{ g}/\mu\text{g} \times 1270 \text{ ml/d} = 0.194 \text{ g/d}$$

(2 分)

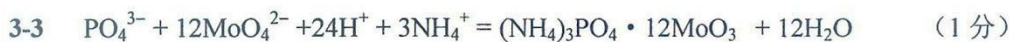
每天排出磷的计算过程和结果各 1 分, 结果的单位和有效数字错各扣 0.5 分。

(共 6 分)

$$3-2 \quad c = \frac{3.05 \text{ mg/L}}{30.97 \text{ mg/mmol}} \times \frac{50.0 \text{ ml}}{1.00 \text{ ml}} = 4.92 \text{ mmol/L}$$

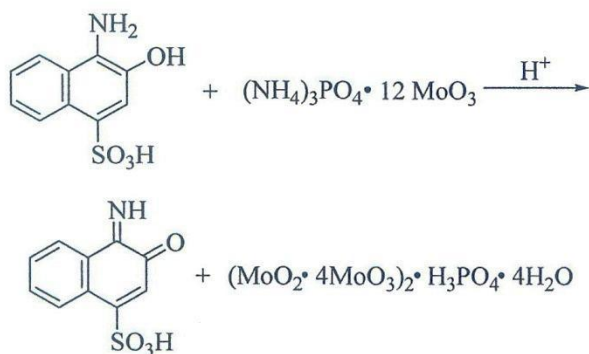
(2 分)

计算过程和结果各 1 分, 结果的单位和有效数字错各扣 0.5 分。



反应方程式未配平不得分。磷钼黄写为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_3\text{O})_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ 不扣分。

3-4



(2 分)

第 4 题 (12 分)

4-1 化学式 AO_2

(1 分, 若写成 A_2O_4 或 A_4O_8 不得分)

结构基元为 1 个 A 和 2 个 O

(2 分)

(共 3 分)

4-2 4

(1 分)

$$4-3 \quad \text{晶体理论密度 } \rho = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} = \frac{4M_{\text{AO}_2}}{(5.455 \times 10^{-8})^3 \times 6.022 \times 10^{23}} \quad (1 \text{ 分})$$

$$4-4 \quad \text{A-A 间距 } \frac{\sqrt{2}}{2}a = 385.7 \text{ pm} \quad \text{A-O 间距 } \frac{\sqrt{3}}{4}a = 236.2 \text{ pm} \quad (\text{各 1 分, 共 2 分})$$

4-5

4-5-1 面心立方点阵

(1 分)

4-5-2 简单点阵

(1 分)

(共 2 分)

4-6

A: 0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0;

O: 1/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,1/4; 3/4,1/4,1/4; 3/4,3/4,1/4;

1/4,1/4,3/4; 1/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,3/4; 3/4,3/4,3/4

(每个 0.25 分, 共 3 分)

第 5 题 (19 分)

5-1

a. $\Delta H + C_p \cdot \Delta T = 0$ (1 分)

(若写出正确的热力学循环得满分)

b. $\Delta H = -93.70 \times 0.028 \text{ J} = -2.62 \text{ J} (-2.6 \text{ J})$ (1 分)

(不写负号不得分)

c. $\Delta H_m^\ominus = -\frac{2.62 \times 64000}{1.000 \times 4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0.5 分)

(共 2.5 分)

(不写负号不得分; b 不写但结合在 c 中且正确者可得 2 分;

a, b 不写但结合在 c 中且正确者可得 2.5 分)

5-2. (1) 对反应 $\text{Hb(aq)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$ $\Delta H_m^\ominus = -42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K_p = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \cdot [\text{O}_2] \cdot p_{\text{O}_2} / [\text{O}_2]} = \frac{K_c}{k} = \frac{6.750 \times 10^4}{8.000 \times 10^4} \text{ kPa}^{-1} = 0.8438 \text{ kPa}^{-1} \quad (1.5 \text{ 分})$$

(第一、第二等式不写不扣分; 答案数值或单位错扣 0.5 分)

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln(K_p \cdot p^\ominus) = -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K} \ln(0.8438 \times 101.325)$$

$$= -10.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

(计算式对, 答案错得 0.5 分)

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{(-42 + 10.84)}{293.15} \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -106 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(计算式对, 但由于 5-1 答案错而引起本题答案错不扣分) (0.5 分)

$$S_m^\ominus[\text{HbO}_2(\text{aq})] - S_m^\ominus[\text{Hb(aq)}] = \Delta_r S_m^\ominus + S_m^\ominus(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$= (-106 + 204.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0.5 \text{ 分})$$

(计算式对, 但由于 6-1 答案错或 (和) 6-2 答案错而引起本题答案错不扣分)

误差主要来自于 (1) 用平均结合焓替代该过程的焓;

