

中国化学会 2004 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试题答案

(2004 年 9 月 12 日 9:00 - 12:00 共计 3 小时)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	总
满分	4	4	6	15	7	6	9	8	6	8	9	9	9	100
得分														
评卷人														

- 竞赛时间 3 小时。迟到超过半小时者不能进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到,把试卷(背面朝上)放在桌面上,立即起立撤离考场。
- 试卷装订成册,不得拆散。所有解答必须写在指定的方框内,不得用铅笔填写。草稿纸在最后一页。不得持有任何其他纸张。
- 姓名、报名号和所属学校必须写在首页左侧指定位置,写在其他地方者按废卷论。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

相对原子质量																	
H 1.008														He 4.003			
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc [98]	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La-Lu	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac-Lr	Rf [262]	Db [266]	Sg [264]	Bh [277]	Hs [268]	Mt [281]	Ds [272]	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup			

第 1 题 (4 分) 2004 年 2 月 2 日, 俄国杜布纳实验室宣布用核反应得到了两种新元素 X 和 Y。X 是用高能 ^{48}Ca 撞击 $^{243}_{95}\text{Am}$ 靶得到的。经过 100 微秒, X 发生 α -衰变, 得到 Y。然后 Y 连续发生 4 次 α -衰变, 转变为质量数为 268 的第 105 号元素 Db 的同位素。以 X 和 Y 的原子序数为新元素的代号 (左上角标注该核素的质量数), 写出上述合成新元素 X 和 Y 的核反应方程式。

答案: $^{243}_{95}\text{Am} + ^{48}_{20}\text{Ca} = ^{288}_{115}3n$ (2 分) 不写 $3n$ 不得分。答 $^{291}_{115}$ 不得分。

$^{288}_{115} = ^{284}_{113} + ^4_2\text{He}$ (2 分) 质量数错误不得分。 ^4_2He 也可用符号 α 。

(答下式不计分: $^{284}_{113} - ^4_2\text{He} = ^{268}_{105}$ 或 $^{268}_{105}\text{Db}$) (蓝色为答案, 红色为注释, 注释语不计分, 下同)

第 2 题 (4 分) 2004 年 7 月德俄两国化学家共同宣布, 在高压下氮气会发生聚合得到高聚氮, 这种高聚氮的 N-N 键的键能为 160 kJ/mol (N_2 的键能为 942 kJ/mol), 晶体结构如图所示。在这种晶体中, 每个氮原子的配位数为____; 按键型分类时, 属于____晶体。这种固体的可能潜在应用是____, 这是因为:_____。

姓名

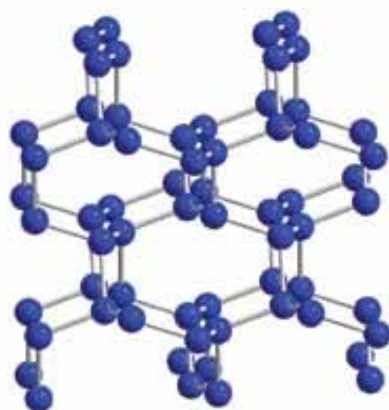
学校

赛场

报名号

自治区
市
省

赛区



答案：3 原子晶体 炸药(或高能材料) 高聚氮分解成 N_2 释放大量能量。(各1分)

第3题(6分) 某实验测出人类呼吸中各种气体的分压/Pa 如下表所示：

气体	吸入气体	呼出气体
	79274	75848
	21328	15463
	40	3732
	667	6265

3-1 请将各种气体的分子式填入上表。

3-2 指出表中第一种和第二种呼出气体的分压小于吸入气体分压的主要原因。

答案：

气体	吸入气体	呼出气体
N_2	79274	75848
O_2	21328	15463
CO_2	40	3732
H_2O	667	6265

(每空1分,共4分)

呼出气中的 N_2 的分压小于吸入气中的分压的主要原因是呼出气中的 CO_2 和水蒸气有较大分压,总压不变,因而 N_2 的摩尔分数下降(1分);呼出气中的 O_2 的分压小于吸入气中的分压的主要原因是吸入的 O_2 被人体消耗了。(1分) (共2分)

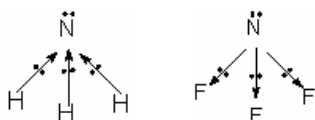
第4题(15分) 在铜的催化作用下氨和氟反应得到一种铵盐和一种三角锥体分子A(键角 102° ,偶极矩 $0.78 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$;对比:氨的键角 107.3° ,偶极矩 $4.74 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$);

