

## 中国化学会第 26 届全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试卷

第 1 题 (7 分)

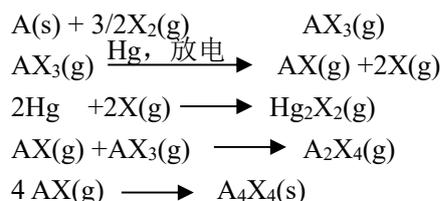
1-1 向硫酸锌水溶液中滴加适当浓度的氨水至过量,发生两步主要反应。简述实验现象并写出两步主要反应的离子方程式。

1-2 化合物 $[\text{Cu}(\text{Pydc})(\text{amp})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的组成为  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$ ,热重分析曲线表明,该化合物受热分解发生两步失重,第一个失重峰在  $200\sim 250^\circ\text{C}$ ,失重的质量分数为 15.2%。第二个失重峰在  $400\sim 500^\circ\text{C}$ ,失重后的固态残渣质量为原化合物质量的 20.0%。Pydc 和 amp 是含有芳环的有机配体。通过计算回答:

(1) 第一步失重失去的组分。

(2) 第二步失重后的固态残渣是什么,解释理由。

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



2-1 指出 A 和 X 各是什么元素。

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

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

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

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

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

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

3-1 写出步骤 a 中滴定反应的方程式。

3-2 写出步骤 b 中溶液由淡紫色变为蓝色的过程中所发生反应的方程式。

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

3-4 通过计算写出蓝色晶体的化学式(原子数取整数)。

第4题(5分) 1976年中子衍射实验证实:  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中只存在3种含钴的  $\text{A}^+$  和  $\text{Cl}^-$ 。  $\text{X}^+$  中所有原子共面, 有对称中心和3个相互垂直的镜面。注: en 是乙二胺的缩写符号。

4-1 画出  $\text{A}^+$  及其立体异构体的结构简图。

4-2 画出  $\text{X}^+$  的结构图。

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

5-1 推求晶体中草酸分子和尿素分子的比例。

5-2 画出一个化学单位的结构, 示出其中的氢键。

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

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

6-2 喹啉酸在水溶液中的  $\text{pK}_{\text{a}1}=2.41$ , 写出其一级电离的方程式(共轭酸碱用结构简式表示)。

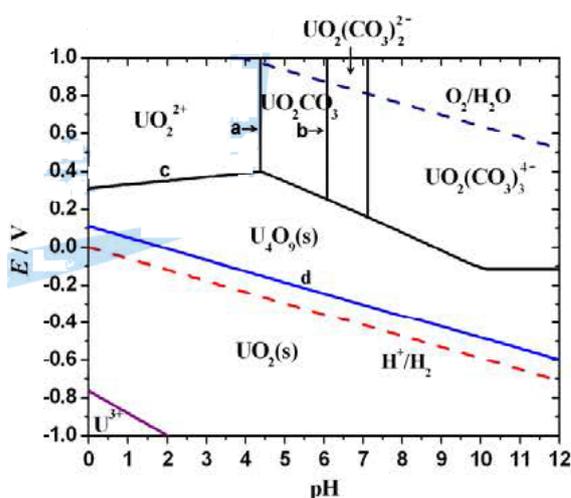
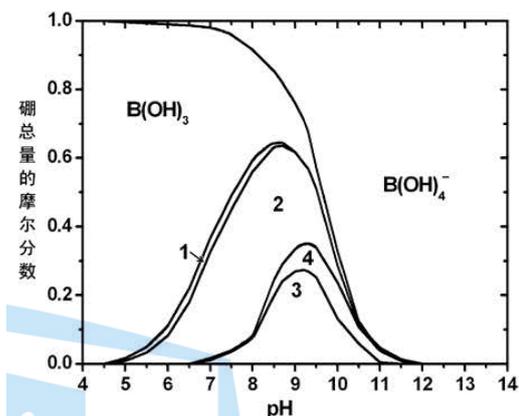
6-3 画出烟酸的结构。

