

中国化学会第 22 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）

试题、标准答案及评分细则

2008 年 9 月 18 日

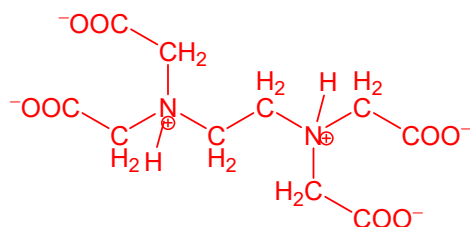
题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	总分
满分	14	5	4	10	5	11	14	9	7	11	10	100

- 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 (14 分)

1-1 EDTA 是乙二胺四乙酸的英文名称的缩写，市售试剂是其二水合二钠盐。

(1) 画出 EDTA 二钠盐水溶液中浓度最高的阴离子的结构简式。



(2 分)

答 $(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{COO})_2$ 或 $[\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2$ 得 2 分，质子

必须在氮原子上。

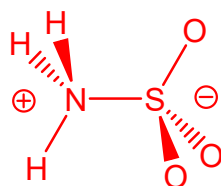
(2) $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ 溶液可用于静脉点滴以排除体内的铅。写出这个排铅反应的化学方程式（用 Pb^{2+} 表示铅）。



(3) 能否用 EDTA 二钠盐溶液代替 $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ 溶液排铅？为什么？

不能。若直接用 EDTA 二钠盐溶液，EDTA 阴离子不仅和 Pb^{2+} 反应，也和体内的 Ca^{2+} 结合造成钙的流失。
(答案和原因各 0.5 分，共 1 分)

1-2 氨和三氧化硫反应得到一种晶体，熔点 205°C ，不含结晶水。晶体中的分子有一个三重旋转轴，有极性。画出这种分子的结构式，标出正负极。



(2 分)

硫氧键画成双键或画成 $\text{S} \rightarrow \text{O}$ ，氮硫键画成 $\text{N} \rightarrow \text{S}$ ，均不影响得分。结构式 1 分，正负号 1 分。答 H_3NSO_3 、 $\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3$ 等不得分。正确标出了正负号，如 $+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$ 、 $+\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3^-$ 得 1 分。其他符合题设条件（有三重轴，有极性）的结构，未正确标出正负极，得 1 分，正确标出正

负极，得 2 分。

1-3 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 的磁矩为零，给出铁原子的氧化态。 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 是鉴定 S^{2-} 的试剂，二者反应得到紫色溶液，写出鉴定反应的离子方程式。

Fe(II) 答 II 或 +2 也可 (2 分)

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-} + \text{S}^{2-} = [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NOS})]^{4-}$ 配合物电荷错误不得分 (1 分)

1-4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微溶于水，但在 HNO_3 (1 mol L^{-1})、 HClO_4 (1 mol L^{-1}) 中可溶。写出能够解释 CaSO_4 在酸中溶解的反应方程式。

$\text{CaSO}_4 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HSO}_4^-$ (1 分)

写成 $2\text{CaSO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 也得分。高氯酸同。答案若生成 H_2SO_4 不得分。

1-5 取质量相等的 2 份 PbSO_4 (难溶物) 粉末，分别加入 HNO_3 (3 mol L^{-1}) 和 HClO_4 (3 mol L^{-1})，充分混合， PbSO_4 在 HNO_3 能全溶，而在 HClO_4 中不能全溶。简要解释 PbSO_4 在 HNO_3 中溶解的原因。

Pb^{2+} 与 NO_3^- 形成络离子 (配离子或配合物)。 (1 分)

写方程式也可，如 $\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{HSO}_4^- + \text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ 。若将络离子 (配离子或配合物) 写成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3^-$ 也得分，但方程式须配平。

1-6 **X** 和 **Y** 在周期表中相邻。 CaCO_3 与 **X** 的单质高温反应，生成化合物 **B** 和一种气态氧化物；**B** 与 **Y** 的单质反应生成化合物 **C** 和 **X** 的单质；**B** 水解生成 **D**；**C** 水解生成 **E**，**E** 水解生成尿素。确定 **B**、**C**、**D**、**E**、**X** 和 **Y**。

B: CaC_2 C: CaCN_2 D: C_2H_2 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ E: NH_2CN [$\text{C}(\text{NH})_2$ 也可]

X: C Y: N

(各 0.5 分，共 3 分)

第 2 题 (5 分) 化合物 **X** 是产量大、应用广的二元化合物，大量用作漂白剂、饮用水处理剂、消毒剂等。年产量达 300 万吨的氯酸钠是生产 **X** 的原料，92% 用于生产 **X**—在酸性水溶液中用盐酸、二氧化硫或草酸还原。此外，将亚氯酸钠固体装柱，通入用空气稀释的氯气氧化，也可生产 **X**。**X** 有极性和顺磁性，不形成二聚体，在碱性溶液里可发生歧化反应。

