

1997年全国高中学生化学竞赛（初赛）试题与试题分析

编者按：今年的全国高中学生化学竞赛的初赛刚刚结束。我们认为这次竞赛的试题较好地体现了今年5月全国高中学生化学竞赛工作会议上再次肯定的试题的水平要求：原理水平大致与人民教育出版社的《化学读本》相当，基本上不涉及更高一级的，即大学化学的原理，但考虑到冬令营的优胜选手以及参加国际竞赛的选拔，需要补充一定量的静态立体化学的知识(包括立体异构)，当然试题涉及的具体化学内容本身对中学生是陌生的，但用竞赛学生的已有知识以及适当增加的知识为基础是可以理解的。为进一步考察试题的难易，我们对试题作如下的分析。

第一题（10分）

次磷酸 H_3PO_2 是一种强还原剂，将它加入 CuSO_4 水溶液，加热到 $40\sim 50^\circ\text{C}$ ，析出一种红棕色的难溶物 A。经鉴定：反应后的溶液是磷酸和硫酸的混合物；X 射线衍射证实 A 是一种六方晶体，结构类同于纤维锌矿 (ZnS)，组成稳定；A 的主要化学性质如下：

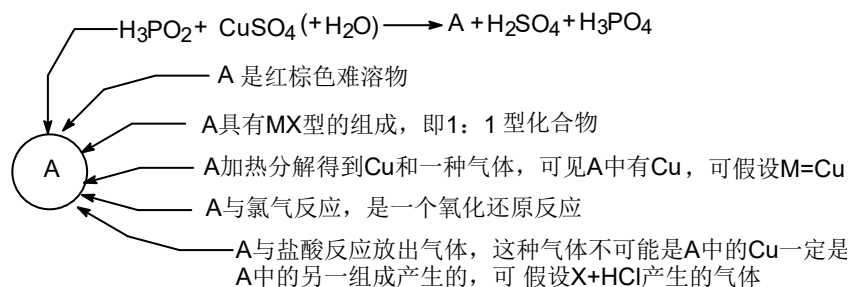
- ①. 温度超过 60°C ，分解成金属铜和一种气体；
- ②. 在氯气中着火；
- ③. 与盐酸应放出气体。

回答如下问题：

1. 写出 A 的化学式。
2. 写出 A 的生成反应方程式。
3. 写出 A 与氯气反应的化学方程式。
4. 写出 A 与盐酸反应的化学方程式。

【解题思路】

整个试题围绕着 A 是什么物质。可以把有关的信息用如下的图形来综合：



首先可以把 A 写成 MX。其中的 M 是铜是无疑的，因 A 经加热分解可以得到铜 ($\text{M}=\text{Cu}$)。X 是什么？这是本题的难点。先根据 MX 具有 ZnS 的结构，是 $\text{M}:\text{X}=1:1$ 的组成，A 只可能是 CuS ， CuP ， CuO 和 CuH 等等，显然，只有 CuH 才是与其他信息对应的，若是 CuS 或 CuO ，生成反应中就找不到被强还原剂 (NaH_2PO_2) 还原的元素，若是 CuP ，与铜和磷的化合价矛盾（按化合价，应是 Cu_3P 或者 Cu_3P_2 ，均不是 ZnS 的组成），所以 A 是 CuH 。如果选手以为 A 是 Cu 、 Cu_2O 、 CuH_2PO_3 、 Cu_3P 、 Cu_3P_2 、 CuH_2P 、 CuHP 等等物质，与 A 的晶体结构属 ZnS 型 ($1:1$ 的 MX) 矛盾，更无后面所述的几种化学性质，不可取。解决了 A 是什么（本题的关键），其余的问题引刃而解。

【解】

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)

【分析】

题面已经告诉反应在水溶液里进行，配平时加水应在情理之中，题面已经告诉得到磷酸和硫酸，因此得到其他别的产物不得分；不配平也不得分，后面的反应式也要配平，不配平不得分。

3. $2\text{CuH} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CuCl}_2 + 2\text{HCl}$ (2分)

【分析】

把 CuCl_2 写成 CuCl 不给分，因铜与氯气反应得到氯化铜属于中学化学知识点。

4. $\text{CuH} + \text{HCl} = \text{CuCl} + \text{H}_2$ (2分)

