

中国化学会第 25 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）评分标准

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	总分
满分	15	11	8	9	10	10	9	10	10	8	100

评分通则

1. 凡要求计算的，须给出计算过程。无计算过程，即使结果正确也不得分。
2. 有效数字错误，扣 0.5 分，但每一大题只扣 1 次。
3. 单位不写或表达错误，扣 0.5 分，但每一大题只扣 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. 用铅笔解答的部分（包括作图）无效。
7. 禁用涂改液和修正带。否则，整个答卷无效。
8. 不包括在标准答案的 0.5 分的题，可由省、市、自治区评判组集体讨论决定是否给分。
9. 参赛者信息须写于试卷首页左侧指定位置，写于其他位置者按废卷论处。
10. 写有与试题无关的任何文字的答卷均作废。
11. 评分标准中未给出的解答均按错答论处。

第 1 题（15 分）

1-1 2011 年是国际化学年，是居里夫人获得诺贝尔化学奖 100 周年。居里夫人发现的两种化学元素的元素符号和中文名称分别是 Ra，镭 和 Po，钋。 0.5 分×4=2 分

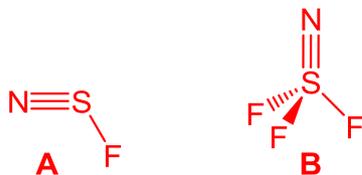
1-2 向 TiOSO_4 水溶液中加入锌粒，反应后溶液变为紫色。在清液中滴加适量的 CuCl_2 水溶液，产生白色沉淀。生成白色沉淀的离子方程式是 $\text{Ti}^{3+} + \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}^{2+} + \text{CuCl}\downarrow + 2\text{H}^+$ ；1 分
继续滴加 CuCl_2 水溶液，白色沉淀消失，其离子方程式是 $\text{CuCl} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$ 。 1 分

第一个离子方程式中， $\text{CuCl}\downarrow$ 未加箭头不扣分

第二个离子方程式，写成 $\text{CuCl} + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^{2-}$ ，不扣分

在第一个离子方程式中写 $\text{Ti}^{3+}(\text{aq})$ 等也可

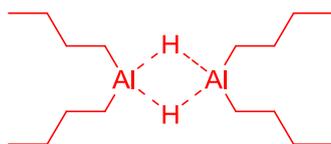
1-3 20 世纪 60 年代维也纳大学 V. Gutmann 研究小组报道，三原子分子 A 可由 SF_4 和 NH_3 反应合成；A 被 AgF_2 氧化得到沸点为 27°C 的三元化合物 B。A 和 B 分子中的中心原子与同种端位原子的核间距几乎相等；B 分子有一根三重轴和 3 个镜面。画出 A 和 B 的结构式（明确示出单键和重键，不在纸面上的键用楔形键表示，非键合电子不必标出）。



2 分×2=4 分

A 图画成直线形不得分
写成正确的共振式也得

1-4 画出 $\text{Al}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{H}_2$ 和 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]_2$ 的结构简式。

1.5 分 $\times 2 = 3$ 分

将虚线画为实线不扣分

Me 写成 -CH₃ 也得分

画成正确的立体图，得分

A 图将正丁基的键线式写成 C₄H₉ 也得分

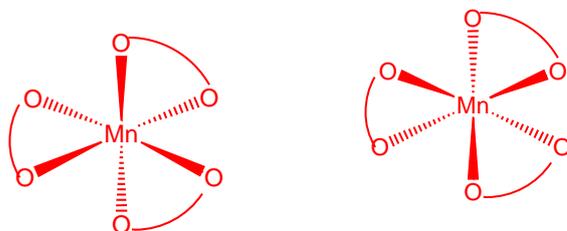
1-5 已知 $E^\ominus(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = 2.2 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0.72 \text{ V}$ 。(i) 写出以氯气和三氯化铁反应形成高铁酸根的离子方程式。(ii) 写出高铁酸钾在酸性水溶液中分解的离子方程式。(iii) 高铁酸钾与镁等组成碱性电池，写出该电池的电极反应。



