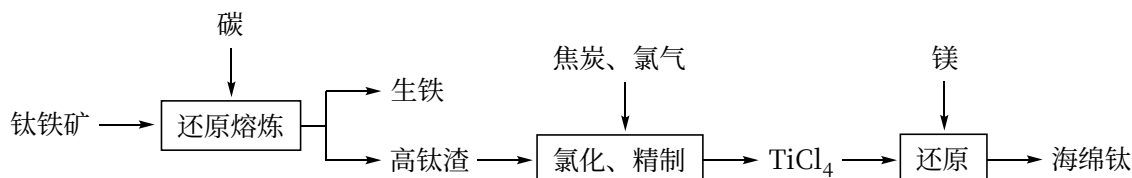


# 第 20 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2007 年 1 月 17 日 8:00-12:00 成都)

**第 1 题 (14 分)** 钛及其合金具有密度小、强度高、耐腐蚀等优良性能，被广泛用于航天、航空、航海、石油、化工、医药等部门。我国四川省有大型钒钛磁铁矿。从钒钛磁铁矿经“选矿”得到的钛铁矿提取金属钛（海绵钛）的主要工艺过程如下：



**1-1** 钛铁矿的主要成分为  $\text{FeTiO}_3$ 。控制电炉熔炼温度 ( $<1500 \text{ K}$ )，用碳还原出铁，而钛则进入炉渣浮于熔融铁之上，使钛与铁分离，钛被富集。已知：



通过计算判断在电炉熔炼中主要发生以上哪个反应？

**1-2** 写出在  $1073\text{-}1273 \text{ K}$  下氯化反应的化学方程式。

**1-3** 氯化得到的  $\text{TiCl}_4$  中含有的  $\text{VOCl}_3$  必须用高效精馏的方法除去，为什么？实际生产中常在  $409 \text{ K}$  下用  $\text{Cu}$  还原  $\text{VOCl}_3$ ，反应物的摩尔比为  $1:1$ ，生成氯化亚铜和难溶于  $\text{TiCl}_4$  的还原物，写出还原反应方程式。

**1-4** 精制后的  $\text{TiCl}_4$  用金属镁还原可得海绵钛，写出化学反应方程式。

**1-5** 菱镁矿（主要成分为  $\text{MgCO}_3$ ）煅烧分解后与焦炭混合在氯化器中加热到  $1373 \text{ K}$ ，通入氯气生成  $\text{MgCl}_2$ 。在  $1023 \text{ K}$  电解熔融  $\text{MgCl}_2$  得到金属镁。

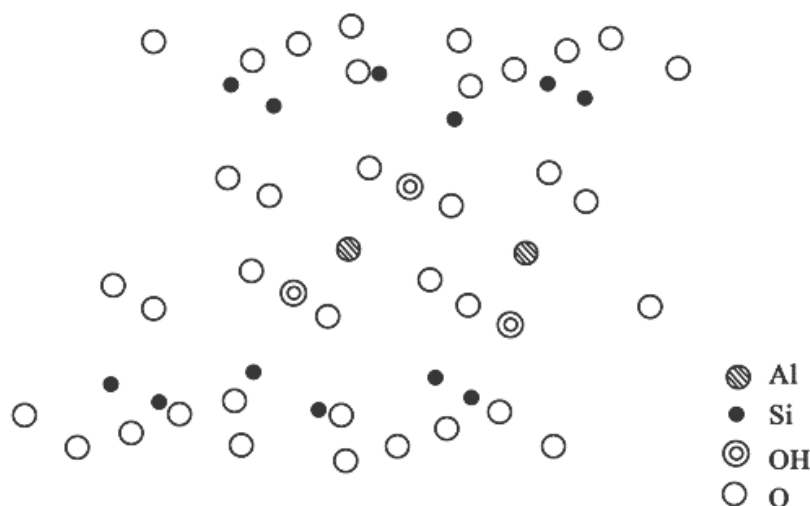
**1-5-1** 写出用菱镁矿煅烧及氯化制取  $\text{MgCl}_2$  的化学反应方程式。

**1-5-2** 写出电解熔融  $\text{MgCl}_2$  的电极反应式和电解反应式。

**1-5-3** 已知  $1023 \text{ K}$   $\text{MgCl}_2(\text{l})$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  为  $-596.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{MgCl}_2(\text{l})$ 、 $\text{Mg}(\text{l})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$  的标准摩尔熵  $S_m^\ominus$  分别为  $231.02$ 、 $77.30$ 、 $268.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。计算  $\text{MgCl}_2$  的理论分解电压。