【分析】

单单写成 CuCl_2 不给分，但如果写成 $\text{CuCl}_2 + \text{Cu}$ 可以考虑给一半分，因这种错误不属于中学的知识点。或写成 $\text{CuH} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2$ 或者 $\text{CuH} + 3\text{HCl} = \text{H}_2\text{CuCl}_3 + \text{H}_2$ 也得分。因各小题明显相关，答不出 CuH 则后面各小题均无分，因此后几小题分值较低。

【评论】

本题涉及的化学概念有氧化还原反应的本质、化合价、化合物的基本类型等。本题涉及的 $\text{A} = \text{CuH}$ 在中学教学内容中根本没有（大学化学里也没有），完全是新的，但试题本身的信息迫使学生认可它的若干基本性质。中学化学里有 NaH 的知识点，因此，不能认为负氢离子是新知识，问题是负氢离子的性质中学化学并没有，但试题给了足够的信息：在高温下发生分解（自身氧化还原反应）；负氢离子是强还原剂（与氯气反应，当然 CuH 中的 Cu^+ 同时也被氧化）；与正氢离子反应放出氢气。本题的思路中的科学假设与科学论证是科学思维的最基本形式；本题较好地考察了竞赛学生思维的严密性、敏捷性、深刻性、广阔性和创造性；既考察发散，又考察收敛；既需要逻辑思维，又需要高度的想象；解题本身就是一种创新思维。考虑到学生可能没有关于一价铜的性质的具体化学知识，在给分的设计中，应答超过中学化学知识水平的，或者答错的，也给分，这种尝试不知大家是否认可。

可惜，据考察某省市的实际应答结果，绝大多数学生得不出 A 是什么，本题得零分，尤其是那些其他题做得较好的可以被选入冬令营的学生得零分。这个结果出乎命题人的预料，也出乎许多预先看过本题的中学老师和中学教研员的预料。这是怎么回事？仔细查阅学生的应答，发现大多数学生以为 A 是铜的磷化物，而且多数认为是 Cu_3P_2 或者 Cu_3P ！这显然不符合试题给出的信息。老师们认为，其可能原因是：①应试学生不理解 A 的晶体结构类同于 ZnS 意味着什么；②缺乏加热温度的半定量概念。题面给出 A 的分解温度是很低的，学生意识不到；③某次高考题里出现过磷化铜，学生就拿来套。这是不是“题海”副作用？学生习惯于用头脑中已知的知识作为套路来解决未知的问题，并不善于用大量信息来得出新的知识。这反映了我国基础教育中的一个大问题：不讲知识是如何形成的，不着重训练综合实际获得的知识信息来得出新的知识。这样下去，我们的学生的创造性思维从何而来？创造性主要来自于归纳而不出自演绎。我们认为，为了培养出具有创造性的人才，应当在中学的科学课程里加强综合、归纳、创新的训练。

附带可以指出，此题的应答差，花费了参赛学生大量的时间，大大影响了学生的心

理承受力,致使他们不能正确地答出后面的试题,这也是命题人始料不及的。这为今后命题提供了一个经验教训。

第二题(13分)

PCl_5 是一种白色固体,加热到 160°C 不经过液态阶段就变成蒸气,测得 180°C 下的蒸气密度(折合成标准状况)为 9.3g/L ,极性为零, $\text{P}-\text{Cl}$ 键长为 204pm 和 211pm 两种。继续加热到 250°C 时测得压力为计算值的两倍。 PCl_5 在加压下于 148°C 液化,形成一种能导电的熔体,测得 $\text{P}-\text{Cl}$ 的键长为 198pm 和 206pm 两种。(P、Cl相对原子质量为 31.0 、 35.5)回答如下问题:

1. 180°C 下 PCl_5 蒸气中存在什么分子?为什么?写出分子式,画出立体结构。
2. 在 250°C 下 PCl_5 蒸气中存在什么分子?为什么?写出分子式,画出立体结构。
3. PCl_5 熔体为什么能导电?用最简洁的方式作出解释。
4. PBr_5 气态分子结构与 PCl_5 相似,它的熔体也能导电,但经测定其中只存在一种 $\text{P}-\text{Br}$ 键长。 PBr_5 熔体为什么导电?用最简洁的形式作出解释。

