



系列丛书 **题**
全真优秀竞赛试



学科竞赛完全设计

XUEKEJINGSAIWANQUANSHEJI

(2000-2003) 全真优秀

竞赛试题精编



高中化学

学科主编 刘汉文

中国少年儿童出版社



系列丛书 ● 题
全真优秀竞赛试

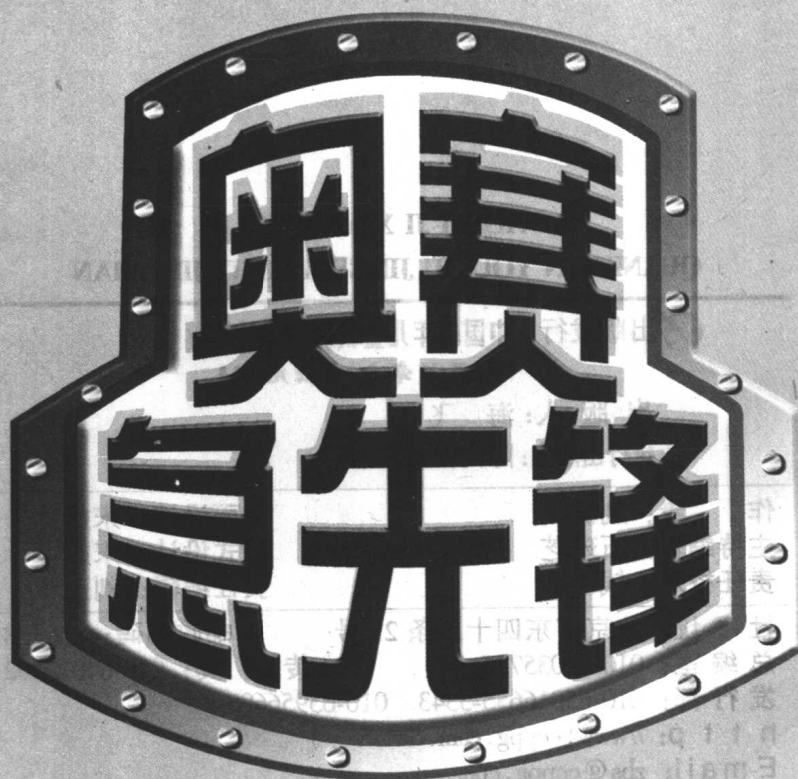
新概念

学科竞赛完全设计

XUEKEJINGSAIWANQUANSHEJI

(2000—2003) 全真优秀

竞赛试题精编



高中化学

学科主编：刘汉文

本册主编：丁霞



中国少年儿童出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

奥赛急先锋全真优秀竞赛试题精编. 高中化学/
刘汉文主编; 丁霞编. —北京: 中国少年儿童出版
社, 2004

ISBN 7-5007-7013-8

I. 奥... II. ①刘... ②丁... III. 化学课—
高中—试题 IV. G632. 479

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 030942 号

AOSAI JI XIANFENG

QUANZHEN YOUXIU JINGSAI SHITI JINGBIAN

 出版发行: 中国少年儿童新闻出版总社
中国少年儿童出版社

出版人: 海 飞

执行出版人: 陈海燕

作 者: 刘汉文
主持编辑: 石琳芝
责任校对: 钱 进

封面设计: 宋娉婷
版式设计: 宋娉婷
责任编辑: 刘玉珍

社 址: 北京市东四十二条 21 号

邮政编码: 100708

总 编 室: 010-64035735

传 真: 010-64012262

发 行 部: 010-65016655-5343 010-65956688-27

h t t p: //www.ccppg.com.cn

E-mail: zhs@ccpg.com.cn

印刷: 北京金特印刷有限责任公司

经销: 新华书店

开本: 787×1092 1/16

印张: 14

2004 年 7 月第 1 版

2004 年 7 月北京第 1 次印刷

字数: 387 千字

印数: 10, 000 册

ISBN 7-5007-7013-8/G·5387

高中 (数、英、生、物、化) 5 册总定价: 66 元

图书若有印装问题, 请随时向印务部退换。

使用说明

暨前言

为了引导读者更好地选择和使用这套精品图书，还是让我们先从奥林匹克说起。

国际数学奥林匹克 (International Mathematical Olympiad 简称IMO)，是一种国际性的以中学数学为内容，以中学生为参赛对象的竞赛活动。第一届国际数学奥林匹克于1959年夏天在罗马尼亚举行。我国的数学竞赛活动始于1956年，当时在著名数学大师华罗庚教授的亲自参与并指导下，在北京、上海、天津、武汉四大城市举办了我国第一届数学竞赛。1985年我国首次正式派代表参加国际奥林匹克数学竞赛，并取得骄人的成绩。

经过40多年的发展，奥林匹克竞赛活动已经远远超出了一门学科竞赛的意义，它已在竞赛的基础上形成了自己特有的人才培养模式；形成了自己特有的教材、辅导书系列，形成了一套完整的竞赛考试、评估机制。而它的培养和评估机制，不仅对于各种门类的学科竞赛，并且对于我们的课堂教授、教材制订都有着极大的参考价值。

奥林匹克教材及辅导图书相对于现行的课内教材而言，最大的优势就在于——

○它承认并适应学生的个体差异，在培养个人特长、开发个人潜能、造就拔尖人才方面具有独特的功能。

更为可喜的是，数学学科的竞赛活动影响并带动了物理学、化学、生物学、计算机科学、俄语、英语等学科的竞赛活动，培养了大批有个性有天赋的学生。

我们研究竞赛的意义在哪里？

1、用精英的标准要求自己，是成为精英的开始。

竞赛是精英选拔的重要方式，特别是奥林匹克这样的具有强大号召力的大型比赛，更是集中了精英的智慧，它所采用的评判体系、评判标准，对于我们新的人才培养和选拔机制的形成都具有巨大的引导作用和前瞻性。

