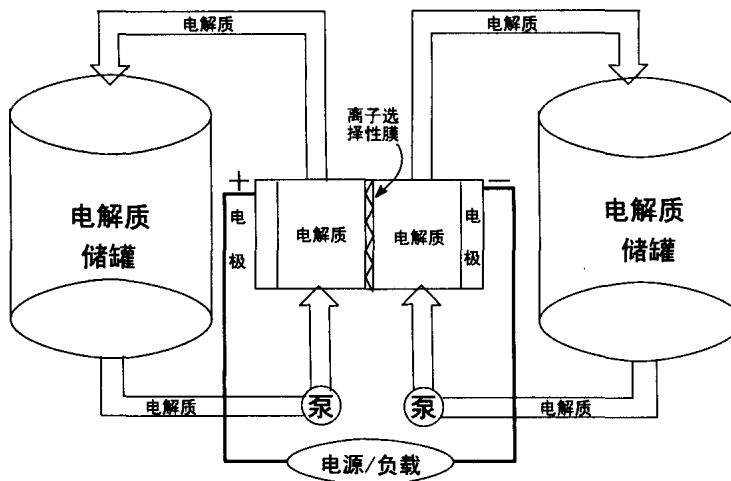


第五题 (6分)

右图是一种正在投入生产的大型蓄电系统。左右两侧为电解质储罐，中央为电池，电解质通过泵不断在储罐和电池间循环；电池中的左右两侧为电极，中间为离子选择性膜，在电池放电和充电时该膜可允许钠离子通过；放电前，被膜隔开的电解质为 Na_2S_2 和 NaBr_3 ，放电后，分别变为 Na_2S_4 和 NaBr 。



1. 左、右储罐中的电解质分别为：

左：_____；右：_____。

2. 写出电池充电时，阳极和阴极的电极反应。

阳极：_____；阴极：_____。

3. 写出电池充、放电的反应方程式。

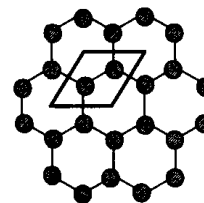
4. 指出在充电过程中钠离子通过膜的流向。

第六题 (12分)

2003年3月日本筑波材料科学国家实验室一个研究小组发现首例带结晶水的晶体在5K下呈现超导性。据报道，该晶体的化学式为 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ，具有……— CoO_2 — H_2O — Na — H_2O — CoO_2 — H_2O — Na — H_2O —……层状结构；在以“ CoO_2 ”为最简式表示的二维结构中，钴原子和氧原子呈周期性排列，钴原子被4个氧原子包围， $\text{Co}-\text{O}$ 键等长。

1. 钴原子的平均氧化态为_____。

2. 以●代表氧原子，以●代表钴原子，画出 CoO_2 层的结构，用粗线画出两种二维晶胞。可资参考的范例是：石墨的二维晶胞是右图中用粗线围拢的平行四边形。



3. 据报道，该晶体是以 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 为起始物，先跟溴反应，然后用水洗涤而得到的。写出起始物和溴的反应方程式。

第七题 (5分)

杜邦公司因发明了一项新技术而获得了2003年美国绿色化学奖。该技术利用基因工程将酵母菌的基因引入一种大肠杆菌，用来将葡萄糖发酵生成1,3-丙二醇。

1. 在上述发酵过程中，葡萄糖首先转化为二羟基丙酮的一磷酸酯，随后转化为目标产物。该反应对于葡萄糖的原子利用率为_____ %。原子利用率是目标产物的相对分子质量除以反应物相对原子质量之和乘以100%。

2. 生产1,3-丙二醇的传统工艺是以石油为原料按下述路线进行的：石油→乙烯→环氧乙烷→3-羟基丙醛→1,3-丙二醇。获得3-羟基丙醛的反应在乙醚溶剂中进行，用钴催化剂或铈催化剂，温度80℃，压力10⁷Pa；后一反应用镍催化剂，温度80~120℃，压力1.6

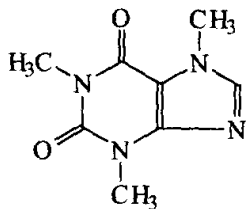
$\times 10^7 \text{Pa}$ 。对比之下，新工艺至少具有以下 3 种绿色化学特征：

- ①
- ②
- ③

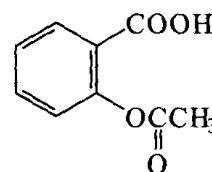
第八题 (12 分)

1. (4 分) 1 摩尔高锰酸钾在 $240\sim 300^\circ\text{C}$ 加热释放出 19.2g 氧气，写出反应方程式。(已知 K_2MnO_4 640°C 分解， K_3MnO_4 800°C 分解。)