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

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

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

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



第 8 题 (16 分) 右图示出在碳酸—碳酸盐体系 ( $\text{CO}_3^{2-}$  的分析浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 中, 铀的存在物种及相关电极电势随 pH 的变化关系 (E—pH 图, 以标准氢电极为参比电极)。作为比较, 虚线示出  $\text{H}^+/\text{H}_2$  和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  两电对的 E—pH 关系。

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

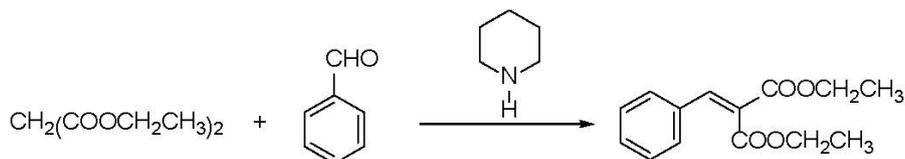
8-2 图中 a 和 b 分别是 pH=4.4 和 6.1 的两条直线, 分别写出与 a 和 b 相对应的铀的物种发生转化的方程式。

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

8-4 在 pH=4.0 的缓冲体系中加入  $\text{UCl}_3$ , 写出反应方程式。

8-5 在 pH=8.0~12 之间, 体系中  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  和  $\text{U}_4\text{O}_9(\text{s})$  能否共存? 说明理由;  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  和  $\text{UO}_2(\text{s})$  能否共存? 说明理由。

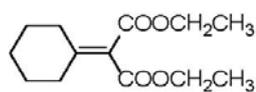
第 9 题 (12 分) Knoevenagel 反应是一类有用的缩合反应。如下图所示, 丙二酸二乙酯与苯甲醛在六氢吡啶催化下生成 2-苯亚甲基丙二酸二乙酯。



9-1 指出该反应中的亲核试剂。

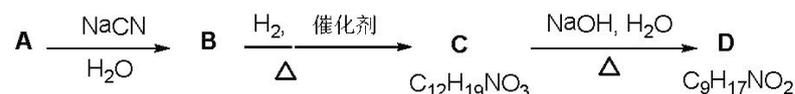
9-2 简述催化剂六氢吡啶在反应中的具体作用。

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

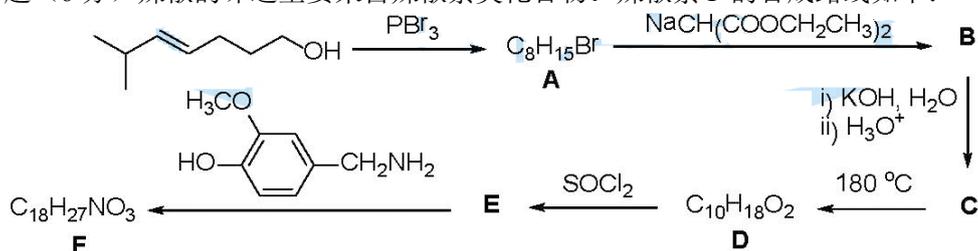


A :

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



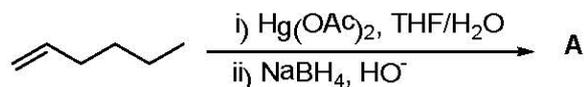
第 10 题 (6 分) 辣椒的味道主要来自辣椒素类化合物。辣椒素 F 的合成路线如下:



画出化合物 A、B、C、D、E 和 F 的结构简式。

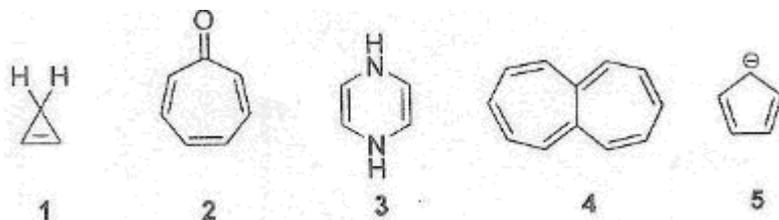
第 11 题 (12 分)

11-1 烯炔羟汞化反应的过程与烯烃的溴化相似。现有如下两个反应:

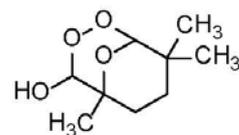


4-戊烯-1-醇在相同条件下反应的主要产物为 B。画出化合物 A 和 B 的结构简式。

11-2 下列有机化合物中具有芳香性的是 \_\_\_\_\_。



化合物 A 经过如下两步反应后生成化合物 D, 回答如下问题:



11-3 写出 B 的名称 \_\_\_\_\_。

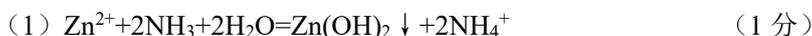
11-4 圈出 C 中来自原料 A 中的氧原子。

11-5 画出化合物 D 的结构简式。

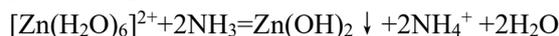
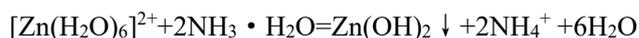
## 中国化学会第 26 届全国高中学生化学竞赛(省级赛区)答案

### 第 1 题 (7 分)

1-1 无色溶液产生白色沉淀, 后逐渐溶解 (1 分, 如只写白色沉淀溶解不扣分, 未表明白色, 扣 0.5 分)



写成如下形式均给分:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$



如写成  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$  也对, 如产物写成  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  扣 0.5 分, 因主要产物是  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

1-2 (1) 水分子或  $\text{H}_2\text{O}$  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 377.8, 失去 3 个水分子, 失重质量分数理论值为 14.3%。1 分

(2)  $\text{CuO}$  或  $\text{Cu}_2\text{O}$  的混合物 (2 分)

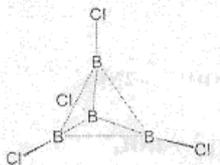
理由:  $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  及  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$  的式量分别为 79.55、143.1 和 377.8。若残渣为  $\text{CuO}$ , 则失重质量分数为  $79.55/377.8=21.1\%$ ; 若残渣为  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 则质量分数为  $143.1/(377.8 \times 2)=18.9\%$ , 实验值为 20% 介于两者之间, 故残渣是两者的混合物。(1 分)

只答  $\text{CuO}$  或只答  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 只得 1 分。答  $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}$  混合物, 计算正确, 理由表述清晰, 也可得 3 分。

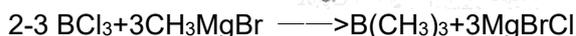
虽然计算正确, 但物质在题设条件下不存在 (如乙炔铜、氢化铜等), 也可得 1 分 (计算分)。

第 2 题 (7 分) A: B X: Cl 共 3 分 各 1.5 分

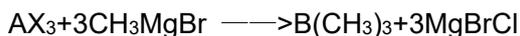
2-2



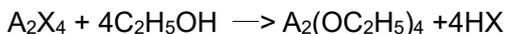
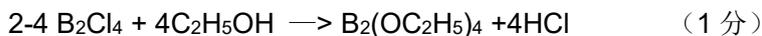
(2 分)



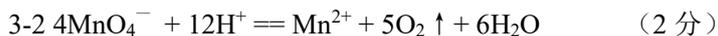
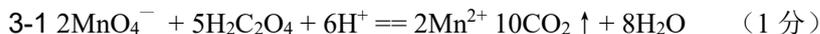
(1 分)



写成  $\text{BCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{MgBr} \longrightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_3 + 3/2\text{MgBr}_2 + 3/2\text{MgCl}_2$  也可



第 3 题 (10 分)



3-4 根据 3-1 中的反应式和步骤 a 中的数据, 得:

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

根据 3-3 中的反应式和步骤 b 中的数据, 可得:

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

$$n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.6124 \text{ mmol} : 1.2416 \text{ mmol} = 0.4933 \approx 0.5$$

