

中国化学会第 23 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

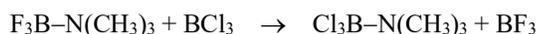
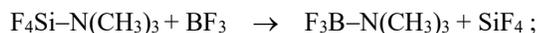
2009 年 9 月 16 日

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	总分
满分	20	6	5	4	8	10	8	16	8	15	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。

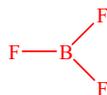
第 1 题 (20 分)

1-1 Lewis 酸和 Lewis 碱可以形成酸碱复合物。根据下列两个反应式判断反应中所涉及 Lewis 酸的酸性强弱，并由强到弱排序。



$\text{BCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{SiF}_4$ 顺序错误不给分 (2 分)

1-2 (1) 分别画出 BF_3 和 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 的分子构型，指出中心原子的杂化轨道类型。



分子构型为平面三角形，不画成平面形不给分 (0.5 分)

sp^2

(0.5 分)

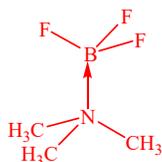


分子构型为三角锥形，不画成三角锥形不给分 (0.5 分)

sp^3

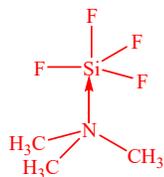
(0.5 分)

(2) 分别画出 $\text{F}_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{F}_4\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 的分子构型，并指出分子中 Si 和 B 的杂化轨道类型。



B: sp^3

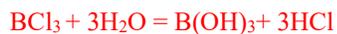
(1 分)+ (1 分)



Si, sp^3d

(1分)+(1分)

1-3 将 BCl_3 分别通入吡啶和水中, 会发生两种不同类型的反应。写出这两种反应的化学方程式。



不配平不给分 (1分)



或



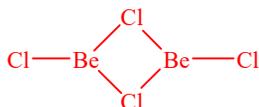
(1分)

1-4 $BeCl_2$ 是共价分子, 可以以单体、二聚体和多聚体形式存在。分别画出它们的结构简式, 并指出 Be 的杂化轨道类型。



sp

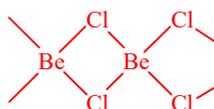
结构简式和杂化轨道各 0.5 分 (1分)



结构简式 1.5 分

sp^2

杂化轨道 0.5 分 (2分)

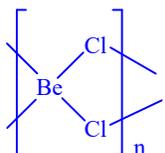


结构简式 1.5 分

sp^3

杂化轨道 0.5 分

画成

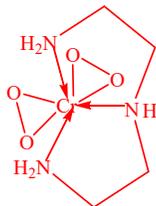


也得分

(2分)

1-5 高氧化态 Cr 的过氧化物大多不稳定, 容易分解, 但 $Cr(O_2)_2[NH(C_2H_4NH_2)_2]$ 却是稳定

的。这种配合物仍保持 Cr 的过氧化物的结构特点。画出该化合物的结构简式，并指出 Cr 的氧化态。

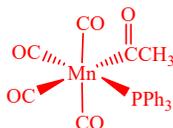


只有画出 7 配位的结构简式才能得满分，端基氮不配位得 0 分，二级氮不配位得 1 分 (2 分)

Cr 的氧化态为+4

(1 分)

1-6 某些烷基取代的金属羰基化合物可以在其他碱性配体的作用下发生羰基插入反应，生成酰基配合物。画出 $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)$ 和 PPh_3 反应的产物的结构简式，并指出 Mn 的氧化态。



(1 分)

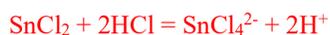
不要求配体的位置

Mn 的氧化态为+1

(1 分)

第 2 题 (6 分) 下列各实验中需用浓 HCl 而不能稀 HCl 溶液，写出反应方程式并阐明理由。

2-1 配制 SnCl_2 溶液时，将 $\text{SnCl}_2(\text{s})$ 溶于浓 HCl 后再加水冲稀。



不配平不给分 (1 分)

浓 HCl 的作用是形成 SnCl_4^{2-} ，可防止 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 的形成，抑制 SnCl_2 水解。 (1 分)

写配平的水解方程式，加浓盐酸平衡向左移动，抑制水解 也得分 2 分

2-2 加热 MnO_2 的浓 HCl 溶液制取氯气。



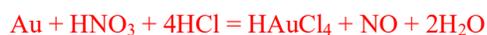
不配平不给分 (1 分)

加浓 HCl 利于升高 MnO_2 的氧化电位，降低 Cl^- 的还原电位，使反应正向进行。

表述为提高 MnO_2 氧化性，同时提高 HCl 还原性，也可以。

二个理由各 0.5 分 (1 分)

