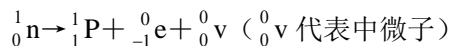


## 2013 年全国化学竞赛初赛模拟试卷

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 183.8	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— La	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

## 第一题 (6 分)

$\beta$  衰变为核素的一种基本类型, 主要是:



1. 元素  ${}_{56}^{141}\text{A}$  经三次  $\beta$  衰变成元素 B 的一种核素, 试写出衰变的反应式。

2. 在衰变过程中有一元素能以 +4 价离子存在于水溶液中, 且具有强氧化性, 还原产物为 +3 价离子。其 +4 价离子的硝酸盐和硝酸铵可按 1 : 2 形成一种复盐, 它常作为分析中的一种基准物质, 写出该复盐的化学式。\_\_\_\_\_

3. 该复盐常用来测定某样品中  $\text{Fe}^{2+}$  的含量, 请写出滴定反应的化学方程式。

## 第二题 (8 分)

离子晶体 A 中存在共价键, A 仅由 2 种位于不同周期的元素组成。将 A 溶于稍过量 NaOH 中得一无色透明溶液, 且无气体和沉淀产生。向所得溶液中加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 生成浅黄色沉淀, 经分析知道该沉淀为两种银盐的混合物, 一种沉淀由两种元素组成, 另一种沉淀由三种元素组成。写出 A 的化学式以及所有涉及的反应方程式。

### 第三题 (10 分)

Lewis 结构中至少有一个原子周围多于 8 个电子的化合物叫超价化合物。出现超价化合物对于第三至第六周期而言是个相当普遍的现象,例如  $\text{PCl}_3$  和  $\text{SF}_6$  结构中的 P 和 S 原子。传统的解释认为这些元素的低能级未满 d 轨道能够容纳额外的电子,如果利用 3d 轨道, P 的价层电子数就能超过 8,  $\text{PCl}_5$  中至少必须利用一个 3d 轨道,第二周期较少出现超价是由于这些元素没有 2d 轨道。然而,新近的计算表明传统的解释方法过分强调了 3d 轨道在超价化合物中所起的作用,空轨道并不是形成超价化合物的主要原因,超价  $\text{SF}_6$  分子中的成键作用不必用 d 轨道扩大 S 原子的八隅体就能作出解释。

1. 试说明第二周期元素很少出现超价化合物的主要原因。

2. 用第 1 问得出的结论解释为什么可以稳定存在  $\text{SF}_6$  和  $\text{PCl}_5$ 。

3.  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  也为超价化合物,试画出其 Lewis 结构。

4. 已知  $\text{SF}_6$  不容易水解,其原因可归结于其结构的稳定性及 S 已达到最高配位等因素,但  $\text{TeF}_6$  却可在水中明显地水解,说明其原因。

5. 写出  $\text{TeF}_6$  水解的反应方程式。

### 第四题 (9 分)

化学耗氧量通常以英文缩写 COD 表示, COD 是利用氧化剂将水中可氧化物质氧化分解,然后根据氧化剂的消耗折算成每升水样耗氧的毫克数,其值越大,说明水质污染越严重。测定 COD 常用  $\text{KMnO}_4$  法和  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法,前者多用来测定较清洁的水样,后者用于测定污染严重和工业废水的水样。今取废水样 100.0mL,以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化后,加入 25.00mL, 0.01667mol/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液,以  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  为催化剂煮沸一定时间,待水样中还原性物质完全氧化后,以邻二氮菲-亚铁为指示剂,用 0.1000mol/L  $\text{FeSO}_4$  滴定剩余的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 用去 20.00mL。

1. 写出  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  及  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  两电对在酸性介质中的半反应式。

2. 写出  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的滴定反应方程式。

3. 计算此废水样的 COD ( $O_2$ , mg/L) 已知  $M(O_2)=32.00g/mol$

**第五题 (9 分)**

钙钛矿型复合氧化物是小分子物质氧化还原反应很有效的催化剂。研究表明在测定温度范围内,  $LaNiO_3$  具有金属导电性,  $La_2NiO_4$  和  $LaSrNiO_4$  为 P 型半导体, 电导率与 CO 氧化活性存在相互对应关系, 其大小顺序为:  $LaNiO_3 > LaSrNiO_4 > La_2NiO_4$ 。结构研究表明  $LaNiO_3$  为正常钙钛矿结构。

1.  $LaNiO_3$  属于何种晶系? 晶胞中各原子 (离子) 的位置如何? 试画出一个晶胞。

2.  $La_2NiO_4$  结构可视为 LaO 岩盐层与  $LaNiO_3$  交互出现的层状结构, LaO 插入使得  $LaNiO_3$  的三维同性转变为具有一定二维平面特性。CO 在这类材料上首先吸附于  $Ni^{3+}$  上的配位活化, 然后与表面氧种结合生成  $CO_2$ , 试写出离子方程式 (可用最简单离子表示反应各物种)。

3. 与  $LaSrNiO_4$  相似, 铋钡铜氧化物是具有钙钛矿构型和相关的一种晶体结构, 且晶体中 Y、Ba、Cu 的原子个数比为 1 : 2 : 3, 试写出其化学式。

**第六题 (9 分)**

某微绿色气体 A 由 2 种常见且处于不同周期的元素组成, 该气体可通过使某一气体单质通过  $Na_2CO_3$  溶液制得。若将标准状况下该气体 20.00mL 溶于足量的 KI 溶液 (假设反应完全进行), 再用 0.1000mol/L 的  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定生成的  $I_2$ , 消耗 35.70mL。该气体加热会爆炸性分解为 B 和 C, 将 B 溶于水可生成 D, A 溶于水也可得到 D, D 为弱酸性物质。气体 A 在液态空气中与  $NH_3$  反应生成一种常温下为固体的 E, 一种常温下为气体的 F 和一种常温下为液体的 G。

1. 请写出从 A→G 的化学式:

A: \_\_\_\_\_; B: \_\_\_\_\_; C: \_\_\_\_\_; D: \_\_\_\_\_; E: \_\_\_\_\_; F: \_\_\_\_\_; G: \_\_\_\_\_。

2. 请写出制备 A 的方程式

**第七题(编者推荐) (11 分)**

新型节能材料高温超导体的最先突破是在 1987 年从新的铋钡铜氧材料的研究开始的。在制备铋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 $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_2(Cu^{3+})(O^{2-})_7$ ；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。确定铜的价态曾经是最关键的一环，可通过经典的容量分析法——间接碘量法得到解决。

1. 将 $YBa_2Cu_3O_7$ 溶于稀酸， $Cu^{3+}$ 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。

2. 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 $c$ 、 $V$ 、 $M$ 、 $m_s$ 和 $\omega$ 表示]。

**第八题（8分）**

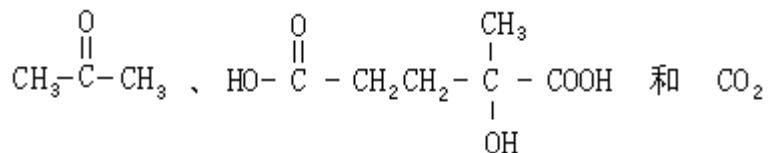
碳有多种氧化物，如 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $C_3O_2$ （ $O=C=C=C=O$ ）等。如果将只含C、O两种元素的化合物成为“碳氧化物”，那么这一定义将使碳的氧化物范围扩大，X为一种“碳氧化物”，其稳定性比 $C_3O_2$ 大得多，但X易水解。经光谱分析知，X中存在两种C—C键和两种C=O键，X中1/2的碳和2/3的氧参与形成C=O基团，X中具有多个环状结构。

