

中国化学会第 26 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试卷评分标准及细则

(2012 年 9 月 5 日)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	总分
满分	7	7	10	5	8	7	10	16	12	6	12	100

评分通则

1. 凡要求计算或推导的，须示出计算或推导过程。无计算或推导过程，即使最终结果正确也不得分。
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，画等号或单前头皆可。
6. 用铅笔解答的部分（包括作图）无效。
7. 用涂改液或修正带修改，整个答卷无效。
8. 考生信息必须写在答卷首页左侧指定位置，写于其他地方按废卷论处。
9. 写有与试题无关的任何文字的答卷均作废。
10. 不包括在标准答案的 0.5 分的题，可由省、自治区、直辖市评判组集体讨论，决定是否给分。

第 1 题 (7 分)

1-1 向硫酸锌水溶液中滴加适当浓度的氨水至过量，发生两步主要反应。简述实验现象，写出两步主要反应的离子方程式。

无色溶液 → 白色沉淀 → 无色溶液 1 分

只写 白色沉淀 → 无色溶液，不扣分

未表明白色，扣 0.5 分。

(1) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4^+$ 1 分

写成如下形式也得 1 分：



(2) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 1 分

方程式写成 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ，也可得 1 分。

将配离子写成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ，只得 0.5 分，因主物种是 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

1-2 化合物 $[\text{Cu}(\text{pydc})(\text{amp})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的组成为 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$ ，热重分析曲线表明，该化合物受热分解发生两步失重，第一个失重峰在 200 ~ 250 °C，失重的质量分数为 15.2%。第二个失重峰在 400 ~ 500 °C，失重后的固态残渣质量为原化合物质量的 20.0%。pydc 和 amp 是含芳环的有机配体。通过计算回答：

(1) 第一步失重失去的组分。

水分子 或 H_2O 3 个水分子 或 $3\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$ 的式量约 377.8，失去 3 个水分子，失重质量分数理论值为 14.3%。1 分

(2) 第二步失重后的固态残渣是什么，解释理由。

CuO 和 Cu₂O 的混合物。

2 分

理由：CuO、Cu₂O 及 C₁₁H₁₄CuN₄O₇ 的式量分别为 79.55、143.1 和 377.8。若残渣为 CuO，则质量分数为 79.55/377.8=21.1%；若残渣是 Cu₂O，则质量分数为 143.1/(377.8 × 2)=18.9%。实验值为 20.0%，介于两者之间，故残渣是两者的混合物。

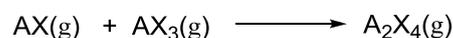
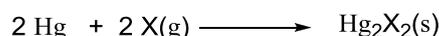
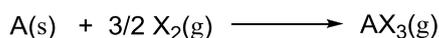
1 分

只答 CuO 或只答 Cu₂O，只得 1 分。

答 CuO 和 Cu 的混合物，计算正确，理由表述清晰，也可得 3 分。

虽计算正确，但物质在题设条件下不存在（如乙炔铜、氢化铜等），可得 1 分（计算分）。

第 2 题（7 分） A 和 X 是两种常见的非金属元素，其核外电子数之和为 22，价层电子数之和为 10。在一定条件下可生成 AX、AX₃（常见的 Lewis 酸）、A₂X₄ 和 A₄X₄，反应如下：

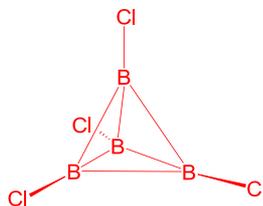


2-1 指出 A 和 X 各是什么元素。

A: B; X: Cl

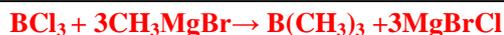
共 3 分：各 1.5 分

2-2 A₄X₄ 具有 4 个三重旋转轴，每个 A 原子周围都有 4 个原子。画出 A₄X₄ 的结构示意图。



2 分

2-3 写出 AX₃ 与 CH₃MgBr 按计量系数比为 1:3 反应的方程式。



1 分



写成 $BCl_3 + 3CH_3MgBr \rightarrow B(CH_3)_3 + 3/2MgBr_2 + 3/2MgCl_2$ 也可

2-4 写出 A₂X₄ 与乙醇发生醇解反应的方程式。



1 分



第 3 题（10 分） CuSO₄ 溶液与 K₂C₂O₄ 溶液反应，得到一种蓝色晶体。通过下述实验确定该晶体的组成。
(a) 称取 0.2073 g 样品，放入锥形瓶，加入 40 mL 2 mol L⁻¹ 的 H₂SO₄，微热使样品溶解。加入 30 mL 水，加热至近沸，用 0.02054 mol L⁻¹ KMnO₄ 溶液滴定至终点，消耗 24.18 mL。