2、棋高一着，先行一步掌握中、高考新题型。

竞赛题的魅力在于“难”。“难题”，一种是指综合性强的题，另一种是指与实际联系比较密切、应用性强的题。而这两类题，正是近年素质教育中强调的最新的命题趋势，在中、高考命题中的比例也逐年增加。解析综合性强的题需要把学过的知识有机地联系在一起，有时还需要用到其他学科的知识进行整合。解析实际应用型的题，需要从大量事实中找出事物的遵循规律。征服了这两类难题，对于中、高考命题中出现的新题、难题，自然可以棋高一着，应对自如了。

3、知识与能力并重，积累与探究并进，不仅“学会”，而且“会学”。

竞赛是源于课堂而高于课堂的，所以要能应对自如地解答竞赛题，就须正确处理知识积累与能力培养、打好基础与研究难题的关系。知识的占有是能力形成的基础，掌握知识的速度与质量依赖于能力的发展。只有打好坚实的基础，才会具有研究难题、探究未知的能力。所以，竞赛要求学生的品质，不仅是“学会”，更重要的是“会学”，也就

是我们一直在提的研究性学习。

4、课后加餐，课内加分；自学的成功，在课堂学习中得到检验。

对于学生来说，课后的练习和自学的成功，如果能够在课堂学习和课内测试中得到验证，是最具说服力的，也是真正让学生在奥赛的先进命题理念和训练方式中受益的表现。真正熟练并理解了竞赛题的解题技巧，学生必然能增强学习的兴趣和动力，在平时的考试中游刃有余。

因此，我们集成了近年国内外竞赛和中高考的优秀试题；并且对这一批优秀试题的解题思路、方法进行了总结归纳，给出全新的解题方略。

竞赛和课堂的关系

为了恰当处理竞赛和课堂学习的关系，本书作者认真研究了最新的中小学教学大纲和考纲，参照各版本的中小学教材，在知识层面上，进行了严格的年级设计，对应课堂教学进行针对性训练和提高；在能力层面上，遵循竞赛规则，帮助学生真正实现内在能力的强化，不仅能自如应对各类升学考试，而且能够在学科竞赛中取得名次，获得全面的自信提升！

奥赛急先锋

正是因为《奥赛急先锋——新概念学科竞赛完全设计》丛书在体例设计和内容编写上的高起点、新视角和实效确凿性，这套书自2002年推出伊始便好评如潮，随后我们推出了姊妹套系《奥赛急先锋——题库》和《奥赛急先锋——ABC卷》，读者纷纷反映受益匪浅。结合读者和市场的反馈，我们今年在修订和完善原套系的同时，又增添了一个新品种《奥赛急先锋——宝真优秀竞赛试题精编》。这四套书在内容上互为补充，在功能上互相促进。

○从基础做起，内强筋骨，稳扎稳打。

《奥赛急先锋——新概念学科竞赛完全设计》

从各科各阶段的知识要点出发，理清重点知识及运用，在此基础上给出范例剖析，着重进行思路分析。每章节配有典型练习题，都是优秀竞赛题和精选的中高考试题。

	语文	英语	数学	物理	化学	生物
高一						
高二						
高三						
全一册	高中计算机信息工程			高中语文基础		
	高中语文阅读			高中语文写作		
				高中生物		

○最丰富、最具有针对性、个性化的训练方案，会做题还会选择，真正让学生聪明起来！

《奥赛急先锋——ABC卷》

本套丛书以知识要点分列章节，每章节提炼黄金讲解，随后给出A、B、C三个等级的测试卷，即基础级、提高级、综合能力级。每一级的测试都以试卷的形式给出，不同水平级的学生可以针对性地选择训练，同一学生在学习阶段也可以合理搭配使用，拥有属于自己的个性化方案。

	语文	英语	数学	物理	化学	生物
高一	☺	☺	☺	☺	☺	☺
高二	☺	☺	☺	☺	☺	☺
高三	☺	☺	☺	☺	☺	
全一册						

○以解题法为纲领，从题库里选择你所需要的，从答案里寻找你所不知道的。

《奥赛急先锋——题库》

以知识点划分章节，每章从归纳而成的高度精炼的黄金解题法出发，讲解方法后，再给出试题来检验学生对方法的掌握。习题根据难度分为A级、B级、C级。与丰富的题量相比，答案更加丰富多彩，解析思路，解读命题方法，指导应试策略，全面而且精到。每章最后给出综合练习。可以说，《题库》在大量的练习的基础上帮助学生达到了最高效的训练效果。

	语文	英语	数学	物理	化学	生物
高一			☺	☺	☺	
高二			☺	☺	☺	
高三			☺	☺	☺	
全一册						

注：第一期已推出数学，第二期推出物理和化学
其他各科正在制作中

○在最真实的赛场上展现你最大能量的才华，帮助你更清楚地了解自己！

《奥赛急先锋——全真优秀竞赛试题精编》

精选自近几年全国市级以上（包括市级）的各个学科优秀竞赛试题，部分学科还收录了2004年最新试题。我们邀请了具有多年奥赛教学经验的一线老师对每一套试题做出科学评析，理清竞赛和平时学习的重点，联系中高考试题，从学生的角度分析讲解。

	数学	英语	物理	化学	生物
高中					

《奥赛》系列丛书由刘汉文总体策划并担任丛书主编，由周向霖、金新等担任学科主编，由北京、浙江、江苏、湖北等重点中小学的奥赛教练及特、高级教师编写，尤其是湖北黄冈市教研室的著名老师们的加盟，更给了我们质量和信心的保证！