4-1 写出A的分子式和它的合成反应的化学方程式。

答案： NF_3 (1分) $4NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3NH_4F$ (1分) (共2分)

4-2 A分子质子化放出的热明显小于氨分子质子化放出的热。为什么？

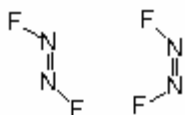
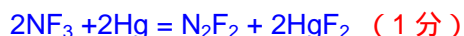
答案：N-F键的偶极方向与氮原子孤对电子的偶极方向相反,导致分子偶极矩很小,因此质子化能力远比氨质子化能力小。画图说明也可,如：



(1 分)

4-3 A 与汞共热, 得到一种汞盐和一对互为异构体的 B 和 C (相对分子质量 66)。写出化学方程式及 B 和 C 的立体结构。

答案:

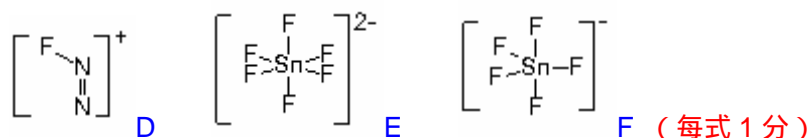


(14+19)X2=66 (每式 1 分)

(共 3 分)

4-4 B 与四氟化锡反应首先得到平面构型的 D 和负二价单中心阴离子 E 构成的离子化合物; 这种离子化合物受热放出 C, 同时得到 D 和负一价单中心阴离子 F 构成的离子化合物。画出 D、E、F 的立体结构; 写出得到它们的化学方程式。

答案:



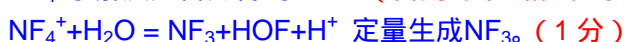
4-5 A 与 F_2 、 BF_3 反应得到一种四氟硼酸盐, 它的阳离子水解能定量地生成 A 和 HF, 而同时得到的 O_2 和 H_2O_2 的量却因反应条件不同而不同。写出这个阳离子的化学式和它的合成反应的化学方程式, 并用化学方程式和必要的推断对它的水解反应产物作出解释。

答案:

阳离子的化学式为 NF_4^+ 。(1 分)



NF_4^+ 水解反应首先得到 HOF (否则写不出配平的 NF_4^+ 水解反应):



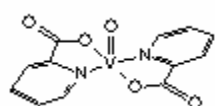
而反应 $2\text{HOF} = 2\text{HF} + \text{O}_2$ 和反应 $\text{HOF} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 哪一反应为主与反应条件有关, 但无论哪一反应为主却总是定量生成 HF。(1 分) (共 4 分)

第 5 题 (7 分) 研究发现, 钒与吡啶-2-甲酸根形成的单核配合物可增强胰岛素降糖作用, 它是电中性分子, 实验测得其氧的质量分数为 25.7%。画出它的立体结构, 指出中心原子的氧化态。要给出推理过程。

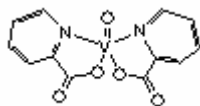
答案: 吡啶甲酸根的相对分子质量为 122。设钒与 2 个吡啶甲酸根络合, $50.9 + 244 = 295$, 氧的质量分数为 21.7%; 设钒与 3 个吡啶甲酸根络合, $50.9 + 366 = 417$, 氧的质量分数为 23.0%; 设钒与 4 个吡啶甲酸根结合, $50.9 + 488 = 539$, 氧的质量分数为 23.7%; 设钒与 5 个吡啶甲酸根结合, $50.9 + 610 = 661$, 氧的质量分数为 24.2%; 钒与更多吡啶甲酸根络合将使钒的氧化态超过 +5 而不可能, 因而应假设该配合物的配体除吡啶甲酸根外还有氧, 设配合物为 $\text{VO}(\text{吡啶甲酸根})_2$, 相对分子质量为 $50.9 + 16.0 + 244 = 311$, 氧的质量分数为 25.7%, 符合题设。(3 分)

结论: 该配合物的结构如下:

(其他合理推论也可)



和/或



得分相同(2分)

钒的氧化态为 +IV (或答 +4 或 V^{+4}) (1分)

钒与吡啶甲酸根形成的五元环呈平面结构,因此,该配合物的配位结构为四角锥体(或四方锥体),氧原子位于锥顶。(1分) (共7分)