(b) 接着将溶液充分加热，使淡紫红色变为蓝色。冷却后加入 2g KI 固体和适量 Na₂CO₃，溶液变为棕色并生成沉淀。用 0.04826 mol L⁻¹ 的 Na₂S₂O₃ 溶液滴定，近终点时加入淀粉指示剂，至终点，消耗 12.69 mL。

3-1 写出步骤 a 中滴定反应的方程式。



3-2 写出步骤 b 中溶液由淡紫红色变为蓝色的过程中所发生反应的方程式。



3-3 用反应方程式表达 KI 在步骤 b 中的作用；写出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定反应的方程式。



3-4 通过计算写出蓝色晶体的化学式（原子数取整数）。

根据 3-1 中的反应式和步骤 a 中的数据，得：

$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.02054 \text{ mol L}^{-1} \times 24.18 \text{ mL} \times 5/2 = 1.2416 \text{ mmol} \quad 1 \text{分}$$

根据 3-3 中的反应式和步骤 b 中的数据，可得：

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 0.04826 \text{ mol L}^{-1} \times 12.69 \text{ mL} = 0.6124 \text{ mmol} \quad 1 \text{分}$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.6124 \text{ mmol} : 1.2416 \text{ mmol} = 0.4933 \approx 0.5$$

配离子组成为 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 。 1 分

为平衡电荷，引入 2 个 K^+ ，

晶体的化学式可写为： $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \text{结晶水的质量为: } & 0.2073 \text{ g} - 0.6124 \times 10^{-3} \text{ mol} \times M[\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \\ & = 0.2073 \text{ g} - 0.6124 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 317.8 \text{ g mol}^{-1} = 0.0127 \text{ g} \end{aligned}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0127 \text{ g} / (18.02 \text{ g mol}^{-1}) = 0.000705 \text{ mol} = 0.705 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.705 : 0.6124 = 1.15, \quad x \approx 1 \quad 1 \text{分}$$

晶体的化学式为 $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 分

若用 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.2416 \text{ mmol}$ 计算水的质量：

$$0.2073 \text{ g} - 1.2416/2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times M[\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] = 0.0100 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0100 \text{ g} / (18.02 \text{ g mol}^{-1}) = 0.000555 \text{ mol} = 0.555 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.5554 : 0.6124 = 0.907 \quad \text{有 } x \approx 1;$$

或用 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 和 $n(\text{Cu}^{2+})$ 实验数据的均值 0.6180 mmol 计算水的质量：

$$0.2073 \text{ g} - 0.6180 \times 10^{-3} \text{ mol} \times M[\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] = 0.0109 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0109 \text{ g} / (18.02 \text{ g mol}^{-1}) = 0.000605 \text{ mol} = 0.605 \text{ mmol}$$

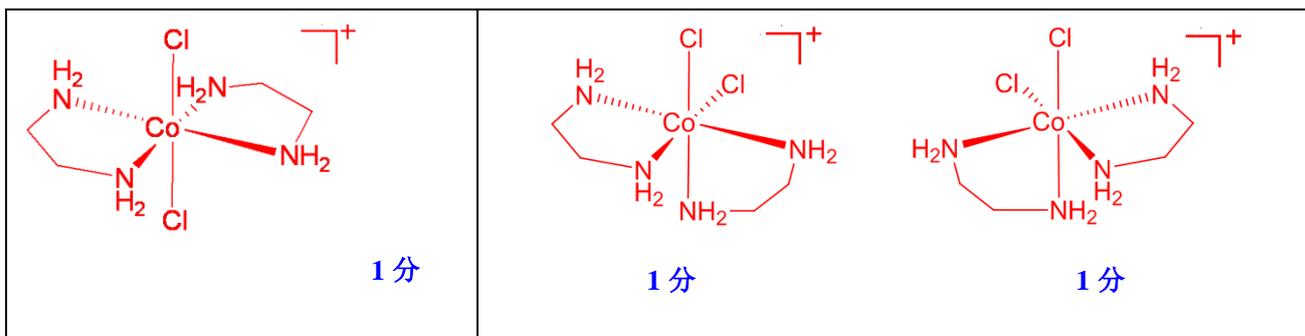
$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 0.605 : 0.6124 = 0.989 \quad \text{有 } x \approx 1;$$