2. (3 分) 咖啡因对中枢神经有兴奋作用，其结构式如下。常温下，咖啡因在水中的溶解度为 $2\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ ，加适量水杨酸钠 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})$]，由于形成氢键而增大咖啡因的溶解度。请在附图上添加水杨酸钠与咖啡因形成的氢键。



3. (2 分) 阿司匹林结构式如右，难溶于水。若和适量柠檬酸三钠混合，即可增大溶解度。解释原因。



4. (3 分) 氯仿在苯中的溶解度明显比 1, 1, 1-三氯乙烷的大，请给出一种可能的原因 (含图示)。

第九题 (6 分)

钽是我国丰产元素，储量占全球 11%，居第四位。在光纤通讯系统中，光纤将信息导入离光源 1km 外的用户就需用 5 片钽酸钷晶体 (钷是第 39 号元素)。我国福州是全球钽酸钷晶体主要供应地，每年出口几十万片钽酸钷晶体，年创汇近千万美元 (1999 年)。钽酸钷是四方晶体，晶胞参数 $a=712\text{pm}$ ， $c=629\text{pm}$ ，密度 $d=4.22\text{g}/\text{cm}^3$ ，含钷 25%，求钽酸钷的化学式以及在一个晶胞中有几个原子。给出计算过程。

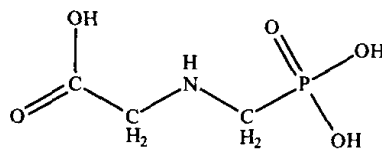
钽酸钷的化学式：

一个晶胞中的原子数：

计算过程：

第十题 (12 分)

美国 Monsanto 公司生产了一种除草剂，结构如右图，酸式电离常数如下： $\text{pK}_{\text{a}1} 0.8$ ， $\text{pK}_{\text{a}2} 2.3$ ， $\text{pK}_{\text{a}3} 6.0$ ， $\text{pK}_{\text{a}4} 11.0$ 。与它配套出售的是转基因作物 (大豆、棉花、玉米、油菜籽) 的种子，转入了抗御该除草剂的基因，喷洒该除草剂



后其他植物全部死光，唯独这些作物茁壮成长，由此该除草剂得名 roundup，可意译为“一扫光”。这四种转基因作物已在美国大量种植，并已向我国和巴西等国大量出口，但欧洲至今禁止进口。

1. Roundup 为无色晶体，熔点高达 200°C ，根据如上结构式进行的分子间作用力 (包括氢键) 的计算，不能解释其高熔点。试问：Roundup 在晶体中以什么型式存在？写出它的结构式。

2. 加热至 200~230°C, Roundup 先熔化, 后固化, 得到一种极易溶于水的双聚体 A, 其中有酰胺键, 在 316°C 高温下仍稳定存在, 但在无机强酸存在下回流, 重新转化为 Roundup。画出 A 的结构式。

3. Roundup 的植物韧皮的体液的 pH 约为 8; 木质部和细胞内液的 pH 为 5~6。试写出 Roundup 后三级电离的方程式 (方程式中的型体附加①②③④标注), 并问: Roundup 在植物动皮液和细胞内液的主要存在型体 (用你定义的①②③④表达)。提示: 通常羧酸的电离常数介于磷酸的一、二级电离常数之间。

电离方程式:

植物动皮液的主要型体:

细胞内液的主要型体:

4. 只有把 Roundup 转化为它的衍生物, 才能测定它的 Pk_1 , 问: 这种衍生物是什么?

第十一题 (10 分)

某烯烃混合物的摩尔分数为十八碳-3, 6, 9-三烯 9%, 十八碳-3, 6-二烯 57%, 十八碳-3-一烯 34%。

1. 烯烃与过氧乙酸可发生环氧化反应, 请以十八碳-3, 6, 9-三烯为例, 写出化学反应方程式。

2. 若所有的双键均被环氧化, 计算 1 摩尔该混合烯烃需要多少摩尔过氧乙酸。

3. 若上述混合烯烃中只有部分不饱和键环氧化, 请设计一个实验方案, 用酸碱滴定法测定分离后产物的环氧化程度: 简述实验方案; 写出相关的反应方程式和计算环氧化程度 (%) 的通式。

第十二题 (12 分)

中和 1.2312g 平面构型的羧酸消耗 18.00mL 1.20mol/L NaOH 溶液, 将该羧酸加热脱水, 生成含碳量为 49.96% 的化合物。确定符合上述条件的摩尔质量最大的羧酸及其脱水产物的结构式, 简述推理过程。

核酸的结构式:

脱水产物的结构式:

推理过程:

参考答案

第一题 (5 分)

1. 2-氯乙硫醚 (或 2-氯乙烷硫化物) (1 分)

2. $2ClCH_2CH_2OH + Na_2S = (HOCH_2CH_2)_2S + 2NaCl$ (1 分)