【解题思路与试题分析】

本题与上题是两种不同类型的信息题。上题是先集中到一点,攻破这个关键,其余问题不难解决。本题是四个虽相关却又相互独立的问题。问题1只涉及第一句话给出的信息。由折合成标准状态的蒸气密度和五氯化磷的化学式量,经过属于中学教学内容的简单的计算,就可以得出: 180°C 下的 PCl_5 是单体,即 PCl_5 就是它的分子式。 PCl_5 分子有5个Cl原子围绕着P原子排列,信息表明其中有两种不同键长的 $\text{P}-\text{Cl}$ 键,可见不可能是平面的五角形的分子(它的磷氯键是一种),一定具有三维立体结构;三维立体结构还可能有两种:三角双锥或者四角锥体,后者的极性不等于零,所以 PCl_5 分子是三角双锥型分子。问题2的相关信息是第二句话给出的。该信息无疑表明, PCl_5 分子在加热到 250°C 时分解了,生成等量/摩尔的两种气态分子。这种分解反应从类型上说,有的学生可能是熟悉的,例如氧化铜分解生成氧化亚铜和氧气,二氧化锰分解生成四氧化三锰和氧气,三氧化硫分解生成二氧化硫和氧气等等。本题是将这种知识迁移到氯化物上来。所以,可以想见,五氯化磷的分解产物是三氯化磷和氯气。如果答不上来,也不会影响解答后面的问题,这叫做东方不亮西方亮,即便受点挫折,也要经受考验,本题在设计时有这种心理素质考验,因而对第二问的信息提供得较少。问题3涉及的是电解质的基本概念:电解质的定义之一是它的熔体能够导电。但是中学课本里对熔体的导电粒子的讨论很少。本问题首先给出 PCl_5 熔体能导电的信息,由这个信息应当想见其中有正、负两种离子存在。那么,是哪两种离子呢?本题的信息是该熔体中有两种不同的 $\text{P}-\text{Cl}$ 键长,这就排除了一种是 Cl^- 另一种是 PCl_4^+ 的可能,因为四配位的 PCl_4^+ 无论如何不会有两种不同的键长(不管它是正四面体型还是平面四边形),所以两种离子可能是 PCl_4^+ 和 PCl_6^- 。这个小题在表述中避免了画出结构式之类的用语,是为减少暗示。问题4是对问题3的一个反馈性的暗示。意思无非是说,若将氯改换成溴,与 PCl_6^- 相似的 PBr_6^- 是不能形成的,因而其中的阴离子只是氯离子。如果学生脑中浮现溴离子比氯离子大得多的图象,就会想象,6个溴离子包在半径很小的 P^{5+} 外面可能实在太挤了,挤不下了,而较小的氯离子则是有可能的。学化学比起学物理需要有更多的想象力,而想象是创新所不可缺少的思维形式,这或许是化学吸引一大批有志为人类进步、社会发展、祖国昌

盛作出一番贡献的人的缘故之一。本题有意进行这样的引导。

【解】

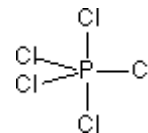
1. $9.5 \times 22.4 = 208.3 \text{g/mol}$ (1分)

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)

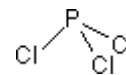
呈三角双锥体。三角双锥分子无极性，有两种键长。(2分)

(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)



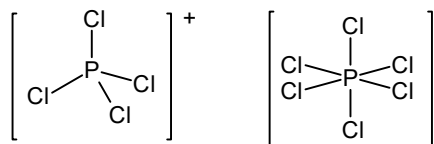
2. $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

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 1mol PCl_5 完全分解成 1mol PCl_3 和 1mol Cl_2 ，共 2mol 。气体由等摩 PCl_3 和 Cl_2 组成。)

3. $2\text{PCl}_5 = \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$



(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)

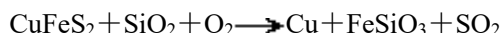
(其他答案只要正确也可得分，但适当扣分。)