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

由电荷守恒, 晶体的化学式为  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

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

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

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

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

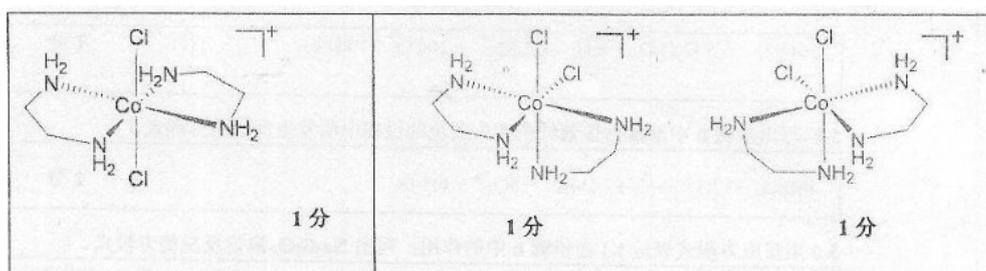
$0.2073\text{g} - 0.6180 \times 10^{-3}\text{mol} \times M[\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] = 0.0109\text{g}$

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

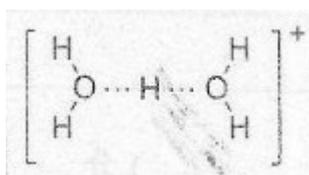
$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.605 : 0.6124 = 0.989 \quad x \approx 1$

其他合理的方式，均给分。

#### 第4题 (5分)



4-1



4-2

(2分) 画成实线扣1分，未写正号不扣分。

#### 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

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

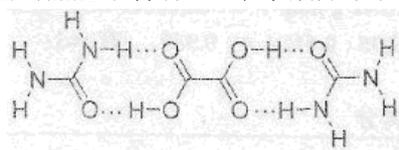
(1) 若晶胞中含 1 个草酸分子和 1 个尿素分子，则质量为  $2.493 \times 10^{-22}\text{g}$ ，密度约为  $0.577\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，不符合测定结果，也不符合对称性要求。

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

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

因而晶胞中含有 22 个草酸分子和 4 个尿素分子，即二者比例 1 : 2。 1分

5-2



(3分)

化学单位：1分 只画出 1 个草酸分子和 1 个尿素分子，不给分。

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 个尿素的氨基与草酸的羧基形成较弱的  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  氢键，得 1 分。

#### 第6题 (6分)



$c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-) \times 4.7 \times 10^{-11} / c(\text{H}^+) = 4.7 \times 10^{-7}$  错误!未找到引用源。) 溶液中以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  为主,  $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol}$  错误!未找到引用源。

1 分

$\text{pH}=4.4$ ,  $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-6} \text{mol}$  错误!未找到引用源。

$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{H}^+) c(\text{HCO}_3^-) / \text{错误!未找到引用源。} = 2.2$  错误!未找到引用源。)

$c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-) \times 4.7 \times 10^{-11} / c(\text{H}^+) = 4.7 \times 10^{-5}$  错误!未找到引用源。)

1 分

溶液中以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCO}_3^-$  形成缓冲溶液。

$c(\text{HCO}_3^-) = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol}$  错误!未找到引用源。/3.2 =  $3.1 \times 10^{-5} \text{mol}$  错误!未找到引用源。

引用源。

0.5 分

$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 2.2$  错误!未找到引用源。) =  $6.8 \times 10^{-3} \text{mol}$  错误!未找到引用源。

0.5 分

其他计算方法合理, 答案正确, 也得满分。

8-2 a:  $\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{UO}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+$  1 分

b:  $\text{UO}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3$  1 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

该半反应消耗  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH}$  增大,  $\text{H}^+$  浓度减小, 不利于反应进行, 故电极电势随  $\text{pH}$  增大而降低, 即  $E-\text{pH}$  线的斜率为负。

8-4 d:  $\text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2 + 1/2\text{H}_2 + 3\text{H}^+$  2 分

由图左下部分的  $E(\text{UO}_2/\text{U}^{3+})-\text{pH}$  关系推出, 在  $\text{pH}=4.0$  时,  $E(\text{UO}_2/\text{U}^{3+})$  远小于  $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ , 故  $\text{UCl}_3$  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  $\text{U}_4\text{O}_9$  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  $\text{O}_2$ , 其还原形态  $\text{U}_4\text{O}_9(\text{s})$  也不能还原水产生  $\text{H}_2$ 。 1 分

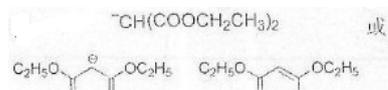
若只答  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  和  $\text{U}_4\text{O}_9(\text{s})$  二者不反应, 只得 0.5 分