1. 写出X的结构式和水解方程式。

2. 试提出一条由“碳氢化物”合成该“碳氧化物”的途径（可以任意添加其他无机试剂）。

**第九题（11分）**

从薰衣草油中提取一种醇叫沉香醇，分子式为 $C_{10}H_{18}O$ ，它用 $KMnO_4$ 氧化得到



当用氢溴酸与沉香醇反应得到 $A(C_{10}H_{17}Br)$ ，A可使溴水褪色，A还可以由 $B: [(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2(CH_3)C=CHCH_2OH]$ 与氢溴酸反应得到

1. 写出沉香醇构造式，并命名。

2. 写出 A 的构造式和由 B 生成 A 的历程。

3. B 加 1 分子  $H_2$  后与  $HBr$  生成 C ( $C_{10}H_{19}Br$ ), C 与  $Br_2$  不反应。写出 C 的构造式及生成机理。

### 第十题 (3 分)

1984 年, 联邦德国达姆施塔特重离子研究机构阿姆布鲁斯特和明岑贝格等人在重离子加速器上用  $^{58}Fe$  离子轰击  $^{208}Pb$  靶时发现了  $^{265}X$ 。

1. X 的元素符号是\_\_\_\_\_。

2. 用元素符号并在左上角和左下角分别标注其质量数和质子数, 写出合成 X 的核反应方程式 (方程式涉及的其他符号请按常规书写)。

### 第十一题 (9 分)

化学元素 X, 其常见化合价是 +2、+3。自然界只有一种稳定同位素; X 是银白色金属, 硬而有延展性, 密度  $8.9g/cm^3$ , 熔点  $1495^\circ C$ , 沸点  $2870^\circ C$ ; X 的晶体属六方晶格; 标准电极电位  $E^\circ_{X^{2+}/X} = -0.28V$ ; X 在常温下与水和空气不起作用, 能逐渐溶于稀盐酸和硫酸, 易溶于硝酸, 加热时与氧、硫、氯等发生剧烈作用, 能与一氧化碳生成羰基络合物; X 可磁化, 与镍、铝等共熔得良好磁性钢; X 的矿藏主要与砷矿共生; X 用于制造超硬耐热合金、磁性合金、电阻合金、弹簧合金、催化剂、瓷器釉料等。其中人工生产的一种放射性同位素, 广泛应用于工业、农业、医学、科学研究中。

1. X 的元素符号是\_\_\_\_\_, 外层电子构型是\_\_\_\_\_;

2. X 元素的金属半径是\_\_\_\_\_;

3. 写出 X 溶解在稀酸中的离子方程式;

4. 在盛  $X(OH)_3$  的试管中加入浓盐酸, 并在试管口放湿润的 KI 淀粉试纸, 结果发现中沉淀溶解, 且试管口试纸变蓝色, 写出试管内离子反应的方程式。

### 第十二题 (6 分)

低温下, Na 溶于液态  $NH_3$  的反应式为:



氨合钠离子 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_m^+]$ 为无色物，氨合电子 $[\text{e}(\text{NH}_3)_n^-]$ （一般浓度时）为深蓝色。

取两根惰性电极分别作阴、阳电极，插入 Na 的液氨溶液中进行电解。请写出阴、阳两极的电极反应式。

**第十三题（5分）**

一般的氢气制造过程往往不能得到纯净的氢气，而是含有  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等气体的混合物。Lin 等人通过改进生物质制氢气的合成途径及加进  $\text{CO}_2$  吸收剂，可以得到只含少量甲烷的氢气。该技术的原料为木材及农作物残渣，催化剂为  $\text{NaOH}$ ，并用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为  $\text{CO}_2$  的吸收剂，通过  $\text{CO}_2$  与  $\text{CaO}$  反应生成  $\text{CaCO}_3$  以阻止其出现在气相中。请回答下列问题：

1. 写出该过程中可能发生的化学反应方程式。

2. 为什么  $\text{CaO}$  可循环使用？

3. 该方法的优点有哪些？

**第十四题（7分）**

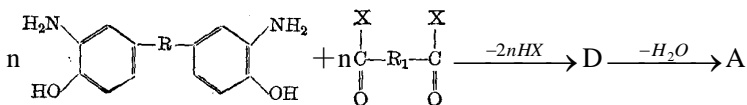
灭蚁灵（A）是白色无臭晶体，不挥发，几乎不溶于水，不与硫酸、盐酸作用；A 可由 B 在  $\text{AlCl}_3$  催化剂存在下，经二聚合而成。A 为胃毒杀虫剂，对白蚁有特效。A 分子含氯量达 77.98%，含碳量为 22.02%。经检测，A 的摩尔质量不超过 1000，且 A 分子结构中氯元素有 3 种空间位置，其原子个数比为 1：1：1。


1. 写出 A、B 的化学式；

2. 画出 A、B 的结构式。

**第十五题（10分）**

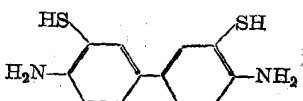
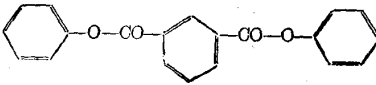
聚苯并噁唑（A）、聚苯并咪唑（B）、聚苯并噻唑（C）是三种耐高温的含氮（硫）杂环聚合物。其中聚苯并噁唑的合成路线如下：



1. 已知噻唑的结构简式为：，试推断 D 和 A 的结构简式

2. B 的结构简式为  $\left[ \text{R} - \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \end{array} \right]_n$ ，写出咪唑的结构简式以及合成 B 的单体。

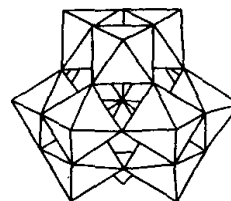
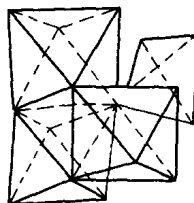
体。

3. C 可由  和  通过缩聚反应合成。写出噻唑和 C 的结构简式。

成。写出噻唑和 C 的结构简式。

### 第十六题 (重要) (10 分)

钼、钨化学的一个重要特点是能形成同多酸和杂多酸及盐。例如：将用硝酸酸化的  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液加热到  $230^\circ\text{C}$ ，加入  $\text{NaHPO}_4$  溶液，生成磷钼酸铵黄色晶体沉淀。经 X 射线分析结果得知，该杂多酸根是以  $\text{PO}_4$  四面体为核心，它被  $\text{MoO}_6$  八面体所围绕，如右上图。该图可以这样来剖析它：它的构成，由外而内，把它分为四组，每组三个  $\text{MoO}_6$  八面体共用三条边，三个  $\text{MoO}_6$  共顶的氧再与  $\text{PO}_4$  四面体中的氧重合为一。每组如右下图所示；每组之间再通过两两共顶，连成一个整体，形成杂多酸根  $\text{PMo}_x\text{O}_y^{z-}$ 。请回答下列问题：



1. 写出 X\_\_\_\_\_、Y\_\_\_\_\_、Z\_\_\_\_\_的具体数值；  
并扼要叙述推导过程：

2. 完成下列反应的离子方程式：



3. 如果磷钼酸铵的 P、Mo 分别换成 Si 和 W 元素，由硅钨酸根的化学式为\_\_\_\_\_

### 第十七题 (8 分)

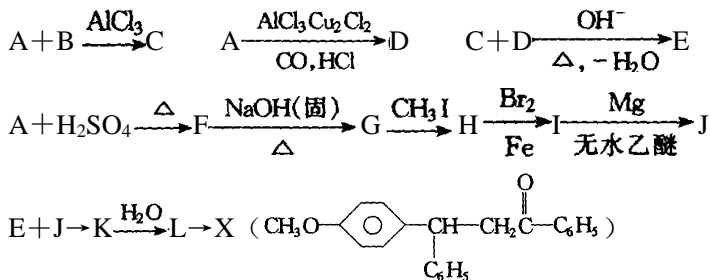
通常用克氏定氮法 (Kjeldahl method) 来测定农产品中的氮。该法涉及：用热浓硫酸处理样品，把有机氮转化为铵离子。然后加入浓氢氧化钠，再把生成的氨蒸馏，用已知体积和已知浓度的盐酸来吸收。然后用标准氢氧化钠溶液来反滴过剩的盐酸，从而测定样品中的氮。