2-1 写出 **X** 的分子式和共轭 π 键 (π_n^m)。

ClO_2 π_3^5 (各 1 分，共 2 分)

2-2 分别写出上述用草酸还原和用氯气氧化生产 **X** 的反应方程式。

$2\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = 2\text{ClO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 分)

或 **$2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$**

$2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl}$ (1 分)

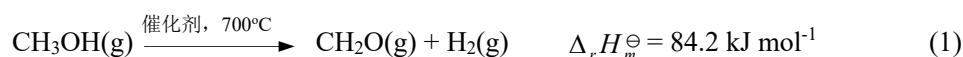
NaClO_2 是固体，写成 ClO_2^- ，不得分。

2-3 写出上述 **X** 歧化反应的化学方程式。

$2\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 分)

或 **$2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$**

第 3 题 (4 分) 甲醛是一种重要的化工产品，可利用甲醇脱氢制备，反应式如下：



向体系中通入空气，通过以下反应提供反应(1) 所需热量：



要使反应温度维持在 700°C ，计算进料中甲醇与空气的摩尔数之比。已知空气中氧气的体积分数为 0.20。

要使反应维持在一定温度持续进行，应保证反应(2)放出的热量恰好被反应(1) 全部利用，则：

$$\text{甲醇与氧气的摩尔比为: } n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{O}_2) = (2 \times 241.8) / 84.2 = 5.74 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{甲醇与空气的摩尔比为: } n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{空气}) = 5.74 / 5 = 1.1 \quad (2 \text{ 分})$$

答成 1.15 或 1.148 得 1.5 分。

答（写）成 1 : 0.87 也得 2 分。

考虑到实际情况，将上式的等号写成小于或小于等于，得 2 分。

算式合理，结果错误，只得 1 分。只有结果没有计算过程不得分。

第 4 题 (10 分) $(\text{CN})_2$ 被称为拟卤素，它的阴离子 CN^- 作为配体形成的配合物有重要用途。

4-1 HgCl_2 和 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 反应可制得 $(\text{CN})_2$ ，写出反应方程式。



4-2 画出 CN^- 、 $(\text{CN})_2$ 的路易斯结构式。



短线画成电子对同样得分；不画孤对电子不得分。

4-3 写出 $(\text{CN})_2(\text{g})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中燃烧的反应方程式。



不标物态也可。

4-4 298 K 下， $(\text{CN})_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧热为 $-1095 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧热为 $-1300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 227 kJ mol^{-1} ， $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓为 -286 kJ mol^{-1} ，计算 $(\text{CN})_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。

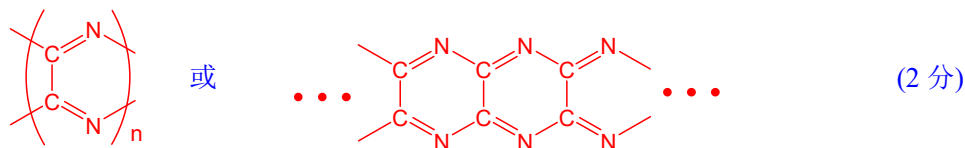
$$\begin{aligned} (\text{CN})_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) &= 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \\ 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus[(\text{CN})_2] &= -1095 \text{ kJ mol}^{-1} \\ 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) &= -1095 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_f H_m^\ominus[(\text{CN})_2] \\ \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2.5\text{O}_2(\text{g}) &= 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\ 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) &= -1300 \text{ kJ mol}^{-1} \\ 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) &= -1300 \text{ kJ mol}^{-1} + 286 \text{ kJ mol}^{-1} + 227 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_m^\ominus[(\text{CN})_2] &= 1095 \text{ kJ mol}^{-1} - 1300 \text{ kJ mol}^{-1} + 286 \text{ kJ mol}^{-1} + 227 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 308 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分}) \end{aligned}$$

计算过程正确计算结果错误只得 1 分。没有计算过程不得分。

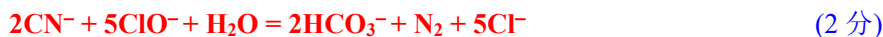
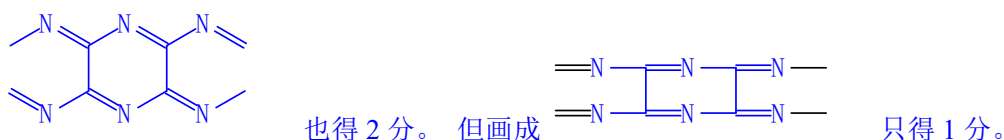
$$\Delta_f H_m^\ominus[(\text{CN})_2] = 1095 - 1300 + 286 + 227 = 308 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \text{ 也可以。}$$