【评论】

实际的应答结果是，几乎所有好学生能够得高分。没有立体概念的学生把五氯化磷画成四角锥体，这说明，他们没有注意到该分子没有极性的信息。我们认为，丢三落四是这个阶段的青年人的思维中最致命的弱点，老师们无论怎样努力，青年人思维上的这种特征都会经常地在青年人身上表现出来。我们的教学里应该加强整体性思维的训练，提醒青年人，只知其一不知其二或者攻其一点不及其余都是要不得的。有不少学生，五氯化磷和五溴化磷的电离式写出来了，但画不出这些离子的立体结构，丢了分。这说明我们设计的竞赛水平是击中要害的。不是学生头脑中没有这些几何体的概念，而是没有把这些知识用于考察微观化学物种。我们主张竞赛化学里添加立体概念，单从学过的数学知识应当应用的角度也是合情合理的。我们的学生的数学能力据说是在世界上是领先的，可是其他课程中对数学的应用并不匹配，正如有一位特级教师说的那样，这好比磨刀霍霍却没有肉可切，刀磨快了派不上用场，或者可以比喻成只知快刀切肉，要切鸡却为难了。我们认为这种比喻很生动地反映了我国中学教学中存在的十分需要重视并予以解决的问题。

第三题 (19 分)

用黄铜矿炼铜按反应物和生成物可将总反应可以写成：



事实上冶炼反应是分步进行的。

①黄铜矿在氧气作用下生成硫化亚铜和硫化亚铁：

②硫化亚铁在氧气作用下生成氧化亚铁，并与二氧化硅反应生成矿渣；

③硫化亚铜与氧气反应生成氧化亚铜；

④硫化亚铜与氧化亚铜反应生成铜。

1. 写出上述各个分步反应（①，②，③，④）的化学方程式。

2. 给出总反应方程式的系数。

3. 据最新报道，有一种叫 *Thiobacillus ferrooxidans* 的细菌在氧气存在下可以将黄铜矿氧化成硫酸盐。反应是在酸性溶液中发生的。试写出配平的化学方程式。

4. 最近我国学者发现，以精 CuFeS_2 矿为原料在沸腾炉中和 O_2 (空气) 反应，生成物冷却后经溶解、除铁、结晶，得到 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，成本降低了许多。实验结果如下：

沸腾炉温度/°C		560	580	600	620	640	660
生成物	水溶性 Cu/%	90.12	91.24	93.50	92.38	89.96	84.23
	酸溶性 Cu/%	92.00	93.60	97.08	97.82	98.16	98.19
	酸溶性 Fe/%	8.56	6.72	3.46	2.78	2.37	2.28

回答如下问题：

(1) CuFeS_2 和 O_2 主要反应的方程式为

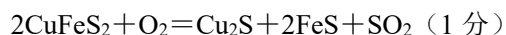
(2) 实际生产过程的沸腾炉温度为 $600 \sim 620^\circ\text{C}$ 。控制反应温度的方法是

(3) 温度高于 $600 \sim 620^\circ\text{C}$ 生成物中水溶性 Cu (%) 下降的原因是

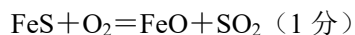
【解题思路与试题分析 1】

本题由三个相互独立的问题组成，可以认为是三个题，占总分的较大比例，但由于都是有关黄铜矿的利用问题，因而被编在一起，而且多少相互之间可以起到“条件不同反应不同”的关联作用。与前两题相比，本题的第一部分比较简单，好像是命题人考虑着对前面的试题可能解答得不好的学生起一点安抚鼓励作用。写四个分步反应的方程式的考核点只是把题面的表述转换成化学方程式，但题面并没有指出生成物中的硫的形态。根据中学化学知识，可以想见它是 SO_2 ，大多数学生应该不会写错。其中第四个反应就是所谓“冰铜”反应，比较特殊，但试题已经告诉大家反应产物的含铜物质应该只有一种，即金属铜，这就降低了难度，可见应答时永远不应离开试题提供的知识背景。

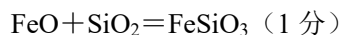
【解 1】



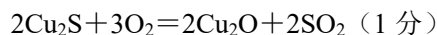
(写 S、 SO_3 不写 SO_2 不得分)



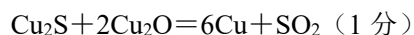
(写 S、 SO_3 不写 SO_2 不得分)



(写其他产物不得分)

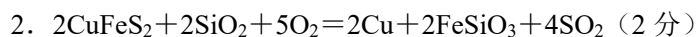


(写 S、 SO_3 不写 SO_2 不得分)



(写 S、 SO_3 不写 SO_2 不得分)