1. 0.2515g 的谷物样品用浓硫酸处理后，加入氢氧化钠，把生成的氨蒸馏到 50.00mL 0.1010mol/L 的盐酸中。过剩的酸用 19.30mL 0.1050mol/L 氢氧化钠溶液反滴定，请计算存在在样品中的氮的含量（用质量分数表示）。

2. 克氏法也可用于测定氨基酸的分子量。某实验中，被测定的天然氨基酸为 0.2345g 纯酸，生成的氨用 50.00mL 的盐酸来吸收，用 0.1050mol/L 的氢氧化钠滴定，用去的体积为 17.50mL。设氨基酸分子中氮原子数为 x，试计算氨基酸的分子量，并写出 1 种合理的天然氨基酸的结构简式。

### 第十八题 (14 分)

有机物 X 的合成路线如下：



1. 写出合成中 A~L 各物质的结构简式；
2. 给 X 进行系统命名；
3. 指出 X 是否有光学异构体。

### 第十九题 (3 分)



气态物质的溶解度可用每升水中能溶解的气体的毫升数表示，它的大小与温度和该气体的压强有关。已知  $0^{\circ}\text{C}$  和  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$  时，氧气的溶解度为  $49.10 \text{ mL}$ ，氮气的溶解度是  $23.20 \text{ mL}$ 。试计算该温度下空气 ( $\text{O}_2$ : 21%,  $\text{N}_2$ : 78%) 溶解在水中的氧气和氮气的体积比是  $1 : \underline{\hspace{2cm}}$ 。

**第二十题 (7分)**

卟啉化合物是一类含氮杂环的共轭化合物，其中环上各原子处于一个平面内 (结构如图 1、图 2)。卟啉环中含有 4 个吡咯环，每 2 个吡咯环在 2 位和 5 位之间由一个次甲基桥连，在 5, 10, 15, 20 位上也可键合 4 个取代苯基，形成四取代苯基卟啉。

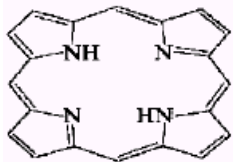


图 1 卟吩的结构

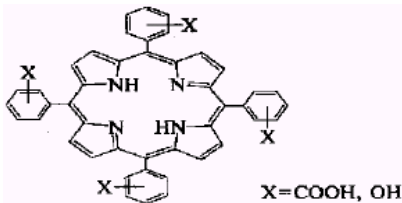


图 2 取代四苯基卟啉

1. 如果卟吩与  $\text{XCl}_3$  形成配合物，写出该配合物的化学式；
2. 预测卟啉环 (卟吩) 是否有芳香性，为什么？
3. 卟啉环能与哪些金属离子配位，列举三种金属离子。

**第二十一题 (8分)**

铝与三乙胺形成的单核配合物是电中性分子，实验测得其氢的质量分数为 14.32%，画出它的立体结构，指出中心原子的氧化态和杂化类型。要给出推理过程。

**第二十二题 (8分)**

某晶体的结构可看作由金原子和铜原子在一起进行 (面心) 立方最密堆积，它们的排列有序，没有相互代换的现象 (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 4 个金原子和 2 个铜原子构成，另一种由 2 个金原子和 4 个铜原子一起构成，两种八面体的数量比是  $1 : 1$ 。该晶体具有储氢功能，氢原子全部填充在由金、铜原子构成的四面体空隙中。

1. 写出该晶体储氢后的化学式。
2. 该晶体属于哪种晶系？其四面体空隙由什么原子组成，是否全部等价？
3. 画出该晶体的一个晶胞 (金原子用大  $\bigcirc$  球，铜原子用大  $\textcircled{\bullet}$  球)。
4. 如果该晶体中金、铜原子的排列无序，出现相互代换的现象 (按统计原子计)，则其储氢后的晶胞与哪种常见物质的晶胞是相同的？

**第二十三题 (12分)**

世界环保联盟将全面禁止在自来水中加氯，取而代之的是安全高效的杀菌消毒剂  $\text{ClO}_2$ 。 $\text{ClO}_2$  是一种黄绿色，有刺激性气味的气体，熔点： $-59^\circ\text{C}$ ，沸点： $11.0^\circ\text{C}$ 。少量的  $\text{ClO}_2$  可用饱和草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 溶液与  $\text{KClO}_3$  粉末在  $60^\circ\text{C}$  时反应制得。

1. 画出实验装置 (制备、收集、尾气处理) 简图。
2. 写出制备和尾气处理中的反应方程式
3.  $\text{ClO}_2$  为高效低毒的消毒剂，其消毒的效率是等物质的量的  $\text{Cl}_2$  的\_\_\_\_倍。
4. 新型自来水消毒剂  $\text{ClO}_2$  可由  $\text{KClO}_3$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下与甲醇反应制备。写出化学反应方程式。
5. 欧洲一些国家用  $\text{NaClO}_3$  氧化浓盐酸来制取  $\text{ClO}_2$ ，同时有  $\text{Cl}_2$  生成，且  $\text{Cl}_2$  的体积为  $\text{ClO}_2$  的  $1/4$ 。写出化学反应方程式。
6. 我国广泛采用将经干燥空气稀释的氯气通入填有固体亚氯酸钠 ( $\text{NaClO}_2$ ) 的柱内制得  $\text{ClO}_2$ 。写出化学反应方程式。和欧洲的方法相比，我国这一方法的主要优点是什么？

**第二十四题 (5分)**

同位素示踪技术在化学的各个领域都有广泛的应用。利用核辐射探测灵敏度高的特点，已测定了许多难溶化合物的溶解度、难挥发物的蒸气压、配合物稳定常数等。用放射性同位素标记的化合物反应以确定反应机理及化合物键合状态已成为化学上普遍使用的手段。已知  $\text{HgI}_2 + 2\text{NaI} = \text{Na}_2\text{HgI}_4$ ，请设计实验，说明配离子  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  中 4 个 I 是等价的。

**第二十五题 (12 分)**

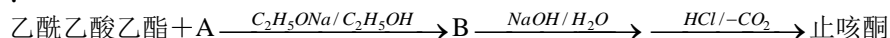
某金属 X 与短周期非金属元素组成的簇合物 A (含 X: 40.0%), 具有很好的空间对称性。14.73g A 在氧气中燃烧, 固体失重 43.7%, 所得气体干燥后为 7.467L (标准状况下) CO<sub>2</sub> 气体。

1. 通过计算确定 X 的化学式;
2. 画出 X 的结构式;
3. 指出化合物 A 中 X 的氧化数和杂化类型。

**第二十六题 (11 分)**

止咳酮 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) 在临床上具有止咳、祛痰的作用。作为治疗剂时, 通常被制成亚硫酸氢钠的加成物, 便于服用和存放。

1. 系统命名法命名“止咳酮”;
2. 利用乙酰乙酸乙酯与 A 反应, 得到中间产物 B, 再经水解脱羧得到止咳酮, 合成路线如下:



- (1) 写出 A、B 的结构简式
- (2) 写出两步配平的反应的总方程式。
- (3) 分离止咳酮的实验操作是什么?
3. 写出止咳酮和饱和亚硫酸氢钠的加成产物的结构简式; 溶液的 pH 值对这一步制备反应有什么影响? 为什么?
4. 某学生做止咳酮和饱和亚硫酸氢钠加成的实验时, 在反应开始不久就出现有油状物漂在水溶液表面的现象, 继续加热回流, 结果油状物不但没有消失反而越来越多, 最后得不到晶体。试分析该学生实验失败的原因。

**第二十七题 (13 分)**

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为红色粉末状固体。该物质为混合价态氧化物, 化学式可写成 2PbO · PbO<sub>2</sub> 实验, 其中 Pb(II) 占约 2/3, Pb(IV) 约占 1/3。下面是测定 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 PbO 和 PbO<sub>2</sub> 组分的实验:

准确称取 0.0400g ~ 0.0500g 干燥好的 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 固体, 置于 250mL 锥形瓶中。加入 HAc-NaAc

(1:1)10mL, 再加入 0.2mol/L KI 溶液 1~2mL 充分溶解, 使溶液呈透明橙红色。加 0.5mL 2% 淀粉溶液, 用 0.0100mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定使溶液由蓝色刚好褪去为止, 记下所用去的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的体积为  $V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 。再加入二甲酚橙 3~4 滴, 用 0.0100mol/L EDTA 标准液滴定溶液由紫红色变为亮黄色时, 即为终点。记下所消耗的 EDTA 溶液的体积为  $V(\text{EDTA})$ 。

1. 写出上述实验原理中的化学方程式;
2. 溶解  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  固体为什么用 HAc, 而不用常见的硫酸、盐酸、硝酸? 使用缓冲溶液 HAc—NaAc 对后面的实验有什么意义?
3. 写出  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  中 PbO 和  $\text{PbO}_2$  组分的物质的量
4. 评价该滴定实验有什么特点(优点)?

### 第二十八题 (15 分)

有机物 A 具有较强的酸性, A 现取两份 1.0000g A, 做如下两个定量实验:

①溶于 25mL 水, 以酚酞为指示剂, 用 0.8000mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定, 消耗其体积 21.92mL; ②与 25.00mL 1.0000mol/L 酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液进行混合, 充分反应后仅释放出  $\text{CO}_2$ , 所得溶液用 1.5000mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  溶液进行滴定, 消耗其体积 24.89mL;

1. 通过计算, 确定 A 的化学式或通式;
2. 写出 A 与  $\text{KMnO}_4$  反应的化学方程式
3. 如果 A 是羧酸, 写出满足条件的 A 的结构简式 3 种, 它们互为同系列。
4. 如果 A 不是羧酸, 但酸性却比羧酸强, 且摩尔质量小于 150g/mol。
  - (1) 写出它的结构式、命名和电离方程式;
  - (2) 为什么它有这么强的酸性?
  - (3) 它的酸根是何种几何构型的离子? 全部氧原子是否在一平面上? 简述理由。

### 第二十九题 (5 分)

1. 锰结核是太平洋深处的一种海洋矿物, 除含有锰元素外还含有\_\_\_\_\_ (至少填出二种元素) 等多种金属元素。

2. 飘尘是污染大气的有害物质之一, 如果飘尘和空气中的  $\text{SO}_2$  接触, 使部分  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$ , 危害就更严重了。地球上每年排入大气中的飘尘约 1 亿吨, 引起飘尘污染的主要原因

是\_\_\_\_\_。

3. 25°C时, 1mol 纯水中含氢离子\_\_\_\_\_mol。

4. 汽车散热器的冷却水中常加入一些非电解质 (如乙二醇), 其作用是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

### 第三十题 (9分)

已知苯环上如带有甲基会使环上的亲电取代反应容易进行, 称作甲基的推电子效应。有了硝基会使环上的亲电取代反应难以进行, 称为-NO<sub>2</sub>的拉电子效应。试预期或解释下列问题:

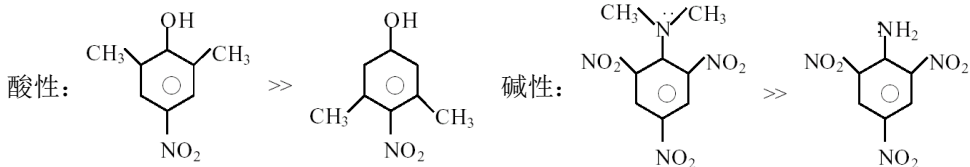
1. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 的碱性应比 NH<sub>3</sub>\_\_\_\_\_; HO--NO<sub>2</sub> 的酸性比 -OH 的酸性\_\_\_\_\_。

2. 苯胺不能用石蕊试纸检验其碱性, 为什么?

3. 由氯苯制苯酚需要很苛刻的条件, 但 2, 4, 6-三硝基氯苯 0°C 水解成苦味酸, 试予以理论上的说明。

4. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 为什么能溶于 KOH 溶液?

5. 解释下面两组物质的酸碱性强弱关系:



### 第三十一题 (7分)

甲磺酸铅通常为 50%~58% 的水溶液, 在电镀及电子工业中有广泛地应用。电化学合成法制备甲磺酸铅的要点: 以甲磺酸为电解液, 金属铅做为阳极, 石墨做阴极, 聚乙烯磺酸型阳离子交换膜为阴阳极室隔膜。

1. 写出电极反应方程式和总反应方程式。
2. 使用隔膜的目的是什么? 不使用会有什么后果。
3. 是否需要加入支持电解质? 为什么?
4. 电化学合成法比一般的化学合成法有什么优点?

### 第三十二题 (8分)

纯铁丝 521 mg, 在惰性气氛下溶于过量的盐酸中, 往上述热溶液中加入 253g KNO<sub>3</sub>, 反应后以 0.0167 mol/L 的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液滴定剩余的 Fe<sup>2+</sup> 离子, 消耗 V mL 达到终点。

1. V=18.00, 通过计算写出 Fe<sup>2+</sup> 离子和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子在酸性条件下反应的化学方程式。
2. 若纯铁丝在大气中溶于盐酸, 其他步骤同上。根据这个实验结果写出 Fe<sup>2+</sup> 离子和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子在酸性条件下反应的化学方程式时, 与惰性气氛下计算得到的方程式有何不同?
3. 一旦部分 Fe<sup>2+</sup> 被氧化后, 可以在溶解后, 经 SnCl<sub>2</sub>、HgCl<sub>2</sub> 处理后, 再在热溶液中加入 KNO<sub>3</sub> 处理。写出处理中的反应方程式。



**第三十三题 (10分)**

超分子自组装是指一种或多种分子依靠分子间相互作用，自发地结合起来，形成分立的或伸展的超分子。氢键是超分子自组装中最重要的一种分子间相互作用。

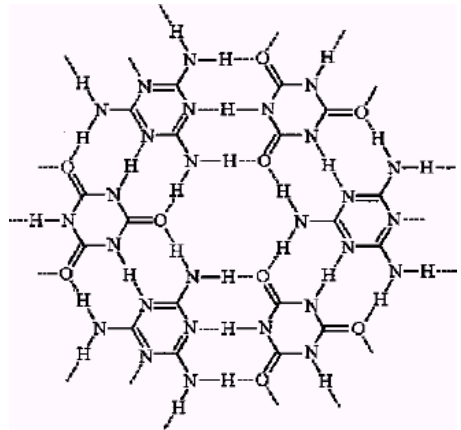
1. 列举在自然界中普遍存在，最重要的通过氢键自组装的超分子。

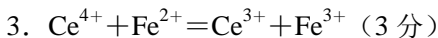
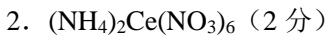
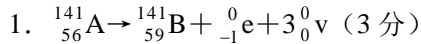
2. 右图 A 和 B 在分子的 3 个方向上形成分子间通过氢键组装成大片薄饼状的超分子。