或其他合理的方式，均得分

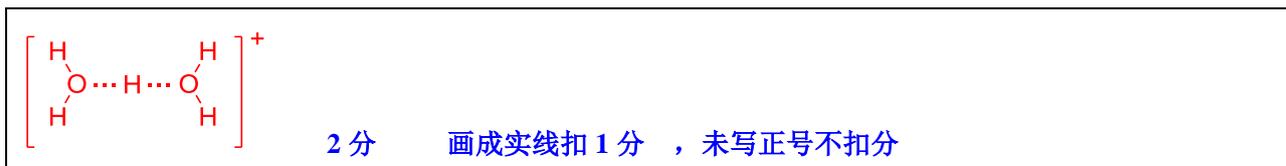
第 4 题（5 分）1976 年中子衍射实验证实， $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体中只存在 3 种离子： X^+ 、含钴的 A^+ 和 Cl^- 。 X^+ 中所有原子共面，有对称中心和 3 个相互垂直的镜面。注：en 是乙二胺的缩写符号。

4-1 画出 A^+ 及其立体异构体的结构简图。

A^+	立体异构体
--------------	-------



4-2 画出 X^+ 的结构图。

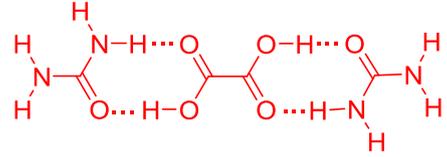


第5题 (8分) 从尿素和草酸的水溶液中得到一种超分子晶体。X射线衍射实验表明，该晶体属于单斜晶系，晶胞参数 $a=505.8\text{ pm}$ ， $b=1240\text{ pm}$ ， $c=696.4\text{ pm}$ ， $\beta=98.13^\circ$ 。晶体中两种分子通过氢键形成二维超分子结构。晶体密度 $D=1.614\text{ g cm}^{-3}$ 。

5-1 推求晶体中草酸分子和尿素分子的比例。

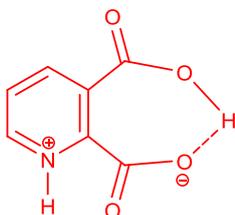
<p>晶胞体积 $V=abc\sin\beta = 505.8\text{ pm} \times 1240\text{ pm} \times 696.4\text{ pm} \times \sin 98.13^\circ = 4.324 \times 10^{-22}\text{ cm}^3$ 1分</p> <p>晶胞质量 $=VD = 4.324 \times 10^{-22}\text{ cm}^3 \times 1.614\text{ g cm}^{-3} = 6.979 \times 10^{-22}\text{ g}$ 1分</p> <p>(1) 若晶胞中含1个草酸分子和1个尿素分子，则质量为 $2.493 \times 10^{-22}\text{ g}$，密度约为 0.5776 g cm^{-3}，不符合实验测定结果，也不满足对称性要求。</p> <p>(2) 若晶胞中含1个草酸分子和2个尿素分子，质量为 $3.490 \times 10^{-22}\text{ g}$，密度约为 0.8071 g cm^{-3}，也不符合实验测定结果，也不满足对称性要求。</p> <p>(3) 若晶胞中含2个草酸分子和4个尿素分子，质量为 $6.980 \times 10^{-22}\text{ g}$，密度符合实验测定结果，对称性也满足题意。</p> <p style="text-align: right; color: blue;">正确的推理：2分</p> <p>因而，晶胞中含2个草酸分子和4个尿素分子，即二者的比例为1:2。 1分</p>
--

5-2 画出一个化学单位的结构，示出其中的氢键。

 <p style="text-align: right; color: blue;">共3分</p>
<p>化学单位：1分。 只画1个草酸分子和1个尿素分子，不得分。</p> <p>氢键：2分。</p> <p>只画出2个 草酸的羟基与尿素的羰基形成较强的 $O-H \cdots O$ 氢键， 得1分。</p> <p>只画出2个 尿素的氨基与草酸的羧基形成较弱的 $N-H \cdots O$ 氢键， 得1分。</p>