但不加括号只得 1.5 分。

4-5 (CN)₂ 在 300~500 °C 形成具有一维双链结构的聚合物，画出该聚合物的结构。(2 分)



画成



产物中写成 CO₃²⁻，只要配平，也得 2 分。

第 5 题 (5 分) 1963 年在格陵兰 Ika 峡湾发现一种水合碳酸钙矿物 ikaite。它形成于冷的海水中，温度达到 8°C 即分解为方解石和水。1994 年的文献指出：该矿物晶体中的 Ca²⁺ 离子被氧原子包围，其中 2 个氧原子来自同一个碳酸根离子，其余 6 个氧原子来自 6 个水分子。它的单斜晶胞的参数为： $a = 887 \text{ pm}$ ， $b = 823 \text{ pm}$ ， $c = 1102 \text{ pm}$ ， $\beta = 110.2^\circ$ ，密度 $d = 1.83 \text{ g cm}^{-3}$ ， $Z = 4$ 。

5-1 通过计算得出这种晶体的化学式。

ikaite 晶胞体积：

$$V = abc \sin\beta = (8.87 \times 8.23 \times 11.02 \times 10^{-24} \text{ cm}^3) \times \sin 110.2^\circ = 7.55 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\text{设晶胞中含有 } n \text{ 个水分子，晶胞的质量：} m = 4 \times (100 + 18n) / N_A \text{ (g)} \quad (0.5 \text{ 分})$$

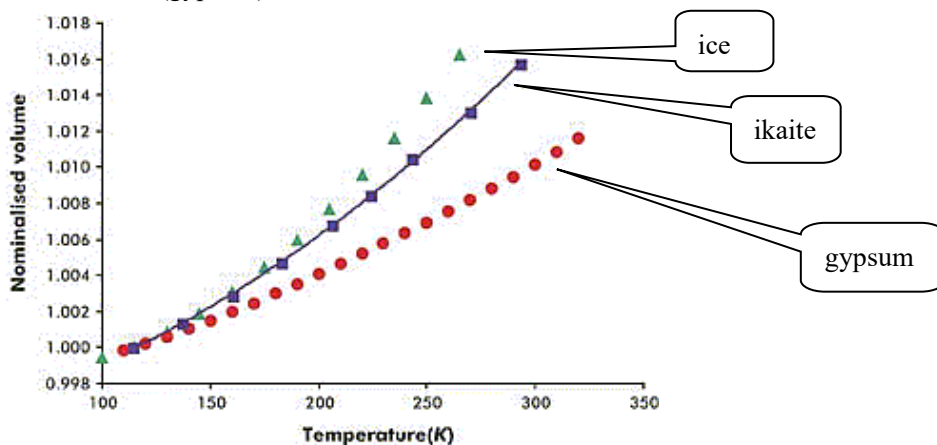
$$\text{晶体密度：} d = m/V = 4 \times (100 + 18n) / (6.02 \times 10^{23} \times 7.55 \times 10^{-22}) \text{ (g cm}^{-3}\text{)} = 1.83 \text{ g cm}^{-3}$$

$$100 + 18n = 208 \quad n = 6 \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\text{该晶体的化学式为 } \text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad (0.5 \text{ 分})$$

算出 6 个水分子，未写化学式，得 1.5 分。

5-2 研究了这种晶体在加压下受热膨胀体积增大的情形，并与冰及钙离子配位数也是 8 的二水合石膏晶体(gypsum)作了对比，结果如下图所示（纵坐标为相对体积）：



为什么选取冰和二水合石膏作对比？实验结果说明什么？

ikaite 在冷水中形成，而且含有大量结晶水，分解温度又接近冰的熔点，可能与冰的结构有相似性，故选取冰作参比物； (0.5 分)

石膏是带结晶水的钙的含氧酸盐，而且钙的配位数也是 8，可能与 ikaite 结构相似，故选取石膏作参比物。 (0.5 分)

实验结果说明 ikaite 的结构跟冰相似。 (1 分)

实验结果，说明含水的摩尔分数越大膨胀越大，可以得 0.5 分。

5-3 这种晶体属于哪种类型的晶体？简述理由。

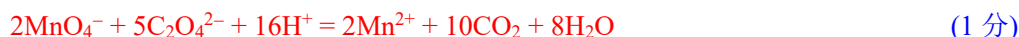
分子晶体。 (0.5 分)

答混合型晶体不得分。

晶体分解温度接近冰的熔点，体积随温度的变化趋势也接近冰，可认为晶体中的化学微粒是 $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它们以分子间作用力（氢键和范德华力）构成晶体。 (0.5 分)