(2) 温度变化较小, 由于温度测量的误差而引入的误差。 (1 分)

(上述两点答对一点得 0.5 分; 其他合理回答得 0.5 分)

(共 4.5 分)

5-3

5-3-1 对反应 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] \cdot k}{p_{\text{CO}_2}}, K' = \frac{K}{k} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{p_{\text{CO}_2}} \quad (1 \text{ 分})$$

(两个式子写对任一个即得 1 分)

当温度恒定, K, k 均不变, 即 K' 不变; 同时, 碳酸氢钠浓度也不变。因此

$$\frac{p_{\text{CO}_2,2}}{p_{\text{CO}_2,1}} = \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1}, \lg \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = \lg \frac{p_{\text{CO}_2,2}}{p_{\text{CO}_2,1}} \quad (1 \text{ 分})$$

(两个式子写对任一个即得 1 分)

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{外参比}} - (E_{\text{内参比}} + E_{\text{不对称}} + E_{\text{膜}}) \\ &= E_{\text{外参比}} - (E_{\text{内参比}} + E_{\text{不对称}} + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[\text{H}^+]_{\text{外}}}{0.11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}) \\ &= E^0 - \frac{0.0592}{1} \text{ V} \lg \frac{[\text{H}^+]}{1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = E^0 - 0.0592 \text{ V} \lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{0.0592}{1} \text{ V} \lg \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = 0.0592 \text{ V} \lg \frac{p_{\text{CO}_2,2}}{p_{\text{CO}_2,1}} = 2.68 \text{ mV} \quad (2) \quad (1 \text{ 分})$$

(只写对第二个式子且答案正确得 1 分, 答案错扣 0.5 分; 只写对第一个式子但不写第二个式子(或答案错)得 0.5 分; 第一个式子中用“+”代替“-”, 而第二个式子中相应将“1”与“2”对换且答案对得 1 分。)

5-3-2 因为二氧化碳分压和碳酸氢钠浓度不变, 从上述有关公式得

$$\frac{K(T_2)}{K(T_1)} \times \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{[\text{H}^+](T_2)}{[\text{H}^+](T_1)}, \lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} - \lg \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = [\text{pH}(T_1) - \text{pH}(T_2)] \quad (1) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} - \lg \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \frac{\Delta_v H_m^\ominus}{2.303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

$$= \frac{(\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_v H_m^\ominus)(T_2 - T_1)}{2.303 R T_1 T_2} \quad (1 \text{ 分})$$

(全部写对第二个式子得 2 分。)

设 $T_2 > T_1$, 则

$$\text{pH}(T_1) - \text{pH}(T_2) = \frac{(\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_v H_m^\ominus)(T_2 - T_1)}{2.303 R T_1 T_2} < 0, \text{pH}(T_2) > \text{pH}(T_1) \quad (0.5 \text{ 分})$$

当压力不变, 温度升高, 则 pH 增加。 (0.5 分)

(不考虑相变焓而使最后结论相反不得分)

(共 6 分)

$$5-4 \quad (1) \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{[O_2](2)}{[O_2](1)} = \frac{p_{O_2}(2)}{p_{O_2}(1)} = e^{-\frac{Mgh}{RT}} = e^{-\frac{0.0320 \times 9.81 \times 6000}{8.314 \times 310.2}} = 0.482 \quad (1 \text{ 分})$$

(写对式子且答案正确得 1 分; 写对式子但答案错得 0.5 分)

(2) 根据机理 A, 用平衡近似

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HbO_2(aq)]}{[Hb(aq)][O_2(aq)]}, \quad K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[Hb(O_2)_2(aq)]}{[HbO_2(aq)][O_2(aq)]}, \quad K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[Hb(O_2)_3(aq)]}{[Hb(O_2)_2(aq)][O_2(aq)]}$$

可导出

$$r = k_4 \cdot [Hb(O_2)_3(aq)] \cdot [O_2(aq)] = k_4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [Hb(aq)] \cdot [O_2(aq)]^4 \\ = k[Hb(aq)] \cdot [O_2(aq)]^4 \quad (1.5 \text{ 分})$$

(不写三个平衡式但速率方程正确得满分; 答案错, 写对一个式子得 0.5 分, 但平衡式最多得 1 分。)

与实验结果不一致, 故 A 不合理。 (0.5 分)

(本小题只有合理的文字说明且结论正确得 1 分, 如果只有正确的结论只得 0.5 分)