通过计算得出 $VO(C_6H_4NO_2)_2$, 但将配位结构画成三角双锥, 尽管配合物无这种配位结构, 却也符合题意, 建议总共得 4 分, 以资鼓励。用有效数字较多的原子量数据通过计算得出 $V(C_6H_4NO_2)_3 \cdot H_2O$, 氧含量为 25.7%, 钒+3, 五角双锥, 尽管由于环太大而不可能, 却也符合题意, 建议总共得 4 分, 以资鼓励。

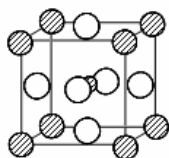
第 6 题 (6 分) 最近发现, 只含镁、镍和碳三种元素的晶体竟然也具有超导性。鉴于这三种元素都是常见元素, 从而引起广泛关注。该晶体的结构可看作由镁原子和镍原子在一起进行(面心)立方最密堆积(ccp), 它们的排列有序, 没有相互交换的现象(即没有平均原子或统计原子), 它们构成两种八面体空隙, 一种由镍原子构成, 另一种由镍原子和镁原子一起构成, 两种八面体的数量比是 1:3, 碳原子只填充在镍原子构成的八面体空隙中。

6-1 画出该新型超导材料的一个晶胞(碳原子用小○球, 镍原子用大○球, 镁原子用大⊗球)。

6-2 写出该新型超导材料的化学式。

答案:

6-1



(5分)

在(面心)立方最密堆积-填隙模型中, 八面体空隙与堆积球的比例为 1:1, 在如图晶胞中, 八面体空隙位于体心位置和所有棱的中心位置, 它们的比例是 1:3, 体心位置的八面体由镍原子构成, 可填入碳原子, 而棱心位置的八面体由 2 个镁原子和 4 个镍原子一起构成, 不填碳原子。

6-2 $MgCNi_3$ (化学式中元素的顺序可不同, 但原子数目不能错) (1分)

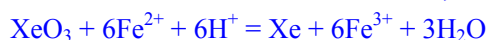
第 7 题 (9 分) 用 2 份等质量的 XeF_2 和 XeF_4 混合物进行如下实验:

- (1) 一份用水处理, 得到气体 A 和溶液 B, A 的体积为 56.7 mL (标准状况, 下同), 其中含 O_2 22.7 mL, 余为 Xe。B 中的 XeO_3 能氧化 30.0 mL 浓度为 0.100 mol/L 的 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 。
 - (2) 另一份用 KI 溶液处理, 生成的 I_2 被 0.200 mol/L $Na_2S_2O_3$ 滴定, 用去 $Na_2S_2O_3$ 35.0 mL。
- 求混合物中 XeF_2 和 XeF_4 各自的物质的量。

答案:

由(1)求 Xe 的总量:

$$Xe \quad 56.7\text{mL} - 22.7\text{mL} = 34.0\text{mL} \quad 34.0\text{mL} / 2.24 \times 10^4\text{mL/mol} = 1.52 \times 10^{-3}\text{mol} \quad (1\text{分})$$



$$1 : 6 \quad (1\text{分})$$

$$x \quad 0.100\text{mol/L} \times 0.0300\text{L}$$

$$x = 5.0 \times 10^{-4}\text{mol} \quad (1\text{分})$$

$$Xe\text{的总量} \quad 1.52 \times 10^{-3}\text{mol} + 5.0 \times 10^{-4}\text{mol} = 2.02 \times 10^{-3}\text{mol} \quad (1\text{分})$$

由 (2)



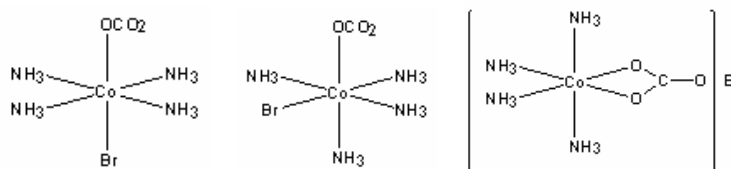
第 8 题 (8 分) 今有化学式为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCO}_3$ 的配合物。