第6题 (7分) 2,3-吡啶二羧酸, 俗称喹啉酸, 是一种中枢神经毒素, 阿尔兹海默症、帕金森症等都与它有关。常温下喹啉酸呈固态, 在 185~190 °C 下释放 CO₂ 转化为烟酸。

6-1 晶体中, 喹啉酸采取能量最低的构型, 画出此构型(碳原子上的氢原子以及孤对电子可不画)。

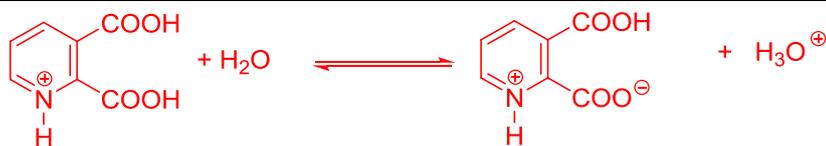


3分

其他答案不得分

一个氢原子必须在氮原子上, 氮原子必须带正电荷, 另一个氢原子必须在两个氧原子之间, 但不要求氢键的键角, 该键是否对称也不要求, 2位的取代基必须是羧酸根负离子。

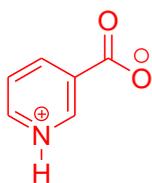
6-2 喹啉酸在水溶液中的 $pK_{a1}=2.41$, 写出其一级电离的方程式(共轭酸碱用结构简式表示)。



2分

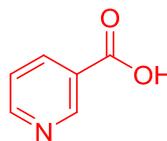
方程式左边不写 H₂O, 电离后写成 H⁺ 不扣分; 未标正负号, 扣1分

6-3 画出烟酸的结构。



2分

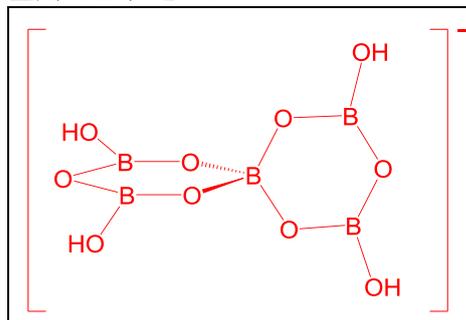
若画成



, 也得2分

第7题 (10分) 硼的总浓度 $\geq 0.4 \text{ mol L}^{-1}$ 的硼酸及其盐的水溶液中不仅存在四硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, 还存在电荷为-1的五硼酸根离子以及电荷为-1和-2的两种三硼酸根离子。这些多硼酸根离子均由 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 缩合而成, 结构中硼原子以 $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 的方式连接成环。

7-1 上述五硼酸根离子中, 所有三配位硼原子的化学环境完全相同, 画出其结构示意图(不画孤对电子, 羟基用 $-\text{OH}$ 表达)。

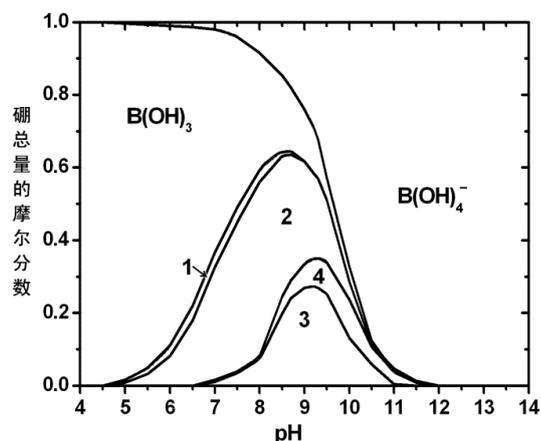


4分

未标负号扣1分。

7-2 右图示出硼酸-硼酸盐体系在硼的总浓度为 0.4 mol L^{-1} 时, 其存在形式与 pH 的关系。1、2、3、4 分别为 4 种多硼酸根离子存在的区域。推出 1、2、3、4 分别对应的多硼酸根离子的化学式。

注: 以 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 为范例, 书写其他 3 种多硼酸根离子的化学式; 形成这些物种的缩合反应速率几乎相同, 其