设 HbO_2 , $Hb(O_2)_2$, $Hb(O_2)_3$ 均为不稳定中间物, 则利用稳态近似法可得

$$\frac{d[HbO_2(aq)]}{dt} = k_1[Hb(aq)][O_2(aq)] - k_2[HbO_2(aq)][O_2(aq)] = 0 \quad (1) \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\frac{d[Hb(O_2)_2(aq)]}{dt} = k_2[HbO_2(aq)][O_2(aq)] - k_3[Hb(O_2)_2(aq)][O_2(aq)] = 0 \quad (2) \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\frac{d[Hb(O_2)_3(aq)]}{dt} = k_3[Hb(O_2)_2(aq)][O_2(aq)] - k_4[Hb(O_2)_3(aq)][O_2(aq)] = 0 \quad (3) \quad (0.5 \text{ 分}) \quad (1)$$

$$+ (2) + (3) = k_1[Hb(aq)][O_2(aq)] - k_4[Hb(O_2)_3(aq)][O_2(aq)] = 0$$

设 B 第 4 步为速决步

$$r = k_4[Hb(O_2)_3(aq)][O_2(aq)] = k_1[Hb(aq)][O_2(aq)] = k[Hb(aq)][O_2(aq)] \quad (1 \text{ 分})$$

与实验一致, B 合理 (0.5 分)

(只有合理的文字说明且结论正确得 1 分, 如果只有正确的结论只得 0.5 分; 如果直接从第一个基元反应入手一步得到结果并有合理文字说明可得 1.5 分)

(共 6 分)

第 6 题 (13 分)

6-1 (4 分, 每个步骤 1 分)

(A) H_2NNH_2 , KOH, 二甘醇, Δ (1 分)

写成 $Zn-Hg/HCl$ 不得分。不写二甘醇得 0.5 分

(B) H_2O/H^+ 或 H_3O^+ (1 分)

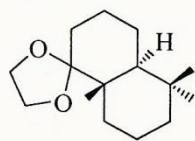
(C) $(CH_3)_3SiCl$ (1 分)

(D) (1) O_3 , (2) H_2O/Zn (1 分)

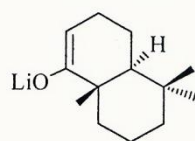
写成 O_3 , H_2O/Zn 或未写(2) 得 0.5 分

6-2 (2 分, 每个结构式 1 分)

化合物 2 的结构式: (1分)



化合物 4 的结构式: (1分)

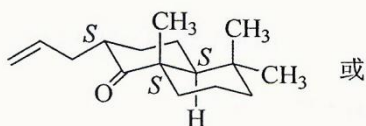


没写Li不扣分

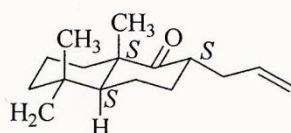
6-3 (4 分)

化合物 7 含 3 个不对称碳原子

(0.5 分)



或



(2分)

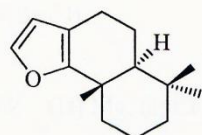
非椅式构象不得分, 构象式中两个环画成顺式或虽画成反式, 但不对称碳原子任一构型画错者, 均不得分。

构型标记每个 0.5 分。

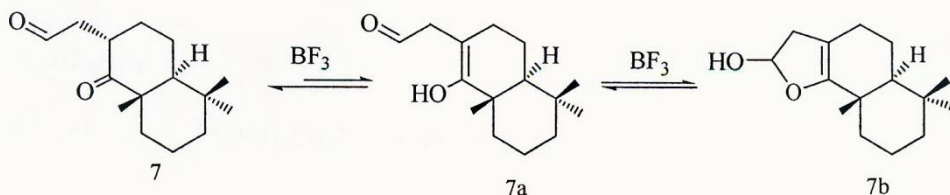
(共 1.5 分)

6-4 (3 分)

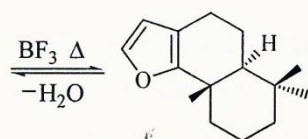
Pallescensin A 的立体结构式:



(1分)



(2分)

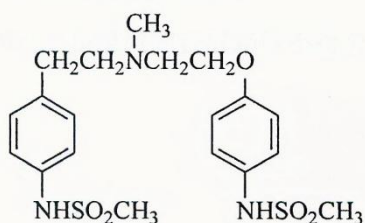


7a, 7b 各 1 分, 只要正确写出 7a, 7b 的结构式即可得分。

第 7 题 (17 分)

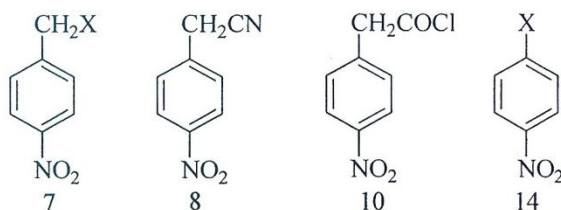
7-1 (5 分)

Dofetilide 的结构式:



(1分)

7, 8, 10, 14 的结构式:



(每个1分, 共4分)

X = Br, Cl

7-2

(每个 0.5 分, 共 6 分)