8 - 1 画出全部异构体的立体结构。

8 - 2 指出区分它们的实验方法。

答案

8 - 1 三种。立体结构如下：

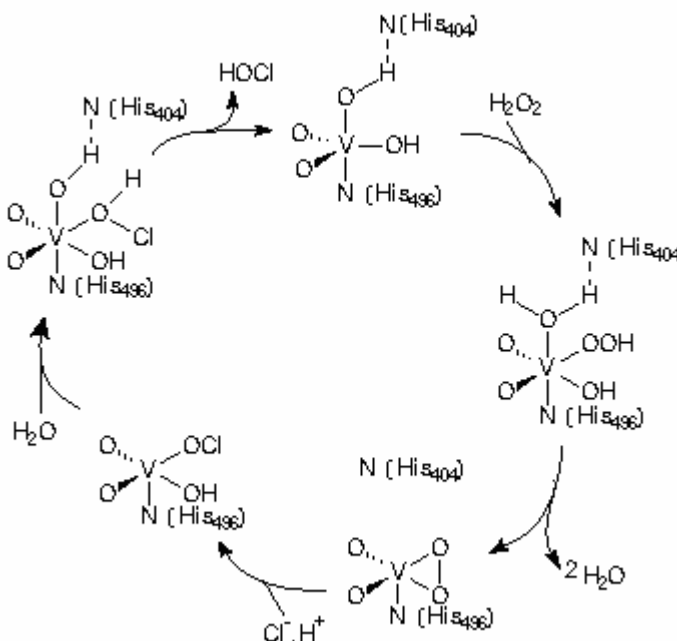


I II III (各 2 分, 共 6 分)

结构式中的碳酸根离子也可用路易斯结构式表示, 但须表明是单齿还是双齿配位 (可不标 2-); 编号任意, 但须与下题的分析对应; CO_3^{2-} 不能用 π 电子配位 (受限于 Co 的配位数及 NH_3 必为配体), 画其他配位数的配合物不计分。

8 - 2 配合物 III 可通过其离子特性与另两个配合物区分开。滴加 AgNO_3 溶液, Br^- 立即被沉淀下来 (而直接与钴配位的溴相当缓慢地沉淀)。也可通过测定电导将 III 与 I、II 区分 (用红外光谱法区分也可) (1 分)。I 的偶极矩比 II 的偶极矩小, 因此测定极性可将两者区分开 (1 分)。(共 2 分)

第 9 题 (6 分) 下图摘自一篇新近发表的钒生物化学的论文。回答如下问题：



9 - 1. 此图钒化合物的每一次循环使无机物发生的净反应(的化学反应式)是:

答案: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{HOCl}$ (1分)

9 - 2. 在上面的无机反应中,被氧化的元素是____;被还原的元素是____。

答案: 被氧化的是氯;被还原的是氧。(共1分)

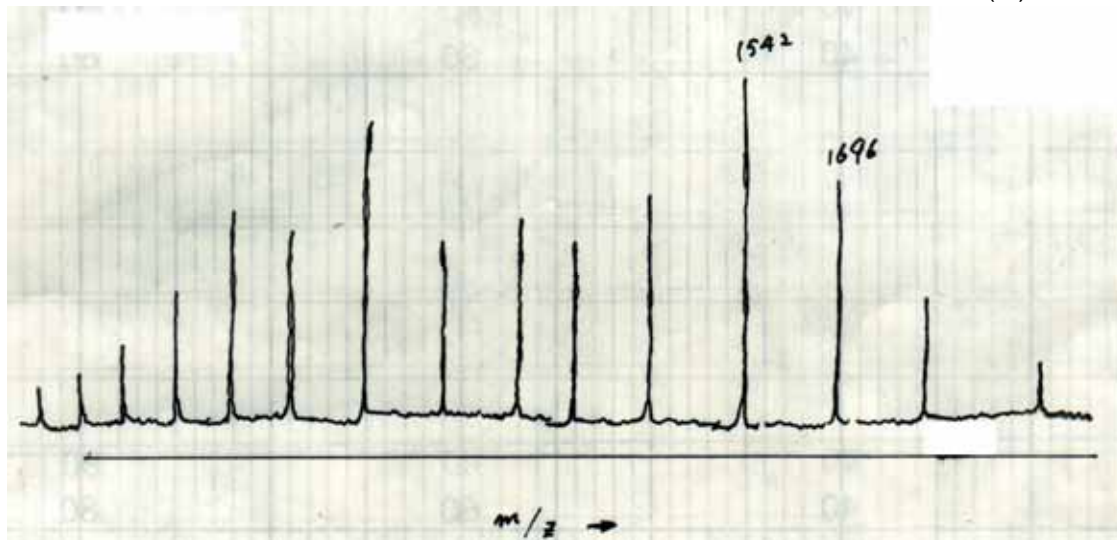
9 - 3. 次氯酸的生成被认为是自然界的海藻制造 C—Cl 键的原料。请举一有机反应来说明。

答案: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HOCl} = \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (举其他含C=C双键的有机物也可)(2分)