丛书的推出，意味着我们的工作进入了一个崭新的阶段；我们希望听到的是读者的意见和建议，我们希望看到的是每一位读者的成功，我们希望做到的是全心全意为学生和读者服务！

欢迎来函或致电与我们联系，无论是建议、咨询还是购书，我们都热忱地感谢您的关心和支持！

编者

2004年4月

目 录

2003 年全国高中学生化学竞赛决赛(冬令营)试题	(1)(157)
中国化学会 2003 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试题	(6)(161)
2003 年山西省高中化学竞赛预赛试题	(10)(163)
2003 年浙江省高中化学竞赛试题	(14)(164)
2003 年福建省高中学生化学竞赛初赛试题	(19)(165)
2003 年全国高中化学竞赛(安徽赛区)初赛试题	(21)(168)
2003 年全国高中学生化学竞赛(江苏省赛区)预赛试题	(26)(169)
2003 年湖北省高中化学竞赛初赛试题	(32)(171)
2002 年全国高中学生化学竞赛决赛(冬令营)试题	(37)(173)
中国化学会 2002 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试题	(42)(176)
中国化学会 2002 年全国高中生化学竞赛辽宁选拔赛试题	(46)(178)
2002 年湖北省高中生化学竞赛初赛试题	(50)(179)
2001—2002 年度全国高中学生化学竞赛河北赛区初赛试题	(55)(181)
2002 年全国高中化学奥林匹克竞赛山东省预赛试题	(62)(182)
2002 年福建省高中学生化学竞赛初赛试题	(67)(183)
2002 年全国高中学生化学竞赛(江苏省赛区)预赛试题	(69)(185)
2001 年全国高中学生化学竞赛决赛(冬令营)试题	(75)(187)
中国化学会 2001 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试题	(80)(189)
2001 年北京市高中化学竞赛(选拔赛)试题	(84)(191)
2001 年湖北省高中生化学竞赛试题	(88)(193)
2001 年江苏省高中学生化学奥林匹克竞赛初赛试题	(94)(194)
2001 年湖南省化学竞赛试题	(98)(196)
2001 年全国高中化学奥林匹克竞赛山东省预赛试题	(105)(197)
2001 年浙江省高中化学竞赛初赛试题	(109)(198)
2000 年全国高中学生化学竞赛决赛(冬令营)试题	(115)(199)
2000 年全国高中学生化学竞赛初赛试题	(119)(202)
上海市东华杯高三化学竞赛初赛试题	(122)(204)
2000 年湖北省高中化学竞赛预赛试题	(125)(204)
2000 年全国高中化学竞赛(安徽赛区)初赛试题	(130)(205)
2000 年全国高中学生化学竞赛湖南省初赛试题	(135)(207)
2000 年全国高中学生化学竞赛辽宁赛区试题	(139)(208)
2000 年全国高中学生化学竞赛(浙江赛区)初赛试题	(144)(210)
2000 年全国高中化学奥林匹克竞赛山东省预赛试题	(149)(212)
2000 年福建省高中学生化学竞赛初赛试题	(154)(213)
参考解答	(157—215)

2003 年全国高中学生化学竞赛决赛(冬令营)理论试题

H	相对原子质量						He
1.008							4.003
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
6.941	9.012	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
22.99	24.31	26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95

标准压力 $P^\circ = 1 \text{ bar (巴)} = 100000 \text{ Pa (帕斯卡)}$ $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

第 1 题(8 分)

1990 年代初发现了碳纳米管,它们是管径仅几纳米的微管,其结构相当于石墨结构层卷曲连接而成。近年,人们合成了化合物 E 的纳米管,其结构与碳纳米管十分相似。

气体 A 与气体 B 相遇立即生成一种白色的晶体 C。已知在同温同压下,气体 A 的密度约为气体 B 的密度的 4 倍;气体 B 易溶于水,向其浓水溶液通入 CO_2 可生成白色晶体 D;晶体 D 的热稳定性不高,在室温下缓慢分解,放出 CO_2 、水蒸气和 B;晶体 C 在高温下分解生成具有润滑性的白色晶体 E_1 ; E_1 在高温高压下可转变为一种硬度很高的晶体 E_2 。 E_1 和 E_2 是化合物 E 的两种不同结晶形态,分别与碳的两种常见同素异形体的晶体结构相似,都是新型固体材料;E 可与单质氟反应,主要产物之一是 A。

1-1 写出 A、B、C、D、E 的化学式。

1-2 写出 A 与 B 反应的化学反应方程式,按酸碱理论的观点,这是一种什么类型的反应? A、B、C 各属于哪一类物质?

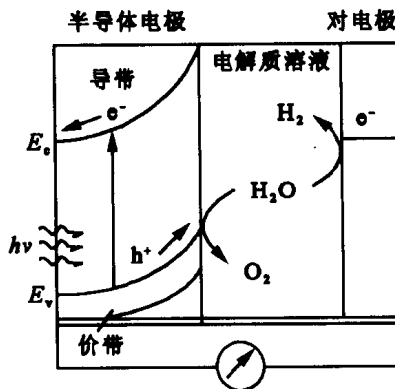
1-3 分别说明 E_1 和 E_2 的晶体结构特征、化学键特征和它们的可能用途。

1-4 化合物 A 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 在苯中回流,可生成它们的 1:1 加合物;将这种加合物加热到 280°C ,生成一种环状化合物(其中每摩尔加合物失去 2 摩尔 HF);这种环状化合物是一种非极性物质。写出它的分子式和结构式。

第 2 题(8 分)

太阳能发电和阳光分解水制氢,是清洁能源研究的主攻方向,研究工作之一集中在 n -型半导体光

电化学电池方面。下图是 n -型半导体光电化学电池光解水制氢的基本原理示意图,图中的半导体导带(未充填电子的分子轨道构成的能级最低的能带)与价带(已充填价电子的分子轨道构成的能级最高的能带)之间的能量差 $\Delta E (= E_c - E_v)$ 称为带隙,图中的 e^- 为电子, h^+ 为空穴。



瑞士科学家最近发明了一种基于上图所示原理的廉价光电化学电池装置,其半导体电极由 2 个光系统串联而成。系统一由吸收蓝色光的 WO_3 纳米晶薄膜构成;系统二吸收绿色和红色光,由染料敏化的 TiO_2 纳米晶薄膜构成。在光照下,系统一的电子(e^-)由价带跃迁到导带后,转移到系统二的价带,再跃迁到系统二的导带,然后流向对电极。所采用的光敏染料为配合物 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$,其中中性配体 L 为 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶。