(i) 式中写成酸性介质不得分

方程式(i)中的反应物 Fe^{3+} 若写成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 则必须同时写出产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的方程式

第 2 题 (11 分)

2-1 画出 2,4-戊二酮的钠盐与 Mn^{3+} 形成的电中性配合物的结构式 (配体用 $\text{O} \curvearrowright \text{O}$ 表示)。1 分 $\times 2 = 2$ 分

若只画出 1 个正确的结构式, 只得 1.5 分

2-2 已知该配合物的磁矩为 4.9 玻尔磁子, 配合物中 Mn 的未成对电子数为 4。 1 分

2-3 该配合物有无手性? 为什么?

有手性。因为该配合物只有旋转轴 (第 1 类对称元素)。 1 分

下列各种回答亦可得 1 分:

有手性。因为该配合物只有 1 个三重旋转轴和 3 个二重旋转轴。

有手性。因为该配合物只有第 1 类对称元素。

有手性。因为该配合物无第 2 类对称元素。

有手性。因为该配合物无对称中心、镜面、四重映轴 (映轴)。

若理由部分只写出无镜面或只写出无对称中心, 或只写出无映轴只得 0.5 分。

只答“有手性”而未答出正确理由, 不得分; 结论与理由相互矛盾, 不得分。

2-4 画出 2,4-戊二酮负离子的结构简式 (须明确示出其共轭部分), 写出其中离域 π 键的表示符号。

1 分 $\times 2 = 2$ 分

负电荷标在中心碳原子上也得分。

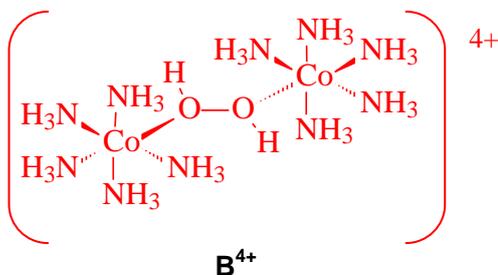
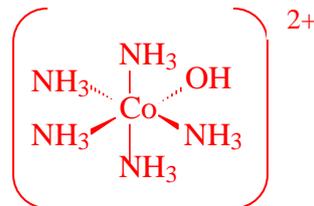
若用共振式表示共轭部分，必须写出 3 个才得 1 分，否则不得分。

2-5 橙黄色固体配合物 **A** 的名称是三氯化六氨合钴(III)，是将二氯化钴、浓氨水、氯化铵和过氧化氢混合，以活性炭为催化剂合成的。机理研究发现，反应过程中首先得到 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 离子，随后发生配体取代反应，得到以新配体为桥键的双核离子 B^{4+} ，接着发生桥键均裂，同时 2 个中心原子分别将 1 个电子传递到均裂后的新配体上，得到 2 个 C^{2+} 离子，最后 C^{2+} 离子在活性炭表面上发生配体取代反应，并与氯离子结合形成固体配合物 **A**。写出合成配合物 **A** 的总反应方程式；画出 B^{4+} 和 C^{2+} 离子的结构式。

总反应方程式：

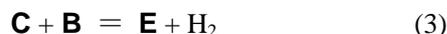
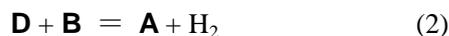


1 分

 B^{4+}  C^{2+} 2 分 $\times 2 = 4$ 分

两结构式中，未画成楔形键不扣分； B^{4+} 的结构式中未示出桥键构型只得 1 分。未写电荷不扣分。

第 3 题 (8 分) 近年来，某些轻元素的含氢化合物及其复合体系作为氢源受到广泛关注。化合物 **A** (XYH_2) 和 **B** (XH) 都是具有潜在应用价值的释氢材料。**A** 受热分解生成固体化合物 **C** 并放出刺激性气体 **D**，**D** 可使润湿的 pH 试纸变蓝。**A** 和 **B** 混合可优化放氢性能。研究发现，该复合体系的放氢反应分三步进行：



