

第 28 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2014 年 11 月 27 日 8:30~13:00 长春)

第 1 题 (10 分)

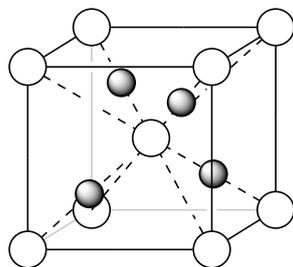
M 为常见金属，不溶于盐酸和稀硫酸，质地坚韧，富延展性。将 M 溶于硝酸后蒸发、浓缩、冷却得到 A 的水合盐。A 受热分解得到黑色固体 B。B 溶于盐酸，经蒸发、浓缩、冷却得到绿色晶体 C。B 溶于稀硫酸后经过蒸发、浓缩、冷却得到蓝色晶体 D。D 在 270 °C 恒温下生成白色粉末 E，E 经 600 °C 恒温后生成 B。

1-1 写出 A、B、C 和 E 的化学式。

1-2 将 E 溶于水，加入过量的碘化钾溶液充分反应，其后缓慢滴加硫代硫酸钠溶液至过量。简述反应过程中发生的现象，写出相关反应的离子方程式。

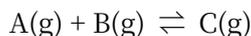
1-3 A 的熔点较低，真空时易升华，这与一般离子晶体的性质不相符。简述理由。

1-4 M 在一定温度下与氧作用得到固体 G。G 属立方晶系，其正当晶胞如下图所示，密度为 6.00 g cm⁻¹。通过计算给出 M-O 的距离。



第 2 题 (15 分)

如图所示，无摩擦、无质量的活塞 1、2、3 和 4 将反应器隔成甲、乙、丙和丁 4 部分，分别进行反应：



起始时物质的量已标在图中。某温度和 100 kPa 下实现平衡时，各部分的体积分别为 $V_{\text{甲}}$ 、 $V_{\text{乙}}$ 、 $V_{\text{丙}}$ 和 $V_{\text{丁}}$ 。这时若是去掉活塞 1 或 3，均不会引起其它活塞移动。

	活塞1	活塞2	活塞3	活塞4
$x \text{ mol B}$	1 mol A	1 mol A	$a \text{ mol A}$	
3 mol C	3 mol B	8 mol B	$b \text{ mol B}$	
			$y \text{ mol C}$	

2-1 已知平衡常数 K 和反应商 Q ，如何判断反应进行方向？

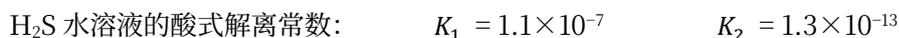
2-2 求算 $V_{\text{甲}}$ 与 $V_{\text{乙}}$ 之比；

2-3 求算 y 值；

2-4 去掉活塞 2 后再次达到平衡时，活塞 3 向哪个方向发生了移动？试通过计算加以解释，可以假定反应的 K^\ominus 等于 1。

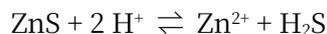
第 3 题 (10 分)

已知：



$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E_1^\ominus = 0.957\text{ V}$
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	$E_2^\ominus = 0.142\text{ V}$
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	$E_3^\ominus = -0.476\text{ V}$

3-1 ZnS 可以溶于稀盐酸，反应式为：



拟将 0.010 mol ZnS 溶于 1 升盐酸中，求所需盐酸的最低浓度。

3-2 CuS 可以溶于 HNO₃，反应式为：



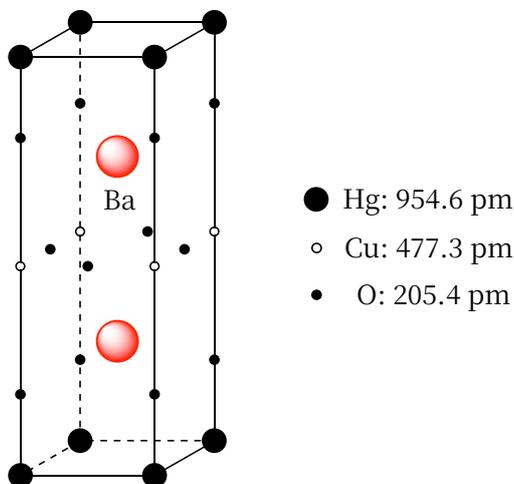
求该反应的平衡常数 K^\ominus 。

第 4 题 (6 分)

