

第 31 届中国化学奥林匹克 (决赛) 试题

(2017 年 11 月 25 日 深圳)

第 1 题 (11 分)

1-1 1.000 g 铝黄铜合金(设只含铜、锌、铝)与 0.100 mol L^{-1} 硫酸反应, 在 25°C 和 101.325 kPa 下测得放出的气体的体积为 149.3 mL 。将相同质量的该合金溶于足量热浓硫酸, 在相同温度和压强下测得放出的气体的体积为 411.1 mL 。计算此铝黄铜合金中各组分的质量分数。

1-2 向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 水溶液中通入 SO_2 气体至溶液呈微酸性, 析出白色沉淀 CuNH_4SO_3 。 CuNH_4SO_3 与足量的硫酸混合并微热, 得到金属 Cu 等物质, 本法制得的 Cu 呈超细粉末状, 有重要用途。

1-2-1 写出生成 CuNH_4SO_3 的反应方程式。

1-2-2 写出 CuNH_4SO_3 与 H_2SO_4 作用的反应方程式, 若反应在敞开反应器中进行, 计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率。

1-2-3 若反应在密闭容器中进行, 且酸量充足, 计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率。并对此做出解释。

第 2 题 (12 分) 已知 $K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\ominus(\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-13}$, $K_{sp}^\ominus(\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$ 。

假定本题两杯中的液体体积始终等于 1.00 L , 且 H_2S 饱和溶液的浓度均等于 0.100 mol L^{-1} 。天平两盘各有一盛着 $1.0 \text{ L H}_2\text{O}$ 的烧杯, 天平平衡。

2-1 向左杯中融入 2.72 g ZnCl_2 , 试通过计算说明, 为使天平再次平衡需向右杯中加入多少克 Na_2O_2 ?

2-2 天平再次平衡后, 向左杯中通入 H_2S 气体, 充分反应且使 H_2S 达到饱和。接着向右杯中通入 H_2S 气体。试通过计算求出当天平第三次平衡时, 右杯中溶液的 pH 。

2-3 天平第三次平衡后, 向左杯中缓缓通入 HCl 气体。试通过计算求出当杯中的沉淀刚好溶解掉一半时, 溶液的 Cl^- 浓度。

2-4 拟使天平第四次平衡, 需向右杯中通入多少克 HCl 气体? 试通过计算加以说明。

第 3 题 (8 分) 某混合物含有下列物质中的 3 种或更多种, 各 0.01 mol :



将该混合物置于水中, 充分反应后离心分离得到白色沉淀和 0.1 L 无色溶液。向该溶液中通入 0.01 mol 氨气, 无沉淀生成; 若将氨气换成 0.01 mol NaF , 则有白色沉淀生成。

试指出该混合物中肯定存在的物质、肯定不存在的物质、不能判断是否存在的物质各有哪些。并对肯定存在的物质简要说明理由。

已知:

$K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.3 \times 10^{-2}$	$K_{a2}^\ominus(\text{HSO}_3^-) = 6.2 \times 10^{-8}$	$K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$
$K_{sp}^\ominus(\text{CaSO}_3) = 6.8 \times 10^{-8}$	$K_{sp}^\ominus(\text{MgSO}_3) = 3.2 \times 10^{-3}$	$K_{sp}^\ominus(\text{CaCrO}_4) = 7.1 \times 10^{-4}$
$K_{sp}^\ominus(\text{CaF}_2) = 5.3 \times 10^{-9}$	$K_{sp}^\ominus(\text{MgF}_2) = 5.2 \times 10^{-11}$	
$K_{sp}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12}$	$K_{sp}^\ominus[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5.5 \times 10^{-6}$	

第 4 题 (8 分) 人工合成的某固氮铁钼催化剂的组成分析方法如下: 取一定量的样品加酸溶解并调至 pH 为 1。分成两份, 第 2 份体积为第 1 份的两倍。第 1 份溶液以磺基水杨酸为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴至终点, 消耗 24.40 mL 。第 2 份先用沉淀法除去铁, 用盐酸羟胺将 Mo(VI) 还原成 Mo(V) , 然后加入 25.00 mL EDTA 标

准溶液，充分反应后，加入一定体积 pH 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，以二甲酚橙为指示剂，用 Zn^{2+} 标准溶液滴至终点，消耗 22.12 mL。

4-1 Zn^{2+} 标准溶液的配制：称取 0.3289 g 金属 Zn，溶解后转移至 250 mL 的容量瓶，定容。EDTA 溶液的标定：用移液管取 25.00 mL 上述 Zn^{2+} 标准溶液，以二甲酚橙作指示剂，用 EDTA 标准溶液滴至终点，消耗 20.24 mL。计算 Zn^{2+} 标准溶液和 EDTA 标准溶液的浓度。

4-2 实验误差用标准差表示。对 n 次测量结果作加减和乘除运算，运算结果 (Q) 的误差为 ΔQ ，其计算公式分别为 $\Delta Q_{\pm} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i)^2}$ 和 $\Delta Q_{\times\div} = |Q| \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i / q_i)^2}$ ，其中 Δq_i 为第 i 次测量值 q_i 的误差。已知分析天平称量的标准差为 0.1 mg，移液管、容量瓶和滴定管的标准差均为 0.01 mL，忽略其他误差因素，计算 4-1 中 EDTA 标准溶液浓度的最小标准差。