第 6 题 (11 分) 在 900°C 的空气中合成出一种含镧、钙和锰（摩尔比 2 : 2 : 1）的复合氧化物，其中锰可能以 +2、+3、+4 或者混合价态存在。为确定该复合氧化物的化学式，进行如下分析：

6-1 准确移取 25.00 mL $0.05301 \text{ mol L}^{-1}$ 的草酸钠水溶液，放入锥形瓶中，加入 25 mL 蒸馏水和 5 mL 6 mol L^{-1} 的 HNO_3 溶液，微热至 $60\sim 70^\circ\text{C}$ ，用 KMnO_4 溶液滴定，消耗 27.75 mL。写出滴定过程发生的反应的方程式；计算 KMnO_4 溶液的浓度。



KMnO_4 溶液浓度： $(2/5) \times 0.05301 \times 25.00 / 27.75 = 0.01910 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ (1 分)

反应方程式反应物 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 写 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，只要配平，也得 1 分。下同。

6-2 准确称取 0.4460 g 复合氧化物样品，放入锥形瓶中，加 25.00 mL 上述草酸钠溶液和 30 mL 6 mol L^{-1} 的 HNO_3 溶液，在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 下充分摇动，约半小时后得到无色透明溶液。用上述 KMnO_4 溶液滴定，消耗 10.02 mL。根据实验结果推算复合氧化物中锰的价态，给出该复合氧化物的化学式，写出样品溶解过程的反应方程式。已知 La 的原子量为 138.9。根据：化合物中金属离子摩尔比为 $\text{La} : \text{Ca} : \text{Mn} = 2 : 2 : 1$ ，镧和钙的氧化态分别为 +3 和 +2，锰的氧化态为 +2 ~ +4，初步判断

复合氧化物的化学式为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{6+x}$ ，其中 $x = 0\sim 1$ 。 (1 分)

滴定情况：

加入 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 总量： $25.00 \text{ mL} \times 0.05301 \text{ mol L}^{-1} = 1.3253 \text{ mmol}$ (0.5 分)

样品溶解后，滴定消耗高锰酸钾： $10.02 \text{ mL} \times 0.01910 \text{ mol L}^{-1} = 0.1914 \text{ mmol}$ (0.5 分)

样品溶解后剩余 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 量： $0.1914 \text{ mmol} \times 5/2 = 0.4785 \text{ mmol}$ (0.5 分)

样品溶解过程所消耗的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 量： $1.3253 \text{ mmol} - 0.4785 \text{ mmol} = 0.8468 \text{ mmol}$ (0.5 分)

若将以上过程合并，推论合理，结果正确，也得 2 分。

在溶样过程中， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 变为 CO_2 给出电子：

$$2 \times 0.8468 \text{ mmol} = 1.694 \text{ mmol} \quad (0.5 \text{ 分})$$

有两种求解 x 的方法：

(1) 方程法：

复合氧化物 ($\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{6+x}$) 样品的物质的量为：

$$0.4460 \text{ g} / [(508.9 + 16.0x) \text{ g mol}^{-1}] \quad (0.5 \text{ 分})$$

$\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{6+x}$ 中，锰的价态为： $[2 \times (6+x) - 2 \times 3 - 2 \times 2] = (2+2x)$ (1 分)

溶样过程中锰的价态变化为： $(2+2x - 2) = 2x$ (0.5 分)

锰得电子数与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 给电子数相等：

$$2x \times 0.4460 \text{ g} / [(508.9 + 16.0x) \text{ g mol}^{-1}] = 2 \times 0.8468 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$x = 1.012 \approx 1 \quad (0.5 \text{ 分})$$

如果将以上步骤合并，推导合理，结果正确，也得 3.5 分；如果将以上步骤合并，推导合理但结果错误，得 2 分；推导错误，即便结果吻合，也不得分。

(2) 尝试法

因为溶样过程消耗了相当量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，可见锰的价态肯定不会是 +2 价。若设锰的价态为 +3 价，相应氧化物的化学式为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{6.5}$ ，此化学式式量为 516.9 g mol^{-1} ，称取样品的物质的量为：

$$0.4460 \text{ g} / (516.9 \text{ g mol}^{-1}) = 8.628 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (0.5 \text{ 分})$$

在溶样过程中锰的价态变化为

$$1.689 \times 10^{-3} \text{ mol} / (8.628 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 1.96 \quad (0.5 \text{ 分})$$

锰在复合氧化物中的价态为： $2 + 1.96 = 3.96$ (0.5 分)

3.96 与 3 差别很大，+3 价假设不成立； (0.5 分)

而结果提示 Mn 更接近于 +4 价。 (0.5 分)

若设 Mn 为 +4 价，相应氧化物的化学式为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ ，此化学式式量为 524.9 g mol^{-1} 。