(A) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, NaOH

(B) $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

(C) CH_2O , HCO_2H 或 CH_3I

(D) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, NaOH 或 $\triangle$, NaOH

(E) PBr_3

(F) $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$

(G) X_2 , $h\nu$ 或 Δ (X=Br, Cl)

(H) NaCN } 写成: (H) Mg, (I) CO_2 不给分
(I) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$

(J) SOCl_2

(K) CH_3NH_2

(L) $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X=Br, Cl)

7-3

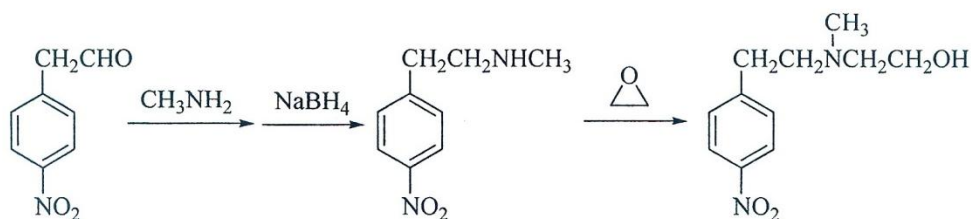
(每个 1 分, 共 2 分)

化合物 3 的系统命名: 1-(4-硝基苯氧基)-2-溴乙烷

化合物 11 的系统命名: N-甲基-2-(4-硝基苯基)乙酰胺

7-4 合成化合物 13

(4 分)



或其他合理的合成路线。

超过 5 步反应的合成路线不得分。

第 24 届全国高中学生化学竞赛理论答案更正及评分标准补充

2011 年 1 月 7 日 厦门

1-1

用共振论写出几个共振式共振的表达形式和用虚线表示不达一个键级的 π 键的表达形式的画法, 只要正确, 可以得满分

1-4

碱的提供者为 NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等强碱的均不得分。

2-1

可以将 C、H 等元素的个数写在一起表示, 但必须将内界与外界分别写出。若分别写出, 可得满分; 若没有分别写出, 得 1 分。

4-5-2

答出任何简单点阵均可得满分, 如四方简单、立方简单等。注: 实际上, 这样的晶体为正交简单点阵。

6-3

若写成该结构的对映体, 不对称碳原子数回答正确, 且手性碳的构型均与所写结构对应正确(全为 R) 该问总共得 2 分。

6-4

7a、7b 结构写成其中的羟基氧或羰基氧向 BF_3 的形式并书写正确(若标出形式电荷则应形式电荷的位置和数量同时表明正确) 亦可以得满分。

第 24 届全国高中学生化学竞赛

实 验 试 卷



营员号: _____

实验项目	实验操作	实验结果	实验报告	思考题	总分
满 分	25	63	9	3	100
得 分					

注意事项

1. 实验总分 100 分。
2. 实验时间 5 小时，包括完成实验和提交实验报告。请仔细阅读实验内容、操作步骤，合理安排时间，每超时 5 分钟扣 2 分，最多不得超过 30 分钟。
3. 若实验开始 1.5 小时内实验失败，经主考教师同意，可向监考教师索取原料和仪器重做，但要扣去 10 分。1.5 小时后，不能申请重做。若营员未获得产物或所得产物不足 0.5 g，可向监考教师索取成品以完成滴定分析实验，但要扣去纯度分（14 分）。
4. 实验过程中离开实验室，须经监考教师许可。
5. 在纯度分析中，营员须到指定的天平室（见下表），所有称量须在同一台电子分析天平上进行。

实验室	303	306	403	406	502	505
指定天平室	304	305	404	405	503	504

6. 所有实验数据均须得到监考教师签字确认，否则无效。
7. 实验前请检查所提供的仪器和设备是否完好；不会使用电热套和循环水泵者可向监考教师询问（不扣分）。
8. 注意安全，制备实验须戴防护眼镜（已戴树脂镜片眼镜者可免）；不得直接用手接触试剂，取用时须戴一次性手套。
9. 注意环保，节约试剂。
10. 废弃物须投入指定容器。
11. 实验结束后，将试卷和报告装入试卷袋，与产物一起交给监考教师，监考教师签字。
12. 实验完毕，清洗仪器（不计入实验时间），经监考教师允许方可离开实验室，由引导员引导至食堂用餐。

对甲基苯氧乙酸的微波合成及纯度分析

一、实验原理和内容

1. 实验原理

芳氧乙酸及其衍生物是一类选择性除莠剂，也是植物的生长调节剂或除草剂，可由酚与氯乙酸通过 Williamson 醚合成法制备。

微波技术已成为有机合成的一个重要方法。与常规加热法相比，它具有节能、反应时间短和污染小等优点。本实验以对甲基苯酚和氯乙酸为原料，通过 Williamson 醚合成法，利用环境友好的微波技术合成对甲基苯氧乙酸。