某铅合金中含有 Pb、Bi、Ni 等元素，称取此合金试样 2.420 g，用 HNO₃ 溶解并定容至 250 mL。移取 50.00 mL 上述试液于 250 mL 锥形瓶中，调节 pH = 1，以二甲酚橙为指示剂，用 0.07500 mol L⁻¹ EDTA 标准溶液滴定，消耗 5.25 mL。然后，用六次甲基四胺缓冲溶液将 pH 调至 5，再以上述 EDTA 标准溶液滴定，消耗 28.76 mL。加入邻二氮菲，置换出镍配合物中的 EDTA，用 0.04500 mol L⁻¹ Pb(NO₃)₂ 标准溶液滴定置换出的 EDTA，消耗 8.76 mL。计算此合金试样中 Pb、Bi、Ni 的质量分数。(lgK_{BiY} = 27.94, lgK_{PbY} = 18.04, lgK_{NiY} = 18.62)

第 5 题 (8 分)

Hg·Ba·Cu·O 高温超导晶体 A 属四方晶系，正当晶胞如下图所示：晶胞参数 $a = 388.8\text{ pm}$, $c = 954.6\text{ pm}$ 。



5-1 铜离子易形成配合物。请说明 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的空间构型。写出不变形配离子的全部轴次最高的旋转轴（方向及位置）。

5-2 写出 A 的周期性重复的最小单位。

5-3 写出 A 晶胞中 Ba 离子的分数坐标（两个 Ba 离子之间的距离为 z ）。

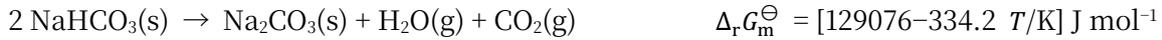
5-4 通过参杂 X 离子可以获得具有更高临界转变温度的超导材料 B。B 也属于四方晶系，晶胞参数 $a = 385.9\text{ pm}$, $c = 1269.7\text{ pm}$ ，正当晶胞的组成为 $\text{HgBa}_2\text{XCu}_2\text{O}_6$ 。部分离子坐标为：X (0.5, 0.5, y), Ba (0.5, 0.5, 0.2202), Cu (0, 0, 0.3771), O₍₁₎ (0, 0.5, 0.3771), O₍₂₎ (0, 0, 0.1556), O₍₃₎ (0.5, 0, 0.3771)。B 的全部宏观对称元素与 A 相同，画出以 Hg 为顶点的 B 的正当晶胞，并指出 y 的数值。

5-5 写出 A、B 二晶体中 Cu 原子的氧配位数。

5-6 已知 B 晶体理论密度 6.49 g cm^{-3} ，通过计算说明 X 是何种元素。

第 6 题 (10 分)

下列反应，其自由能在一定范围符合给出的关系式：



以下问题中与上述反应相关的自由能，均可由上述条件式计算，所有分压均须以 p^\ominus 表示。

6-1 计算在 298 K 时，当 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 平衡共存时氨的分压 p_{NH_3} 。

6-2 将 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入一个真空容器中平衡后，体系的独立组分数 K ，相数 φ 和自由度 f 各为多少？

6-3 计算当 $p_{\text{NH}_3} = p^\ominus/2$ 时， $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 平衡共存的温度。

6-4 在 298 K 时，将 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 共同置于密闭容器中，使 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 免受更多的分解，这种设想能否实现？请用热力学原理计算说明。

6-5 在 373 K， p^\ominus 条件下，将含有 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 通过 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ ，计算：为避免 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 分解，气流中水的摩尔分数。

6-6 $\text{CO}_2(\text{g})$ 温室气体，焙烧 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 时产生过程有两种：

6-6-1 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 热分解制生石灰，不同温度下的分解压力即 CO_2 点平衡压力示于下表。由 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 烧制生石灰时，若窑中气体不与外界对流，则窑温至少应维持多少度？

$t/^\circ\text{C}$	600	795	840	880	896	910
p/p^\ominus	0.0132	0.210	0.421	0.763	1.00	1.32

6-6-2 用焦炭作燃料产生 CO_2 ：若通入空气的量恰好能使其中的 O_2 完全转化为 CO_2 ，燃烧后的气体从窑顶逸出，欲使 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 不断分解，窑的温度最低维持多少？（设空气体积分数为 21.0% O_2 和 79.0% N_2 ，每种气体均看作理想气体）

第 7 题 (16 分)

在 298.2 K， p^\ominus 时，以 Cu 为阴极，石墨为阳极，电解含有 PbCl_2 ($0.0100 \text{ mol L}^{-1}$) 和 CuCl_2 ($0.0500 \text{ mol L}^{-1}$) 的水溶液（不用盐桥），忽略电解过程中的超电势，活度因子均为 1.00。已知 $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.125 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ ，水的 $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ 。通过计算说明：

7-1 为使第二种金属析出，至少需要加多大电压？此时第一种金属离子的浓度是多少？

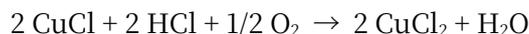
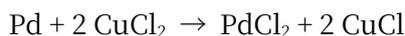
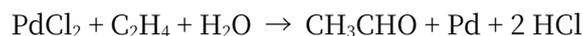
7-2 若很短时间即停止通电，此时 CuCl_2 的浓度为 $0.0400 \text{ mol L}^{-1}$ ，反应槽 $\text{pH} = 4.00$ ，温度同上，放置一段时间后是否有 CuOH 生成？（不需要考虑是否进一步生成 Cu_2O 等）

