中国化学会 2002 年全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试题

（2002 年 9 月 15 日　9：00－12：00　共计 3 小时）

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	总计
满分	5	6	3	6	13	8	8	9	8	10	5	8	11	100
得分														
评卷人														

- **竞赛时间 3 小时。迟到超过 30 分钟者不能进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到，把试卷（背面前上）放在桌面上，立即起立撤离考场。**
- **试卷装订成册，不得拆散。所有解答必须写在站定的方框内，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。**
- **允许使用非编程计算器以及直尺等文具。**

相对原子质量

H 1.008																	He 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 63.39	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]	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 183.8	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－La	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

第 1 题（5 分）阅读如下信息后回答问题：元素 M，其地壳丰度居第 12 位，是第 3 种蕴藏最丰富的过渡元素，是海底多金属结核的主要成分，是黑色金属，主要用途：炼钢，也大量用来制作干电池，还是动植物必需的微量元素。

1．M 的元素符号是_____。

2．M 的最重要矿物的化学式是_____。

3．M 的三种常见化合物是_____、_____和_____。

【答案】

1．Mn（1 分）

2．MnO_2（1 分）

3．M 的三种常见化合物是 MnO_2、$MnSO_4$ 和 $KMnO_4$。（3 分）

注：必须答 MnO_2 和 $KMnO_4$，而 Mn(II)盐也可答硝酸锰等。

第 2 题（6 分）用地壳中某主要元素生产的多种产品在现代高科技中占重要位置，足见化学对现代物质文明的重要作用。例如：

1．计算机的芯片的主要成分是_____；

2．光导纤维的主要成分是_____：

3．目前应用最多的太阳能电池的光电转化材料是_____；

4．用作吸附剂、干燥剂、催化剂或催化剂载体的人造分子筛大多是一类称为的化合物；

5．有一大类化合物，结构独特，兼备无机材料和有机材料双重性能，有耐温、电绝缘性好、难燃、憎水、耐腐蚀……等特性，广泛用于航空航天、电子电气、建筑、运输等行业，用于密封、粘合、润滑、涂层、表面活性、防水、防潮……，已为现代社会不可替代的新材料。这类材料在分子结构上的特点是_____和_____。

【答案】

1．硅（或 Si 或单晶硅）（1 分）

2．二氧化硅（或 SiO_2）（1 分）

3．硅（或 Si）（1 分）

4．铝硅酸盐（或硅铝酸盐）（1 分）

注：此题明确是分子筛, 不应答硅胶，答硅酸盐也不给分。

5．具有 Si－O 键　与硅相连的烃基（2 分）

第 3 题（3 分）最近有人用高能 ^{26}Mg 核轰击 $^{248}_{96}Cm$ 核，发生核合成反应，得到新元素 X。研究者将 X 与氧气一起加热，检出了气态分子 XO_4，使 X 成为研究了化学性质的最重元素。已知的 X 同位素如下表所示，上述核反应得到的核素是其中之一，该核素的衰变性质保证了其化学性质实验获得成功。

质量数	半衰期	衰变方式
263	1s	释放 α 粒子
264	0.00008s	释放 α 粒子；或自发裂变
265	0.0018s	释放 α 粒子；或自发裂变
266	不详	不详
267	0.033s	释放 α 粒子；或自发裂变
268	不详	不详
269	9.3s	释放 α 粒子

1．X 的元素符号是_____。

2．用元素符号并在左上角和左下角分别标注其质量数和质子数，写出合成 X 的核反应方程式（方程式涉及的其他符号请按常规书写）。

【答案】

1．Hs（1 分）

2．$^{26}_{12}Mg + ^{248}_{96}Cm = ^{269}_{108}Hs + 5n$（2 分）（n 也可写成 $^{1}_{0}n$ 等, 但写成“中子”扣 1 分）