不配平不得分。



【解题思路与试题分析 2】

问题 2 配平总方程式的系数，比较费事，考查机敏。配平的方法很多，条条大路通罗马。比较简单的是不管黄铁矿里的铜、铁和硫应当是什么价态的，假设铁是+2 价的，铜也是+2 价的，硫是-2 价的，这样，铁在反应后价态不变，就省事多了。这种假设不会出现错误，其原因是氧化还原的电子得失总数是一定的。

【解 2】**【解题思路与试题分析 3】**

问题 3 也是写方程式，熟悉过去竞赛试题的选手可能觉得似曾相识，但并非陈题。根据给出的信息，不难首先得出这样的结论：反应得到的溶液由 CuSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 组成。因为有氧气参加反应，铜和铁均应成水溶液中的稳定高价，似不会弄错。考虑到学生可能的错误，判分标准比较松。这个反应的关键是产物里要添硫酸根，为此题面对反应的条件作了说明：酸性溶液；但为避免暗示过多，没有说要加硫酸。

【解 3】

(注：不写硫酸铁而写硫酸亚铁给一半分)

【评论】

分析应答结果，许多学生因不会正确书写离子方程式和分子方程式二而失分。他们写的方程式是“非驴非马”的既非离子方程式又非分子方程式的“混杂”方程式。这种错误是严重的，不利于今后的学习，不能给分。我们建议正常课堂教学要针对学生这种错误来训练。

【解题思路与试题分析 4】

问题 4 比前面的试题更推进一步，信息是以表格中的数据的形式间接地呈现的。表格用沸腾炉的温度首先排除学生对“沸腾”二字的可能误解，这里的“沸腾”并非意味着炉子里有水之类的溶剂（试题设计人估计学生并没有固体在上行气流冲击下如同沸腾的那种工业反应器的概念，并没有考察这样专门的知识，但中学老师说，沸腾炉的概念在讲黄铁矿制硫酸中讲到的）。表格还用水溶性铜、酸溶性铜和酸溶性铁的信息表明，沸腾炉里的含铁产物肯定不是铁的硫酸盐，因为并没有说有水溶性铁，因而可以得出结论：燃烧产物中的铁是以氧化物的方式存在的。（这正是与本题一开始的传统冶炼反应不同之处，否则为什么是最新成果，而且是我国学者的成果呢？）至于铁的氧化物为什么随温度升高溶于酸的程度降低？本题没有要求作答。这个知识大大超过中学生的知识水平。其实，氧化物的酸溶性随煅烧或烧结温度升高而下降是一个普遍现象。例如用作炼钢炉衬里的氧化镁就是经过高温烧结的酸溶性很差的氧化物，还可以举出的典型物质是刚玉（ Al_2O_3 ），用作坩埚等高温容器，酸溶性极差。这些化学知识似应在优秀中学生中间做点普及，不要以为碱性或两性金属氧化物都易溶于酸（热力学上要溶，动力学上不溶！）。本题给分充分考虑了中学生的知识水平，比较宽松。

【解 4】

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



(答 $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 不扣分)

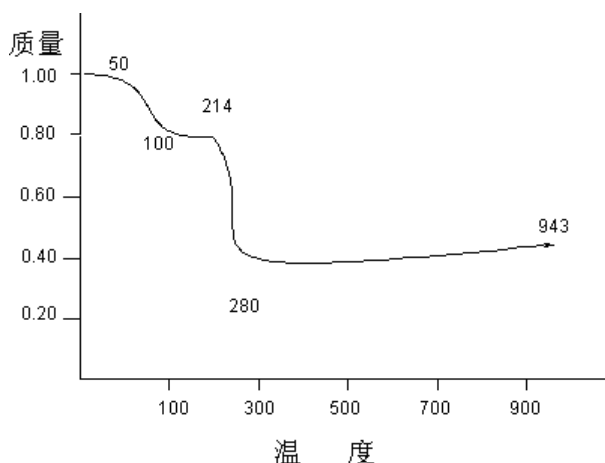
(注:(1)的反应产物不写氧化铁写氧化亚铁或四氧化三铁也可以给一半分。虽然实际反应产物是氧化铁,但对中学生,做出正确判断根据可能不足。)

【评论】

实际应答结果,许多学生只能完成本题的前两个小题,做不出最后一小题。有人认为,可能学生没有关于氧化物的酸溶性的概念的缘故,如果这样,这个小题的设计水平是脱离学生实际的。是否这样,有待今后仔细分析。