**第 2 题 (14 分)** 自然界中许多金属和非金属形成的矿物微粒的粒度介于纳米-微米之间，并呈现出不同的晶体形貌和特殊的物理化学性能，我国已发现多个储量丰富的大型天然纳米非金属矿床。

**2-1** 膨润土是一种天然纳米矿物材料，主要成分为蒙脱石。蒙脱石是层状结构的硅酸盐矿物，在一定地质条件下可形成厚度为纳米尺寸的层状晶体。不考虑层间水和阳离子置换时，化学式为  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。将下面蒙脱石晶体结构图中与中心  $\text{Al}$  原子配位的  $\text{O}$  原子和  $\text{OH}$  原子团用短线连接起来（ $\text{Al}$  的配位多面体共边），指出配位多面体的空间构型。



2-2 非金属纳米矿物开采出来后，需经选矿、化学提纯才能应用。

2-2-1 当矿物中含有 CuS、ZnS 杂质时，将适量浓硫酸拌入矿粉，加热，充分搅拌，待反应完全后用水稀释、过滤、清洗，可将这些杂质分离除去。从环保和经济的角度，应尽量减少硫酸的用量，写出化学反应方程式。加水稀释的目的是什么？

2-2-2 当矿物中含有  $As_2S_3$ 、 $SnS_2$  杂质时，加入硫化钠和少量氢氧化钠的混合溶液，加热搅拌，待反应完全后经过滤、清洗，可将杂质分离除去，写出主要化学反应方程式。为什么需加氢氧化钠溶液？

2-3 若膨润土中含  $Fe_2O_3$  时，白度就会受到影响，须进行漂白处理：在硫酸介质中用连二亚硫酸钠作漂白剂进行漂白；加水漂洗后加入氨基三乙酸钠( $Na_3A$ )，结合残留的亚铁离子，以维持产品的白度。

2-3-1 写出漂白过程的离子反应方程式。

2-3-2 写出氨基三乙酸钠与亚铁离子结合生成的 2:1 型单核配合物的化学式及阴离子的结构式。

**第 3 题 (10 分)** 无机高分子絮凝剂具有效能高、价格低廉的优点，广泛用于给水排水、工业废水及城市污水处理。

3-1 大多数金属离子都能生成多核水解产物。铁盐溶于水后生成水合铁(III)离子，当溶液 pH 升高时发生水解，首先生成黄色的水解产物  $[FeOH(H_2O_5)]^{2+}$ ，写出水解反应方程式

3-2 水解时发生聚合，写出  $[FeOH(H_2O_5)]^{2+}$  聚合为二聚体（用结构式表示）的化学反应方程式。写出当溶液碱化度( $[OH^-]/[Fe]$ )为 2.0 时形成的链状多聚物的结构式。

3-3 聚合氯化铝(PAC)通式为  $[(Al_2(OH)_nCl_{6-n})_m]$ ，是无机高分子絮凝剂，它可用软铝矿（主要成分  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ）为原料通过酸溶法制备。其主要制备过程是：将经过焙烧的矿粉移入反应釜，加入适量盐酸溶解；用碱调高 pH，得到  $[Al(OH)_2(H_2O)_4]Cl$ ；分成两份，将其中一份用氨水中和得到凝胶；将此凝胶溶于另一份溶液，pH 调高至 4，充分反应，即可制得 PAC。写出制备过程的化学反应方程式。

3-4 聚合氯化铝(PAC)中存在一种三聚体，由三个铝氧八面体构成，其中三个八面体共用的顶点数为 1，每两个八面体共用的顶点数为 2。不标原子，用短线为八面体的棱，画出这种三聚体的空间构型图。

**第 4 题 (22 分)** 硼氢化钠是一种重要的还原剂，可用于纸张漂白、醛酮的还原及含汞污水的处理等等。近年来，科学家十分关注硼氢化钠用作储氢介质的研究。2005 年 G.J.Gainsford 和 T. Kemmitt 考查了硼氢化钠的醇解反应，发现它与乙醇反应的产物 A 是由互相平行的一维链组成的晶体。

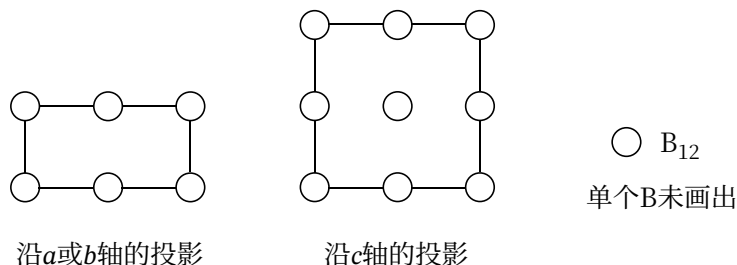
4-1 写出硼氢化钠与乙醇反应的化学反应方程式。

4-2 根据 A 中存在的相互作用力类型说明 A 属于何种晶体。

4-3 画出 A 的一维结构示意图, 确定 A 的结构基元, 抽出一维点阵。

4-4 A 中 Na 的配位数为多少? 硼原子采取什么杂化?