9 - 4. 试分析图中钒的氧化态有没有发生变化,简述理由。

答案: 没有变化。理由:(1)过氧化氢把过氧团转移到钒原子上形成钒与过氧团配合的配合物并没有改变钒的氧化态,所以从三角双锥到四方锥体钒的氧化态并没有发生变化;(2)其后添加的水和氢离子都不是氧化剂或还原剂,因此,过氧团变成次氯酸的反应也没有涉及钒的氧化态的变化,结论:在整个循环过程中钒的氧化态不变。(2分)

第 10 题 (8 分) 有一种测定多肽、蛋白质、DNA、RNA 等生物大分子的相对分子质量的新实验技术称为 ESI/FTICR-MS, 精度很高。用该实验技术测得蛋白质肌红素的图谱如下, 图谱中的峰是质子化肌红素的信号, 纵坐标是质子化肌红素的相对丰度, 横坐标是质荷比 m/z , m 是质子化肌红素的相对分子质量, Z 是质子化肌红素的电荷(源自质子化, 取正整数), 图谱中的相邻峰的电荷数相差 1, 右起第 4 峰和第 3 峰的 m/z 分别为 1542 和 1696。求肌红素的相对分子质量(M)。



答案: $\begin{cases} 1542 = (M+Z)/Z & \text{或} \\ 1696 = [M+(Z-1)]/(Z-1) \end{cases}$ $\begin{cases} 1696 = (M+Z)/Z \\ 1542 = (M+Z+1)/(Z+1) \end{cases}$

解联立方程:

$$Z = 11$$

$$M = 16951$$

解联立方程:

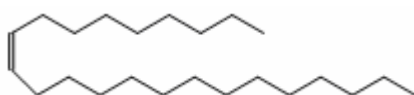
$$Z = 10$$

$$M = 16950$$

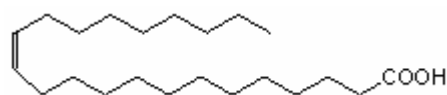
答: 肌红素的相对分子质量为 16951 (或 16950), 答任一皆可。

联立方程正确, 计算错误, 得 6 分。方程错为 $1542 = M/Z$ 等, 求得 $Z=11$ 或 10 , 相对分子质量误为 16960 等, 得 4 分。(8分)

第 11 题 (9 分) 家蝇的雌性信息素可用芥酸(来自菜籽油)与羧酸 X (摩尔比 1:1) 在浓 NaOH 溶液中进行阳极氧化得到。



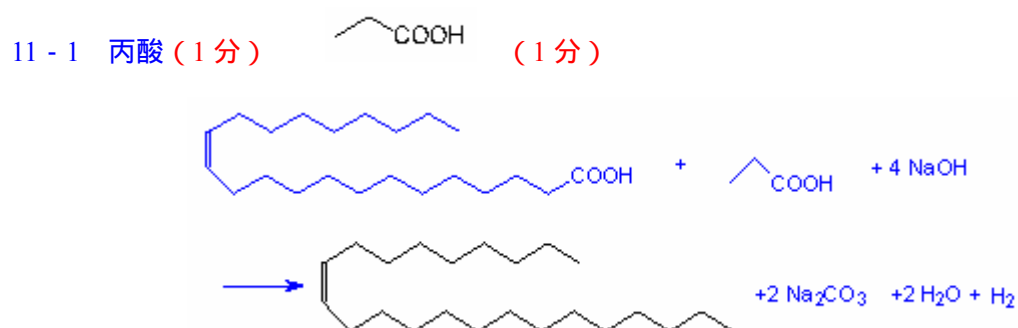
家蝇雌性信息素



芥酸

- 11 - 1 写出羧酸 X 的名称和结构式以及生成上述信息素的电解反应的化学方程式。
 11 - 2 该合成反应的理论产率(摩尔分数)多大?说明理由。

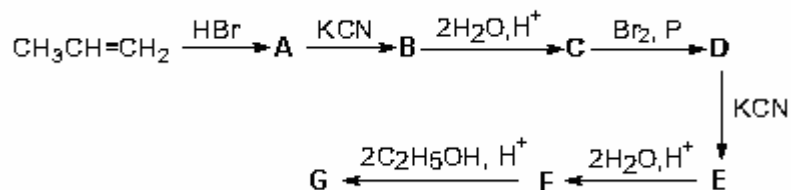
答案:



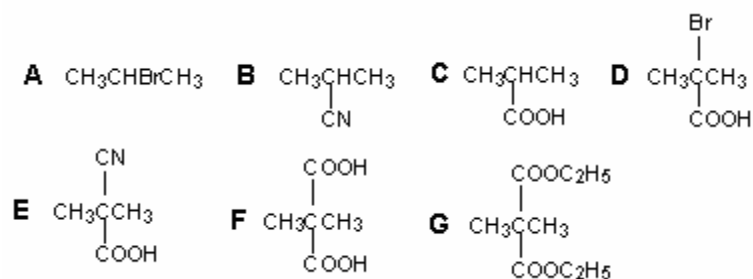
(5分; 芥酸或性信息素结构中的碳数错误扣2分, 试题要求写电解反应的方程式, 因此, 未写H₂扣2分, 将H₂写成2H⁺扣1分, 将Na₂CO₃写成CO₂扣2分; 总分最低为零分, 不得负分)

11 - 2 芥酸和丙酸氧化脱羧形成摩尔分数相等的2种烃基, 同种烃基偶联的摩尔分数各占25%(或1/4或0.25), 异种烃基偶联形成家蝇性信息素的摩尔分数占50%(或1/2或0.5)。(2分)

第12题(9分)2004年是俄国化学家马科尼可夫(V. V. Markovnikov, 1838 - 1904)逝世100周年。马科尼可夫因提出C=C双键的加成规则(Markovnikov Rule)而著称于世。本题就涉及该规则。给出下列有机反应序列中的A、B、C、D、E、F和G的结构式, 并给出D和G的系统命名。



答案: (每式1分, 每个命名1分, 共9分)



D 2-溴-2-甲基丙酸 G 2,2-二甲基丙二酸二乙酯 (共9分)

第13题(9分)88.1克某过渡金属元素M同134.4升(已换算成标准状况)一氧化碳完全反应生成反磁性四配位络合物。该络合物在一定条件下跟氧反应生成与NaCl属同一晶型的氧化物。

13 - 1 推断该金属是什么;

13 - 2 在一定温度下MO可在三氧化二铝表面自发地分散并形成“单分子层”。理论上可以计算单层分散量, 实验上亦能测定。(a)说明MO在三氧化二铝表面能自发分散的主要原因。(b)三氧化二铝表面上铝离子的配位是不饱和的。MO中的氧离子在三氧化二铝表面上形成密置单层。画出此模型的图形; 计算MO在三氧化二铝(比表面为178 m²/g)表面上的最大单层分散量(g/m²)(氧离子的

半径为 140 pm)。

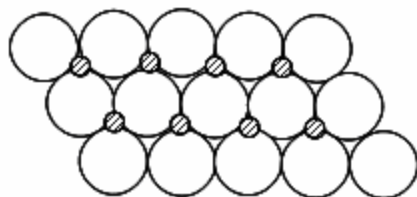
答案

13 - 1 $(88.1g/M_M) : (134.4 L/22.4 L \cdot mol^{-1}) = 1 : 4$ (1分)
 $M_M = 58.7 g \cdot mol^{-1}$ M是 Ni (1分) (共 2分)

13 - 2

(a)主要原因是混乱度(熵)增加了(从表面化学键角度讨论焓变、熵变和自由能变化也可)。(1分)

(b)氧离子在氧化铝表面作密置单层排列,镍离子有规律地填入三角形空隙(图)。



(密置层 1分, 填隙 1分, 共 2分)

1个“NiO”截面： $(2r_{O^{2-}})^2 \sin 120^\circ = (2 \times 140 \times 10^{-12} m)^2 \sin 120^\circ = 6.79 \times 10^{-20} m^2$ (2分)

$1 m^2 Al_2O_3$ 表面可铺NiO数： $1 m^2 / 6.79 \times 10^{-20} m^2 = 1.47 \times 10^{19}$ (1分)

相当于： $74.7 g \cdot mol^{-1} \times 1.47 \times 10^{19} m^{-2} \div 6.022 \times 10^{23} mol^{-1} = 1.82 \times 10^{-3} g(NiO)/m^2(Al_2O_3)$ (1分)

(共 4分)

将 1 个“NiO”截面算成 $6.78 \times 10^{-20} m^2$, 相应的 $1 m^2 Al_2O_3$ 表面可铺NiO数为 1.48×10^{19} , 不扣分。

郑重声明;本试题与答案的版权属中国化学会所有,不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。

经中国化学会授权,本试题的答案于 2004 年 9 月 14 日 12:00 在网站 www.sina.com 上公布。