对甲基苯氧乙酸是一种有机弱酸，用乙醇溶解后，可用酚酞作指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定，测定纯度。

2. 实验内容

(1) 对甲基苯氧乙酸制备及纯化；(2) 产物纯度分析；(3) 完成实验报告和思考题。

二、主要原料和产物的性状与物理常数

名 称	分子量	性状	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	折光率 n_D^{20}	溶解度($\text{g}/100\text{g}$ 溶剂)		
							水	乙醇	乙醚
氯乙酸	94.5	无色晶体	1.4043	63(α)	187.9	1.4351 ⁵⁵	510 ²⁵	可溶	可溶
对甲基苯酚	108.13	无色晶体	1.0229	34.69	202.0	1.5278	可溶	可溶	可溶
对甲基苯氧乙酸	166.17			140-142			稍溶	可溶	可溶

三、实验试剂及原料

序号	名称 (级别)	数量或浓度	摆放位置	备注
1	对甲基苯酚 (进口分装)	2.64 mL, 于 50mL 烧杯中	实验台上	每人一份, 腐蚀性
2	氯乙酸 (AR)	3.0g, 于 100mL 锥形瓶中	实验台上	每人一份, 腐蚀性
3	氢氧化钠 (AR)		实验室边台电子天平旁	公用, 腐蚀性
4	浓盐酸 (AR)		实验台上	两人一瓶, 腐蚀性
5	活性炭 (AR)		公用通风橱内	公用

6	沸石		公用通风橱内	公用
7	1 : 2 乙醇水溶液		公用通风橱内	公用
8	邻苯二甲酸氢钾固体 (AR)	于称量瓶中	保存于干燥器中， 置于天平室内	每人一瓶
9	氢氧化钠	约 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， 于试剂瓶中	小塑料筐	每人一瓶
10	无水乙醇 (AR)		实验台上	两人一瓶
11	酚酞指示剂	0.1%乙醇-水溶液	实验台上	两人一瓶
12	去离子水	于洗瓶中	小塑料筐	每人一瓶

四、实验步骤

第一部分 对甲基苯氧乙酸的微波合成

1. 对甲基苯氧乙酸的制备

称取 2.6g(65.0mmol)氢氧化钠，加入到装有 2.64mL(25.0mmol)对甲基苯酚的 50 mL 烧杯中，加 10mL 水溶解。将烧杯中的混合液倒入盛有 3.0g(31.7mmol)氯乙酸的 100mL 锥形瓶中，用少量水荡洗烧杯，荡洗液也倒入锥形瓶中，混匀。将锥形瓶置于 400mL 烧杯中，烧杯口上盖表面皿，放入微波炉内。在功率 637W 下，微波辐射 100s（此步操作由监考教师完成）。反应结束后，稍冷，往锥形瓶中加入 50mL 水，用电热套加热溶解。稍冷，用浓盐酸中和至 pH=2~3。冰浴冷却，抽滤，用少量冰水洗涤，抽滤，收集粗产物。

2. 对甲基苯氧乙酸的纯化

向粗产物中加入适量的 1:2 乙醇-水溶液，加热至沸，使固体全溶。稍冷后，加约 0.5g（视粗产物的量而定）活性炭，并补加适量 1:2 乙醇-水溶液后，加热煮沸脱色，趁热过滤。冷却后，抽滤，洗涤，抽干。将产物转移至已称重的表面皿（表面皿应事先在边缘贴上标签，注明营员号，称重并记录，由监考教师签字确认），在产物上面盖一张大滤纸，于 100℃下干燥两次或以上（干燥烘箱由监考教师操作，每次称重数据须经监考教师签字确认）：第一次干燥 30 分钟，取出后称重，记录数据；作适当翻拌后，第二次干燥 15 分钟，取出后再称重，记录数据。两次称重结果之差 $\leq 0.05\text{g}$ 后，方能计算产率、进行纯度测定。

称取约 1.5g 产物置于称量瓶中，贴标签，注明营员号，用于第二部分实验。

第二部分 合成产物的纯度分析

1. $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液的标定

用减量法(也称递减法或差减法)准确称取 $0.2 \sim 0.3 \text{ g}$ 邻苯二甲酸氢钾 3 份,分别置于 3 个 250 mL 锥形瓶中,各加 30 mL 去离子水,摇动使其全溶,滴加 4 滴酚酞指示剂。逐份用 NaOH 溶液滴定至终点。读取数据,填入实验报告。称量及滴定数据须经监考教师签名确认。

2. 产物纯度分析

用增量法(也称指定质量称量法)准确称取 $0.18 \sim 0.22 \text{ g}$ 试样 3 份,分别置于 3 个 250 mL 锥形瓶中,各加 10 mL 无水乙醇,使试样全溶。逐份加 20 mL 去离子水,滴加 4 滴酚酞指示剂。用 NaOH 标准溶液滴定至终点。读取数据,填入实验报告。称量及滴定数据须经监考教师签名确认。