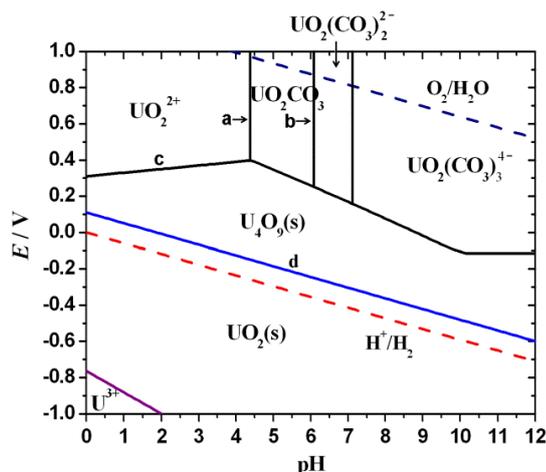
排列顺序不受反应速率制约；本体系中缩合反应不改变硼原子的配位数。

- 1: $B_5O_6(OH)_4^-$ 1分
 2: $B_3O_3(OH)_4^-$ 2分
 3: $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 1分
 4: $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 2分

- 1: 五硼酸根, $B_5O_6(OH)_4^-$, 三配位硼原子和四配位硼原子的比例为 4:1。
 2: 三硼酸根, $B_3O_3(OH)_4^-$, 三配位硼原子和四配位硼原子的比例为 2:1。
 3: 四硼酸根, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, 三配位硼原子和四配位硼原子的比例为 2:2。
 4: 三硼酸根, $B_3O_3(OH)_5^{2-}$, 三配位硼原子和四配位硼原子的比例为 1:2。

第 8 题 (16 分) 右图示出在碳酸-碳酸盐体系(CO_3^{2-} 的分析浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) 中, 铀的存在物种及相关电极电势随 pH 的变化关系(E -pH 图, 以标准氢电极为参比电极)。作为比较, 虚线示出 H^+/H_2 和 O_2/H_2O 两电对的 E -pH 关系。

8-1 计算在 pH 分别为 4.0 和 6.0 的条件下, 碳酸-碳酸盐体系中主要物种的浓度。



溶液中存在如下平衡:



pH=4.0, $[H^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$[H_2CO_3] = [HCO_3^-][H^+] / (4.5 \times 10^{-7}) = 2.2 \times 10^2 [HCO_3^-]$

$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] \times 4.7 \times 10^{-11} / [H^+] = 4.7 \times 10^{-7} [HCO_3^-]$

溶液中以 H_2CO_3 为主, $[H_2CO_3] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 1分

pH=6.0, $[H^+] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$,

$[H_2CO_3] = [HCO_3^-][H^+] / (4.5 \times 10^{-7}) = 2.2 [HCO_3^-]$

$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] \times 4.7 \times 10^{-11} / [H^+] = 4.7 \times 10^{-5} [HCO_3^-]$ 1分

H_2CO_3 和 HCO_3^- 形成缓冲溶液。

$[HCO_3^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 3.2 = 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 0.5分

$[H_2CO_3] = 2.2 [HCO_3^-] = 6.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 0.5分

其他计算方法合理, 答案正确, 也得满分。

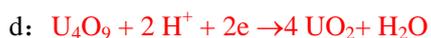
8-2 图中 a 和 b 分别是 pH = 4.4 和 6.1 的两条直线。分别写出与 a 和 b 相对应的铀的物种发生转化的方程式。



8-3 分别写出与直线 c 和 d 相对应的电极反应, 说明其斜率为正或负的原因。

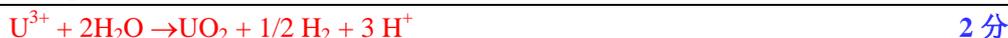


该半反应产生 H^+ ，pH 的增大有利于 H^+ 的除去，故电极电势随 pH 增大而升高，即 E -pH 斜率为正。 1 分



该半反应消耗 H^+ ，pH 增大， H^+ 浓度减小，不利于反应进行，故电极电势随 pH 增大而降低，即 E -pH 线的斜率为负。 1 分

8-4 在 pH = 4.0 的缓冲体系中，加入 UCl_3 ，写出反应方程式。



由图左下部分的 $E(UO_2/U^{3+})$ -pH 关系推出，在 pH=4.0 时， $E(UO_2/U^{3+})$ 远小于 $E(H^+/H_2)$ ，故 UCl_3 加入水中，会发生上述氧化还原反应。