2-1 指出配合物 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 中配体 L 的配位原子和中心金属原子的配位数。

2-2 推测该配合物的分子结构,并用 ZZ 代表 L(其中 Z 为配位原子),画出该配合物及其几何构

构体的几何结构示意图。

2-3 画出该配合物有旋光活性的键合异构体。

2-4 分别写出半导体电极表面和对电极表面发生的电极反应式,以及总反应式。

2-5 已知太阳光能量密度最大的波长在 560 nm 附近,说明半导体电极中 TiO_2 纳米晶膜(白色)必须添加光敏剂的原因。

2-6 说明 TiO_2 和配合物 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 对可见光的吸收情况,推测该配合物的颜色。

2-7 该光电化学电池装置所得产物可用于环保型汽车发动机吗?说明理由。

第3题(8分)

新型节能材料高温超导体的最先突破是在 1987 年从新的钇钡铜氧材料的研究开始的。在制备钇钡铜氧高温超导体的同时,偶然得到了副产品——紫色的硅酸铜钡。凑巧的是,后者正是发现于中国汉代器物上的被称为“汉紫”的颜料,还发现于秦俑彩绘。

对钇钡铜氧材料的分析表明,其组成为 $(\text{Y}^{3+})(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Cu}^{2+})_2(\text{Cu}^{3+})(\text{O}^{2-})_7$; 三分之二的铜以 Cu^{2+} 形式存在,三分之一则以罕见的 Cu^{3+} 形式存在。确定铜的价态曾是最关键的一环,可通过经典的容量分析法——间接碘量法得到解决。

3-1 给出 Cu 在周期表中的位置(周期和族)。

3-2 写出 Cu^{3+} 的核外电子排布。

3-3 将 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 试样溶于稀酸, Cu^{3+} 将全部被还原为 Cu^{2+} 。写出试样在稀酸中溶解的离子反应方程式。

3-4 给出用间接碘量法测定 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的简要设计方案,包括主要步骤、标准溶液(滴定剂)、指示剂和质量分数的计算公式[式中的溶液浓度、溶液体积(mL)、物质的摩尔质量、试样质量(g)和质量分数请分别采用通用符号 c 、 V 、 M 、 m 和 w 表示]。

第4题(8分)

二氧化硫是大气的主要污染物之一,是产生酸雨的罪魁祸首。大气中的二氧化硫大部分来自煤炭燃烧产生的烟气。为了减少二氧化硫对大气的污染,世界各国均大力研究“烟气脱硫”技术,开发了多种脱硫工艺,其中一种工艺是:向烟气中加入适量的氨气、水蒸气和氧气,使烟气中的二氧化硫转变为固相的硫酸铵或亚硫酸铵,再将固相含硫化合物从烟气中分离出来。

有关物质的热力学数据如下(298.15 K):

物质	$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.83	248.11
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	188.72
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.90	192.77
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.03
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{s})$	-885.33	240.64
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1180.85	220.08

设气相反应为理想气体反应,反应的焓变和熵变在题给温度范围内不变。

4-1 写出烟气中的二氧化硫生成亚硫酸铵(式1)和硫酸铵(式2)的化学反应方程式。

4-2 设反应在 80℃ 进行,求生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{s})$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 的 $\Delta_r G_m^\circ$ 和平衡常数 K_p° 。

4-3 设反应装置的总压力为 1 个标准压力,气相中二氧化硫的含量为 2%(体积),并按化学反应计量关系加入氨、水蒸气、氧等物质,实际脱硫反应在 80℃ 下进行:

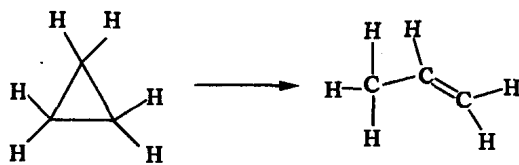
(A)若二氧化硫反应生成亚硫酸铵(s),其理论脱硫率为多少?

(B)若二氧化硫反应生成硫酸铵(s),其理论脱硫率为多少?

4-4 由所得结果,指出 SO_2 按哪一种反应进行可以获得较高的脱硫率;分析促使反应向有利于高脱硫率方向进行的条件。

第5题(8分)

环丙烷的异构化反应可视为理想气体反应,其反应方程式为:



研究表明,在一定压力范围内反应物的半衰期与其初始浓度无关。实验测得半衰期数据为:

800 K 下半衰期 $t_{1/2}(800\text{K}) = 184 \text{ s}$, 750 K 下半衰期 $t_{1/2}(750\text{K}) = 2880 \text{ s}$ 。

5-1 求环丙烷异构化反应的表现活化能 E_a 。

研究者提出环丙烷异构化反应的机理如下:

第一步:环丙烷分子(A)发生碰撞,碰撞分子的能量重新分配,获得能量的环丙烷分子变为活化分子 A^* ;

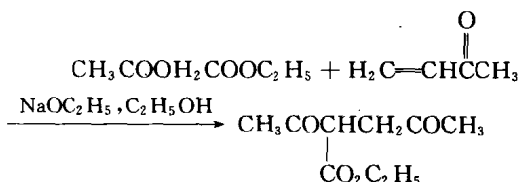
$\text{A} + \text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{A}^* + \text{A}$ 第二步:活化分子转化为