将 **A** 和 **B** 按 1:2 的摩尔比混合，在催化剂作用下，所含的氢全部以氢气放出，失重 10.4%。

A、**C**、**E** 均能水解生成 **F** 和 **D**。**G** 是由 **X** 和 **Y** 组成的二元化合物，其阴离子是二氧化碳的等电子体，**G** 分解生成 **E** 和一种无色无味的气体 **I**。写出 **A**、**B**、**C**、**D**、**E**、**F**、**G** 和 **I** 的化学式。

1 分 $\times 8 = 8$ 分

第 4 题 (9 分) 固溶体 $\text{BaIn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 是兼具电子导电性与离子导电性的功能材料，Co 的氧化数随组成和制备条件而变化，In 则保持 +3 价不变。为测定化合物 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ 中 Co 的氧化数，确定化合物中的氧含量，进行了如下分析：称取 0.2034 g 样品，加入足量 KI 溶液和适量 HCl 溶液，与样品反应使其溶解。以淀粉作指示剂，用 $0.05000 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，

消耗 10.85 mL。

4-1 写出 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ 与 KI 和 HCl 反应的离子方程式。

4-2 写出滴定反应的离子方程式。

4-3 计算 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ 样品中 Co 的氧化数 S_{Co} 和氧缺陷的量 δ （保留到小数点后两位）。

4-1 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta} + (1.45-2\delta)\text{I}^- + (6-2\delta)\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + 0.55\text{In}^{3+} + 0.45\text{Co}^{2+} + (1.45-2\delta)/2\text{I}_2 + (3-\delta)\text{H}_2\text{O}$ 2分

4-2 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ 1分

4-3 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ 样品中, Co 的氧化数 S_{Co} 与氧缺陷的量 δ 直接相关, 根据化合物的电中性原则, 得

$$2 + 0.55 \times 3 + 0.45S_{\text{Co}} = 2 \times (3 - \delta) \quad (\text{a}) \quad 1\text{分}$$

$$S_{\text{Co}} = 5.222 - 4.444 \delta$$

样品溶解后, Co 的氧化数由 S_{Co} 变为 2, 变化量为 $(S_{\text{Co}} - 2)$; I^- 被氧化为 I_2 , 生成的 I_2 量通过用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定求得。

$$\text{滴定消耗的 } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 的量 } n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.05000 \text{ M} \times 10.85 \text{ mL} = 0.5425 \text{ mmol}$$

根据 4-2 中的计量关系, I_2 的量为

$$n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 = 0.05000 \text{ M} \times 10.85 \text{ mL} / 2 = 0.2712 \text{ mmol} \quad 1\text{分}$$

化合物 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ 的摩尔质量为

$$M = 137.33 + 0.55 \times 114.82 + 0.45 \times 58.93 + (3 - \delta) \times 16.00 = (275.0 - 16.00\delta) \text{ g mol}^{-1}$$

样品的摩尔数为 $n(\text{样品}) = 0.2034 \text{ g} / [(275.0 - 16.00\delta) \text{ g mol}^{-1}]$ 1分

根据 4-1 中的电子得失关系, 得:

$$0.45 \times (S_{\text{Co}} - 2) \times n(\text{样品}) = 0.2712 \times 10^{-3} \times 2 \quad (\text{b}) \quad 1\text{分}$$

$$\text{即 } 0.45 \times (S_{\text{Co}} - 2) \times 0.2034 / (275.0 - 16.00\delta) = 0.2712 \times 10^{-3} \times 2$$

$$S_{\text{Co}} = 5.222 - 4.444 \delta$$

解(a) 和 (b)的联立方程,

得: $S_{\text{Co}} = 3.58, \delta = 0.37$

1分

0.5分 \times 2=1分

或 根据 4-1 中物质的量之间的关系, 得

$$(1.45 - 2\delta) / 0.45 = 2 \times 0.2712 \times 10^{-3} / [0.2034 / (275.0 - 16.00\delta)]$$

