

中国化学会第25届全国高中学生化学竞赛

(省级赛区) 试题及答案

(2011年9月11日 9:00-12:00 共计3小时)

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

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

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

姓名、报名号和所属学校必须写在首页左侧指定位置,写在其他地方者按废卷论处。

允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

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

评分通则:

1. 凡要求计算的,没有计算过程,即使结果正确也不得分。
2. 有效数字错误,扣0.5分,但每大题只扣1次。
3. 单位不写或表达错误,扣0.5分,但每大题只扣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. 方程式不配平不得分。
6. 不包括在此标准答案的0.5分的题,可由评分组讨论决定是否给分。

第1题 (15分)

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

1-2 向 TiOSO_4 水溶液中加入锌粒,反应后溶液变为紫色。在清夜中滴加适量的 CuCl_2 水溶液,产生白色沉淀。生成白色沉淀的离子方程式是_____;
继续滴加 CuCl_2 水溶液,白色沉淀消失,其离子方程式是_____。

1-3 20世纪60年代维也纳大学 V.Gutmann 研究小组报道,三原子分子 A 可由 SF_4 和 NH_3 反应合成; A 被 AgF_2 氧化得到沸点为 27°C 的三元化合物 B。A 和 B 分子中的中心原子与同种端位原子的核间距几乎相等; B 分子有一根三轴和 3 个镜面。画出 A 和 B 的结构式(明

确示出单键和重键，不在纸面上的键用楔形键表示，非键合电子不必标出)。

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

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

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

第2题 (11分)

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

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

2-3 回答：该化合物有无手性？为什么？

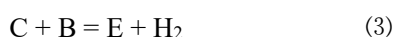
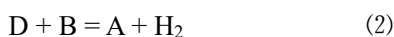
2-4 画出 2,4-戊二酮负离子的结构简式 (必须明确其共轭部分)，写出其中离域 π 键的表示符号。

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

总反应方程式：

B^{4+} 和 C^{2+} 离子的结构式：

第3题 (8分) 近年来，某些轻元素的含氢化合物及其复合体系作为氢源受到广泛关注。化合物 A (XYH_2) 和 B (XH) 都是具有潜在应用价值的释氢材料。A 受热分解生成固体化合物 C 并放出刺激性气体 D，D 可使湿润的 pH 试纸变蓝。A 和 B 混合可优化放氢性能。研究发现，该混合体系的放氢反应分三步进行：



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

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

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

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

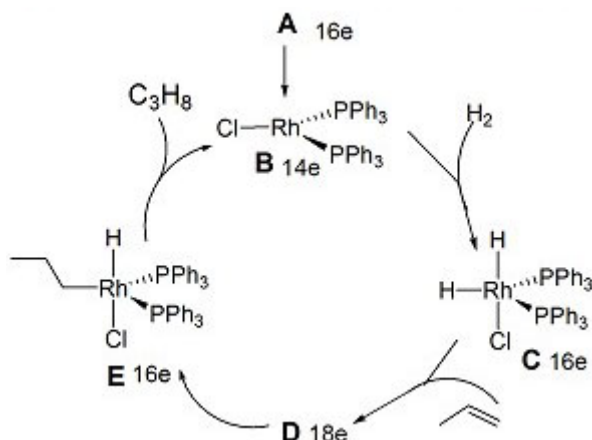
4-2 写出滴定反应的离子方程式。

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

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

5-1 A 是紫红色晶体, 分子量 925.23, 抗磁性。它通过 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和过量三苯膦 (PPh_3) 的乙醇溶液回流制得。画出 A 的立体结构。

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



画出 D 的结构式。

5-3 确定图中所有配合物的中心原子的氧化态。

5-4 确定 A、C、D 和 E 的中心离子的杂化轨道类型。

5-5 用配合物的价键理论推测 C 和 E 显顺磁性还是抗磁性, 说明理由。

第 6 题 (10 分) NO_2 和 N_2O_4 混合气体的针管实验是高中化学的经典素材。理论估算和实测发现, 混合气体体积由 V 压缩为 $V/2$, 温度由 298K 升至 311K。已知这两个温度下 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的压力平衡常数 K_p 分别为 0.141 和 0.363。