锰在复合氧化物中的价态为：

$$2 + 2 \times 0.8468 \times 10^{-3} / (0.4460 / 524.9) = 3.99 \approx 4 \quad (0.5 \text{ 分})$$

假设与结果吻合，可见在复合氧化物中，Mn 为 +4 价。 (0.5 分)

如果将以上步骤合并，推导合理，结果正确，也得 3.5 分；如果将以上步骤合并，推导合理但结果错误，得 2 分；推导错误，即便结果吻合，也不得分。

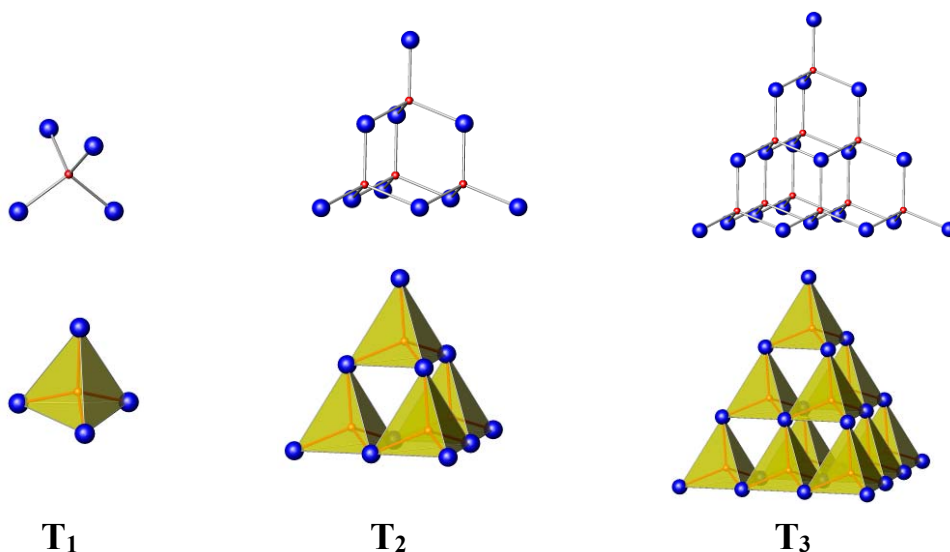
该复合氧化物的化学式为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ (1 分)

溶样过程的反应方程式为：



未经计算得出 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ ，方程式正确，只得方程式的 1 分。

第 7 题 (14 分) AX_4 四面体 (A 为中心原子，如硅、锆；X 为配位原子，如氧、硫) 在无机化合物中很常见。四面体 T_1 按下图所示方式相连可形成一系列“超四面体” (T_2 、 T_3 …)：



7-1 上图中 T_1 、 T_2 和 T_3 的化学式分别为 AX_4 、 A_4X_{10} 和 $\text{A}_{10}\text{X}_{20}$ ，推出超四面体 T_4 的化学式。

T_4 超四面体的化学式为 $A_{20}X_{35}$ (1 分)

7-2 分别指出超四面体 T_3 、 T_4 中各有几种环境不同的 X 原子，每种 X 原子各连接几个 A 原子？在上述两种超四面体中每种 X 原子的数目各是多少？

T_3 超四面体中，有 3 种不同环境的 X 原子。(1 分)

其中 4 个 X 原子在顶点上，所连接 A 原子数为 1；(0.5 分)

12 个 X 原子在超四面体的边上，所连接 A 原子数为 2；(0.5 分)

4 个原子在超四面体的面上，所连接 A 原子数为 3。(1 分) (共 3 分)

T_4 超四面体中有 5 种不同环境的 X 原子。(2 分)

其中 4 个 X 原子在顶点上，所连接 A 原子数为 1；(0.5 分)

12 个 X 原子在超四面体的边上但不在边的中心，所连接 A 原子数为 2；(0.5 分)

6 个 X 原子在超四面体的边的中心，所连接 A 原子数为 2；(0.5 分)

12 个原子在超四面体的面上，所连接 A 原子数为 3；(0.5 分)

1 个在超四面体的中心，所连接 A 原子数为 4。(1 分)

(共 5 分)

7-3 若分别以 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 为结构单元共顶点相连（顶点 X 原子只连接两个 A 原子），形成无限三维结构，分别写出所得三维骨架的化学式。

化学式分别为 AX_2 、 A_4X_8 、 $A_{10}X_{18}$ 、 $A_{20}X_{33}$ 。(每式 0.5 分，共 2 分)

答分别为 AX_2 、 AX_2 、 A_5X_9 、 $A_{20}X_{33}$ 也可。

7-4 欲使上述 T_3 超四面体连接所得三维骨架的化学式所带电荷分别为 +4、0 和 -4，A 选 Zn^{2+} 、 In^{3+} 或 Ge^{4+} ，X 取 S^{2-} ，给出带三种不同电荷的骨架的化学式（各给出一种，结构单元中的离子数成简单整数比）。