第四题(10分)

将固体 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放在一个可以称出质量的容器里加热,固体质量随温度变化的关系如图所示(相对原子质量: H 1.0, C 12.0, O 16.0, Mn 55.0):



纵坐标是固体的相对质量。

说出在下列五个温度区间各发生什么变化,并简述理由:

0~50°C:

50~100°C:

100~214°C:

214~280°C:

280~943°C:

【解题思路与试题分析】

如果说上题最后一部分是“看表释义”,则本题是“看图识字”。试题的题面并没有说实验装置叫什么,是避免过多分散精力。这种仪器叫做热分析仪,本题涉及的是其中的热重分析。本题的解必须通过计算,计算的基础是图中的相对失重,要假设发生一个化学方程,然后进行失重的计算来论证,是否与题面的图中的实验数据相吻合。这种工作方法是实实在在的热重分析方法。当然,这种分析在很大程度上仍然有猜测的成分,因此最后的证实还要靠更多的分析手段,特别是热分解产物的结构分析(本题没有涉及)。

【解】

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

50~100°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)
 $179 \qquad 143 \qquad 143/179 = 0.80$ (1分)

100~214°C MnC_2O_4 稳定区域 (1分)

214~280°C $\text{MnC}_2\text{O}_4 = \text{MnO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ (2分)
 $143 \qquad 71 \qquad 71/179 = 0.40$ (1分)

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

【评论】

应答结果,此题区分度很好;好学生答得好,差学生答不出来。有个学生第一题答

满分，可是这个题完全答不上。这说明这个学生有很好的归纳综合和想象力，可惜缺乏对图表数据的分析的科学训练。

第五题（10分）

1964年Eaton合成了一种新奇的烷，叫立方烷，化学式为 C_8H_8 （A）。20年后，在Eaton研究小组工作的博士后XIONG YUSHENG（译音熊余生）合成了这种烷的四硝基衍生物（B），是一种烈性炸药。最近，有人计划将B的硝基用19种氨基酸取代，得到立方烷的四酰胺基衍生物（C），认为极有可能从中筛选出最好的抗癌、抗病毒，甚至抗爱滋病的药物来。回答如下问题：

1. 四硝基立方烷理论上可以有多种异构体，但仅只一种是最稳定的，它就是（B），请画出它的结构式。

2. 写出四硝基立方烷（B）爆炸反应方程式。

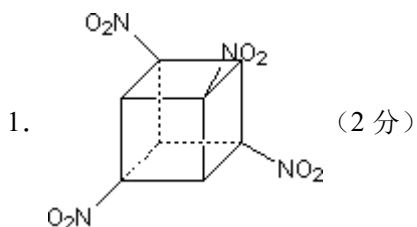
3. 中每个酰胺基是一个氨基酸基团。请估算，B的硝基被19种氨基酸取代，理论上总共可以合成多少种氨基酸组成不同的四酰胺基立方烷（C）？

4. C中有多少对对映异构体？

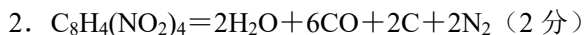
【解题思路与试题分析】

本题立意之一同第四题的最后一部分，意在反映我国学者的科学研究成就。我国有许多学者或学子在美国进修、学习或工作，近年来我国在美国的学者或学子的工作报道越来越多，本题的信息便是其中之一。由于我国大陆的独特拼音，是不难与韩国、越南、海外华裔乃至我国台湾地区的拼音相区别而对研究者的来历作出正确判断的，不过我们并不能确定研究者的中文名称，只能译音。本题涉及的母体化合物——立方烷曾经在全国化学竞赛里出现过，估计有的选手是熟悉的，但为避免不公平起见，还是给出了分子式，使即便不知道的选手通过名称（立方烷）和分子式（ C_8H_8 ）的相互对应也可想象出它的立体结构。随后的信息则全是新的。本题的第一问只要求画最稳定的四硝基立方烷的结构，既避免与过去的试题的重复，又突出了重点。本题第三问和第四问是有趣的数学问题和立体化学问题。化学竞赛里要考数学是这类试题的命题人坚持不懈的努力，而本题力图从一个新的角度出发讨论数学问题。本题立体化学问题大大超过了中学化学水平，但符合章程的规定以及我国此级竞赛试题的传统。我们认为，单就立体化学的这种水平而言，这种层次的竞赛仍然应当坚持的（别的另说）。考察立体异构时，学生应该想象：本题的立方烷母体可以相当于一个连着四个基团的碳原子（从立体几何的角度，正四面体的中心若放到立方体的体心位置，则四面体的四个顶角就恰处于立方体的相间的顶角），这点想象力是解本题所必需的。