2-3 需用浓 HCl 溶液配制王水才能溶解金。



(1 分)

加浓 HCl 利于形成 AuCl_4^- ，降低 Au 的还原电位，提高硝酸的氧化电位，使反应正向

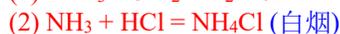
进行。

表述为提高 Au 的还原性，提高硝酸的氧化性，有利于反应向右进行，也得满分。

二个理由各 0.5 分 (1 分)

第 3 题 (5 分) 用化学反应方程式表示：

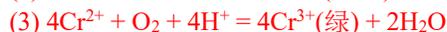
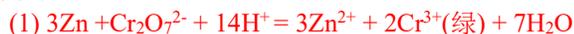
3-1 用浓氨水检查氯气管道的漏气：



每个反应式各 1 分，不配平不给分 (2 分)

合并成一个反应也得分。得到 N_2 得 1 分，得到 NH_4Cl 得 1 分。

3-2 在酸性介质中用锌粒还原 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子时，溶液颜色经绿色变成天蓝色，放置后溶液又变为绿色。



每个反应式各 1 分，不配平不给分 (3 分)

第 4 题 (4 分) 我国石油工业一般采用恒电流库伦分析法测定汽油的溴指数。溴指数是指每 100 克试样消耗溴的毫克数，它反映了试样中 C=C 的数目。测定时将 V (毫升) 试样加入库伦分析池中，利用电解产生的溴与不饱和烃反应。当反应完全后，过量溴在指示电极上还原而指示终点。支持电解质为 LiBr，溶剂系统仅含 5% 水，其余为甲醇、苯与醋酸。

设 d 为汽油试样密度， Q 为终点时库伦计指示的溴化反应消耗的电量 (库伦)。

4-1 导出溴指数与 V 、 d 和 Q 的关系式 (注：关系式中只允许有一个具体的数值)。

$$\begin{aligned} \text{溴指数} &= \frac{Q}{V \times d} \times \frac{79.90 \text{ g mol}^{-1} \times 1000 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}}{96500 \text{ C mol}^{-1}} \times 100 \\ &= \frac{Q}{V \times d} \times 82.8 \text{ mg C}^{-1} \end{aligned}$$

(2 分)

4-2 若在溶剂体系中增加苯的比例，说明其优缺点。

优点：增加汽油溶解度，有利于烯烃的加成过程；

(1 分)

缺点：降低溶液电导，将使库伦仪输出电压增加。

(1 分)

第 5 题 (8 分) 皂化当量是指每摩尔氢氧根离子所能皂化的酯 (样品) 的质量 (mg)。可用如下方法测定皂化当量 (适用范围：皂化当量 $100\text{--}1000 \text{ mg mol}^{-1}$ ，样品量 $5\text{--}100 \text{ mg}$)：准确称取 X (mg) 样品，置于皂化瓶中，加入适量 0.5 mol L^{-1} 氢氧化钾醇溶液，接上回流冷凝管和碱石灰管，加热回流 $0.5\text{--}3$ 小时；皂化完成后，用 $1\text{--}2 \text{ mL}$ 乙醇淋洗冷凝管内壁，拆去冷凝管，立即加入 5 滴酚酞，用 0.5 mol L^{-1} 盐酸溶液酸化，使酸稍过量；将酸化后的溶液转移到锥形瓶中，用乙醇淋洗皂化瓶数遍，洗涤完的醇溶液也均移入锥形瓶中；向锥形瓶滴加 0.5 mol L^{-1} 氢氧化钾醇溶液，直至溶液显浅红色；然后用 $0.0250 \text{ mol L}^{-1}$ 盐酸溶液滴定至刚好无色，消耗盐酸 V_1 (mL)；再加入 3 滴溴酚蓝指示剂，溶液显蓝色，用 $0.0250 \text{ mol L}^{-1}$ 盐酸溶液滴定至刚刚呈现绿色，即为滴定终点，消耗盐酸 V_2 (mL)。

在没有酯存在下重复上述实验步骤，消耗标准盐酸溶液分别为 V_3 和 V_4 (mL)。

5-1 碱石灰管起什么作用？

防止空气中的二氧化碳进入试样溶液，否则会在溶液中产生碳酸盐，后者不能使酯发生皂化反应却在酚酞无色时以碳酸氢根存在导致滴定结果有正误差。

(2分)

5-2 写出计算皂化当量的公式。

$$\text{皂化当量} = \frac{X(\text{mg})}{(V_2 - V_4) (\text{mL}) \times 0.0250 (\text{mol L}^{-1})}$$