五、思考题(答案须写在实验报告的指定位置)

1. 在酸化粗产物时,盐酸加入量过多或过少对产量有何影响?
2. 产物纯度分析中,若用甲基橙作指示剂,对分析结果有何影响?请说明理由。

六、实验用品

1. 公用实验仪器

序号	名称	摆放位置	备注
1	电子天平	实验室边台	公用
2	电子分析天平	天平室 304,305, 404,405, 503,504 室	公用
3	微波炉	实验室边台	公用
4	烘箱	实验室边台	公用
5	水循环真空泵	实验室水槽旁	公用
6	乙醇回收瓶	公用通风橱内	公用
7	固体废弃物回收桶	实验室	
8	洗眼器	实验室水槽旁	由监考教师协助处理
9	紧急喷淋装置	实验室	由监考教师协助处理
10	急救药箱	实验室边台	由监考教师协助处理

2. 每人配备的主要玻璃仪器

序号	名称 (规格)	数量	摆放位置	备注
1	烧杯 (50mL)	1 个	实验台	内盛对甲基苯酚
2	烧杯 (400mL)	1 个	大塑料筐	
3	烧杯 (150mL)	1 个	大塑料筐	
4	锥形瓶 (19 [#] , 100mL)	1 个	实验台	内盛氯乙酸
5	锥形瓶 (14 [#] , 10mL)	1 个	大塑料筐	
6	表面皿 (8cm)	1 个	大塑料筐	
7	表面皿 (10cm)	1 个	大塑料筐	
8	玻璃棒	1 根	大塑料筐	
9	滴管	1 支	大塑料筐	
10	抽滤瓶 (250mL)	1 个	大塑料筐	
11	布氏漏斗	1 个	大塑料筐	
12	玻璃漏斗	1 个	大塑料筐	
13	无颈玻璃漏斗	1 个	大塑料筐	
14	量筒 (25mL)	1 个	塑料筐	
15	量筒 (10mL)	1 个	大塑料筐	
16	碱式滴定管 (50mL)	1 支	已配架好	内充满去离子水
17	锥形瓶 (250mL)	3 个	小塑料筐	
18	烧杯 (250mL)	1 个	小塑料筐	

3. 每人配备的实验器材

序号	名称	数量	摆放位置	备注
1	防护眼镜	1 副	大塑料筐	已戴树脂镜片眼镜者可免
2	电热套	2 台	2 号柜	
3	升降台	2 个	2 号柜	
4	铁圈	1 个	2 号柜	
5	橡皮管、夹具（十字夹、烧瓶夹、冷凝管夹等）		2 号柜	
6	药勺	1 把	大塑料筐	
7	刮刀	1 把	大塑料筐	
8	剪刀	1 把	大塑料筐	
9	比色卡	1 张	贴在通风橱玻璃拉门上	
10	pH 试纸（1~14）		大塑料筐	
11	称量纸		大塑料筐	
12	滤纸（7cm & 12.5cm）		大塑料筐	
13	标签纸		大塑料筐	
14	纱手套	1 只	大塑料筐	
15	滴定管夹、滴定管座	1 套	实验台上	每人一套，已配上滴定管
16	白瓷板	1 片	实验台上	
17	药勺		天平室	每人一支
18	纸条（长、短）		天平室	每人一套
19	滤纸片		天平室	公用
20	称量纸		天平室	公用

4. 其他

序号	名称	数量	摆放位置	备注
1	去离子水		塑料洗瓶内，可由监考教师协助补充	
2	冰块		实验室边台	

草 稿 纸

第 24 届全国高中学生化学竞赛



实 验 报 告

营员号：_____ 成绩：_____

开始实验时间：_____ 完成时间：_____

监考教师签字：_____ 日 期：_____年____月____日

第一部分 对甲基苯氧乙酸的微波合成

1. 反应式

2. 实验结果

		称量数据	监考教师签字
贴有标签纸的干燥表面皿质量 (g)			
第 1 次	产物+表面皿质量 (g)		
	产物质量 (g)		
第 2 次	产物+表面皿质量 (g)		
	产物质量 (g)		
产物外观			

3. 产率计算

第二部分 对甲基苯氧乙酸的纯度分析

1. $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液的标定

基准物	邻苯二甲酸氢钾 ($M = 204.2\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)			监考教师签字
标定次序	1	2	3	—
称取质量 m (g)				
NaOH 滴定体积 V (mL)				
NaOH 浓度 c_i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)				—
平均浓度 $\bar{c}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)				—
各次标定相对偏差 d_i (%)				—
平均相对偏差 $\bar{d}$ (%)				—