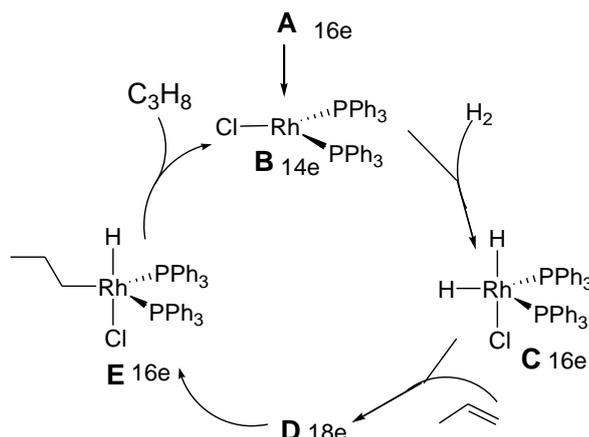
解得 $\delta = 0.37$, 代入 (a), 得 $S_{\text{Co}} = 3.58$

其他合理解答也得分。

第 5 题 (10 分) 1965 年合成了催化剂 A, 实现了温和条件下的烯烃加氢。

5-1 A 是紫红色晶体, 分子量 925.23, 抗磁性。它可通过 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和过量三苯膦 (PPh_3) 的乙醇溶液回流制得。画出 A 的立体结构。

5-2 A 可能的催化机理如下图所示 (图中 16e 表示中心原子周围总共有 16 个价电子):



画出 **D** 的结构式。

5-3 确定图中所有配合物的中心原子的氧化态。

5-4 确定 **A**、**C**、**D** 和 **E** 的杂化轨道类型。

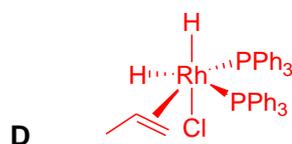
5-5 用配合物的价键理论推测 **C** 和 **E** 显顺磁性还是抗磁性，说明理由。

5-1



2 分

5-2



2 分

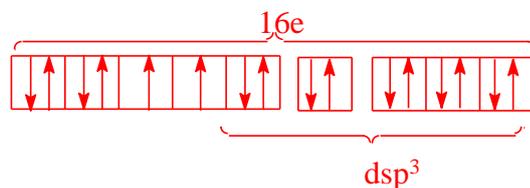
未示出 π 配键扣 1 分

5-3 **A** +1 **B** +1 **C** +3 **D** +3 **E** +3 0.5 分 $\times 5 = 2.5$ 分

5-4 **A** dsp^2 **C** dsp^3 **D** d^2sp^3 **E** dsp^3 0.5 分 $\times 4 = 2$ 分

杂化轨道符号中，将 **d** 写在右侧不得分

5-5 顺磁性 理由可由下图表达：



磁性 0.5 分，理由 1 分

理由叙述合理也得 1 分

第 6 题 (10 分) NO_2 和 N_2O_4 混合气体的针管实验是高中化学的经典素材。理论估算和实测发现，混合气体体积由 V 压缩为 $V/2$ ，温度由 298K 升至 311K。已知这两个温度下 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的压力平衡常数 K_p 分别为 0.141 和 0.363。

6-1 通过计算回答，混合气体经上述压缩后， NO_2 的浓度比压缩前增加了多少倍。

6-2 动力学实验证明，上述混合气体几微秒内即可达成化学平衡。压缩后的混合气体在室温下放置，颜色如何变化？为什么？

6-1

(1) 设混合气体未被压缩, 在 298K(V_1, T_1) 达平衡, $N_2O_4(g)$ 的平衡分压为 P_1 , $NO_2(g)$ 的平衡分压为 P_2 , 则

$$P_1 + P_2 = 1 \text{ atm} \quad (\text{a})$$

$$K_{P(298K)} = (P_2/P_2^\ominus)^2 / (P_1/P_1^\ominus) = 0.141 \quad (\text{b})$$