第 4 题（6 分）

1．汞与次氯酸（摩尔比 1∶1）发生反应，得到 2 种反应产物，其一是水。该反应的方程式为_____；反应得到的含汞产物的中文名称为_____。

2．N_2H_4 在一定条件下热分解，产生 NH_3、N_2 和 H_2，后两者摩尔比为 3∶2，写出反应方程式_____。

3．第二周期元素 A 与氢形成的如下化合物中的 A－A 键的键能（kJ/mol）：

CH_3－CH_3　346，　H_2N—NH_2　247，　HO－OH　207

试问：它们的键能为什么依次下降？

【答案】

1．2Hg＋2HClO＝Hg_2OCl_2＋H_2O（1 分）　碱式氯化汞（或氯氧化汞）（1 分）

注：Hg_2OCl_2 也可写成 HgO・$HgCl_2$ 或 $HgCl_2$・HgO

2．$7N_2H_4$＝$8NH_3$＋$3N_2$＋$2H_2$（2 分）

3．乙烷中的碳原子没有孤对电子，肼中的氮原子有 1 对孤对电子，过氧化氢中的氧有 2 对孤对电子，使 A—A 键的键能减小。（2 分）

第 5 题（13 分）六配位（八面体）单核配合物 $MA_2(NO_2)_2$ 呈电中性；组成分析结果：M 31.68%，N 31.04%，C 17.74%；配体 A 不含氧：配体$(NO_2)^x$ 的氮氧键不等长。

1．该配合物中心原子 M 是什么元素？氧化态多大？给出推理过程。

2．画出该配合物的结构示意图，给出推理过程。

3．指出配体$(NO_2)^x$ 在“自由”状态下的几何构型和氮原子的杂化轨道。

4．除本例外，上述无机配体还可能以什么方式和中心原子配位？用图形画出三种。

【答案】

1．n_M∶n_N＝21.68/M_M∶31.04/14＝1∶(2y＋2)

M_A＝19.56×(y＋1)

y＝2（设 y 为其他自然数均不合题意），得 M_M＝58.7 (g/mol)

查周期表，M＝Ni

由配体$(NO_2)^x$ 的两个氮氧键不等长，推断配体为单齿配体，配位原子为 O，

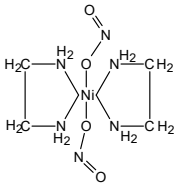
故配体为 NO_2^-，因此，Ni 的氧化数为＋2。（4 分）

注：推理过程合理都给分，不合理，即使结果正确也扣 2 分。

2．设配合物中碳原子数为 n_C，则：n_C∶n_N＝17.74/12∶31.04/14＝0.667

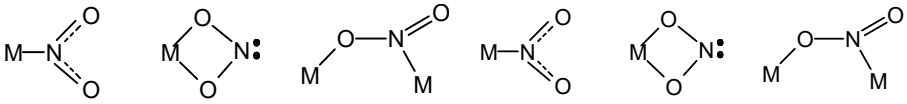
已知 n_N＝2×2＋2＝6, 所以，n_C＝0.677×6＝4

求出摩尔质量，由于剩余量过小，只能设 A 是氮氢化合物，由此得氢数，可推得配体 A 为 $H_2NCH_2CH_2NH_2$，

配合物的结构示意图为：  （4 分）

注：合理推理过程 2 分，结构图 2 分

3．（根据 VSEPR 理论，可预言）NO_2^-为角型，夹角略小于 120°，N 取 sp^2 杂化轨道。（2 分）

4．  （3 分）

注：只要图形中原子的相对位置关系正确即可得分；画出其他合理配位结构也得分，如氧桥结构、NO_2^-桥结构等

第 6 题（8 分）化合物 A 俗称“吊白块”，年产量上万吨，主要用于染色工艺，具还原性和漂白性，对热不稳定，有毒。近年报道，我国一些不法商人违章地将 A 添加到米、面、腐竹、食糖等食品中增白，导致多起严重食物中毒事件，如某地曾发生五所学校 400 余名学生食用含 A 食品一次性中毒事件。已知：

- 固体 A·$2H_2O$ 的摩尔质量为 154g/mol；
- A 的晶体结构及其水溶液的电导证实 A 是钠盐，每摩尔 A 含 1 摩尔钠离子。
- A 在水中的溶解度极大，20℃饱和溶液 A 的质量分数达 45%。
- A 的制备方法之一是，在 NaOH 溶液中分甲醛与 $Na_2S_2O_4$（连二亚硫酸钠）反应（摩尔比 1∶1），反应产物为 A 和亚硫酸钠。
- A 在化学上属于亚磺酸的衍生物，亚磺酸的通式为 RSO_2H，R 为有机基团。