写出 A、B 的结构简式和合成 A、B 的简单物质。

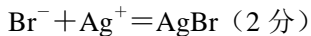
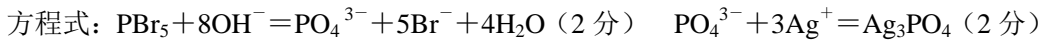
3. 除氢键外，哪些作用也可形成超分子

4. C、D、E、F 是简单的芳香酸，他们通过氢键作用：C 形成二聚分子；D 形成直线状超分子；E 形成锯齿状超分子；F 形成蜂窝状平面超分子（类似右图）。画出 C、D 形成的分子的结构图；写出 E、F 的名称。





### 第二题 (8分)



### 第三题 (分)

1. 原子半径小, 周围没有足够的空间容纳 4 个以上的配位原子 (2分)

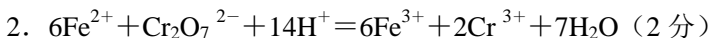
2. S 和 P 原子半径够大, 周围可以容纳多于 4 个以上的配位原子 (2分)

3. 两个  $\text{SF}_6$  分子各去掉一个 F 再把 S 连起来 (2分)

4. 由于 Te 原子半径比 S 原子大, F 原子与 Te 原子配位后留下的空隙比与 S 原子配位时大,  $\text{H}_2\text{O}$  (Lewis 碱) 更加容易进攻中心原子, 故  $\text{TeF}_6$  容易水解。(2分)

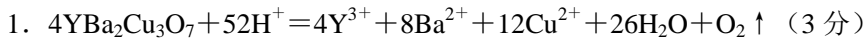


### 第四题 (9分)



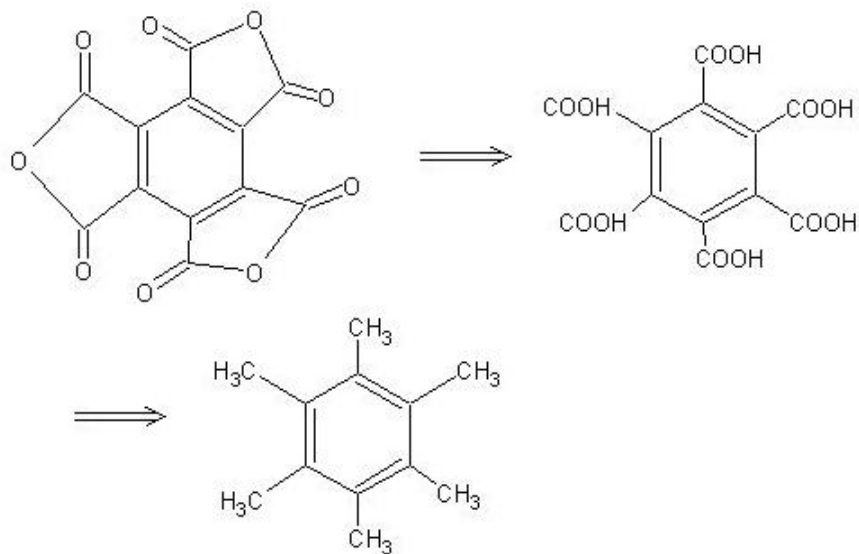
3. 40.04 (3分)

### 第七题 (分)

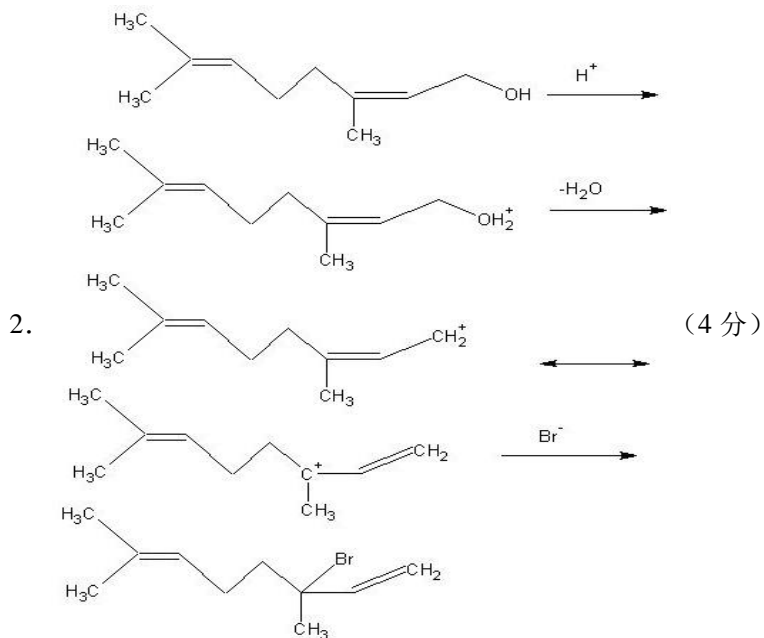
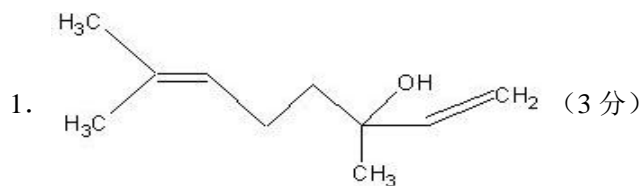


2. 实验步骤 A: 称取试样  $m_s$  (g), 溶于稀酸, 将全部  $\text{Cu}^{3+}$  转化为  $\text{Cu}^{2+}$ 。加入过量 KI:  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ , 再用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定生成的  $\text{I}_2$  (以淀粉为指示剂)。实验步骤 B: 仍称取试样  $m_s$  (g), 溶于含有过量 KI 的适当溶剂中, 有关铜与  $\text{I}^-$  的反应分别为:  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$  ( $\text{I}_3^-$  也正确)  $\text{Cu}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{CuI} + \text{I}_2$  ( $\text{I}_3^-$  也正确) 再以上述  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定生成的  $\text{I}_2$  (淀粉指示剂)。显然, 同样质量  $m_s$  的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  试样, 实验步骤 B 消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的量将大于实验步骤 A, 实验结果将佐证这一点, 表明在铊钡铜氧高温超导体中确实有一部分铜以  $\text{Cu}^{3+}$  形式存在。此外, 不仅由实验步骤 A 可测得试样中铜的总量, 而且由两次实验消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  量之差还可测出  $\text{Cu}^{3+}$  在试样中的质量分数。计算公式: 设称取试样  $m_1$  g 和  $m_2$  g, 按 2 种方法进行滴定。设试样中  $\text{Cu}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的质量分数分别为  $w_1$  和  $w_2$ , 则有 A. 先将  $\text{Cu}^{3+}$  还原成  $\text{Cu}^{2+}$  后用碘量法进行测定, 此时消耗  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的量为  $C_1V_1$ :  $2\text{Cu}^{2+} \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim 2\text{I}^- \sim \text{I}_2$   $(w_1m_1 + w_2m_1)/M_{\text{Cu}} = c_1V_1 \times 10^{-3}$  ① B. 直接用碘量法测定 (试样量为  $m_2$  g), 消耗  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  为  $C_1V_2$   $\text{Cu}^{2+} \sim \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $\text{Cu}^{3+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $(2w_1m_2 + w_2m_2)/M_{\text{Cu}} = c_1V_2 \times 10^{-3}$  ② 由①和②解得:  $w_1 = c_1(V_2m_1 - V_1m_2)M_{\text{Cu}} \times 10^{-3}/m_1m_2$   $w_2 = c_1(2V_1m_2 - V_2m_1)M_{\text{Cu}} \times 10^{-3}/m_1m_2$  若  $m_1 = m_2 = m$ , 则  $w_1 = c_1(V_2 - V_1)M_{\text{Cu}} \times 10^{-3}/m$   $w_2 = c_1(2V_1 - V_2)M_{\text{Cu}} \times 10^{-3}/m$  (8分)