$A_{10}X_{18}^{4+}$ 只能是 $Ge_{10}S_{18}^{4+}$ ；(1 分)

$A_{10}X_{18}$ 可以是 $Zn_2Ge_8S_{18}$ 、 $In_2ZnGe_7S_{18}$ 、 $In_4Ge_6S_{18}$ ；(1 分)

只要答出其中一种，得 1 分；

$A_{10}X_{18}^{4-}$ 可以是

$Zn_4Ge_6S_{18}^{4-}$ 、 $In_8Ge_2S_{18}^{4-}$ 、 $In_6ZnGe_3S_{18}^{4-}$ 、 $In_4Zn_2Ge_4S_{18}^{4-}$ 、 $In_2Zn_3Ge_5S_{18}^{4-}$ ；(1 分)

只要答出其中一种，得 1 分。

第 8 题 (9 分) 由烷基镁热分解制得镁的氢化物。实验测定，该氢化物中氢的质量分数为 7.6%，氢的密度为 0.101 g cm^{-3} ，镁和氢的核间距为 194.8 pm。已知氢原子的共价半径为 37pm， Mg^{2+} 的离子半径为 72 pm。

8-1 写出该氢化物中氢的存在形式，并简述理由。

H^- (1 分)

镁-氢间距离为 194.8 pm， Mg^{2+} 离子半径为 72 pm，则氢的半径为 $194.8 \text{ pm} - 72 \text{ pm} = 123 \text{ pm}$ 。此值远大于氢原子的共价半径，这说明 H 原子以 H^- 离子的形式存在。(1 分)

8-2 将上述氢化物与金属镍在一定条件下用球磨机研磨，可制得化学式为 Mg_2NiH_4 的化合物。X-射线衍射分析表明，该化合物的立方晶胞的面心和顶点均被镍原子占据，所有镁原子的配位数都相等。推断镁原子在 Mg_2NiH_4 晶胞中的位置(写出推理过程)。

Mg 原子与 Ni 原子数之比为 2 : 1，故每个晶胞中含 8 个镁原子。所有镁原子的配位数

相等，它们只能填入由镍原子形成的四面体空隙。 (3 分)

镁原子的位置用下列坐标参数表示也得 3 分：

1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4;

1/4, 3/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 1/4; 3/4, 1/4, 3/4。

坐标错一组，扣 0.5 分，不得负分。

其他答案不得分。

- 8-3 实验测定，上述 Mg_2NiH_4 晶体的晶胞参数为 646.5 pm，计算该晶体中镁和镍的核间距。已知镁和镍的原子半径分别为 159.9 pm 和 124.6 pm。

镁镍间的距离为

$$d_{\text{Mg-Ni}} = \frac{1}{4} \times \sqrt{3}a = \frac{1}{4} \sqrt{3} \times 646.5 \text{ pm} = 279.9 \text{ pm} \quad (2 \text{ 分})$$

算式及答案皆正确（包括单位）得 2 分；算式对但结果错；只得 1 分；结果中数对但单位错，得 1.5 分。用原子半径相加计算镁-镍间的距离，不得分。

- 8-4 若以材料中氢的密度与液态氢密度之比定义储氢材料的储氢能力，计算 Mg_2NiH_4 的储氢能力（假定氢可全部放出；液氢的密度为 0.0708 g cm^{-3} ）。

储氢能力 = 晶体的密度 × 氢的质量分数 ÷ 液氢密度

$$= \frac{4 \times M(\text{Mg}_2\text{NiH}_4)}{N_A a^3} \times \frac{3.622/100}{0.0708 \text{ g cm}^{-3}} \quad (2 \text{ 分})$$

$$= \frac{4 \times 111.34 \text{ g mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (6.465 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} \times \frac{3.622/100}{0.0708 \text{ g cm}^{-3}}$$

$$= 1.40$$

$$= 1.4$$

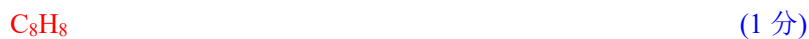
算法及结果皆正确得 2 分；算法（式）正确但结果错得 1 分；无过程不得分。

只有结果但无算式，不得分。

氢的原子量取 1 不取 1.008，算出结果 1.39，只得 1.5 分。

- 第 9 题 (7 分) 化合物 A、B 和 C 互为同分异构体。它们的元素分析数据为：碳 92.3%，氢 7.7%。1 mol A 在氧气中充分燃烧产生 179.2 L 二氧化碳（标准状况）。A 是芳香化合物，分子中所有的原子共平面；B 是具有两个支链的链状化合物，分子中只有两种不同化学环境的氢原子，偶极矩等于零；C 是烷烃，分子中碳原子的化学环境完全相同。