(3分)

5-3 样品中的游离羧酸将对分析结果有什么影响？如何消除影响？

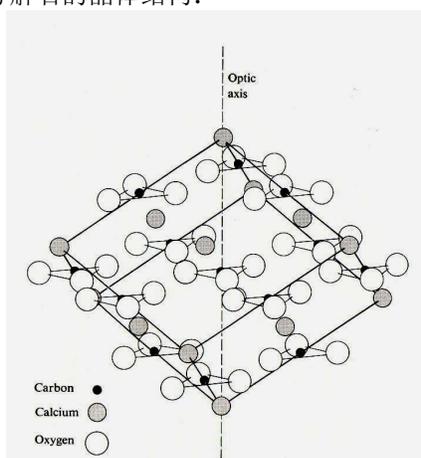
样品中的游离羧酸会降低皂化当量。要消除这种影响，可另取一份样品，不必皂化，其它按上述测定步骤进行操作，然后将第二次滴定所消耗的 0.025 mol L^{-1} 盐酸标准溶液的毫升数，自皂化样品滴定时所消耗的 0.025 mol L^{-1} 标准盐酸溶液的毫升数中减去，以进行校正。

其中空白实验 2分

(3分)

第6题 (10分)

6-1 文献中常用下图表达方解石的晶体结构：



图中的平行六面体是不是方解石的一个晶胞？简述理由。

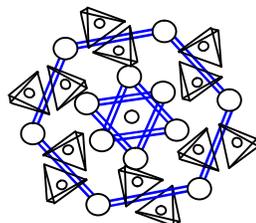
不是。

(1分)

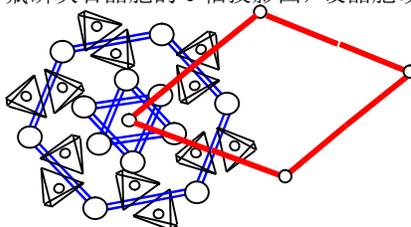
晶体的平移性决定了晶胞的 8 个顶角必须相同，平行棱的结构必须相同，平行面的结构必须相同，而该平行六面体平行棱上的碳酸根离子的取向是不同的。

(1分)

6-2 文献中常用下图表达六方晶体氟磷灰石的晶体结构：



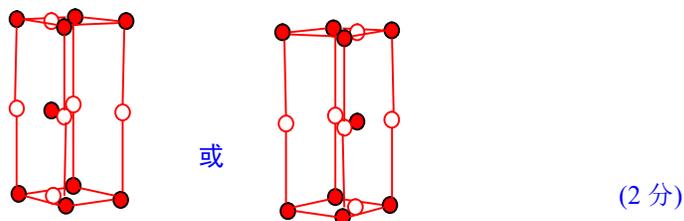
该图是 c 轴投影图，位于图中心的球是氟，大球是钙，四面体是磷酸根（氧原子未画出）。试以此图为基础用粗线画出氟磷灰石晶胞的 c 轴投影图，设晶胞顶角为氟原子，其他原子可不补全



(2分)

6-3 某晶体的晶胞参数为: $a = 250.4 \text{ pm}$, $c = 666.1 \text{ pm}$, $\gamma = 120^\circ$; 原子 **A** 的原子坐标为 $0, 0, 1/2$ 和 $1/3, 2/3, 0$, 原子 **B** 的原子坐标为 $1/3, 2/3, 1/2$ 和 $0, 0, 0$ 。

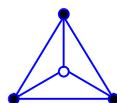
(1) 试画出该晶体的晶胞透视图(设晶胞底面即 ab 面垂直于纸面, **A** 原子用“○”表示, **B** 原子用“●”表示)。



(2) 计算上述晶体中 **A** 和 **B** 两原子间的最小核间距 $d(\text{AB})$ 。

$$d(\text{AB}) = 250.4 \text{ pm} \times 0.5 \div \cos 30^\circ = 144.6 \text{ pm}$$

只要有计算过程, 得出正确的核间距

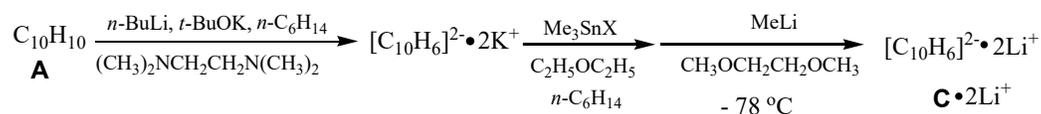


(2分)