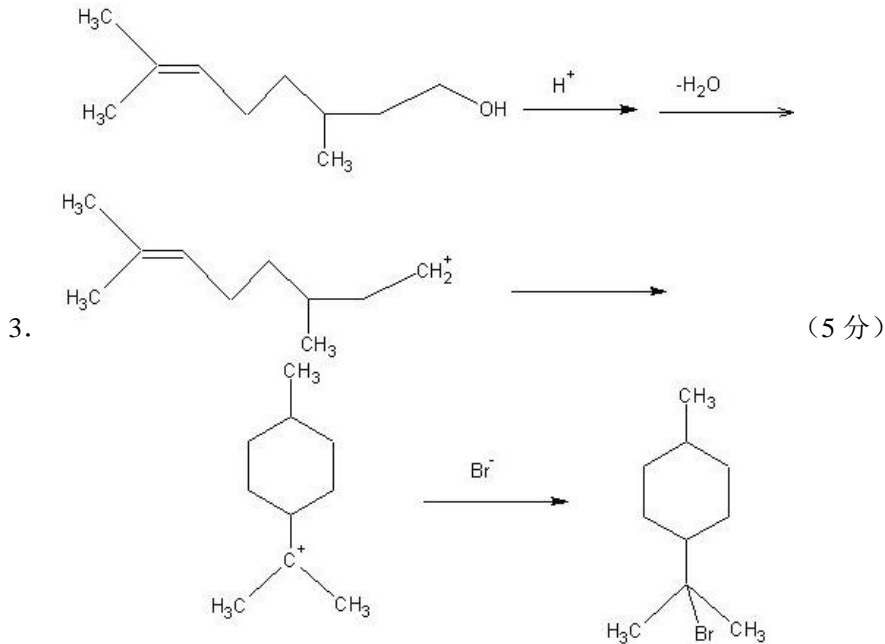
### 第八题 (8分)



第九题 (11分)







**第十题 (3 分)**

1. Hs (1 分)
2.  ${}_{26}^{58}\text{Fe} + {}_{82}^{208}\text{Pb} \rightarrow {}_{108}^{265}\text{Hs} + {}_0^1\text{n}$  (2 分)

**第十一题 (9 分)**

1. Co (2 分)  $3d^7 4s^2$  (1 分)
  2.  $1.25 \times 10^{-10} \text{m}$  (3 分)
  3.  $\text{Co} + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$  (1 分)
- $2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Co}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (2 分)

**第十二题 (6 分)**

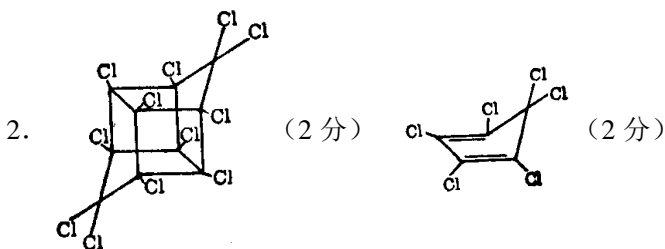
1.  $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{1100 \text{ K}} \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$   $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{1070 \text{ K}} \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$  (2 分)
2. 阳极反应:  $e(\text{NH}_3)_n^- = n\text{NH}_3 + e^-$  阴极反应:  $e^- + n\text{NH}_3 = e(\text{NH}_3)_n^-$  (2 分)
3.  $2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $\text{S}^{2-} + 2\text{AgX} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{X}^-$  (2 分)

**第十三题 (5 分)**

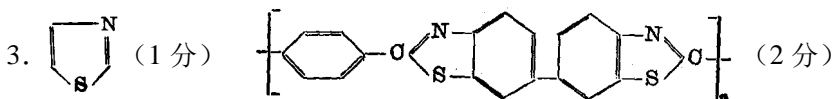
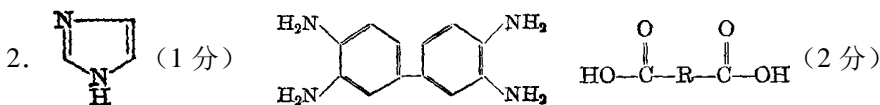
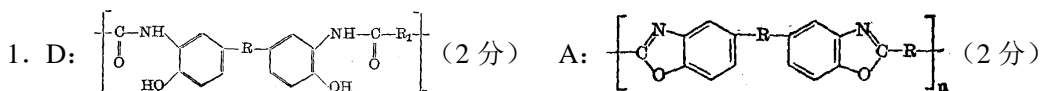
1.  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ ,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ,  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ ; (2 分)
2. 在后续操作中  $\text{CaCO}_3$  分解, 故  $\text{CaO}$  可再循环使用; (1 分)
3. 最大特点是属于再生能源, 使用后的物质在自然界中易于降解。 (2 分)

**第十四题 (7 分)**

1.  $\text{C}_{10}\text{Cl}_{12}$  (2 分)  $\text{C}_5\text{Cl}_6$  (1 分)



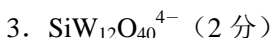
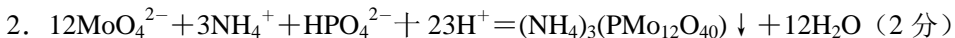
第十五题 (10分)



第十六题 (9分)

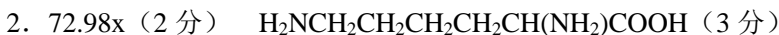
1. X=12 Y=40 Z=3 (3分)

推导过程：①每个杂多酸离子含一个  $\text{PO}_4$ ，所以在化学式中有 1 个 P 原子；有 12 个  $\text{WO}_6$  八面体，故有 12 个 Mo 原子；②每个  $\text{MoO}_6$  八面体有 1 个顶点氧原子，为三个八面体共用，四个顶点氧原子为两个八面体共用，其中两个为同组八面体共用，另两个与另一组八面体共用，还有一个顶点氧原子不共用；③故每个  $\text{MoO}_6$  八面体含有的氧原子为  $1 \times 1/3 + 4 \times 1/2 + 1 = 10/3$ ，所以 12 个  $\text{WO}_4$  共有氧原子： $12 \times 10/3 = 40$ ；④Si 的氧化数为 +5，Mo 为 +6，故整个酸根带 3 个单位负电荷。(3分)

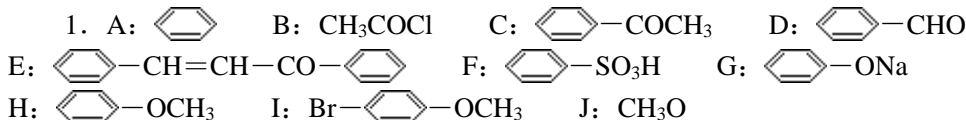


第十七题 (8分)

1. 16.84% (3分)



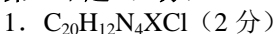
第十八题 (14分)



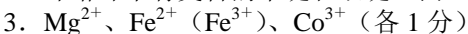
第十九题 (3分)

1 : 1.76

第二十题 (7分)



2. 吡啶环中有交替的单键和双键，由 26 个  $\pi$  电子组成共轭体系，具有芳香性。(2分)