解联立方程 (a) 和 (b), 得

$$P_1 = 0.688 \text{ atm}, \quad P_2 = 0.312 \text{ atm}$$

共 2 分: 计算过程 (建立并解联立方程) 正确, 得 1 分;

结果正确 即 $P_1 = 0.688 \text{ atm}, P_2 = 0.312 \text{ atm}$, 1 分。

(2) 设针管压缩未发生平衡移动, 已知 $P_{i1}=1 \text{ atm}, T_1=298K, T_2=311K, V_2/V_1=1/2$, 根据理想气体状态方程 $P_{i1}V_1/T_1 = P_{i2}V_2/T_2$ 解得

$$P_{i2}=2.087 \text{ atm}, \quad N_2O_4 \text{ 分压 } P_1'=1.436 \text{ atm}, \quad NO_2 \text{ 分压 } P_2'=0.651 \text{ atm}$$

共 2 分: 算法正确 (按理想气方程计算) 得 1 分; 结果正确 $P_2'=0.651 \text{ atm}$ 得 1 分。

(3) 压缩引起压力变化, $Q=0.651^2/1.436 = 0.296, Q < K=0.363$, 平衡正向移动。设达平衡时, N_2O_4 分压减小 $x \text{ atm}$, 则 NO_2 分压增大 $2x \text{ atm}$, 有:

$$K_{P(311K)} = ((P_2'+2x)/P_2^\ominus)^2 / ((P_1'-x)/P_1^\ominus) = 0.363 \quad (\text{c})$$

解得: $x = 0.0317 \text{ atm}$

N_2O_4 平衡分压 $P_1(311K)=1.404 \text{ atm}$, $NO_2(g)$ 的分压为 $P_2(311K)=0.714 \text{ atm}$

共 2 分: 写出 c 式 得 1 分; 得到 NO_2 分压 0.714 atm 得 1 分。

(4) 浓度比等于分压比: $P(NO_2, 311K) / P(NO_2, 298K) = 0.714/0.312 = 2.29$

增加 1.29 倍

2 分

得出 2.29 即可得 2 分

其他合理解法也得分

本题未压缩的平衡态是在常压下。若学生设定其他数值, 只要方法正确、结果正确, 得相同分。

6-2 压缩后的混合气体在室温下放置, 温度逐渐下降, 平衡向放热方向移动, NO_2 聚合成 N_2O_4 , 颜色由深变浅, 直至体系温度降至室温, 颜色不再变化。 2 分

只答颜色变浅, 直到不变, 而理由错误, 不得分。

第 7 题 (9 分) 12000 年前, 地球发生过一次大灾变, 气温骤降, 导致猛犸灭绝, 北美 Clovis 文化消亡。有一种假设认为, 灾变缘起一颗碳质彗星撞击地球。2010 年几个研究小组发现, 在北美和格林兰该地质年代的地层中存在超乎寻常浓度的纳米六方金刚石, 被认为是该假设的证据。