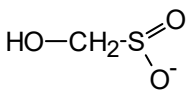
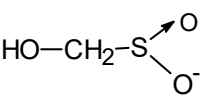
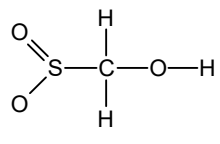
1．画出 A 的阴离子的结构（简）式。

2．写出上述制备 A 的“分子方程式”。

3．给出 A 的化学名称。

【答案】

1．M_A＝32＋3×16＋3×1＋12＋23＝118　　118＋36＝154


（或$[HOCH_2SO_2]^-$或

或

等）（3 分）

2．$Na_2S_2O_4$＋CH_2O＋NaOH＝$HOCH_2SO_2^-Na^+$＋Na_2SO_3（3 分）

（或 $Na_2S_2O_4$＋CH_2O＋NaOH＝$HOCH_2SO_2Na$＋Na_2SO_3

或 $Na_2S_2O_4$＋CH_2O＋NaOH＝$NaSO_2CH_2OH$＋Na_2SO_3）

注：写不写结晶水都可以

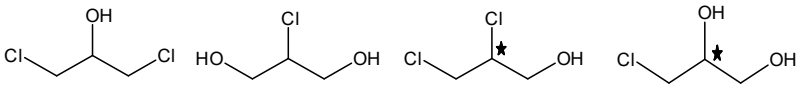
3．“羟甲亚磺酸钠”（或“羟甲基亚磺酸钠”）（2 分）

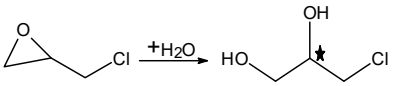
第 7 题（8 分）据报道，我国酱油出口因“氯丙醇”含量超标而受阻。

1．据研究，酱油中的“氯丙醇”的来源可能是酱油原料中的杂质脂肪水解产物甘油的羟基被氯取代的衍生物；另一来源可能是用离子交换树脂纯化水配制酱油，由于交换树脂采用 1，2－环氧－3－氯丙烷（代号 A）作交联剂，残留的 A 水解会产生“氯丙醇”；此外，A 还可能来自包装食品的强化高分子材料。试写出由甘油得到的“氯丙醇”的结构简式和 A 水解的反应方程式，反应涉及的有机物用结构简式表示。

2．在同一个碳上同时有 2 个羟基或者一个羟基和一个氯原子的“氯丙醇”是不稳定的，在通常条件下会发生消除反应，请给出 2 个反应方程式作为例子。

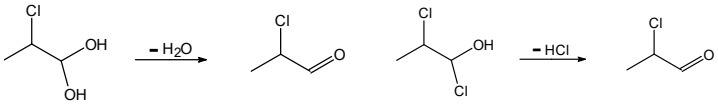
【答案】

1．

（4 分）



（2 分）

注：标不标对映体得分相同。

2． 

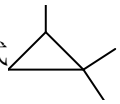
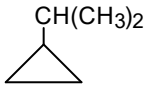
（各 1 分）

第 8 题（9 分）化合物 A 和 B 的元素分析数据均为 C 85.71%，H 14.29%。质谱数据表明 A 和 B 的相对分子质量均为 84。室温下 A 和 B 均能使溴水褪色，但均不能使高锰酸钾溶液褪色。A 与 HCl 反应得 2，3－二甲基－2－氯丁烷，A 催化加氢得 2，3－二甲基丁烷；B 与 HCl 反应得 2－甲基－3－氯戊烷，B 催化加氢得 2，3－二甲基丁烷。

1．写出 A 和 B 的结构简式。

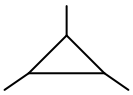
2．写出所有与 A、B 具有相同碳环骨架的同分异构体，并写出其中一种异构体与 HCl 反应的产物。