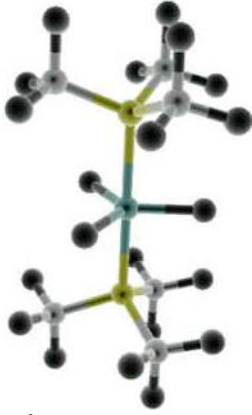
第二十一题 (8分)

铝在化合物中一般显 +3 价，配体三乙胺  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  是分子，

配合物中还应该 有 3 个  $\text{H}^-$  做配体。(1 分)

设化学式为  $\text{AlH}_3(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_n$  (1 分)

$1.008 \times (15n + 3) / [26.98 + 3.024 + 101.19n] = .1432$ , 所以  $n=2$  (2 分)



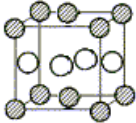
(3 分)

$sp^3d$  (1 分)

第二十二题 (8 分)

1.  $\text{AuCuH}_4$  (2 分)

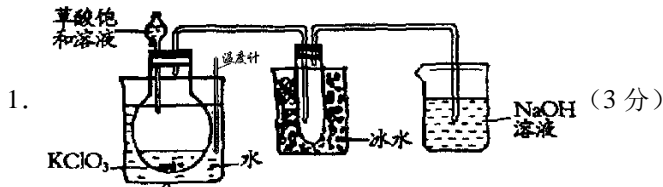
2. 四方晶系 (1 分) 2 个金原子和 2 个铜原子一起构成, 全部等价 (1 分)



3. (3 分)

4.  $\text{CaF}_2$  (1 分)

第二十三题 (12 分)



1.

$\text{KClO}_3$

2.  $2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{KHCO}_3 + 2\text{ClO}_2 \uparrow$

(或  $2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{ClO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ) (1 分)

$\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1 分)  $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

3. 2.5 (1 分)

4.  $6\text{KClO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{ClO}_2 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  (2 分)

5.  $11\text{KClO}_3 + 18\text{HCl} = 11\text{KCl} + 3\text{Cl}_2 + 12\text{ClO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  (2 分)

6.  $2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + 2\text{ClO}_2$  (1 分)

对环境的污染较小 (生成的  $\text{ClO}_2$  中不含  $\text{Cl}_2$  杂质) (1 分)

第二十四题 (5 分)

$\text{HgI}_2 + 2\text{Na}^{131}\text{I}^- = \text{NaHgI}_2^{131}\text{I}$  (1 分)

$\text{Na}_2\text{HgI}_4^{131}\text{I}_2 + 2\text{AgNO}_3 = \text{AgI} \downarrow + \text{Ag}^{131}\text{I} \downarrow + \text{HgI}^{131}\text{I} \downarrow + 2\text{NaNO}_3$  (2 分)

放射性测定表明  $^{131}\text{I}$  均匀分布在两种产物  $\text{Ag}^{131}\text{I}$  和  $\text{HgI}^{131}\text{I}$  中, 说明  $\text{Na}_2\text{HgI}_4$  的 4 个 I 原子是等价的。(2 分)

第二十五题 (12 分)

1. X 在 A 和燃烧产物 X 的氧化物中的质量为 5.892g (14.73 × 40.0%),

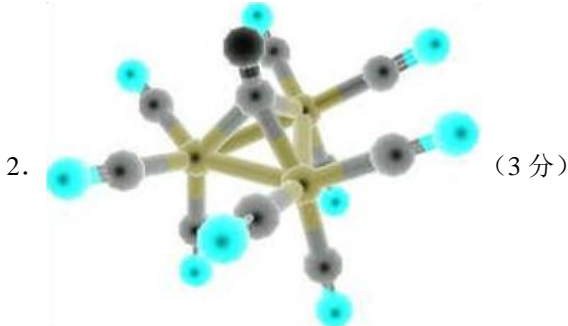
燃烧产物中 O 元素质量为 2.401g (14.73 × (100% - 43.7% - 40.0%)) (1 分)

设氧化物为  $\text{XO}_{n/2}$ ,

讨论得只有  $n=3$  时, 存在符合题意的元素 X; Co (58.9) (2 分)

所以 A 中 Co 的物质的量为 0.1mol (5.892/58.9), 而碳为 0.333mol (7.467/22.4)

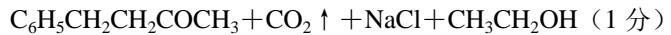
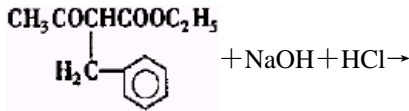
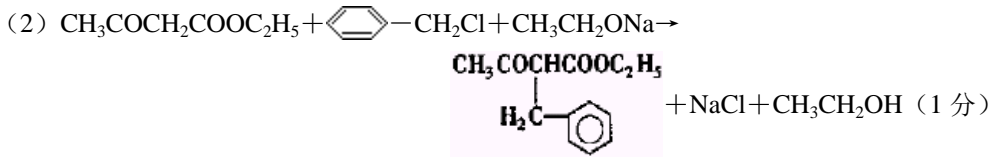
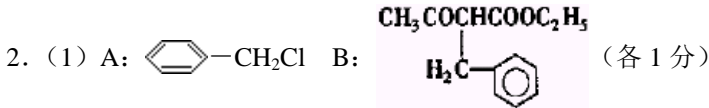
剩余质量为 4.838g (14.73 - 5.892 - 12.01 × 0.333),  
 一般为 O 元素, 物质的量为 0.302mol, 所以 Co : C : O = 3 : 10 : 9, (1 分)  
 考虑到实际结构和成键, 每个分子中应该还有 1 个氢原子。(1 分)  
 化学式为  $\text{Co}_3\text{C}_{10}\text{HO}_9$  ( $\text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_9$ ) (2 分)



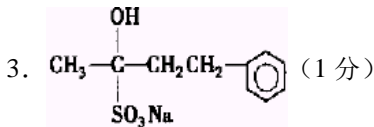
3. +1 (1 分)  $\text{sp}^3\text{d}^2$  (1 分)

第二十六题 (11 分)

1. 4-苯基-2-丁酮 (1 分)



(3) 分液 (1 分)



止咳酮与亚硫酸氢钠的加成反应是一个可逆的平衡反应 (1 分), 当存在少量酸或碱时, 能够使亚硫酸氢钠分解而除去, 最终导致生成的加成产物又分解回到原来的止咳酮 (2 分)

4.  $\text{NaHSO}_3$  与醛酮的加成反应是一个可逆的反应原因。微量的酸碱都可以导致产物分解。而此前进行脱羧反应时, 是在强酸条件下反应的, 分液时又不容易彻底除去游离酸, 这就很容易导致在回流时原已生成的产物水解。(2 分)

第二十七题 (13 分)

1.  $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HAc} = 2\text{Pb}(\text{Ac})_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ( $2\text{Pb}(\text{Ac})_2$  是弱电解质,  $\text{PbO}_2$  是酸性氧化物)

$\text{PbO}_2 + 3\text{I}^- + 4\text{HAc} = \text{Pb}(\text{Ac})_2 + \text{I}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ac}^-$  ( $\text{I}_3^-$  也可以写为  $\text{I}_2$ )

$\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

$\text{Pb}(\text{Ac})_2 + \text{EDTA}^{4-} = \text{PbEDTA}^{2-} + 2\text{Ac}^-$  ( $\text{EDTA}^{4-}$  也可以写其它的酸式离子) (各 1 分)

2. 由于  $\text{HNO}_3$  易氧化  $\text{I}^-$  (1 分);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  会生成  $\text{PbSO}_4$  沉淀 (1 分);  $\text{HCl}$  能与  $\text{PbO}_2$  反应 (1 分); 而  $\text{HAc}$  既不会被  $\text{Pb}(\text{IV})$  所氧化, 又不会氧化后来加入的  $\text{I}^-$ , 同时还能避免生成  $\text{PbI}_2$  沉淀 ( $\text{PbI}_2$  溶于  $\text{HAc}$ ) (1 分), 所以相比之下以选择  $\text{HAc}$  最为合适。