7-1 立方金刚石的晶胞如图 7-1 所示。画出以两个黑色碳原子为中心的 C-C 键及所连接的碳原子。

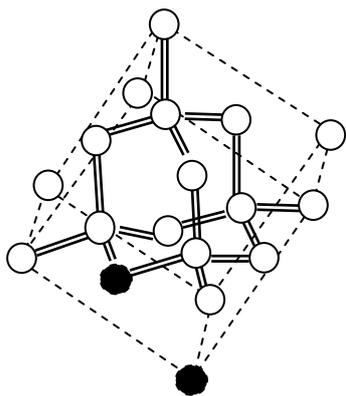


图 7-1

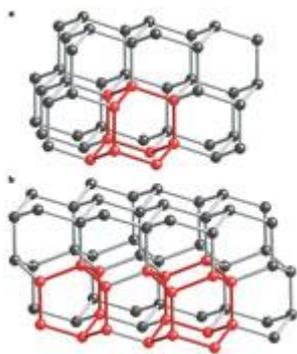


图 7-2

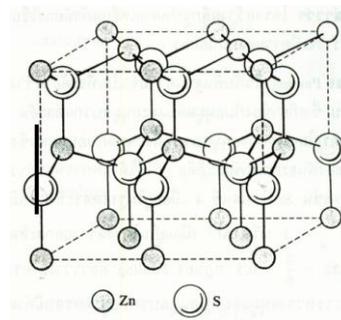


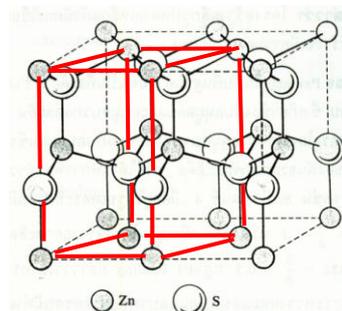
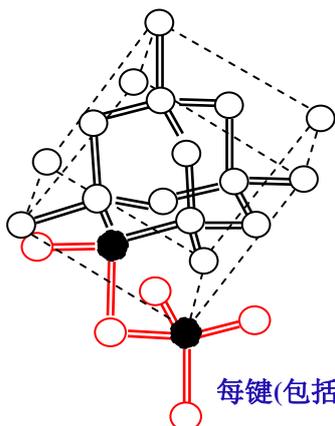
图 7-3

7-2 图 7-2 上、下分别是立方金刚石和六方金刚石的碳架结构。它们的碳环构型有何不同？

立方金刚石的碳环构型全部为椅式，六方金刚石的碳环构型既有椅式又有船式。 2 分

若答：从上到下观察，立方金刚石为椅式，六方金刚石为船式，也得 2 分

7-3 六方硫化锌的晶体结构如图 7-3 所示。用碳原子代替硫原子和锌原子，即为六方金刚石。请在该图内用粗线框出六方金刚石的一个晶胞，要求框线必须包含图中已有的一段粗线，且框出的晶胞体积最小。