8-5 在 pH = 8.0 ~ 12 之间，体系中 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 $U_4O_9(s)$ 能否共存？说明理由； $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 $UO_2(s)$ 能否共存？说明理由。

$UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 U_4O_9 能共存。 1 分

理由： $E(UO_2(CO_3)_3^{4-}/U_4O_9)$ 低于 $E(O_2/H_2O)$ 而高于 $E(H^+/H_2)$ ，因此，其氧化形态 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 不能氧化水而生成 O_2 ，其还原形态 $U_4O_9(s)$ 也不能还原水产生氢气。 1 分

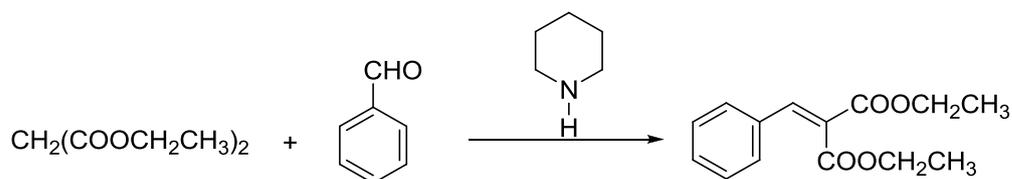
若只答“ $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 U_4O_9 二者不发生反应”，只得 0.5 分

$UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 $UO_2(s)$ 不能共存。 1 分

理由： $E(UO_2(CO_3)_3^{4-}/U_4O_9)$ 高于 $E(U_4O_9/UO_2)$ ，当 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 $UO_2(s)$ 相遇时，会发生反应：



第 9 题 (12 分) Knoevenagel 反应是一类有用的缩合反应。如下图所示，丙二酸二乙酯与苯甲醛在六氢吡啶催化下生成 2-苯亚甲基丙二酸二乙酯。



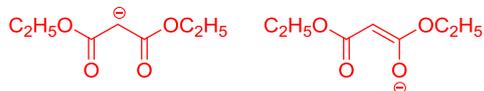
9-1 指出该反应中的亲核试剂。

丙二酸二乙酯

或



答 $^-CH(COOCH_2CH_3)_2$ 或



得 1 分

答丙二酸二乙酯和六氢吡啶也得 2 分，只答六氢吡啶而未答出丙二酸二乙酯不得分。若笼统答丙二酸二乙酯负离子不得分。

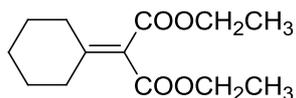
9-2 简述催化剂六氢吡啶在反应中的具体作用。

六氢吡啶与苯甲醛反应生成亚胺正离子，增加其亲电能力。

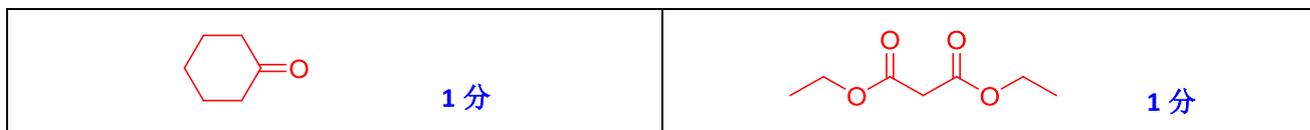
或：与丙二酸二乙酯的 α -氢反应生成碳负离子或烯醇负离子，增加其亲核能力。 2 分