已知 $K_{\text{sp}}^\ominus = 10^{-14}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.160 \text{ V}$ 。

7-3 分析纯的 CuCl_2 溶于蒸馏水后，加酸调 $\text{pH} = 3.00$ ， Cu^{2+} 仍可水解，此时假定只生成 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ ，若此水解反应的平衡常数 $K = 0.125$ ，计算 1 升蒸馏水中溶解的 CuCl_2 的质量。

7-4 电化学中通常将实际分解电压与理论分解电压之间的差称为超电压或超电势。 $\text{O}_2(\text{g})$ 在石墨上析出存在超电势，若其超电势为 0.800 V ，通过计算说明用氯碱工业（电解饱和食盐水）法制 Cl_2 是否可行？（设 Cl^- 的浓度为 0.120 mol L^{-1} ）

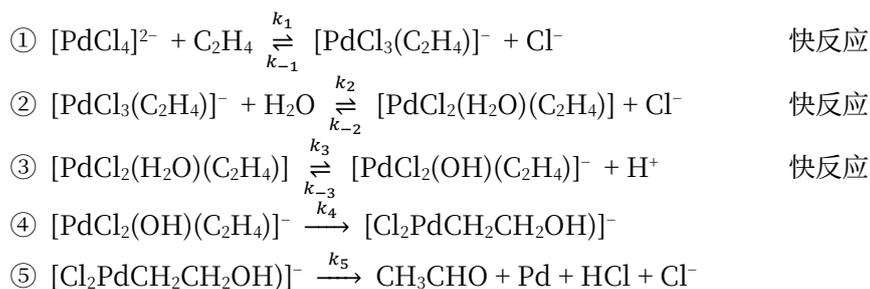
7-5 上个世纪五十年代末开发的在均相溶液中用 $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ 催化剂在温和条件将乙烯氧化制乙醛，是过渡金属催化剂在工业上著名的应用实例。其总反应可表示为下面 3 个催化流程：



乙烯氧化制乙醛的反应速率可以通过反应过程中乙烯体积的减少或压强的降低来测定。实验发现，当反应刚开始时，乙烯很快地被溶液吸收，且吸收量超过了饱和该溶液所需要的量，随后吸收速率减慢。在中等的 H^+ 和氯化物浓度下，其实验速率方程可表示为：

$$r = \frac{dc(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = kc(\text{PdCl}_4^{2-})^x c(\text{C}_2\text{H}_4)^y c(\text{H}^+)^z c(\text{Cl}^-)^\omega$$

目前学术界公认的机理为：



同位素示踪表明 C_2H_4 在 D_2O 中氧化不含 D， C_2D_4 的氧化产物只有 CD_3CDO 且 C_2H_4 和 C_2D_4 的反应速率基本相同。

7-5-1 通过所给机理及相关信息，判断④和⑤哪个是决速步骤，并推导 x 、 y 、 z 、 ω 的值。

7-5-2 为何在反应开始阶段，乙烯吸收速率很快且是过量的，随后吸收减少？

7-5-3 在历程③中，经历五配位中间体，请判断产物 $[\text{PdCl}_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 是顺式还是反式更有利于后续的反应？

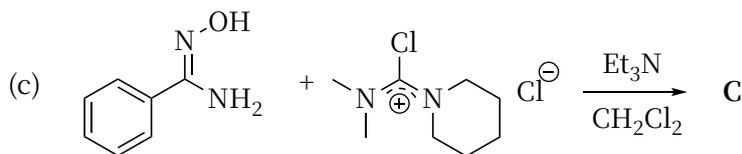
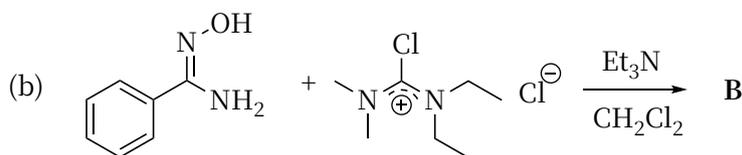
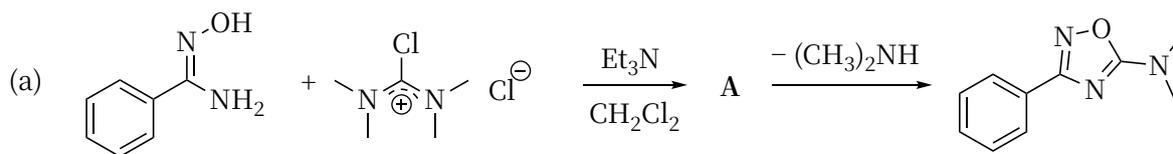
7-5-4 历程⑤重排过程中，有一个 Pd 的四配位中间体，画出该中间体的立体结构。