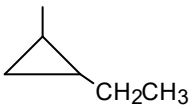
【答案】

1．A 的结构简式  B 的结构简式 

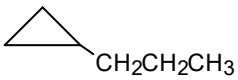
（各 2 分）

2．结构简式 与 HCl 反应产物的结构简式


$CH_3CH_2CH-CHCH_3$
CH_3 Cl



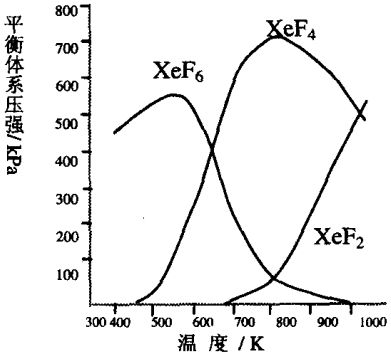
$CH_3CH-CHCH_2CH_3$
CH_3 Cl



$CH_3CH_2CHCH_2CH_2CH_3$
Cl

注：同分异构体各 1 分；写对任一“对应的”水解产物得 2 分。

第 9 题（8 分）Xe 和 F_2 反应，可得三种氟化物，视反应条件而定。下图表述的是将 0.125mol/L Xe 和 1.225mol/L F_2 为始态得到的生成物在平衡体系内的分压与反应温度的关系。



1．应在什么温度下制备 XeF_2 和 XeF_4？

2．Xe 和 F_2 生成 XeF_6 和 XeF_4，哪个反应放热更多？

生成_____的反应放热更多。理由：

3．为有效地制备 XeF_2，应在什么反应条件下为好？简述理由。

【答案】

1．约 550K　约 850K（各 1 分）

2．XeF_6　若 Xe 与 F_2 生成 XeF_4 的反应放热多，反应 $XeF_4+F_2=XeF_6$ 将是吸热反应，温度升高应有利于 XeF_6 的生成，而由附图可见，事实恰恰相反。（4 分）

（或答：反应 $XeF_6=XeF_4+F_2$ 发生在相对高的温度下；或答：上述正向反应是体积增大的反应，所以正向反应是吸热的）

3．在上图条件下必须在高温下才能制备 XeF_2, 但高温要求的技术问题太多，因而，应降低投料中 F_2/Xe 的比值，可有效制备 XeF_2。（2 分）

第 10 题（10 分）某远洋船只的船壳浸水面积为 4500m^2，与锌块相连来保护，额定电流密度为 150mA/m^2，预定保护期限 2 年，可选择的锌块有两种，每块的质量分别为 15.7kg 和 25.9kg，通过每块锌块的电流强度分别为 0.92A 和 1.2A。计算说明，为达到上述保护船体的目的，最少各需几块锌块？用哪种锌块更合理？为什么？

【答案】

首先算出通过体系的总电量：

$2\times365d\times24h/d\times60min/h\times60s/min=6.307\times10^7s$　（1 分）

$0.0150A/m^2\times4500m^2=67.5A$　（1 分）

$67.5A\times6.307\times10^7s=4.257\times10^9C$　（1 分）

其次计算总共需要多少锌：电子的量为：

$4.257\times10^9C/9.65\times10^4C/mol=4.411\times10^4mol$　（1 分）

锌量：4.411×10^4 mol$\times$65.4g/mol/2×10^{-3}kg/g$=1443kg=1.44\times10^3$ kg　（1 分）

需质量为 15.7kg/块的锌块数为：1.44×10^3kg/15.7 kg/块$=91.7$ 块≈92 块（1 分）

92 块$\times$0.92A/块$=85A>67.5$ A，电流强度可以达到要求。　（1 分）

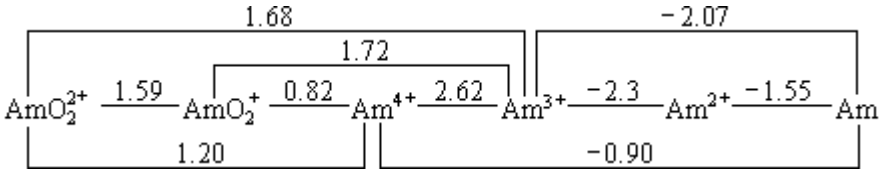
25.9 kg/块：1.44×10^3kg/25.9 kg/块$=55.6$ 块≈56 块　（1 分）