丙烯(B): $\text{A}^* \xrightarrow{k_2} \text{B}$

5-2 由上述反应机理推导环丙烷异构化反应的速率方程;讨论反应的初始压力对反应级数的影响。

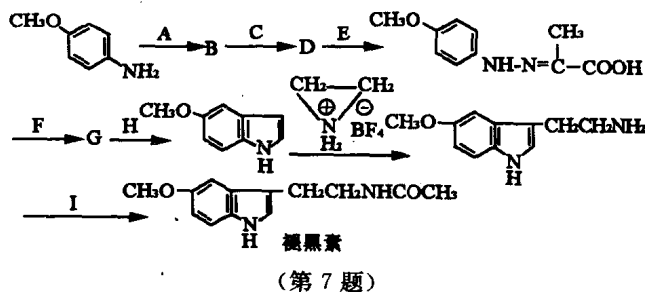
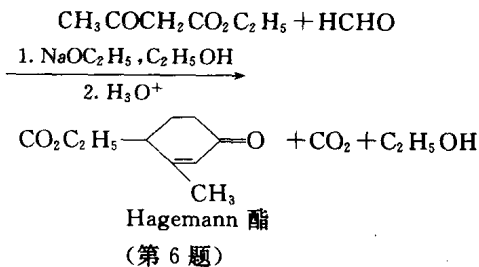
第6题(6分)

碳负离子与 α,β 不饱和羰基化合物进行共轭加成称为 Michael 加成反应,如:



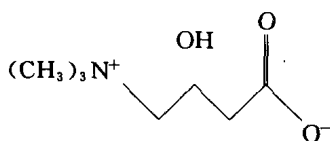
该反应是增长碳链和合成环状化合物的有效方法。

串联反应(tandem reaction)是指:在反应中,反应物一次投料,经几步连续的反应得到最终的产物;连续反应中的前一步产物为后一步反应的原料。如一种称为 Hagemann 酯的化合物就是按如下反应式经过串联反应(包括 Michael 加成反应等)得到的:



第8题(6分)

已知 L-肉碱的结构式如下:

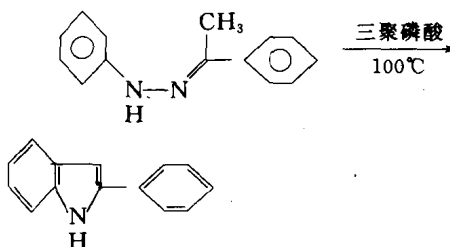


研究发现,它能促进脂肪酸的 β -氧化,用作运动员饮料,可提高运动持久力和爆发力,同时有降脂减肥、助消化、促食欲、降血脂等功效,然而其异构体 D-肉碱对肉碱乙酰转移酶和肉碱脂肪转移酶有竞争性抑制作用,因而,选择性合成 L-肉碱成为人们追求的目标。

请写出该合成过程中的各步反应。

第7题(8分)

吲哚环广泛存在于天然产物中。在吲哚环的合成中,应用最广的合成方法是费歇尔(Fischer)合成法,它是将醛、酮、酮酸、酮酸酯或二酮的芳基取代胺在氯化锌、三聚磷酸或三氯化硼等路易斯酸的催化下加热制得。例如:

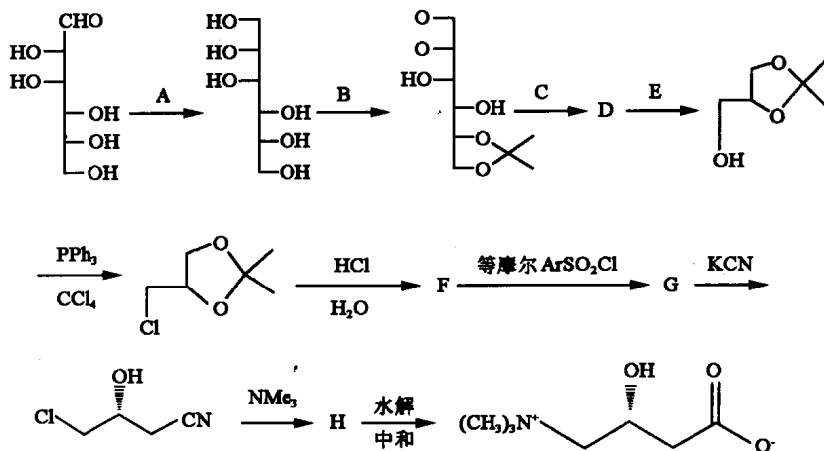


“褪黑素”(melatonin)是吲哚环衍生物,它具有一定的生物活性,可用对氨基苯甲醚为原料进行合成,反应过程如下:

请写出 A、B、C、D、E、F、G、H、I 所代表的化合物的结构式或反应条件。

8-1 请写出 L-肉碱和 D-肉碱的 Fischer 投影式,标明手性中心的 R、S 构型。

8-2 以手性化合物为原料是合成手性化合物的策略之一。1982 年 M. Fiorini 以 D-甘露糖为原料经如下多步反应合成了 L-肉碱,请写出 A、B、C、D、E、F、G、H 所代表的化合物的结构式或反应条件,完成下列合成反应,如遇立体化学问题,应写出正确的立体结构式。

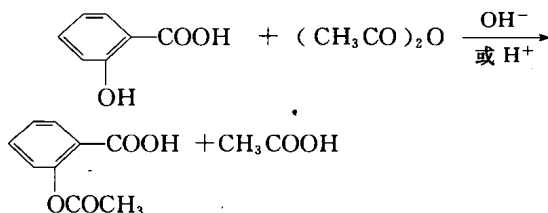


2003 年全国高中学生化学竞赛决赛(冬令营)实验试题

乙酰水杨酸的合成、 检验及纯度分析

一、实验原理和内容

乙酰水杨酸(Aspirin)是一种常用的解热镇痛、抗风湿类药物,广泛应用于临床治疗和预防心脑血管疾病,近年来还不断发现它的新用途,它可由水杨酸和乙酸酐反应得到:



乙酰水杨酸的 $pK_s = 3.49$, 其含量可用 NaOH 标准溶液直接滴定。

本实验内容包括:

1. 由水杨酸和乙酸酐在碱催化下合成乙酰水杨酸;
2. 标定 NaOH 标准溶液的浓度;
3. 定性检验合成的产品;
4. 用自己标定的 NaOH 标准溶液直接滴定以测定产品的纯度;