6-1 通过计算回答, 混合气体经上述压缩后, NO_2 的浓度比压缩前增加了多少倍。

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

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

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

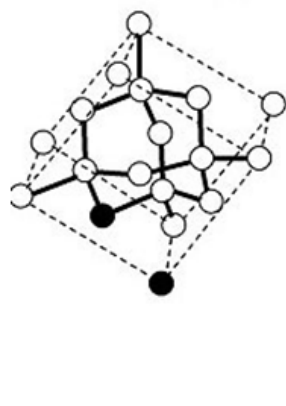


图 7-1

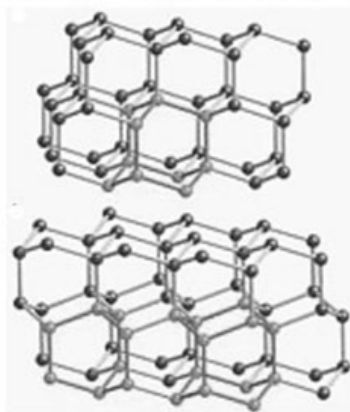


图 7-2

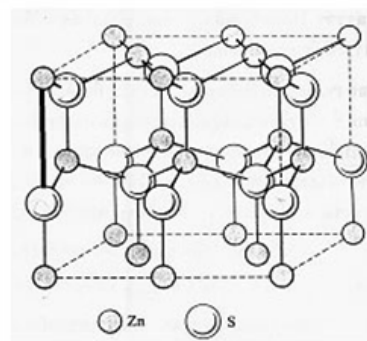


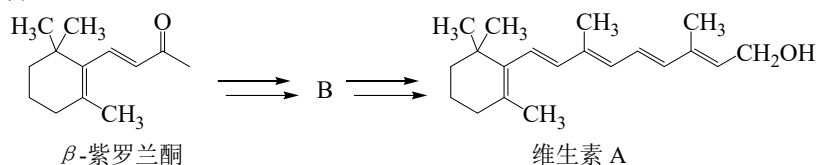
图 7-3

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

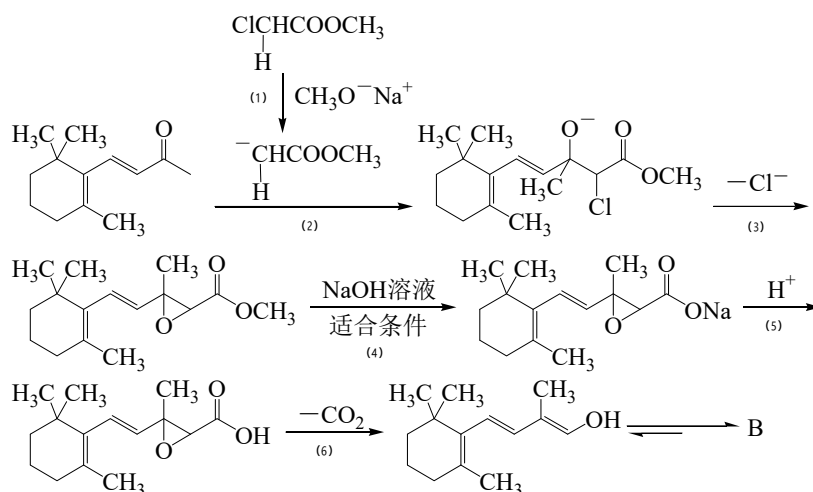
7-3 六方硫化锌的晶体结构如图 7-3 所示。用碳原子代替硫原子和锌原子，即为六方金刚石。请在该图内用粗线框出六方金刚石的一个晶胞，要求框线必须包含图中已有的一段粗线，且框出的晶胞体积最小。

7-4 立方金刚石中周期性重复的最小单位包含_____个碳原子。

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



由 β -紫罗兰酮生成 B 的过程如下所示：



8-1 维生素 A 分子的不饱和度为_____。

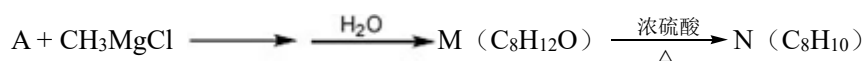
8-2 芳香化合物 C 是 β -紫罗兰酮的同分异构体，C 经催化氢解生成芳香化合物 D，D 的 ^1H NMR 图谱中只有一个单峰。画出 C 的结构简式。

8-3 画出中间体 B 的结构简式。

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

第 9 题 (10 分) 化合物 A、B 和 C 的分子式均为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 。它们分别在催化剂作用和一定反应条件下加足量的氢，均生成化合物 D ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$)。D 在 NaOH 溶液中加热反应后在酸化生成 E ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) 和 F (CH_4O)。

A 能发生如下转化：



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

9-1 画出化合物 A、B、C、D、E、M 和 N 的结构简式。

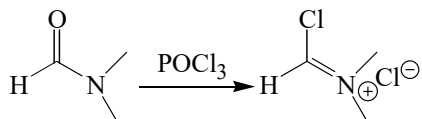
9-2 A、B 和 C 互为哪种异构体？(在正确选项的标号前打钩)

①碳架异构体 ②位置异构体 ③官能团异构体 ④顺反异构体

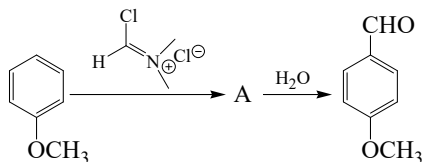
9-3 A 能自发转化为 B 和 C，为什么？

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

第 10 题 (8 分) 威斯迈尔反应是在富电子芳环上引入甲酰基的有效方法。其过程首先是 *N,N*-二甲基甲酰胺与 POCl_3 反应生成威斯迈尔试剂:



接着威斯迈尔试剂与富电子芳环反应, 经水解后在芳环上引入甲酰基。例如:

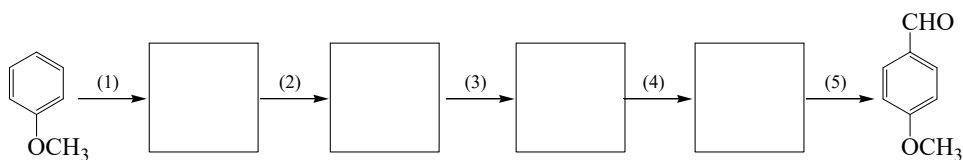


10-1 用共振式表示威斯迈尔试剂正离子。

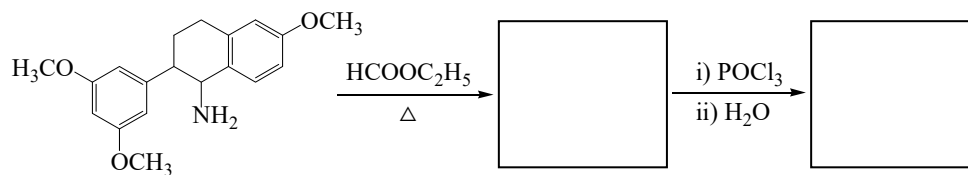
10-2 由甲氧基苯转化为对甲氧基苯甲醛的过程中, 需经历以下步骤:

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

画出所有中间体的结构简式。



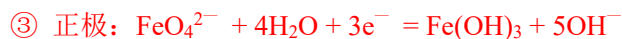
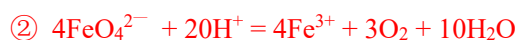
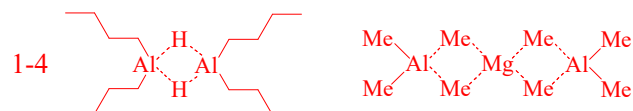
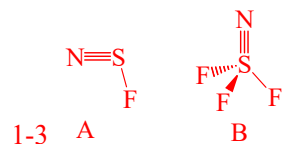
10-3 完成下列反应:



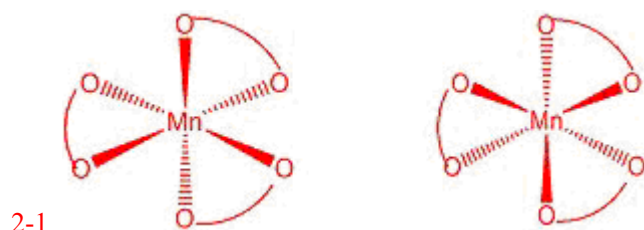
中国化学会第25届全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试题参考答案和评分标准

第1题 (15分)

1-1 Ra 镭 Po 钋



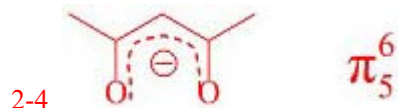
第2题 (11分)



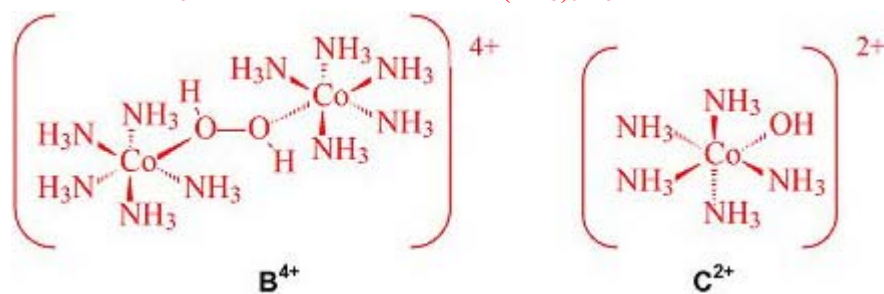
2-1

2-2 4

2-3 有。该化合物只有旋转轴 (第1类对称元素)。



2-4

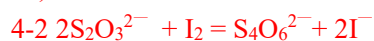
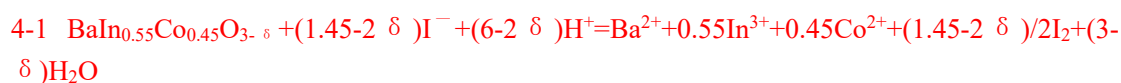


第3题 (8分)