【解】



（注：只要四个硝基在相间的位置上都是正确的，其他答案不给分。）



(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)

【评论】

应答结果, 大多数学生答不出2、3、4小题。对于2, 多数学生写方程式时加了氧气。这显然是不懂得爆炸是什么。也不懂得爆炸与燃烧的区别。尽管中学课本里有硝酸铵分解的示例, 但没有建立爆炸的概念。对于3、4, 大家认为, 这是由于应试学生不能首先建立 AX_4 、 AX_3Y ……等通式, 如果有了这种通式, 数学中的组合概念就可用上了。这说明学生抽象能力的缺乏。

第六题 (12分)

NO的生物活性已引起科学家高度重视。它与超氧离子(O_2^-)反应, 该反应的产物本题用A为代号。在生理pH值条件下, A的半衰期为1~2秒。A被认为是人生病, 如炎症、中风、心脏病和风湿病等引起大量细胞和组织毁坏的原因。A在巨噬细胞里受控生成却是巨噬细胞能够杀死癌细胞和入侵的微生物的重要原因。科学家用生物拟态法探究了A的基本性质, 如它与硝酸根的异构化反应等。他们发现, 当 ^{16}O 标记的A在 ^{18}O 标记的水中异构化得到的硝酸根有11% ^{18}O , 可见该反应历程复杂。回答如下问题:

1. 写出A的化学式。写出NO跟超氧离子的反应。这你认为A离子的可能结构是什么? 试写出它的路易斯结构式(即用短横表示化学键和用小黑点表示未成键电子的结构式)。

2. A离子和水中的 CO_2 迅速一对一地结合。试写出这种物种可能的路易斯结构式。

3. 含 Cu^+ 离子的酶的活化中心, 亚硝酸根转化为一氧化氮。写出 Cu^+ 和 NO_2^- 在水溶液中的反应。

4. 在常温下把NO气体压缩到100个大气压, 在一个体积固定的容器里加热到 $50^\circ C$, 发现气体的压力迅速下降, 压力降至略小于原压力的 $2/3$ 就不再改变, 已知其中一种产物是 N_2O , 写出化学方程式。并解释为什么最后的气体总压力略小于原压力的 $2/3$ 。

【解题思路与试题分析】

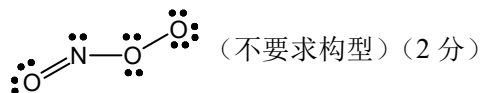
曾经被选为明星分子的NO的生物化学功能在我国举办的第27届国际化学奥林匹克竞赛试题中涉及过, 本题的题面表述远比上述试题复杂, 为解题而提供的有用的信息掩藏在逻辑复杂的表述中。这或许是命题人有意在考察选手获取信息、综合信息、分析信息的能力。例如在表述中两次提到A是硝酸根的异构体, 但并没有直截了当地这样说。硝酸根的异构体除过氧亚硝酸根外不可能是别的, 这一点学生似不难得出。而第二问涉

及的过氧亚硝酸根离子与二氧化碳分子的结合产物就有两种可能性，显然，写一种是不全面的。本题后两题看答案就能理解，不再赘述。

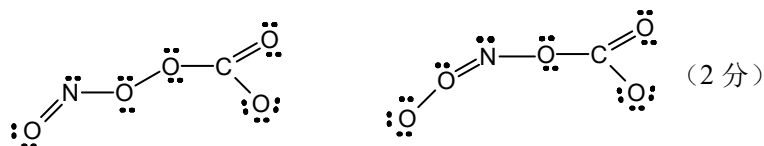
【解】

1. ONO_2^- (1分)

$\text{NO} + \text{O}_2^- = \text{ONO}_2^-$ (1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)



(不要求构型，但只写一种可能的得一半分)

3. $\text{NO}_2^- + \text{Cu}^+ + 2\text{H}^+ = \text{NO} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (写 2OH^- 也得分) (2分)

4. $3\text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$ (歧化反应) (2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)