答与丙二酸二乙酯的 α -氢反应生成碳负离子或烯醇负离子（也得 1 分），增加其亲核能力（也得 1 分）。也算对。写出以上两种作用的，也得满分。

9-3 化合物 A 是合成抗痉挛药物 D (gabapentin) 的前体。根据上述反应式，写出合成 A 的 2 个起始原料的结构简式。

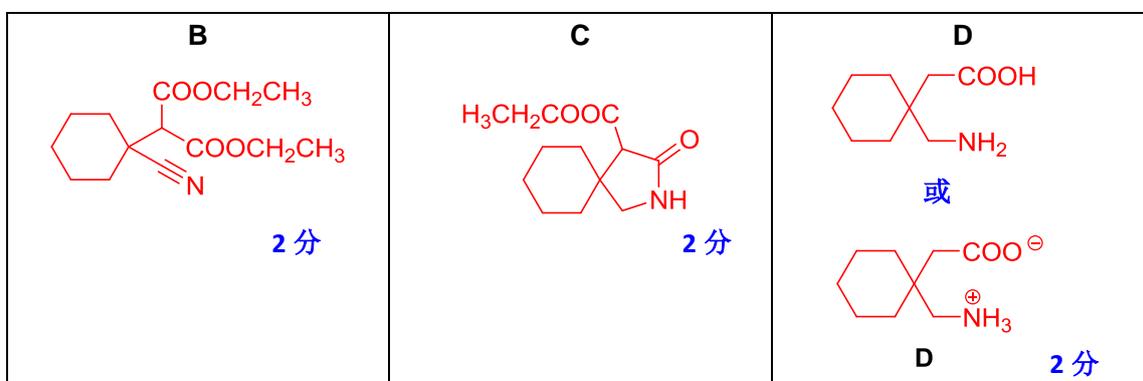
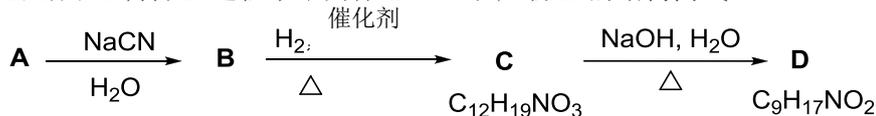


A



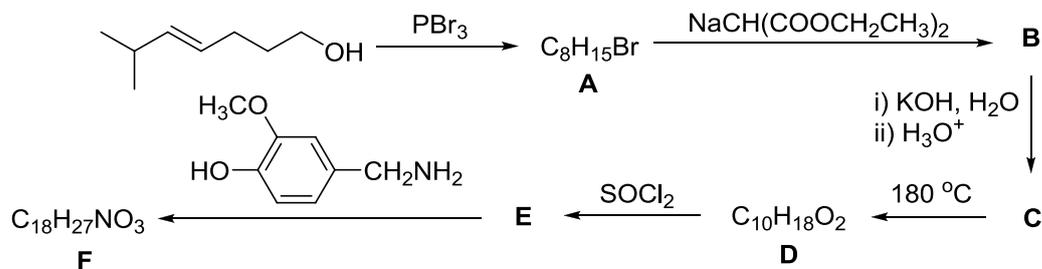
其他答案不得分

9-4 画出由 A 制备 D 过程中中间体 B、C 和产物 D 的结构简式。

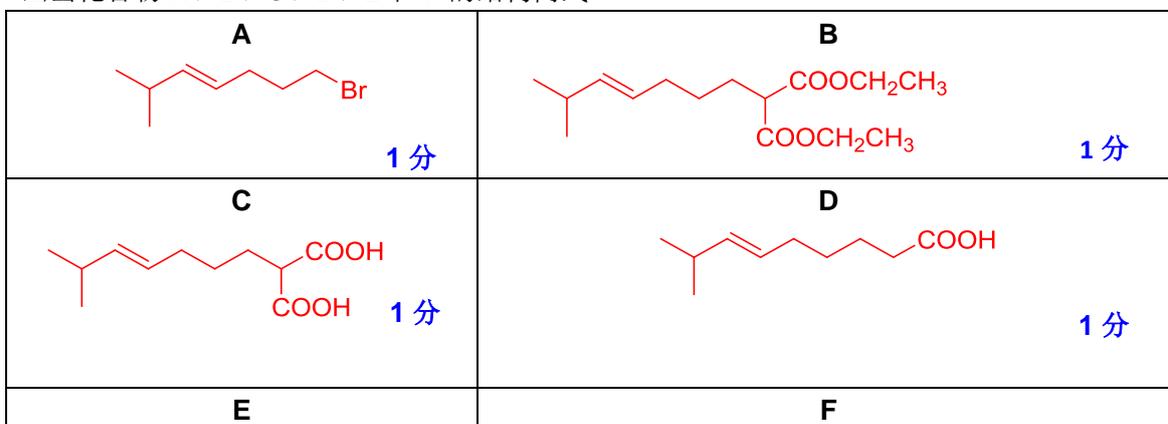


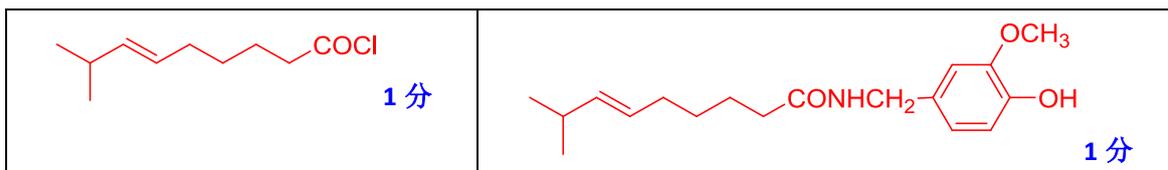
其他答案不得分

第 10 题 (6 分) 辣椒的味道主要来自于辣椒素类化合物。辣椒素 F 的合成路线如下:



画出化合物 A、B、C、D、E 和 F 的结构简式。

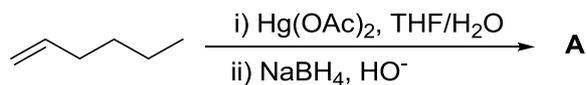
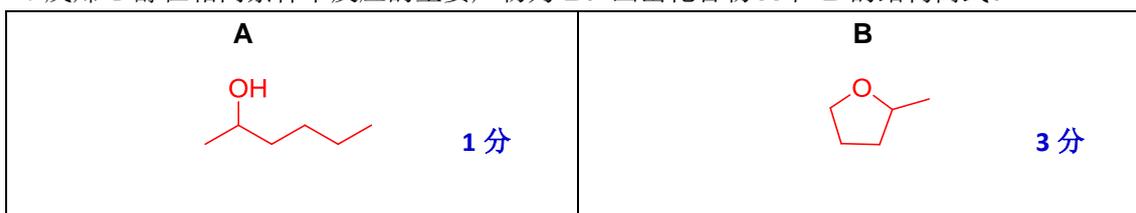




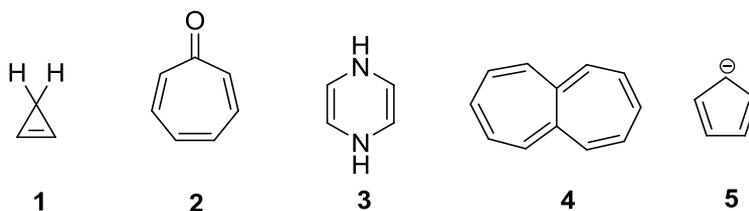
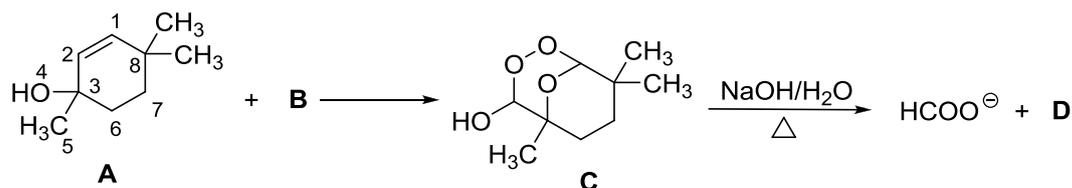
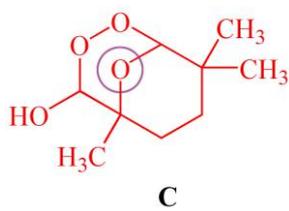
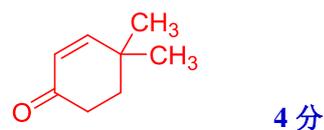
其他答案不得分

第11题 (12分)

11-1 烯烃羟汞化反应的过程与烯烃的溴化相似。现有如下两个反应：

4-戊烯-1-醇在相同条件下反应的主要产物为 **B**。画出化合物 **A** 和 **B** 的结构简式。

其他答案不得分

11-2 下列有机化合物中具有芳香性的是 2 和 5。共2分：各1分
只要含错误选项，不得分。化合物 **A** 经过如下两步反应后生成化合物 **D**。回答如下问题：11-3 写出化合物 **B** 的名称：臭氧, O₃。1分 答臭氧氧化物也可得1分，其他答案不得分。11-4 圈来自原料 **A** 中的氧原子。11-5 画出化合物 **D** 的结构简式。



郑重声明：本试题及答案版权属中国化学会所有，未经中国化学会化学竞赛负责人授权，任何人不得翻印，不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、赢利，违者必究。本试卷和相应答案将分别于 2012 年 9 月 2 日 12:00 和 8 日 12:00 在网站 <http://edu.sina.com.cn/> 上公布。