$(HOCH_2CH_2)_2S + 2HCl = (ClCH_2CH_2)_2S + 2H_2O$ (1 分)

$2CH_2=CH_2 + S_2Cl_2 = (ClCH_2CH_2)_2S + S$ (1 分)

3. $(ClCH_2CH_2)_2S + 2OH^- = (HOCH_2CH_2)_2S + 2Cl^-$ (1 分) (用 NaOH 代替 OH^- 也可。方程式必须配平才能得分。)

第二题 (7 分)

脱氧核糖核酸 脱氧核糖 (基) 磷酸 (基) 碱基 碱基 氢键 基因重组 (或基因工程、转基因作物、人类全基因组图谱……) (每空 1 分; 无“基”字得分相同。)

第三题 (5 分)

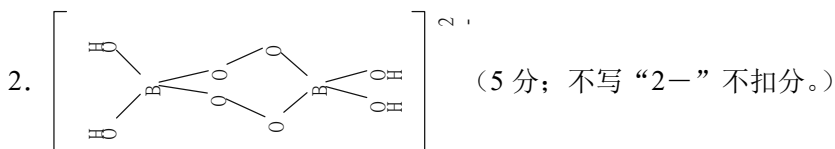
- A
- B
- B

第四题 (8分)

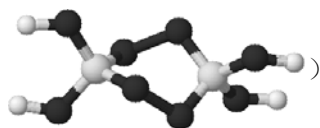
1. NaBH_8O_7 NaBH_2O_4 (各1分; 写成水合物也可)

Na	B	H	O
$14.90/23.0=0.648$	$7.03/10.8=0.651$	$5.24/1.008=5.20$	$72.83/16.0=4.55$
1	1	8	7

X变成Y是脱水过程。X为 $\text{NaBH}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 则Y中Na的质量百分数为 $23/99.8=0.23$
(若X是 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 则Y中Na的质量百分数为 $23/81.8=0.28$ 不符合题意。)(1分)



(参考图形:



第五题 (6分)

1. 左: $\text{NaBr}_3/\text{NaBr}$ (1分; 只写一种也可) 右: $\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S}_4$ (1分; 只写一种也可)

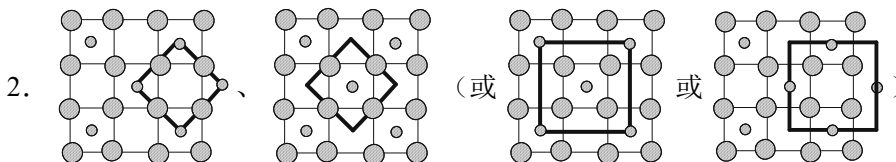
2. 阳极: $3\text{NaBr} - 2e^- = \text{NaBr}_3 + 2\text{Na}^+$ (1分) 阴极: $\text{Na}_2\text{S}_4 + 2\text{Na}^+ + 2e^- = 2\text{Na}_2\text{S}_2$ (1分)

3. $2\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{NaBr}_3 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{Na}_2\text{S}_4 + 3\text{NaBr}$ (1分)

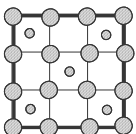
4. Na^+ 的流向为从左到右。(1分)

第六题 (12分)

1. +3.65 (1分; 不写“+”给0.5分)



(画出1种晶胞给6分, 画出2种晶胞给9分)

(画成不符合化学式者如: , 不是同一形状平行四边形的最小体积者以及不符合平移特征的图形均不得分。)

3. $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2 + 0.35/2\text{Br}_2 = \text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 + 0.35\text{NaBr}$ (2分, 未配平不给分。)

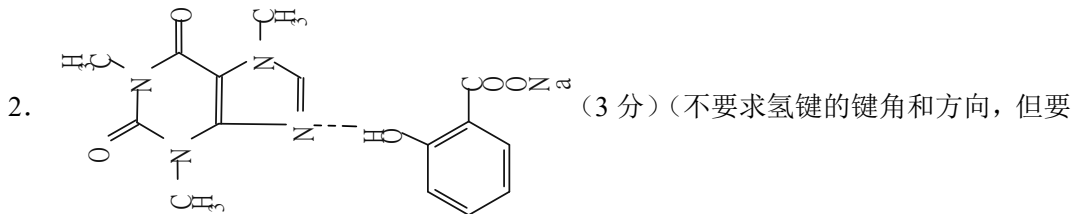
第七题 (5分)

1. 84 (2分)

2. 原子利用率高, 使用了可再生的植物资源, 反应在温和条件下进行因而能耗低, 不使用贵金属催化剂, 不使用有机溶剂, 有毒污染物排放少, 反应在温和条件进行而不使用高压设备, ……。(共 3 分; 每答出上列各点之一给 1 分。)