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  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:  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 3\text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{U}_4\text{O}_9 + 2\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  1 分

### 第 9 题 (12 分)

丙二酸二乙酯 (写结构简式也可以)



写 给 1 分

答丙二酸二乙酯和六氢吡啶也得 2 分;

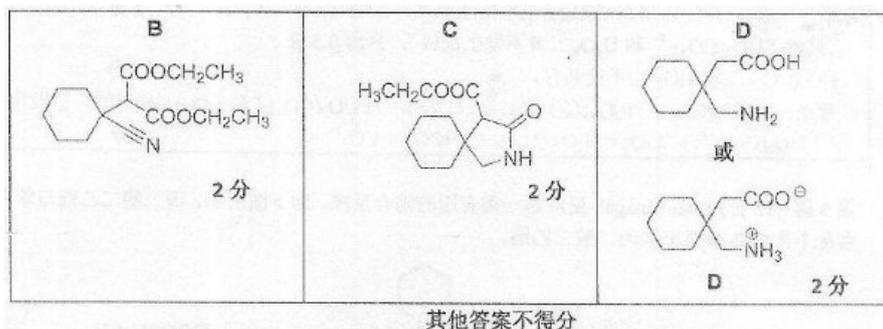
只答六氢吡啶而未答出丙二酸二乙酯不得分。

若笼统答丙二酸二乙酯负离子不得分。

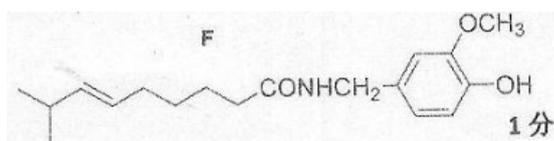
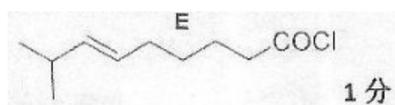
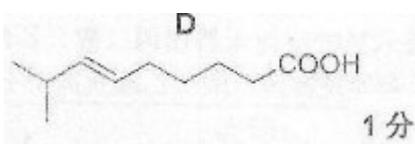
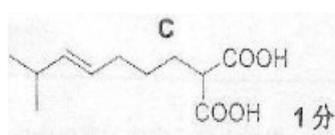
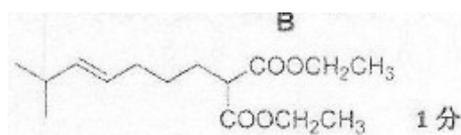
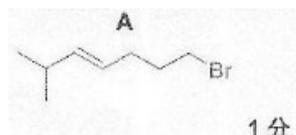
六氢吡啶与苯甲醛反应生成亚胺正离子, 增加其亲电性。或: 与丙二酸二乙酯的  $\alpha$ -氢反应生成碳负离子(1 分)或烯醇负离子, 增强其亲核性 (1 分)。 2 分  
 写出以上两种作用的, 也得满分。

9-3



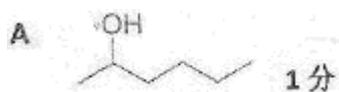


第10题 (6分)



第11题 (12分)

11-1

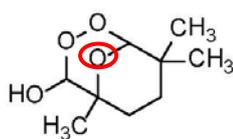


11-2 2和5。共2分；各1分 有错误选项不给分

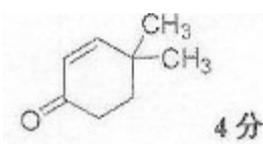
11-3 写出化合物B的名称 臭氧, O<sub>3</sub>。1分 答臭氧化物也可以的1分, 其他答案不给分

11-4 圈出C中来自原料A中的氧原子。

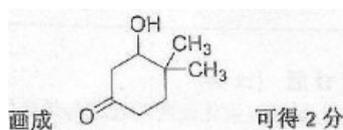
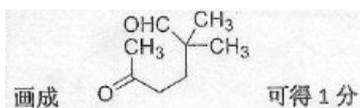
11-5 画出化合物D的结构简式。



1分 其他答案不得分



4分



其他答案不给分