7-5-5 在实际工业生产中，要求控制 Cl/Pd （原子比个数）在一个合理的范围内，试说明两个主要的原因。

7-5-6 原料乙烯需预先纯化除去 C_2H_2 ，试说明理由。

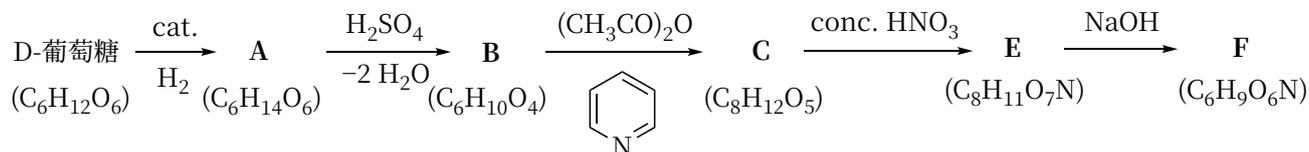
第 8 题 (4 分)

画出反应(a)中 A、反应(b)中主产物 B、(c)中主要产物 C 的结构简式。



第9题 (9分)

近年来,对可再生资源——生物质及其衍生物的研究愈来愈受到人们的重视。尤其是D-葡萄糖的加氢产物山梨醇A,已经成为重要的生物质转化平台化合物。如下式所示,A经分子内脱水生成主要产物为手性化合物B,B经多步转化生成化合物F,F是一种治疗心绞痛的药物。



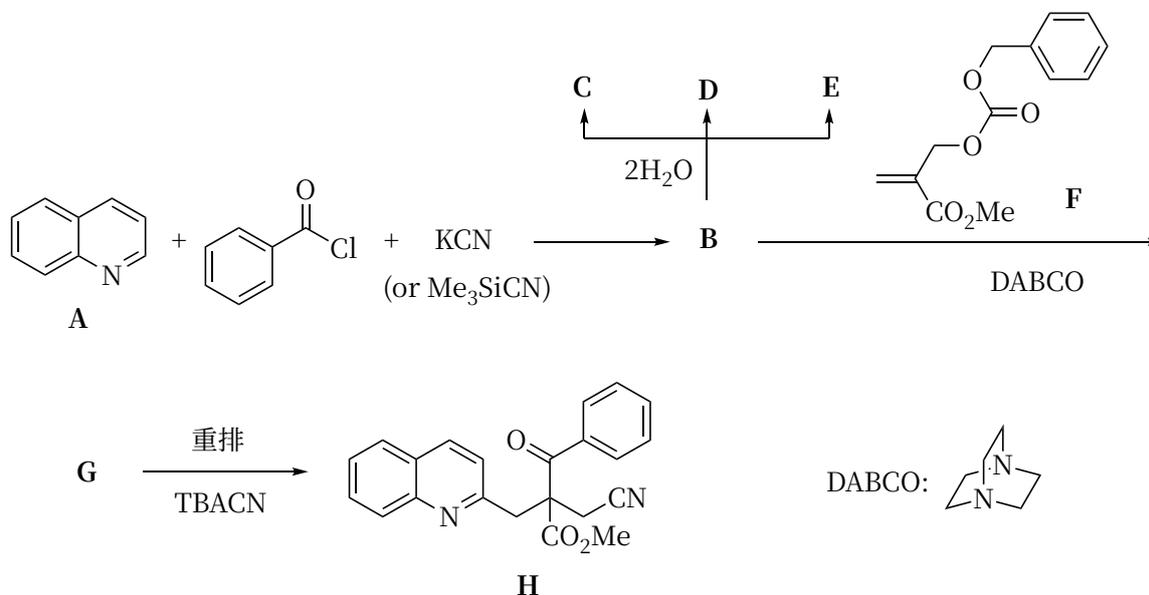
9-1 用Fisher投影式示出A的结构。

9-2 B主要生成C及少量的D(C的非对映异构体)。画出B、C和D的立体结构式,并说明B主要生成C的具体原因。

9-3 画出E和F的立体结构式。

第10题 (12分)

喹啉、酰卤和氰化钾三组分反应是合成喹啉衍生物的重要方法之一。如图所示:



10-1 喹啉、苯甲酰氯、氰化钾反应生成中间体B,B在一定的条件下与水反应生成喹啉衍生物C、另一个有机化合物D和无机化合物E。画出B、C和D的结构简式,写出E的分子式。

10-2 B与F反应生成G,G在四丁基氰化铵(TBACN)催化下发生重排反应生成H。画出G的结构简式。写出G重排生成H的反应机理(用箭头标出电子的流向),说明重排反应的驱动力。