4-5 硼的一种同素异构体是由  $B_{12}$  (以 B 为顶点的二十面体) 单位和单个 B 原子组成的晶体, 其晶胞参数为  $a = b = 875.6 \text{ pm}$ ,  $c = 507.8 \text{ pm}$ , 晶体密度  $\rho = 2.310 \text{ g cm}^{-3}$ 。晶胞沿  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴的投影图如下:



4-5-1 计算晶胞中的原子数。

4-5-2 画出晶胞示意图。

4-5-3 确定晶体的结构基元、点阵型式及特征对称元素。

**第 5 题 (16 分)** 用氨水与硝酸反应得硝酸铵水溶液, 经蒸发、结晶得硝酸铵晶体。硝酸铵有多种晶型, 其中晶型 I、II 和 III 的密度分别为  $1.73$ 、 $1.66$  和  $1.70 \text{ g cm}^{-3}$ 。在标准压力、室温下, 加热固体硝酸铵到  $305 \text{ K}$ , 晶型 I 转变为晶型 II, 晶变热为  $1.68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; 加热到  $357 \text{ K}$  时, 晶型 II 转变为晶型 III, 晶变热为  $1.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。单组分体系两相平衡的温度和压力满足克拉贝龙方程 (可向监考员索要克拉贝龙方程, 但要在本题得分中扣除 4 分)。

5-1 若两种晶型平衡共存温度  $T$  和压力  $P$  呈线性关系, 计算三种晶型同时平衡共存温度和压力。

5-2 求在三相点由晶型 I 直接转化为晶型 III 过程的摩尔焓变和摩尔熵变。

5-3 根据计算, 在  $P$ - $T$  坐标图 ( $P$  用  $P^\ominus$  表示,  $T$  用  $\text{K}$  表示) 上粗略绘出硝酸铵体系的相图, 并标明各相区的相态。

**第 6 题 (14 分)** 有人用酸碱滴定法测定二元弱酸的分子量, 实验过程如下:

步骤一: 用邻苯二甲酸氢钾标定氢氧化钠, 测得氢氧化钠标准溶液的浓度为  $0.1055 \text{ mol L}^{-1}$ 。氢氧化钠标准溶液在未密闭的情况放置两天后 (溶剂挥发忽略不计), 按照下列方法测定了氢氧化钠标准溶液吸收的  $\text{CO}_2$  的量: 移取  $25.00 \text{ mL}$  该标准碱液用  $0.1152 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  滴定至酚酞变色为终点, 消耗  $\text{HCl}$  标准溶液  $22.78 \text{ mL}$ 。

步骤二: 称取纯的有机弱酸 ( $\text{H}_2\text{B}$ ) 样品  $0.1963 \text{ g}$ 。将样品定量溶解在  $50.00 \text{ mL}$  纯水中, 选择甲基橙为指示剂进行滴定。当加入新标定的  $0.0950 \text{ mol L}^{-1}$  氢氧化钠标准溶液  $9.21 \text{ mL}$  时, 发现该法不当, 遂停止滴定, 用酸度计测定了停止滴定时溶液的  $\text{pH} = 2.87$ 。已知  $\text{H}_2\text{B}$  的  $\text{p}K_{a1} = 2.86$   $\text{p}K_{a2} = 5.70$ 。