5. 回答问题并完成实验报告。

二、实验仪器、试剂及材料

1. 个人使用仪器

试管	15×150 mm	2 支	不锈钢水浴锅	1 个
烧杯	100 mL	2 个	不锈钢勺	1 支
	250 mL	1 个	量筒 10 mL	1 个
温度计	150℃	1 支	50 mL	1 个
石棉网		1 个	玻璃棒 18 cm	1 支
小漏斗、抽滤瓶	50 mL	1 套	煤气灯	1 个
锥形瓶	250 mL	3 个	碱式滴定管(A 级) 50 mL	1 支
培养皿	6 cm~8 cm	1 个	蒸馏水洗瓶	1 个
滴定管架		1 套	称量瓶	2 个

2. 公用仪器

电子天平(万分之一, 百分之一, 2 人共用); 吸量管 1 mL~2 mL; 洗耳球; 不锈钢托盘; 减压水泵; 称量手套; 小滤纸; 产品回收瓶。

3. 试剂及材料(每实验台 1 套)

水杨酸(A. R) 无水碳酸钠(A. R)

乙酸酐(A. R, 新蒸)

$FeCl_3$ 水溶液($20 g \cdot L^{-1}$, 滴瓶)

NaOH 溶液(约 $0.1 mol \cdot L^{-1}$, 分单双号, 每人固定使用其中一种)

邻苯二甲酸氢钾(G. R) 酚酞指示剂($2 g \cdot L^{-1}$, 滴瓶)

95%乙醇(A. R, 已调至对酚酞指示剂显中性)

95%乙醇(已调至对酚酞指示剂显中性, 洗瓶)

NaOH 溶液($100\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 用滴管加入)

盐酸(1+3)(滴瓶)

蒸馏水

冰块(2 块/人)

4. 物理性质及常数

水杨酸: 相对分子质量 138.12, 微溶于冷水, 易溶于热水、乙醇, 熔程 $157^{\circ}\text{C} \sim 159^{\circ}\text{C}$, $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.98$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 13.1$ 。

乙酰水杨酸: 相对分子质量 180.15, 微溶于水, 易溶于乙醇, 熔点 135°C , 可溶于 NaOH 等碱性溶液, 在碱溶液和沸水中水解。

乙酸酐: 相对分子质量 102.09, 在水中慢慢水解生成乙酸, 溶于乙醇、醚, 沸点 139°C , $d_4^{20} = 1.0820$, 有刺激性。

邻苯二甲酸氢钾: 相对分子质量 204.22, 白色结晶粉末, 溶于水, 微溶于乙醇。

三、操作步骤

1. 乙酰水杨酸的合成

向 $15 \times 150\text{ mm}$ 的干燥试管中加入 1.00 g 干燥的水杨酸(A, 监考人签字)和 0.05 g 无水碳酸钠(已称好), 用干燥的吸量管加入 0.90 mL 乙酸酐, 放入 $80^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 的水浴(250 mL 烧杯)中, 不断摇动试管, 直至水杨酸完全溶解, 再维持 10 min 。事先在 100 mL 烧杯中加入 12 mL 冷水和 4 滴盐酸溶液(1+3), 趁热将试管中的反应物倒入在不断搅拌下的烧杯中, 然后置入冰水浴中冷却 15 min 。小心压碎晶体, 用小漏斗(用夹子夹稳, 防翻倒)抽滤收集产品(此处应注意设法提高产量), 并用冷水洗涤产品 3 次(每次约 2 mL), 尽可能抽滤压干, 将产品转入已称重(精确至 0.01 g , B, 监考人签字)和标记的干燥培养皿中, 压碎摊开。由监考人分批用托盘集中后放入烘箱, 在 95°C 下干燥 50 min , 称量产品(C, 精确至 0.01 g , 监考人签字), 记录产品外观(D, 监考人签字), 计算产率(计算式及结果, E)。

2. NaOH 溶液(约 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的标定

采用递减称量法, 准确称取邻苯二甲酸氢钾 3 份, 每份 $0.35\text{ g} \sim 0.45\text{ g}$ (A, 监考人签字), 分别置于 250 mL 锥形瓶中, 加入约 30 mL 蒸馏水, 溶解后, 加入适量酚酞指示剂, 用 NaOH 标准溶液(约 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 注意单双号, 并记录编号 B)滴定至溶液

呈微红色, 30 s 内不褪色即为终点。记录所消耗 NaOH 溶液的体积(B, 监考人签字), 计算 NaOH 溶液的浓度 C 和标定结果的相对平均偏差 D(要有计算式)。

3. 合成产品的定性检验

取少许乙酰水杨酸产品(约半个米粒大小), 加入约 4 mL 水和 2 滴 FeCl_3 溶液($20\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 振摇并记录溶液颜色的变化(A, 监考人签字), 随后在沸水浴中放置 $1\text{ min} \sim 2\text{ min}$, 记录颜色变化 B, 写出产物在沸水浴中水解的化学反应式并简要叙述其颜色变化理由。继续加入 $2 \sim 3$ 滴 NaOH 溶液($100\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 记录现象 C 并简要解释其原因。

4. 乙酰水杨酸的纯度分析(平行测定 3 份)

采用递减称量法, 准确称取自制的乙酰水杨酸 3 份, 每份约 0.25 g (A, 监考人签字), 分别置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 95% 乙醇(已调至对酚酞指示剂显中性), 摇动使其溶解, 再向其中加入适量酚酞指示剂, 用自己标定的 NaOH 溶液滴定至出现微红色, 30 s 钟不变色为终点(在不断摇动下较快地进行滴定), 分别记录所消耗 NaOH 溶液的体积(B, 监考人签字)。根据所消耗 NaOH 溶液的体积, 分别计算乙酰水杨酸的质量分数(%) C、平均质量分数 C。

四、在实验报告纸上回答下列问题

1. 写出用碱滴定乙酰水杨酸的反应式。

2. 在上述滴定过程中, 为防止乙酰基在滴定过程中水解, 应如何正确操作?