(1) 列出 NaOH 浓度的计算公式并代入第 1 份实验数据进行计算:

(2) 列出标定相对偏差和平均相对偏差的计算公式:

2. 产物纯度分析

分析物	对甲基苯氧乙酸 ($M_r = 166.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)			监考教师签字
测定次序	1	2	3	—
产物称取质量 m_s (g)				
NaOH 滴定体积 V_s (mL)				
质量分数 ω_i (%)				—
质量分数平均值 $\bar{\omega}$ (%)				—
各次测定相对偏差 d_i (%)				—
平均相对偏差 $\bar{d}$ (%)				—

列出对甲基苯氧乙酸的质量分数（纯度）的计算公式并代入第 1 份实验数据进行计算：

思考题解答



第 24 届全国高中化学竞赛暨冬令营

实验试题评分意见表

代表队名称		选手编号	

第 24 届全国高中学生化学竞赛

实 验 评 分 标 准



一、实验结果 (63 分)

第一部分 (37 分)

1. 质量 m (35 分)

m (g)	$m \geq 4.1$	$3.4 \leq m < 4.1$	$3.3 \leq m < 3.4$	$3.2 \leq m < 3.3$	$3.1 \leq m < 3.2$	$3.0 \leq m < 3.1$
得分	4	35	30	26	23	21
m (g)	$2.9 \leq m < 3.0$	$2.8 \leq m < 2.9$	$2.7 \leq m < 2.8$	$2.6 \leq m < 2.7$	$2.5 \leq m < 2.6$	$2.4 \leq m < 2.5$
得分	19	17	15	14	13	12
m (g)	$2.3 \leq m < 2.4$	$2.2 \leq m < 2.3$	$2.1 \leq m < 2.2$	$2.0 \leq m < 2.1$	$1.9 \leq m < 2.0$	$1.8 \leq m < 1.9$
得分	11	10	9	8	7	6
m (g)	$1.7 \leq m < 1.8$	$1.6 \leq m < 1.7$	$1.5 \leq m < 1.6$	$1.4 \leq m < 1.5$	$1.3 \leq m < 1.4$	$m < 1.3$
得分	5	4	3	2	1	0

2. 外观(2 分)

外观	白色晶体	略黄	黄色或产品中有活性炭
得分	2	1	0

第二部分 (26 分)

1. 标定的精密度(6 分): ($\bar{d}$ 为平均相对偏差)

$\bar{d}$ (%)	$\bar{d} \leq 0.20$	$0.20 < \bar{d} \leq 0.22$	$0.22 < \bar{d} \leq 0.24$	$0.24 < \bar{d} \leq 0.26$
得分	6	5	4	3
$\bar{d}$ (%)	$0.26 < \bar{d} \leq 0.30$	$0.30 < \bar{d} \leq 0.34$	$\bar{d} > 0.34$	
得分	2	1	0	

2. 测定的精密度(6 分)

$\bar{d}(\%)$	$\bar{d} \leq 0.14$	$0.14 < \bar{d} \leq 0.16$	$0.16 < \bar{d} \leq 0.18$	$0.18 < \bar{d} \leq 0.20$
得分	6	5	4	3
$\bar{d}(\%)$	$0.20 < \bar{d} \leq 0.24$	$0.24 < \bar{d} \leq 0.28$	$\bar{d} > 0.28$	
得分	2	1	0	

3. 产物纯度(14 分)

纯度 $x(\%)$	$99.8 \leq x < 100.0$	$100.0 \leq x < 100.1$ 或 $99.6 \leq x < 99.8$	$100.1 \leq x < 100.2$ 或 $99.4 \leq x < 99.6$
得分	14	12	10
纯度 $x(\%)$	$100.2 \leq x < 100.3$ 或 $99.2 \leq x < 99.4$	$100.3 \leq x < 100.4$ 或 $99.0 \leq x < 99.2$	$100.4 \leq x < 100.5$ 或 $98.8 \leq x < 99.0$
得分	8	6	5
纯度 $x(\%)$	$100.5 \leq x < 100.6$ 或 $98.6 \leq x < 98.8$	$100.6 \leq x < 100.7$ 或 $98.4 \leq x < 98.6$	$100.7 \leq x < 100.8$ 或 $98.2 \leq x < 98.4$
得分	4	3	2
纯度 $x(\%)$	$100.8 \leq x < 100.9$ 或 $98.0 \leq x < 98.2$	$x \geq 100.9$ 或 $x < 98.0$	
得分	1	0	