56 块$\times$1.2A/块$=67.2A<67.5A$，电流强度达不到要求，应当加 1 块，则

57 块$\times$1.2 A/块$=68.4A$，电流强度才能达到要求。　（1 分）

选用较重的锌块更合理，因其电流强度较小，理论上可以保证 2 年保护期限，而用较轻的锌块因其电流强度太大，不到 2 年就会消耗光。（1 分）

第 11 题（5 分）镅（Am）是一种用途广泛的锕系元素。^{241}Am 的放射性强度是镭的 3 倍，在我国各地商场里常常可见到 ^{241}Am 骨密度测定仪，检测人体是否缺钙：用 ^{241}Am 制作的烟雾监测元件已广泛用于我国各地建筑物的火警报警器(制作火警报警器的 1 片 ^{241}Am 我国批发价仅 10 元左右)。镅在酸性水溶液里的氧化态和标准电极电势（$E^{\ominus}/V$）如下，图中 2.62 是 Am^{4+}/Am^{3+} 的标准电极电势，－2.07 是 Am^{3+}/Am 的标准电极电势，等等。一般而言，发生自发的氧化还原反应的条件是氧化剂的标准电极电势大于还原剂的标准电极电势。



试判断金属镅溶于过量稀盐酸溶液后将以什么离子形态存在。简述理由。

附：$E^{\ominus}(H^+/H_2)=0V$；$E^{o}(Cl_2/Cl^-)=1.36V$；$E^{o}(O_2/H_2O)=1.23V$。

【答案】

要点 1：$E^{\ominus}(Am^{n+}/Am)<0$，因此 Am 可与稀盐酸反应放出氢气转化为 Am^{n+}，$n=2,3,4$；但 $E^{\ominus}(Am^{3+}/Am^{2+})<0$，$Am^{2+}$一旦生成可继续与 H^{+}反应转化为 Am^{3+}。（1 分）

（或答：$E^{\ominus}(Am^{3+}/Am)<0$，$n=3$）

要点 2：$E^{\ominus}(Am^{4+}/Am^{3+})>E^{\ominus}(AmO_2^{+}/Am^{4+})$，因此一旦生成的 Am^{4+}会自发歧化为 AmO_2^{+}和 Am^{3+}。（2 分）

要点 3：AmO_2^{+}是强氧化剂，一旦生成足以将水氧化为 O_2，或将 Cl^{-}氧化为 Cl_2，转化为 Am^{3+}，也不能稳定存在。（1 分）

相反，AmO_2^{+}是弱还原剂，在此条件下不能被氧化为 AmO_2^{2+}。

要点 4：Am^{3+}不会发生歧化（原理同上），可稳定存在。（1 分）

结论：镅溶于稀盐酸得到的稳定形态为 Am^{3+}。

第 12 题（8 分）组合化学是一种新型合成技术。对比于传统的合成反应如 A＋B＝AB，组合化学合成技术则是将一系列 A_i（i＝1，2，3，…）和一系列 B_j（j＝1，2，3，…）同时发生反应，结果一次性地得到许多个化合物的库（library），然后利用计算机、自动检测仪等现代化技术从库中筛选出符合需要的化合物。今用 21 种氨基酸借组合化学技术合成由它们连接而成的三肽（注：三肽的组成可以是 ABC，也可以是 AAA 或者 AAB 等等，还应指出，三肽 ABC 不等于三肽 CBA：习惯上，书写肽的氨基酸顺序时，写在最左边的总有未键合的α－氨基而写在最右边的总有未键合的羧基）。

1．该组合反应能得到多少个三肽的产物库。答：_____个。

2．假设所得的库中只有一个三肽具有生物活性。有人提出，仅需进行不多次实验，即可得知活性三肽的组成（每次实验包括对全库进行一次有无生物活性的检测）。请问：该实验是如何设计的？按这种实验设计，最多需进行多少次实验，最少只需进行几次实验？简述理由。

【答案】

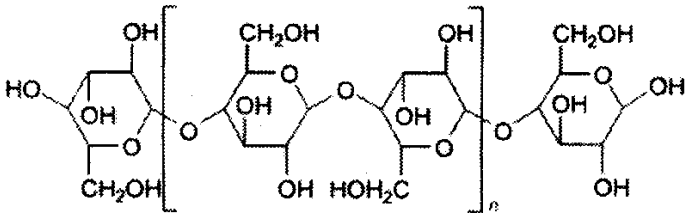
1．$21^3=9261$

2．答案的要点有：

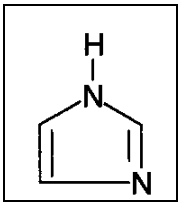
①．实验设计：每次减少 1 个氨基酸用 20 个氨基酸进行同上组合反应，若发现所得库没有生物活性，即可知被减去的氨基酸是活性肽的组分。（2 分）