3. 列出标定 NaOH 溶液浓度和测定乙酰水杨酸质量分数的计算式。

中国化学会 2003 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区)试题

第 1 题(5 分)

二战期间日本是在战场上惟一大量使用毒气弹的国家,战争结束后日军撤退时,在我国秘密地遗弃了大量未使用过的毒气弹,芥子气是其中一种毒气。芥子气的分子式为 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ 。人接触低浓度芥子气并不会立即感受痛苦,然而,嗅觉不能感受的极低浓度芥子气已能对人造成伤害,而且,伤害是慢慢发展的。

1-1 用系统命名法命名芥子气。

1-2 芥子气可用两种方法制备。其一是 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 与 Na_2S 反应,反应产物之一接着与氯化氢反应;其二是 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 与 S_2Cl_2 反应,反应物的摩尔比为 2:1。写出化学方程式。

1-3 用碱液可以解毒。写出反应式。

第 2 题(7 分)

50 年前, Watson 和 Crick 因发现 DNA 双螺旋而获得诺贝尔化学奖。DNA 的中文化学名称是: _____; 构成 DNA 的三种基本组分是: _____、_____和 _____; DNA 中的遗传基因是以 _____ 的排列顺序存储的; DNA 双链之间的主要作用力是 _____。给出 DNA 双螺旋结构在现代科技中应用的一个实例: _____。

第 3 题(5 分)

在正确选项上圈圈。

3-1 下列化学键中碳的正电性最强的是

A. C—F

B. C—O

C. C—Si

D. C—Cl

3-2 电子构型为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$ 的元素是

A. 稀有气体

B. 过渡元素

C. 主族元素

D. 稀土元素

3-3 下列离子中最外层电子数为 8 的是

A. Ga^{3+}

B. Ti^{4+}

C. Cu^+

D. Li^+

第 4 题(8 分)

在 30°C 以下,将过氧化氢加到硼酸和氢氧化钠的混合溶液中,析出一种无色晶体 X。组成分析证实,该晶体的质量组成为 Na 14.90%, B 7.03%, H 5.24%。加热 X,得无色晶体 Y。Y 含 Na 23.0%, 是一种温和的氧化剂,常温下在干燥空气里稳定,但在潮湿热空气中分解放氧,广泛用作洗涤剂、牙膏、织物漂白剂和美发产品,也用于有机合成。结构分析证实 X 和 Y 的晶体中有同一种阴离子 Z^{2-} , 该离子中硼原子的化学环境相同,而氧原子却有二种成键方式。

4-1 写出 X、Y 的最简式,给出推理过程。

X 的最简式: _____

Y 的最简式: _____

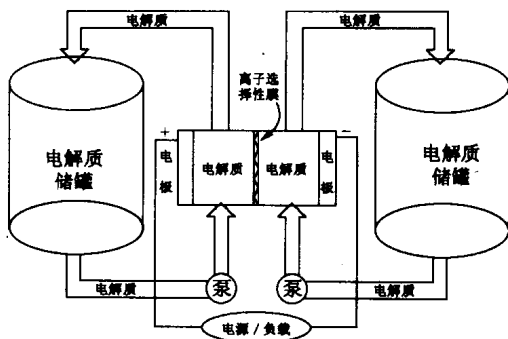
推理过程: _____

4-2 用最恰当的视角画出 Z^{2-} 离子的立体结构(原子用元素符号表示,共价键用短线表示)。

第 5 题(6 分)

下图是一种正在投入生产的大型蓄电系统。左

右两侧为电解质储罐,中央为电池,电解质通过泵不断在储罐和电池间循环;电池中的左右两侧为电极,中间为离子选择性膜,在电池放电和充电时该膜可允许钠离子通过;放电前,被膜隔开的电解质为 Na_2S_2 和 NaBr_3 ,放电后,分别变为 Na_2S_4 和 NaBr 。



5-1 左、右储罐中的电解质分别为:

左: _____
右: _____

5-2 写出电池充电时,阳极和阴极的电极反应。

阳极: _____
阴极: _____

5-3 写出电池充、放电的反应方程式。

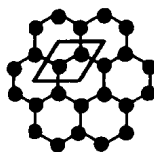
5-4 指出在充电过程中钠离子通过膜的流向。

第6题(12分)

2003年3月日本筑波材料科学国家实验室一个研究小组发现首例带结晶水的晶体在5K下呈现超导性。据报道,该晶体的化学式为 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$,具有…… $\text{CoO}_2\text{-H}_2\text{O-Na-H}_2\text{O-CoO}_2\text{-H}_2\text{O-Na-H}_2\text{O}$ ……层状结构;在以“ CoO_2 ”为最简式表示的二维结构中,钴原子和氧原子呈周期性排列,钴原子被4个氧原子包围,Co-O键等长。

6-1 钴原子的平均氧化态为_____。

6-2 以●代表氧原子,以·代表钴原子,画出 CoO_2 层的结构,用粗线画出两种二维晶胞。可资参考的范例是:石墨的二维晶胞是下图中用粗线围拢的平行四边形。



6-3 据报道,该晶体是以 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 为起始物,先跟溴反应,然后用水洗涤而得到的。写出起始物和溴的反应方程式。

第7题(5分)

杜邦公司因发明了一项新技术而获得了2003年美国绿色化学奖。该技术利用基因工程将酵母菌的基因引入一种大肠杆菌,用来将葡萄糖发酵生成1,3-丙二醇。

7-1 在上述发酵过程中,葡萄糖首先转化为二羟基丙酮的一磷酸酯,随后转化为目标产物。该反应对于葡萄糖的原子利用率为_____ %。原子利用率是目标产物的相对分子质量除以反应物相对原子质量之和乘以100%。

7-2 生产1,3-丙二醇的传统工艺是以石油为原料按下述路线进行的:石油→乙烯→环氧乙烷→3-羟基丙醛→1,3-丙二醇。获得3-羟基丙醛的反应在乙醚溶剂中进行,用钴催化剂或铈催化剂,温度80℃,压力 10^7Pa ;后一反应应用镍催化剂,温度80—120℃,压力 $1.6 \times 10^7\text{Pa}$ 。对比之下,新工艺至少具有以下3种绿色化学特征:

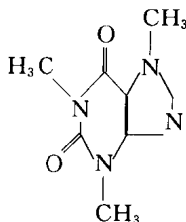
- ① _____
- ② _____
- ③ _____

第8题(12分)

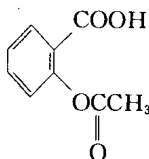
8-1(4分) 1摩尔高锰酸钾在240—300℃加热释放出19.2g氧气,写出反应方程式。(已知 K_2MnO_4 640℃分解, K_3MnO_4 800℃分解。)

8-2 咖啡因对中枢神经有兴奋作用,其结构式如下。常温下,咖啡因在水中的溶解度为2g/100g H_2O ,加适量水杨酸钠 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO}-$

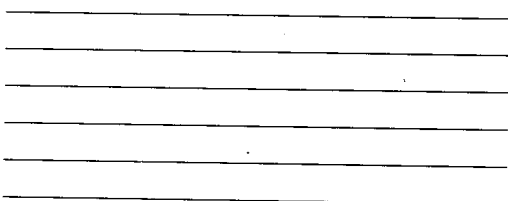
Na)], 由于形成氢键而增大咖啡因的溶解度。请在附图上添加水杨酸钠与咖啡因形成的氢键。



8-3 阿司匹林结构式如下, 难溶于水。若和适量柠檬酸钠混合, 即可增大溶解度。解释原因。



8-4 氯仿在苯中的溶解度明显比 1,1,1-三氯乙烷的大, 请给出一种可能的原因(含图示)。



第 9 题(6 分)

钇是我国丰产元素, 储量占全球 11%, 居世界第四位。在光纤通讯系统中, 光纤将信息导入离光源 1 km 外的用户就需用 5 片钇酸钕晶体(钕是第 39 号元素)。我国福州是全球钇酸钕晶体主要供应地, 每年出口几十万片钇酸钕晶体, 年创汇近千万美元(1999 年)。钇酸钕是四方晶体, 晶胞参数 $a = 712 \text{ pm}$, $c = 629 \text{ pm}$, 密度 $d = 4.22 \text{ g/cm}^3$, 含钕 25%, 求钇酸钕的化学式以及在一个晶胞中有几个原子。给出计算过程。

钇酸钕的化学式: _____

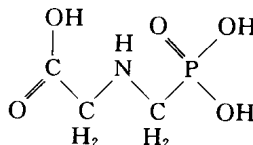
一个晶胞中的原子数: _____

计算过程: _____

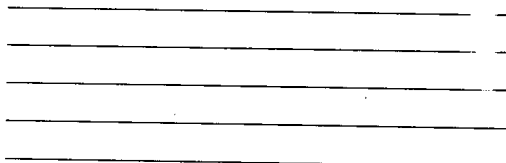
第 10 题(12 分)

美国 Monsanto 公司生产了一种除草剂, 结构

如下图, 酸式电离常数如下: $\text{p}K_{a1} 0.8$, $\text{p}K_{a2} 2.3$, $\text{p}K_{a3} 6.0$, $\text{p}K_{a4} 11.0$ 。与它配套出售的是转基因作物(大豆、棉花、玉米、油菜籽)的种子, 转入了抗御该除草剂的基因, 喷洒该除草剂后其他植物全部死光, 唯独这些作物茁壮成长, 由此该除草剂得名 Roundup, 可意译为“一扫光”。这四种转基因作物已在美国大量种植, 并已向我国和巴西等国大量出口, 但欧洲至今禁止进口。



10-1 Roundup 为无色晶体, 熔点高达 200°C , 根据如上结构式进行的分子间作用力(包括氢键)的计算, 不能解释其高熔点。试问: Roundup 在晶体中以什么型式存在? 写出它的结构式。



10-2 加热至 $200 \sim 230^\circ\text{C}$, Roundup 先熔化, 后固化, 得到一种极易溶于水的双聚体 A, 其中有酰胺键, 在 316°C 高温下仍稳定存在, 但在无机强酸存在下回流, 重新转化为 Roundup。画出 A 的结构式。

10-3 Roundup 的植物韧皮的体液的 pH 约为 8; 木质部和细胞内液的 pH 为 $5 \sim 6$ 。试写出 Roundup 后三级电离的方程式(方程式中的型体附加①②③④标注), 并问: Roundup 在植物韧皮液和细胞内液的主要存在型体(用你定义的①②③④表达)。提示: 通常羧酸的电离常数介于磷酸的一、二级电离常数之间。

电离方程式: _____

植物韧皮液的主要型体：_____
细胞内液的主要型体：_____

相关方程式：_____

10-4 只有把 Roundup 转化为它的衍生物，才能测定它的 pK_1 ，问：这种衍生物是什么？

计算式：_____

第 11 题(10 分)

某烯烃混合物的摩尔分数为十八碳-3,6,9-三烯 9%，十八碳-3,6-二烯 57%，十八碳-3-烯 34%。

11-1 烯烃与过氧乙酸可发生环氧化反应，请以十八碳-3,6,9-三烯为例，写出化学反应方程式。

11-2 若所有的双键均被环氧化，计算 1 摩尔该混合烯烃需要多少摩尔过氧乙酸。

11-3 若上述混合烯烃中只有部分不饱和键环氧化，请设计一个实验方案，用酸碱滴定法测定分离后产物的环氧化程度；简述实验方案；写出相关的反应方程式和计算环氧化程度(%)的通式。

实验方案：_____

第 12 题(12 分)

中和 1.2312g 平面构型的羧酸消耗 18.00 mL 1.20 mol/L NaOH 溶液，将该羧酸加热脱水，生成含碳量为 49.96% 的化合物。确定符合上述条件的摩尔质量最大的羧酸及其脱水产物的结构式，简述推理过程。

羧酸的结构式：_____

脱水产物的结构式：_____

推理过程：_____