准确滴定  $\text{Pb}^{2+}$  离子, 选择溶液最佳酸度也是一个重要因素。当溶液 pH 较小时,  $\text{EDTA}$  酸

效应增强，导致 EDTA 阴离子 ( $Y^{4-}$ ) 浓度太小，不利  $PbY^{2-}$  的生成 (1 分)；若溶液 pH 较大， $Pb^{2+}$  离子又会水解 (1 分)。[一般来说，pH 大应有利于  $PbY^{2-}$  的生成，但当 pH 为 7.2 时， $Pb^{2+}$  (起始浓度 0.01mol/L) 开始水解，再考虑到二甲酚橙指示剂仅限于  $pH < 6.3$  的溶液使用，因此选择 HAc-NaAc 为缓冲剂比较适宜。]

$$3. n(PbO_2) = 1/2c(S_2O_3^{2-}) \times V(S_2O_3^{2-})$$

$$n(PbO) = c(EDTA) \times V(EDTA) - n(PbO_2) \quad (\text{各 } 1 \text{ 分})$$

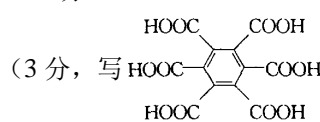
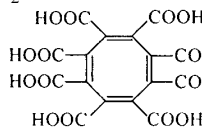
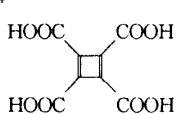
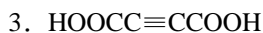
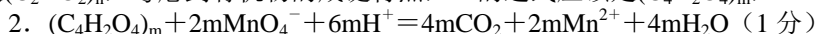
4. 实现了连续操作，能有效地节约实验时间；另外，由于避免了溶液的转移和固体的过滤、洗涤操作，从而降低了实验误差，使测定结果重现性较好，更符合滴定操作要求。(1 分)

### 第二十八题 (15 分)

$$1. \text{ 设 } A \text{ 为 } n \text{ 元酸, } 1.0000/M = 0.8000 \times 0.02192/n, M = 57.02n \quad (1 \text{ 分})$$

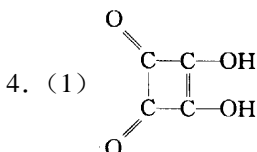
所以 M 的化学式可能是  $(C_2HO_2)_n$  或  $(C_3H_5O)_n$  (1 分)

1.0000g 与  $KMnO_4$  反应的物质的量是  $n(KMnO_4) = 1.0000 \times 0.02500 - 1.5000 \times 0.02489/5 = 0.01753 \text{ mol}$  (1 分)，A 的化合价共升高  $5 \times 0.01753 / (1.0000/57n) = 5.0n$  (1 分)，所以满足条件的是  $(C_2HO_2)_n$ ，考虑到有机物的成键特点，A 的通式应该是  $(C_4H_2O_4)_m$ ，2m 元酸 (1 分)

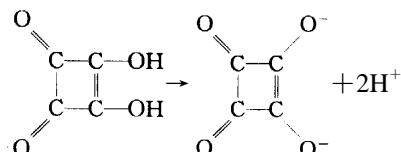


(3 分，写

不给分)



1, 2-二羟基环丁烯二酮



(各 1 分)

(2) 强酸性的原因在于：①A 中 -OH 属于烯醇式， $H^+$  易电离；②A 中  $H^+$  电离后形成的酸根是一共轭体系，有利于  $O^-$  上负电荷的分散，增加 B 的稳定性。③C=O 的拉电子性使得 A 中 O-H 易电离，B 中  $O^-$  易分散。(答出 2 点给满分)

(3) 平面型构型，四个氧原子应与碳环在同一平面上。原因是要构成共轭体系其先决条件就是原子共平面。(1 分)

### 第二十九题 (5 分)

1. 铁、铜、镍、铅等金属元素 (1 分)

2. 煤和其它物质的燃烧 (1 分)

3.  $1.8 \times 10^{-9} \text{ mol}$  (1 分)

4. 降低水的凝固点，防止水在较冷温度下结冰 (1 分)

升高水的沸点，减少水的蒸发 (稀溶液的依数性) (1 分)

### 第三十题 (9 分)

1. 大 大 (各 1 分)

2. 苯胺氮原子上的未共用电子对与苯环形成 p- $\pi$  共轭体系，而使氮原子上电子密度降低，所以碱性比氨弱，不能用石蕊试纸检验其碱性。(1 分)

3. 由  $-NO_2$  的吸电子使  $Cl-C$  的 C 上更正，易亲核，水解是亲核取代 (1 分，空间位阻效应解释也可)

4.  $-NO_2$  拉电子使  $CH_3$  上氢的酸性增强： $CH_3NO_2 \rightleftharpoons H^+ + ^-CH_2NO_2$  (1 分)

5. 对于酚类化合物，后者因  $-NO_2$  两侧邻近甲基的排斥力，迫使  $-NO_2$  偏转平面，从而使其拉电子共轭效应大幅度减弱，而甲基的推电子作用影响相对较小；(2 分)

在取代苯胺中，由于前者  $-N(CH_3)_2$  中两个邻位的硝基在甲基空间效应的作用下，无法很好地与苯环共平面，使其拉电子共轭效应大大降低，而后者则无此空间效应的影响。(2 分)

**第三十一题 (7分)**

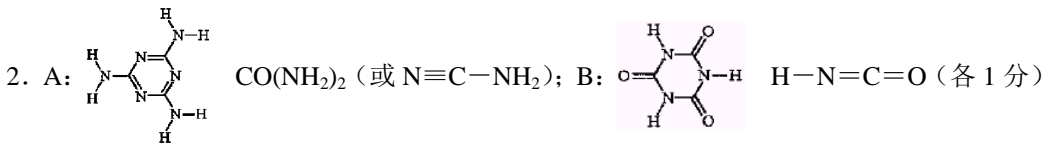
1. 阳极:  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$  (1分)     $\text{Pb}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{SO}_3^- \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$   
 阴极:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (1分)  
 总反应:  $\text{Pb} + 2\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + \text{H}_2$  (1分)
2. 阻止  $\text{Pb}^{2+}$  向阴极移动。(1分)  
 如没有隔膜,  $\text{Pb}^{2+}$  将向阴极移动, 发生阴极析铅的副反应:  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$  (1分)
3. 不需要。为甲磺酸为强电解质, 其水溶液具有很强的导电性, 故没必要再加入支持电解质。(1分)
4. 实现氧化还原反应靠的是清洁而干净电子, 无三废排放, 符合环境保护的要求。  
 (1分)

**第三十二题 (分)**

1.  $n(\text{Fe}) = 9.30\text{mmol}$      $n(\text{KNO}_3) = 2.50\text{mol}$      $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.30\text{mol}$  (1分)  
 $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  (1分)  
 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{NO}_3^-) = 7.50 : 2.50 = 3 : 1$  (1分)  
 即:  $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (1分)
2. 氧气将部分  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 加入的  $\text{KNO}_3$  不变, 则滴定中消耗  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  偏小 (< 18.00mL), 使  $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{NO}_3^-) > 3 : 1$ , 反应中  $\text{KNO}_3$  将得到价态更低的还原产物。(2分)
3.  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$      $2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + \text{Sn}^{4+}$  (各1分)

**第三十三题 (10分)**

1. DNA (1分)



3. 配位键、冠醚和穴状配体、疏水作用 (1分, 答出1种即可)