6-1 按步骤一计算放置两天后的氢氧化钠标准溶液每升吸收了多少克  $\text{CO}_2$ 。

6-2 按步骤二估算该二元弱酸  $\text{H}_2\text{B}$  的分子量。

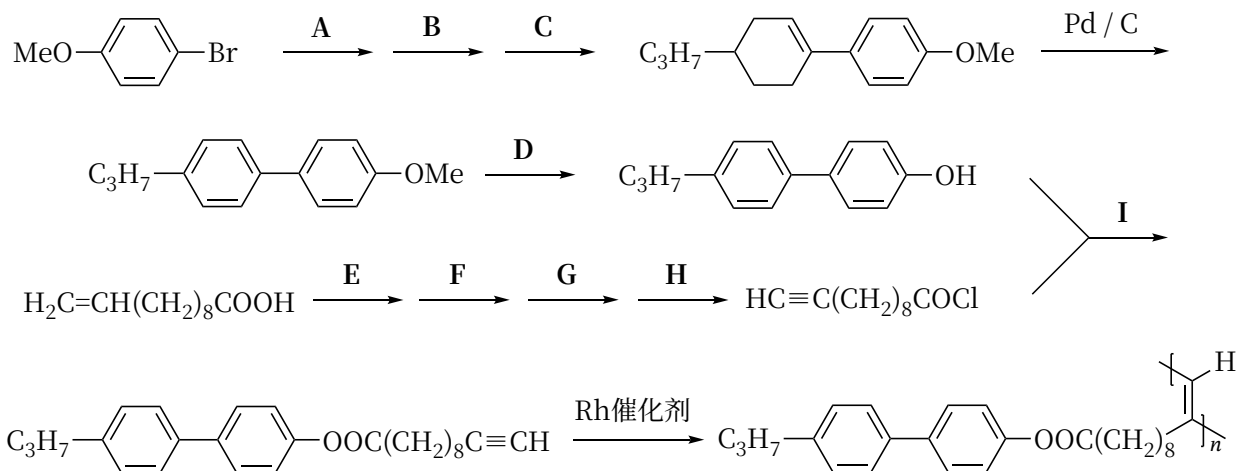
6-3 试设计一个正确的测定该弱酸分子量的滴定分析方法, 指明滴定剂, 指示剂, 并计算化学计量点的  $\text{pH}$ 。

6-4 若使用步骤一放置两天后的氢氧化钠标准溶液用设计的正确方法测定该二元弱酸的分子量, 计算由此引起的相对误差。

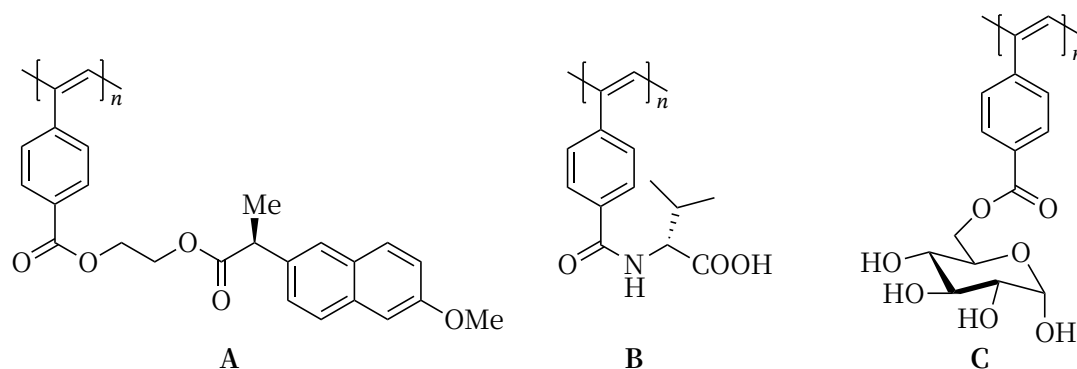
**第 7 题 (15 分)** 只有大共轭  $\pi$  电子体系的聚乙炔导电聚合物的合成使高分子材料进入“合成金属”和塑料电子学时代。用碘蒸气掺杂后的聚乙炔高分子的导电性与金属铜相当, 在光导材料、非线性光学材料、电致发光材

料、光电池材料等领域有广阔的应用前景。但聚乙炔难溶于有机溶剂，加热不熔化，在空气中不稳定，限制了它的实际应用。对聚乙炔分子结构进行改造成为该领域一项重要工作。

7-1 以下是带有液晶结构单元的聚乙炔高分子材料的合成路线，请写出 A~I 代表的化学试剂。



7-2 当聚乙炔分子带上药物、氨基酸、糖基等分子片后，就具有一定的生物活性。以下是我国化学家近年来合成的一些聚乙炔衍生物分子的结构式：



7-2-1 写出 A 中手性药物小分子羧酸的结构式并命名。

7-2-2 写出 B 中氨基酸的结构式并命名。

7-2-3 写出 C 中糖分子的费歇尔投影式，并给出该糖的名称。

### 第 8 题 (15 分)

8-1 化合物 A ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ) 具有旋光性，能溶于  $\text{NaHCO}_3$  水溶液，并可起碘仿反应。将 A 加热的化合物 B，B 无旋光性，也能溶于  $\text{NaHCO}_3$  水溶液。B 经臭氧化，并在 Zn 粉和醋酸存在下分解得化合物 C 和 D，C 可进行碘仿反应。D 加强热放出  $\text{CO}_2$ ，并得化合物 E ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ )，E 可进行银镜反应，试写出 A、B、C、D、E 的结构式。

8-2 根据以下反应路线推导 F、G、H、I 的结构式。