(3) 共价晶体的导热是共价键的振动传递的。实验证实, 该晶体垂直于 c 轴的导热性比平行于 c 轴的导热性高 20 倍。用上述计算结果说明该晶体的结构与导热性的关系。

因为该晶体的 $c = 666.1 \text{ pm}$, 是 **AB** 最短核间距的 4.6 倍, 其间不可能有共价键, **只有范德华力, 该晶体属层状晶体, 难以通过由共价键振动传热。**(2分)

第 7 题 (8 分) 1964 年, 合成大师 Woodward 提出了利用化合物 **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$) 作为前体合成一种特殊的化合物 **B** (C_{10}H_6)。化合物 **A** 有三种不同化学环境的氢, 其数目比为 6:3:1; 化合物 **B** 分子中所有氢的化学环境相同, **B** 在质谱仪中的自由区场中寿命约为 1 微秒, 在常温下不能分离得到。三十年后化学家们终于由 **A** 合成了第一个碗形芳香二价阴离子 **C**, $[\text{C}_{10}\text{H}_6]^{2-}$ 。化合物 **C** 中六个氢的化学环境相同, 在一定条件下可以转化为 **B**。化合物 **A** 转化为 **C** 的过程如下所示:



7-1 **A** 的结构简式:



其他答案不得分。

(2分)

7-2 **B** 的结构简式:

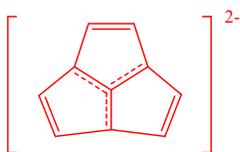
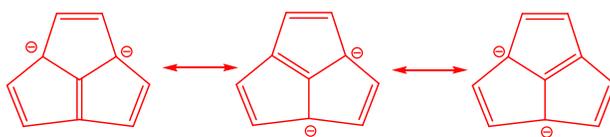


或

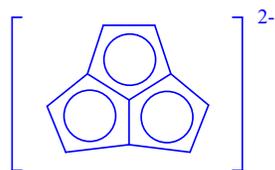


只要答出其中一种, 得 2 分; (2分)

7-3 C 的结构简式:



只要答出其中一种, 得 2 分; (2 分)



得 1 分

7-4 B 是否具有芳香性? 为什么?

B 不具有芳香性。

(1 分)

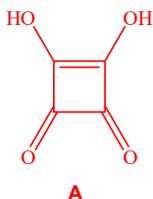
因为不符合 $4n + 2$ 规则。

(1 分)

第 8 题 (16 分)

8-1 化合物 A 是一种重要化工产品, 用于生产染料、光电材料和治疗疣的药物等。A 由第一、二周期元素组成, 白色晶体, 摩尔质量 114.06 g/mol, 熔点 293°C, 酸常数 $pK_{a1} = 1.5$, $pK_{a2} = 3.4$; 酸根离子 A^{2-} 中同种化学键是等长的, 存在一根四重旋转轴。

(1) 画出 A 的结构简式。



A

其他答案不得分。 (2 分)

(2) 为什么 A^{2-} 离子中同种化学键是等长的?

A^{2-} 环内的 π 电子数为 2, 符合 $4n + 2$ 规则, 具有芳香性, π 电子是离域的, 可记为

π_8^{10} , 因而同种化学键是等长的。

(2 分)

(3) A^{2-} 离子有几个镜面?

5

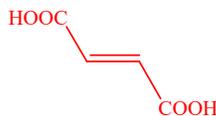
(2 分)

8-2 顺反丁烯二酸的四个酸常数为 1.17×10^{-2} , 9.3×10^{-4} , 2.9×10^{-5} 和 2.60×10^{-7} 。指出这些常数分别是哪个酸的几级酸常数, 并从结构与性质的角度简述你做出判断的理由。



$$K_1 = 1.17 \times 10^{-2}$$

$$K_2 = 2.60 \times 10^{-7}$$



$$K_1 = 9.3 \times 10^{-4}$$

$$K_2 = 2.9 \times 10^{-5}$$

共 4 个酸常数, 每个 0.5 分 (2 分)

顺式丁烯二酸发生一级电离后形成具有对称氢键的环状结构, 十分稳定, 即使一级电离更容易, 又使二级电离更困难了, 因而其 K_1 最大, K_2 最小。 (2 分)

8-3 氨基磺酸是一种重要的无机酸, 用途广泛, 全球年产量逾 40 万吨, 分子量为 97.09。晶体结构测定证实分子中有三种化学键, 键长分别为 102、144 和 176 pm。氨基磺酸易溶于水, 在水中的酸常数 $K_a = 1.01 \times 10^{-1}$, 其酸根离子中也有三种键长, 分别为 100、146 和 167 pm。

(1) 计算 0.10 mol L^{-1} 氨基磺酸水溶液的 pH 值;

$$c/K = 0.1/10^{-1} < 500,$$

$$K = [\text{H}^+]^2/(c-[\text{H}^+]),$$

$$[\text{H}^+] = 0.062 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.21$$

(2 分)

(2) 从结构与性质的关系解释为什么氨基磺酸是强酸?