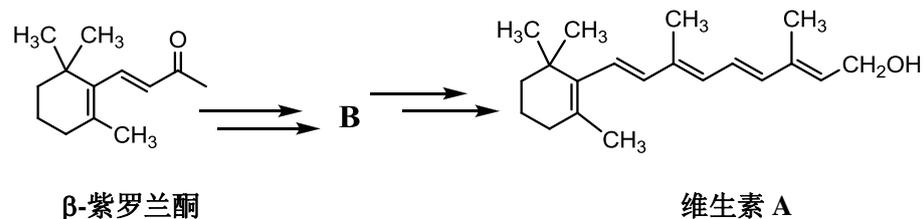
2 分

每键(包括相连原子) 0.5 分， 0.5 分×6 = 3 分

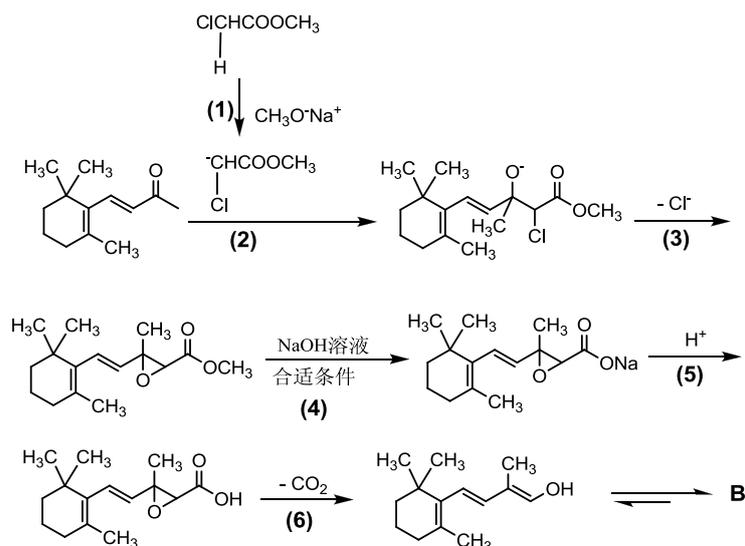
7-4 六方金刚石中周期性重复的最小单位包含 4 个碳原子。

2 分

第 8 题 (10 分) 化合物 **B** 是以 β -紫罗兰酮为起始原料制备维生素 A 的中间体。



由 β -紫罗兰酮生成 **B** 的过程如下所示：



8-1 维生素 A 分子的不饱和度为 6。

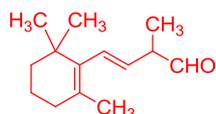
2 分

8-2 芳香化合物 C 是 β -紫罗兰酮的同分异构体，C 经催化氢解生成芳香化合物 D，D 的 $^1\text{H NMR}$ 图谱中只有一个单峰。画出 C 的结构简式。



2 分

8-3 画出中间体 B 的结构简式。



2 分

8-4 以上由 β -紫罗兰酮合成中间体 B 的过程中，(2)、(3)、(4)、(6)步反应分别属于什么反应类型（反应类型须具体，例如取代反应须指明是亲电取代、亲核取代还是自由基取代）。

(2) 亲核加成反应 (3) 亲核取代反应

(4) 水解反应 (6) 脱羧反应

1 分 $\times 4 = 4$ 分

(4) 写成皂化反应也得 1 分

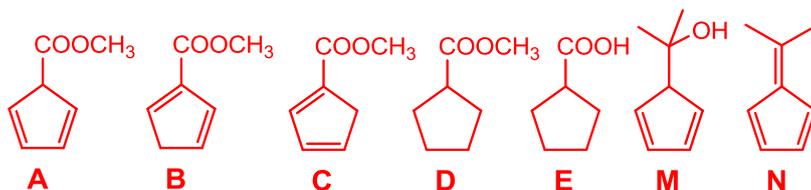
第 9 题 (10 分) 化合物 A、B 和 C 的分子式均为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 。它们分别在催化剂作用和一定反应条件下加足量的氢，均生成化合物 D ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$)。D 在 NaOH 溶液中加热反应后再酸化生成 E ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) 和 F (CH_4O)。

A 能发生如下转化：



生成物 **N** 分子中只有 3 种不同化学环境的氢，它们的数目比为 1:1:3。

9-1 画出化合物 **A**、**B**、**C**、**D**、**E**、**M** 和 **N** 的结构简式。



1分 × 7 = 7分

B 和 **C** 的结构简式可以互换

9-2 **A**、**B** 和 **C** 互为哪种异构体？（在正确选项的标号前打钩）

- ① 碳架异构体 ② 位置异构体
③ 官能团异构体 ④ 顺反异构体

1分

9-3 **A** 和能自发转化为 **B** 和 **C**，为什么？

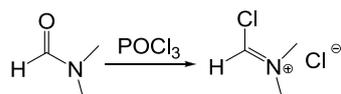
（发生……转化为）**B** 和 **C** 分子中有更大的共轭体系，更稳定。

1分

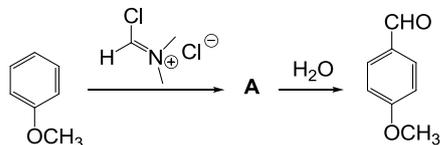
9-4 **B** 和 **C** 在室温下反应可得到一组旋光异构体 **L**。每个旋光异构体有 4 个不对称碳原子。