【评论】

此题应答结果不理想。有的学生没有注意到 A 是硝酸根的异构体这样一个重要的信息(题面里两次提到)，有的学生将过氧团写成与氮原子的三元环。这似乎也可以算对，至少应给几分。这说明这个试题的答案不唯一。但从 A 的生成反应以及 A 与 CO_2 的反应看，这种结构显然并不合理，所以命题人没有考虑到没有这种观念的青年学生的可能应答。

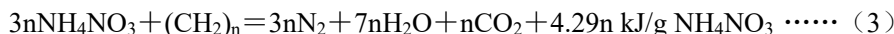
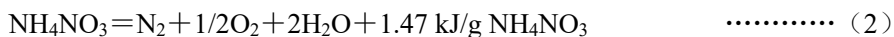
第七题 (15分)

回答如下几个问题

1. 近期发现不需要外加能源、节约水源而能除去废水中的卤代烷(有碍于人类健康)的方法:把铁放在含卤代烷的废水中,经一段时间后卤代烷“消失”。例如废水中的一氯乙烷经 14.9d 后就检不出来了。目前认为反应中卤代烷(RCH_2X)是氧化剂。写出反应式并说明(按原子)得失电子的关系。

2. 电解 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ 熔体制铝比电解 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 制铝节省电能约 30%。为什么现仍用后一种方法制铝?

3. NH_4NO_3 热分解及和燃料油[以 $(\text{CH}_2)_n$ 表示]反应的方程式及反应热分别为:



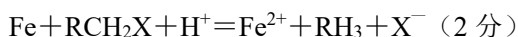
试问:由以上三个热化学方程式可得出哪些新的热化学方程式?

4. 参照水溶液化学反应的知识回答下面的问题:在液态 BrF_3 中用 KBrF_4 滴定 $\text{Br}_2\text{PbF}_{10}$, 过程中出现电导最低点。写出有关反应式。

【试题分析与解题思路 1】

本题由四个小题组成，因而得分点较多。第一小题目面明确提到卤代烷可以跟金属铁起反应，反应中卤代烷是氧化剂，没有说的是卤代烷变什么和铁变什么。由于该反应对学生是很陌生的，是无机与有机的结合点，看似简单实在不易。但在实际面对铁与卤代烃的反应方程式时，猜出卤代烃被还原是生成烃而铁被氧化是生成二价铁是不难的。氢原子不足了，因而反应物里应添氢离子（质子）。这个试题猜测的成分较高，信息量过少。卤代烃被还原究竟得到什么烃？答案给出的是最简单的情况。写其他烃也不能说就答错了。但无论如何卤代烃里的氯反应后应当变成氯离子而不会是氯气之类，否则有悖题意（卤代烃被还原）。

【解 1】



反应中 1mol Fe 失 2mol 电子，C 得 2mol 电子。（1分）

【评注】

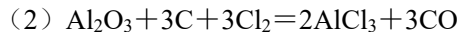
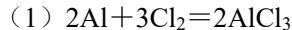
应试结果此题得分率很高。区分度不大。

【试题分析与解题思路 2】

学生在解第二小题目时可能会觉得不知题面给的信息意味着什么而束手无策。这是在考察学生的实际观念。如果想到用 AlCl_3 电解制铝省电而不用，可能是因为制备 AlCl_3 仍然要用电，就上了正道。制备一种有用的化学品必定要考虑原料来源，这是制备反应的一般原则。

【解 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）

【注】

此题的应答可能与标准答案的表述不同，但只要说到点子上都可得分。

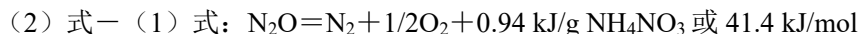
【评注】

应答结果，大多数学生答不出来。因为学生没有从原料的来源上考虑问题。这就是说，命题人的测试切中要害，我们现在的中学教学在联系实际的理解上可能有些问题。

【试题分析与解题思路 3】

第三小题目需要反复思考题面给出的三个反应的可能组合才会找到答案。这个试题是热化学定律的灵活运用。思考容量大，但最后得到的结果是唯一的。

【解 3】



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）

【试题分析与解题思路 4】

第四小题目信息分析是很难的，只有想象力丰富的学生才可能答得上来。如果学生想到滴定反应电导降低意味着产物的离子总数比反应物离子总数少，就应将水溶液中的