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

$$2 + 0.55 \times 3 + 0.45 S_{Co} = 2 \times (3 - \delta) \quad (a)$$

根据反应中的电子得失关系, 有

$$0.45 \times (S_{Co} - 2) \times n(\text{样品}) = 2n(I_2) \quad (b)$$

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

$$n(I_2) = n(S_2O_3^{2-}) / 2 = 0.05000 \text{ M} \times 10.85 \text{ mL} / 2 = 0.2712 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

解(a)和(b)联立方程

$$\text{得 } S_{Co} = 3.58 \quad \delta = 0.37$$

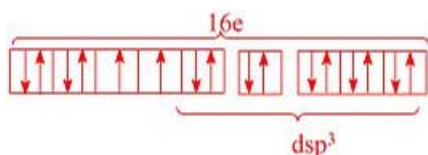
第5题 (10分)



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, $N_2O_4(g)$ 的平衡分压为 p_1 , $NO_2(g)$ 的平衡分压为 p_2 , 则

$$p_1 + p_2 = 1 \text{ atm} \quad (a)$$

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

解联立方程(a)和(b), 得:

$$p_1 = 0.688 \text{ atm}, \quad p_2 = 0.312 \text{ atm}$$

(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:

$$p_{T2} = 2.087 \text{ atm}, \quad N_2O_4(g) \text{ 的分压 } p_1 = 1.436 \text{ atm}, \quad NO_2 \text{ 的分压 } p_2 = 0.651 \text{ atm}$$

(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 $N_2O_4(g)$ 分压减小 $x \text{ atm}$, 则 NO_2 的分压增加 $2x \text{ atm}$, 有:

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

解得: $x = 0.0317 \text{ atm}$ 。

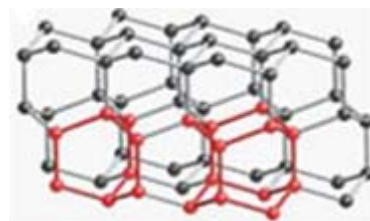
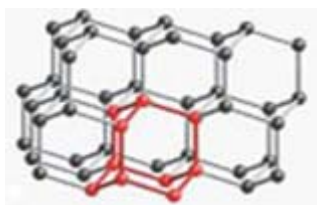
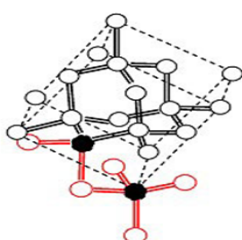
$$N_2O_4(g) \text{ 的平衡分压 } p_1(311\text{K}) = 1.404 \text{ atm}, \quad NO_2(g) \text{ 的平衡分压为 } p_2(311\text{K}) = 0.714 \text{ atm}$$

(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。

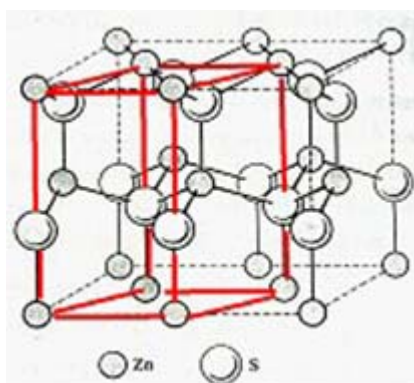
第7题 (9分)

7-1



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。

7-3



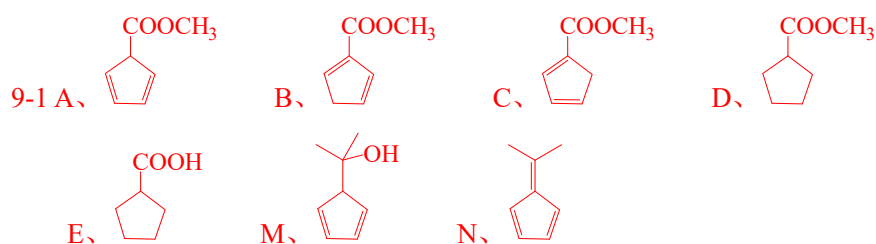
7-4 4

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)

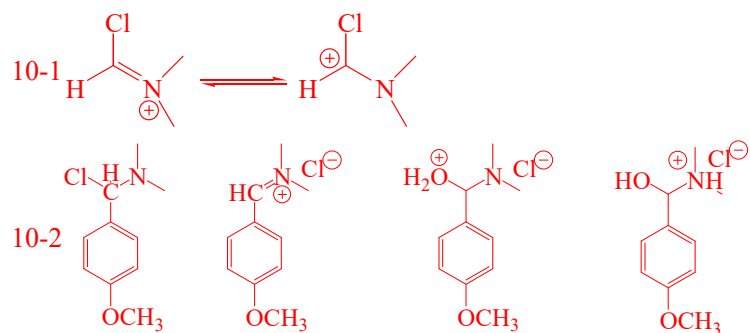


9-2 ②

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)



10-3