1分

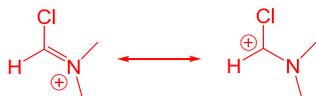
第 10 题（共 8 分） 威斯迈尔反应是在富电子芳环上引入甲酰基的有效方法。其过程首先是 *N,N*-二甲基甲酰胺与 POCl_3 反应生成威斯迈尔试剂：



接着威斯迈尔试剂与富电子芳环反应，经水解后在芳环上引入甲酰基。例如：



10-1 用共振式表示威斯迈尔试剂正离子。

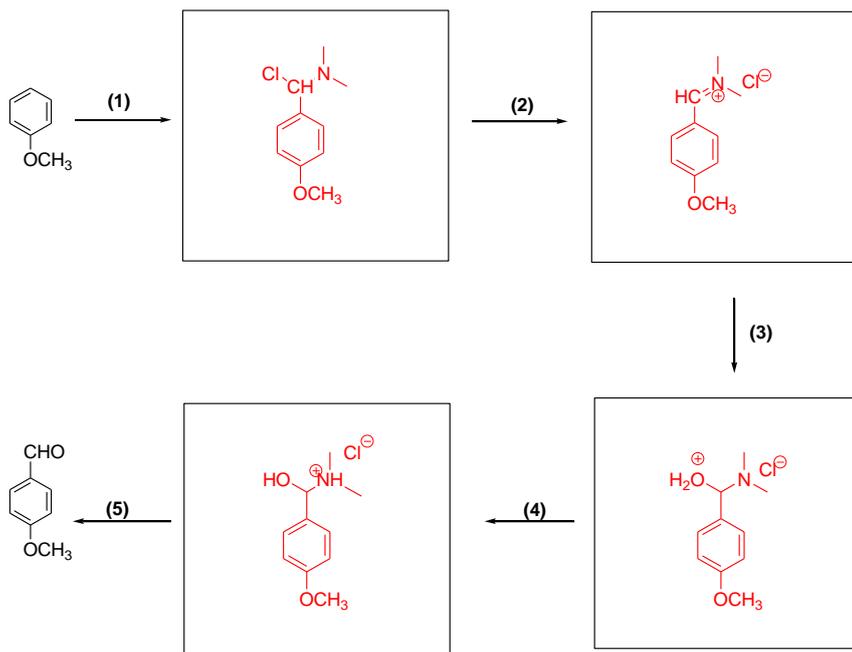


1分

10-2 由甲氧基苯转化为对甲氧基苯甲醛的过程中，需经历以下步骤：

- (1) 芳香亲电取代 (2) 分子内亲核取代 (3) 亲核加成 (4) 质子转移 (5) 消除。

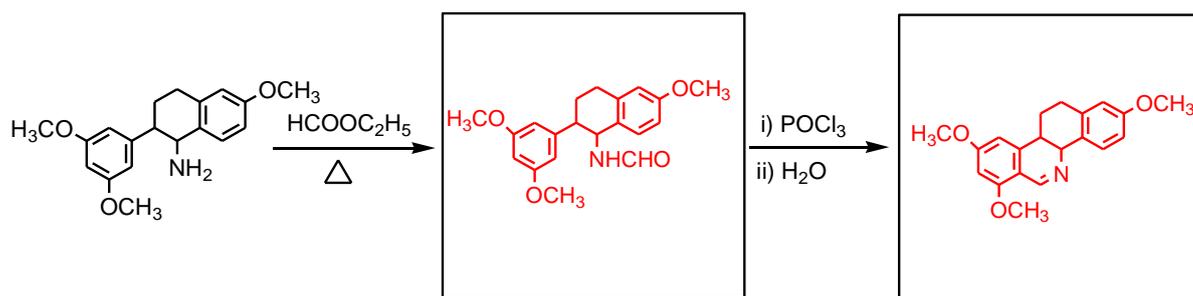
画出所有中间体的结构简式。



1 分 × 4 = 4 分

不写 Cl⁻，不扣分。电荷不画圈不扣分。

10-3 完成下列反应：



1 分

2 分