N-S 键中的电子由于磺酸根强大的吸电子效应使 H-N 键极性大大增大, 而且去质子后 N-S 缩短, 导致 H-N 很容易电离出氢离子。

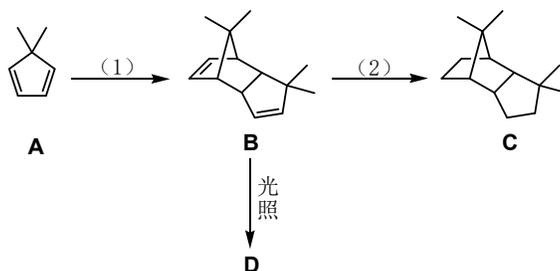
(2 分)

(3) 氨基磺酸可用作游泳池消毒剂氯水的稳定剂, 这是因为氨基磺酸与 Cl_2 的反应产物一氯代物能缓慢释放次氯酸。写出形成一氯代物以及一氯代物与水反应的方程式。



每个方程式 1 分 (2 分)

第 9 题 (8 分) 请根据以下转换填空:



9-1

(1)的反应条件 加热 其他答案不得分。 (0.5 分)	(1)的反应类别 狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应 答环加成反应、二聚反应也给分; (0.5 分)	(2)的反应类别 还原反应 答催化氢化、加成反应也给分; (0.5 分)
---------------------------------------	--	---

其他答案不得分。 (1分)

10-2 化合物 E 的系统名称

3,3-二甲基-4,6,6-三氯-5-己烯酸乙酯。

其他答案不得分。 (2分)

化合物 I 中官能团的名称

卤原子、碳碳双键、酯基、醚键。

共 4 种官能团, 每个 0.5 分。写错 1 个扣 0.5 分。 (2分)

10-3 由化合物 E 生成化合物 F 经历了 ___ 步反应, 每步反应的反应类别分别是

2

其他答案不得分。 (1分)

酸碱反应 (亲核)取代反应。

共 2 个反应类别, 每个 0.5 分。 (1分)

10-4 在化合物 E 转化成化合物 F 的反应中, 能否用 NaOH/C₂H₅OH 代替 C₂H₅ONa/C₂H₅OH 溶液? 为什么?

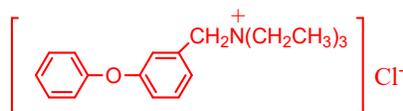
不能

其他答案不得分。 (1分)

因为酯会发生皂化反应、NaOH 的碱性不够强 (不能在酯的 α 位生成碳负离子)、烯丙位的氯会被取代、双键可能重排等等。

答出二种或二种以上给满分。 (2分)

10-5 (1) 化合物 G 和 H 反应生成化合物 I、N(CH₂CH₃)₃ 和 NaCl, 由此可推断: H 的结构简式



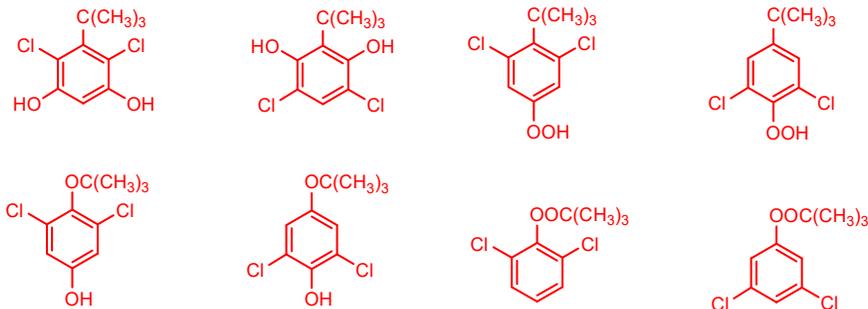
其他答案不得分。 (1分)

H 分子中氧原子至少与 ___ 个原子共平面。

11

其他答案不得分。 (1分)

10-6 芳香化合物 J 比 F 少两个氢, J 中有三种不同化学环境的氢, 它们的数目比是 9 : 2 : 1, 则 J 可能的结构为(用结构简式表示):



答出 1 个就得 2 分, 答错 1 个扣 0.5 分 (2分)