二、实验操作（共 25 分）

第一部分（共 16 分）（同种错误只扣 1 次）

1. 试剂取放

使用烧杯取用 1:2 乙醇-水溶液	(扣 0.5 分)
-------------------	-----------

2. 回流溶解（未用回流装置加热溶解扣 3.5 分）

1) 铁架台安置方向不当	(扣 0.5 分)
2) 十字夹方向装反	(扣 1 分)
3) 冷凝管进水方向错误	(扣 1 分)
4) 回流前未加沸石	(扣 1 分)

3. 酸化

未振摇或者未搅拌	(扣 1 分)
----------	---------

4. 脱色及热过滤

1) 脱色

a) 活性炭与粗产物同时加入	(扣 1 分)
b) 在沸腾时加活性炭	(扣 1 分)

2) 热过滤(注:可用重力法热过滤或减压法热过滤)

重力法	a) 未使用折叠滤纸	(扣 1 分)
	b) 未使用无颈漏斗	(扣 1 分)
	c) 未先用热溶剂润湿折叠滤纸	(扣 1 分)
减压法	a) 热过滤时未预热布氏漏斗和抽滤瓶	(扣 1.5 分)
	b) 未先用热溶剂润湿滤纸	(扣 1.5 分)
	c) 其他错误操作的扣分参考下列 4) “减压过滤”的评分标准	

3) 结晶

非自然冷却或搅拌结晶	(扣 1 分)
------------	---------

4) 减压过滤

a) 滤纸大小不当	(扣 0.5 分)
b) 布氏漏斗口朝向错误	(扣 1 分)
c) 未先用溶剂润湿滤纸	(扣 1 分)
d) 未用母液转移固体	(扣 0.5 分)
e) 停止抽滤时,先关水泵	(扣 1 分)

5) 洗涤

未停止抽滤即倒入洗涤溶剂	(扣 1 分)
--------------	---------

5. 其他

1) 取重结晶溶剂大过量(200mL 以上)造成浪费	(扣 1 分)
2) 转移布氏漏斗产物时用嘴吹	(扣 1 分)
3) 实验过程中台面跑水	(扣 1 分)
4) 实验结束后不清洗仪器、整理台面	(扣 1 分)
5) 损坏仪器	(扣 2 分/件)

- | | |
|--------------------------|----------|
| 6) 重做 (已完成的操作扣分结果以第一次为准) | (扣 10 分) |
|--------------------------|----------|

第二部分 (共 9 分)

1. 天平称量

1) 减量法样品未直接敲入锥形瓶内	(扣 1 分)
2) 减量法持称量瓶未垫纸条 (瓶身及瓶盖各 0.5 分)	(扣 1 分)
3) 减量法称量瓶放在天平盘和干燥器以外的地方	(扣 1 分)
4) 增量法未用称量纸盛样	(扣 1 分)
5) 增量法未用药勺增减样品	(扣 1 分)
6) 读称量数据时未关好天平门	(扣 1 分)

2. 滴定操作

1) 使用前未用滴定剂润洗滴定管内壁三次	(扣 1 分)
2) 未用滴定剂润洗或润洗液未从管下端出口放出	(扣 1 分)
3) 滴定台上未放白瓷板或其他白色背景物	(扣 0.5 分)
4) 读取数据时姿势不正确	(扣 0.5 分)

3. 其他

1) 称量值超出规定范围和 (或) 重称, 每次从总分中扣 1 分, 最多扣 2 分	
2) 重做 (无论几次), 从总分中扣 1 分	
3) 未在规定时间内完成 (最多不超过 30 分钟)	(每超 5 分钟扣 2 分)

三、实验报告 (共 9 分)

第一部分 (共 4 分)

1. 反应式	(1 分)
2. 产物质量	(0.5 分)
3. 外观描述	(0.5 分)
4. 产率计算 (无算式扣 2 分; 计算错误扣 1 分)	(2 分)

第二部分 (共 5 分)

1. NaOH 浓度计算 (无正确计算公式不得分, 计算结果错误扣 0.5 分)	(1.5 分)
2. 纯度计算 (无正确计算公式不得分, 计算结果错误扣 0.5 分)	(1.5 分)
3. 列出标定相对偏差和平均相对偏差的计算公式 (各 0.5 分)	(1 分)
4. 有效数字 (只扣 1 次)	(1 分)

四、思考题 (共 3 分)

1. 酸加入过多, 会使产物形成锌盐, 造成产物溶解损失, 产率降低。	(0.75 分)
酸加入过少, 酸化不完全, 导致产物析出不完全, 产率降低。	(0.75 分)
2. 用甲基橙指示剂, 使结果 (严重) 偏低。	(0.5 分)
因为对甲基苯氧乙酸是有机弱酸, 用 NaOH 滴定的化学计量点应是在弱酸性区域, 故应使用酚酞做指示剂。	(0.5 分)
若用甲基橙做指示剂, 变色范围为 pH=3~4, 使滴定终点大大提前, NaOH 消耗减少, 使结果严重偏低。	(0.5 分)