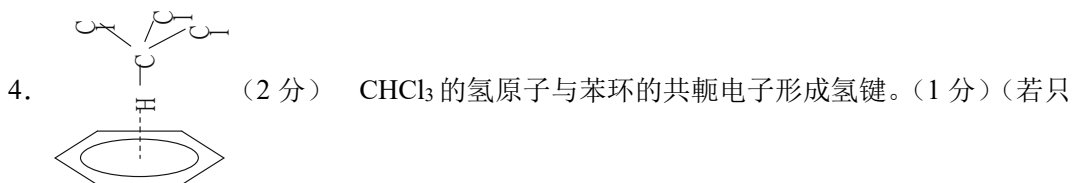
第八题 (12 分)

1. $5\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_3\text{MnO}_4 + 3\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$ (4 分)



求画在有孤对电子的氮原子上。)

3. 阿司匹林中的羧酸和柠檬酸根反应形成阿司匹林的钠盐。(2 分) (若写方程式表达得分相同, 但必须配平。)



写“氢键”给 1 分。)

第九题 (6 分)

钒酸钇的化学式: YVO_4 (1 分)

计算过程: YVO_4 的摩尔质量为 203.8g/mol ; 钒的质量分数为 $50.9/203.8=0.25$ 合题意。

$203.8/4.22=48.3\text{cm}^3/\text{mol}$

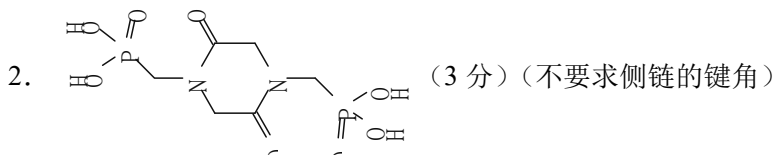
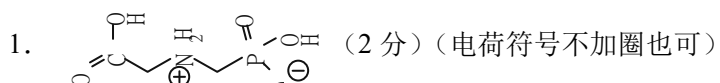
四方晶胞的体积 $V=712^2 \times 629 \times 10^{-30}\text{cm}^3=3.18 \times 10^{-22}\text{cm}^3$ (1 分)

$48.3/6.02 \times 10^{23}=8.02 \times 10^{-23}\text{cm}^3$ (1 分)

$3.18 \times 10^{-22}/8.02 \times 10^{-23}=3.97 \approx 4$ (1 分)

一个晶胞中的原子数: $4 \times 6=24$ (2 分) (类似过程或步骤合并, 得分相同)

第十题 (12 分)



(每式 3 分; 共 6 分。)

推理过程: (6 分; 参考答案如下, 分值的大致分配: $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 各占 1 分。其他符合逻辑的应答也可; 不完整应扣分。)

设羧酸为 n 元酸; 则:

羧酸的摩尔质量为 $M=1.2312\text{g}/[(1.20\text{mol/L}\times 18.00\text{mL}/1000)/n]=57\text{ng/mol}$

羧基 (COOH) 的摩尔质量为 45g/mol , 对于 n 元酸; n 个羧基的摩尔质量为 45ng/mol ;

n 元酸分子中除羧基外的基团的摩尔质量为 $(57-45)\times n=12n$, $n=1, 2, 3, 4, \dots$;

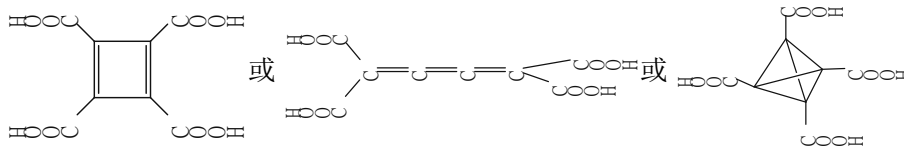
该基团只能是 n 个碳原子才能保证羧酸的摩尔质量为 57ng/mol 。

对于一元酸: $n=1$, 结构为: $\text{C}-\text{COOH}$; 不存在。

对于二元酸: $n=2$; 结构为: $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ (尚非最大摩尔质量平面结构)

对于三元酸: $n=3$, 无论 3 个碳呈链状结构还是三元环结构; 都不存在。

对于四元酸: $n=4$; 结构为:



第一个结构符合题意; 但尚非最大摩尔质量的平面结构羧酸 (注: 且不能稳定存在)

后两者具非平面结构; 不符合题意。(最右边的结构可不写)

五元酸跟三元酸一样不能存在。(或得出结论: n 为奇数均不能成立。)

对于六元酸: $n=6$, 羧酸及其脱水产物结构式如上。羧酸具平面结构; 符合题意。

脱水产物的碳含量 $=12M_C/(12M_C+9M_O)=50\%$ 。符合题意。

n 更大; 不可能再出现平面结构的羧酸。(或用碳架结构表示)