②．若头三次实验发现所得库均无生物活性，则可知被减去的三种氨基酸是活性肽的组成。因此，最少只需进行 3 次实验就可完成实验。（2 分）

第 13 题（11 分）离于液体是常温下呈液态的离子化合物，已知品种几十种，是一类“绿色溶剂”。据 2002 年 4 月的一篇报道，最近有人进行了用离子液体溶解木浆纤维素的实验，结果如下表所示：向溶解了纤维素的离子液体添加约 1.0%（质量）的水，纤维素会从离子液体中析出而再生；再生纤维素跟原料纤维素的聚合度相近；纤维素分子是葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）的缩合高分子，可粗略地表示如下图，它们以平行成束的高级结构形成纤维；葡萄糖缩合不改变葡萄糖环的结构；纤维素溶于离子溶液又从离子液体中析出，基本结构不变。



n ＝ 400 ～ 1000



表木浆纤维在离子液体中的溶解性		
离子液体	溶解条件	溶解度（质量%）
$[C_4min]Cl$	加热到 100℃	10%
$[C_4min]Cl$	微波加热	25%，清澈透明
$[C_4min]Br$	微波加热	5～7%
$[C_4min]SCN$	微波加热	5～7%
$[C_4min][BF_4]$	微波加热	不溶解
$[C_4min][PF_4]$	微波加热	不溶解
$[C_6min]Cl$	微波加热	5%
$[C_8min]Cl$	微波加热	微溶

表中$[C_4min]Cl$是 1－（正）丁基－3－甲基咪唑正一价离子的代号，“咪唑”的结构如右上图所示。

回答如下问题：

1．在下面的方框中画出以$[C_4min]^+$为代号的离子的结构式。

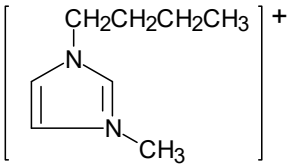
2．符号$[C_6min]^+$和$[C_8min]^+$里的 C_6 和 C_8 代表什么？答：_____和_____。

3．根据上表所示在相同条件下纤维素溶于离子液体的差异可见，纤维素溶于离子液体的主要原因是纤维素分子与离子液体中的_____之间形成了_____键；纤维素在$[C_4min]Cl$、$[C_4min]Br$、$[C_4min][BF_4]$中的溶解性下降可用_____来解释，而纤维素在$[C_4min]Cl$、$[C_6min]Cl$和$[C_8min]Cl$中溶解度下降是由于_____的摩尔分数_____。

4．在离子液体中加入水会使纤维素在离子液体里的溶解度下降，可解释为：_____。

5．假设在$[C_4min]Cl$里溶解了 25%的聚合度 n＝500 的纤维素，试估算，向该体系添加 1.0%（质量）的水，占整个体系的摩尔分数多少？假设添水后纤维素全部析出，析出的纤维素的摩尔分数多大？

【答案】

1. 

（2 分）

注：不加括号而将“＋”加在甲基氮上也正确。丁基用锯齿状无氢简式表示得分相同。

2．己基　辛基（1 分）

3．阴离子（或负离子）　氢　Cl^-、Br^-、BF_4^-结合氢的能力下降　Cl^-　降低　。（每空 1 分，小计 5 分）

注：第 3 空或答半径增大，或与氢形成氢键的能力下降，或作为质子碱的碱性减小，等等

4．水与离子液体中的阴离子形成氢键的能力更强。（1 分）

5．溶解于离子液体中的纤维素的摩尔质量为：

$6\times12+10+5\times16)\times1000=1.62\times10^5$（g/mol）

离子液体的摩尔质量为：

$8\times12+15+14\times2+35.5=96+15+28+35.5=175$（g/mol）

水的摩尔分数为：

$1.0/18/(1.0/18+75/175+25/1.62\times10^5)=0.12$

析出的纤维素的摩尔分数为：

$(25/162000)/(1.0/18+75/175+25/1.62\times10^5)=3.2\times10^{-4}$（2 分）