- 9-1 写出 A、B 和 C 的分子式。

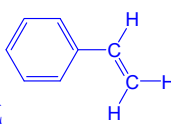



其他答案不得分。

- 9-2 画出 A、B 和 C 的结构简式。

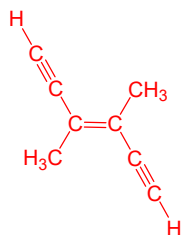
A 的结构简式：



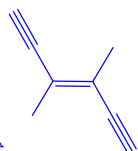
写成  或键线式  也得分；苯环画成  也可，其他答案不得分。

分。

B 的结构简式：

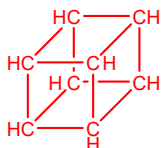


(2 分)

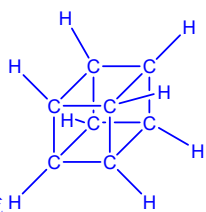


写成键线式 也得分；其他答案不得分。

C 的结构简式：

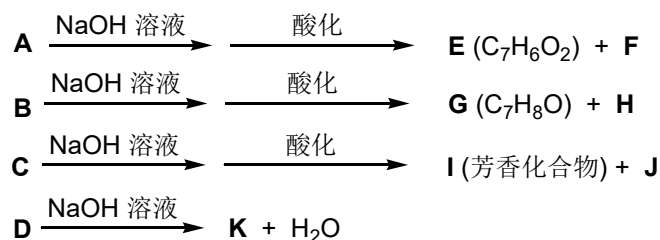


(2 分)



写成 ， 或写成键线式 ， 其他答案不得分。

第 10 题 (11 分) 化合物 **A**、**B**、**C** 和 **D** 互为同分异构体，分子量为 136，分子中只含碳、氢、氧，其中氧的含量为 23.5%。实验表明：化合物 **A**、**B**、**C** 和 **D** 均是一取代芳香化合物，其中 **A**、**C** 和 **D** 的芳环侧链上只含一个官能团。4 个化合物在碱性条件下可以进行如下反应：



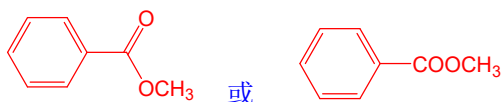
10-1 写出 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的分子式。

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$

(1 分)

10-2 画出 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的结构简式。

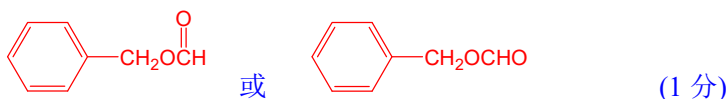
A 的结构简式：



(1 分)

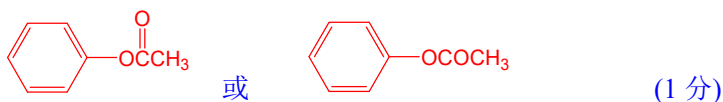
若写成 $C_6H_5COOCH_3$ 也得分。

B 的结构简式:



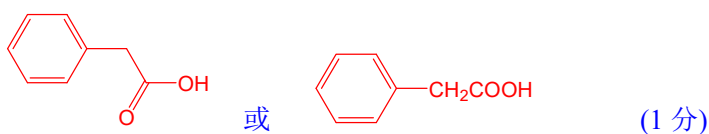
若写成 $C_6H_5CH_2OCHO$ 也得分。

C 的结构简式:



若写成 $C_6H_5OCOCH_3$ 也得分。

D 的结构简式:



若写成 $C_6H_5CH_2COOH$ 也得分。

10-3 A 和 **D** 分别与 $NaOH$ 溶液发生了哪类反应?

A 与 $NaOH$ 溶液发生了酯的碱性水解反应。 (0.5 分)

答碱性水解反应、酯的水解反应或水解反应、皂化、取代反应也得 0.5 分。

D 与 $NaOH$ 溶液发生了酸碱中和反应。 (0.5 分)

答酸碱反应或中和反应也得 0.5 分；其他答案不得分。

10-4 写出 **H** 分子中官能团的名称。

醛基和羧基。 各 0.5 分 (共 1 分)

10-5 现有如下溶液： HCl 、 HNO_3 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $NaOH$ 、 $NaHCO_3$ 、饱和 Br_2 水、 $FeCl_3$ 和 NH_4Cl 。从中选择合适试剂，设计一种实验方案，鉴别 **E**、**G** 和 **I**。

由题目给出的信息可推出：**E** 是苯甲酸，**G** 是苯甲醇，**I** 是苯酚。根据所给试剂，可采用如下方案鉴定。

方案 1:

取 3 个试管，各加 2mL 水，分别将少许 **E**、**G**、**I** 加入试管中，再各加 1-2 滴 $FeCl_3$ 溶液，呈现蓝紫色的试管中的化合物为苯酚 **I**。 (2 分)

另取 2 个试管，各加适量 $NaOH$ 溶液，分别将 **E** 和 **G** 加入试管中，充分振荡后，不溶于 $NaOH$ 溶液的化合物为苯甲醇 **G**，溶于 $NaOH$ 溶液的化合物为苯甲酸 **E**。

(2 分)

方案 2:

取 3 个试管，各加 2mL 水，分别将少许 **E**、**G**、**I** 加入试管中，再各加几滴溴水，产生白色沉淀的试管中的化合物为苯酚 **I**； (2 分)

另取 2 个试管，各加适量 $NaOH$ 溶液，分别将 **E** 和 **G** 加入试管中，充分振荡后，不溶于 $NaOH$ 溶液的为苯甲醇 **G**。溶于 $NaOH$ 溶液的为苯甲酸 **E**。 (2 分)

方案 3:

取 3 个试管, 各加 2mL 水, 分别将少许 E、G、I 加入试管中, 再各加 1-2 滴 FeCl₃ 溶液, 呈现蓝紫色的试管中的化合物为苯酚 I。 (2 分)

另取 2 个试管, 各加适量 NaHCO₃ 溶液, 分别将 E 和 G 加到试管中。加热, 放出气体的试管中的化合物为苯甲酸 E。 (2 分)

方案 4:

取 3 个试管, 各加 2mL 水, 分别将少许 E、G、I 加入试管中, 再各加几滴溴水, 产生白色沉淀的试管中的化合物为苯酚 I; (2 分)

另取 2 个试管, 各加适量 NaHCO₃ 溶液, 分别将 E 和 G 加入试管中。加热, 放出气体的试管中的化合物为苯甲酸 E。 (2 分)

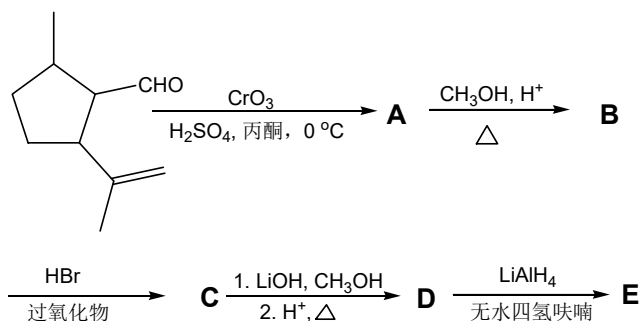
方案 5:

取 3 个试管, 各加适量 NaOH 溶液, 分别将 E、G 和 I 加到试管中, 充分振荡后, 不溶于 NaOH 溶液的化合物为苯甲醇 G, 溶于 NaOH 溶液的化合物为苯甲酸 E 或苯酚 I。 (2 分)

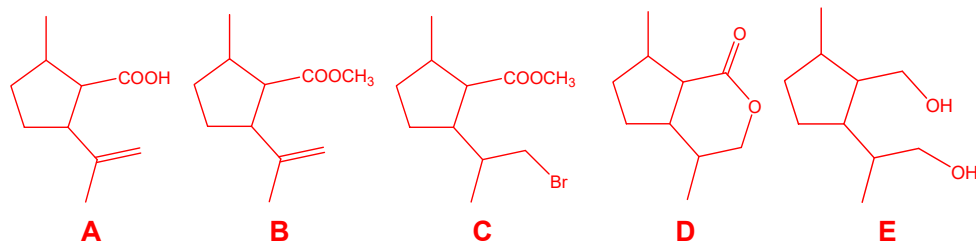
另取 2 个试管, 各加适量 NaHCO₃ 溶液, 分别将 E、I 加入试管中。加热, 放出气体的试管中的化合物为苯甲酸 E。 (2 分)

答出以上 5 种方案中的任何一种均给分。其他合理方法也得分, 但必须使用上列试剂。

第 11 题 (10 分) 1941 年从猫薄荷植物中分离出来的荆芥内酯可用作安眠药、抗痉挛药、退热药等。通过荆芥内酯的氢化反应可以得到二氢荆芥内酯, 后者是有效的驱虫剂。为研究二氢荆芥内酯的合成和性质, 进行如下反应:



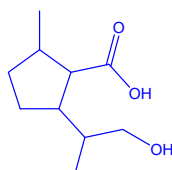
写出 A、B、C、D 和 E 的结构简式 (不考虑立体异构体)。



每个结构简式 2 分

(共 10 分)

D 画成下面的结构简式得 1 分。



E 答如下结构也可：