4-3 请计算该催化剂中 Fe 和 Mo 的原子个数之比。

4-4 欲在室温下配制 1.0 L pH 5.00 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，现有 11.8 g 醋酸钠，请计算需要加入醋酸 ($\rho = 1.05 \text{ g mL}^{-1}$) 的体积 (醋酸在水溶液中的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)。

第 5 题 (17 分) 酸性溶液中 Ce(IV) 是一种强氧化剂，被用于定量分析和有机合成等领域。

5-1 尽管水溶液中 Ce^{4+} 强烈水解，但在高酸度溶液 ($[HClO_4] > 6.05 \text{ mol kg}^{-1}$) 中 Ce^{4+} 仍然会发生反应： $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ 。高氯酸溶液中 Ce^{4+} 与 OH^- 形成 4 种配合物的累积生成常数的对数分别为 $\lg \beta_1^{\ominus} = 14.76$ 、 $\lg \beta_2^{\ominus} = 28.04$ 、 $\lg \beta_3^{\ominus} = 40.53$ 、 $\lg \beta_4^{\ominus} = 51.86$ ，有关物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 列于表 5-1。

表 5-1 物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 (298.15 K)

物质	$\Delta_f G_m^{\ominus} / \text{kJ mol}^{-1}$
$H_2O(l)$	-237.10
$OH^-(aq)$	-157.20
$H^+(aq)$	0
$Ce^{4+}(aq)$	-503.80

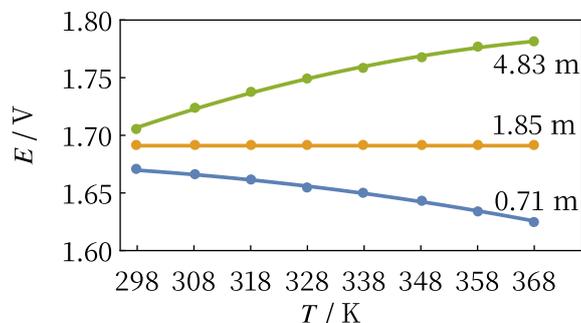
5-1-1 写出 Ce^{4+} 水解反应的一般表达式、标准水解平衡常数的一般表达式。

5-1-2 写出 Ce^{4+} 与 OH^- 形成配合物反应的一般表达式、标准累计生成常数 β_i^{\ominus} 的一般表达式。

5-1-3 求 Ce^{4+} 水解反应生成的 4 种氢氧化物的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 。

5-1-4 当 $pH < 8$ ， Ce^{3+} 不水解。当 $HClO_4$ 浓度 $< 6.05 \text{ mol kg}^{-1}$ 时， Ce^{4+}/Ce^{3+} 电对的电位是溶液的 pH、Ce(IV) 配合物的 β_i^{\ominus} 、有关物种浓度的函数，试导出这一函数关系。

5-2 在 $HClO_4$ 溶液中， Ce^{4+}/Ce^{3+} 电对的电位与温度的关系如下图所示。



根据上图指出，当 $HClO_4$ 浓度大于或小于 1.85 m 时， Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 的反应的熵变 ΔS 大于 0、等于 0 或小于 0，并说明反应焓变 ΔH 的相应变化情况。

5-3 采用分光光度法研究了高氯酸中 Ce(IV)对有机物 ATF 的氧化反应。所有动力学测试都在准一级条件下进行, 即 ATF 的浓度大大过量于[Ce(IV)]。研究发现, Ce(IV)氧化 ATF 的反应对 Ce(IV)的分级数为一级, 求得的表观一级速率常数 $k_{表}$ 列于表 5-2。该反应的化学计量反应式如下:

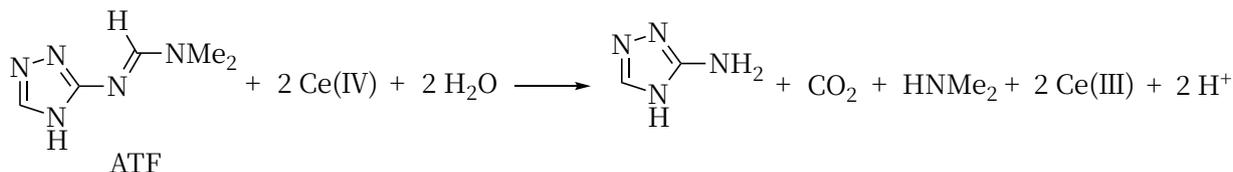
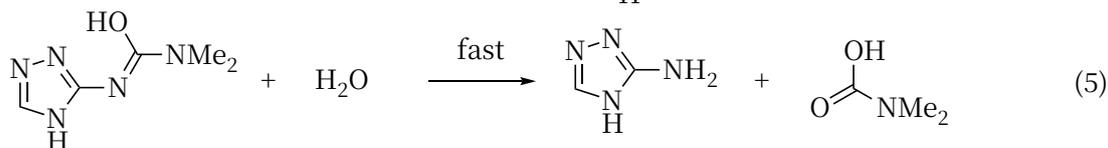
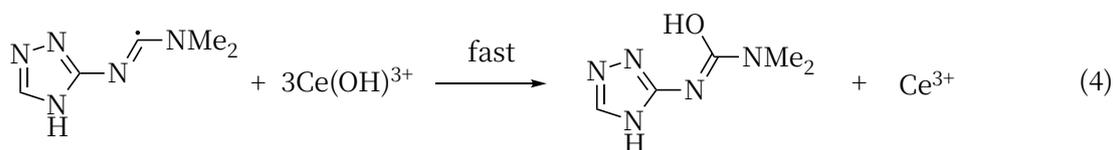
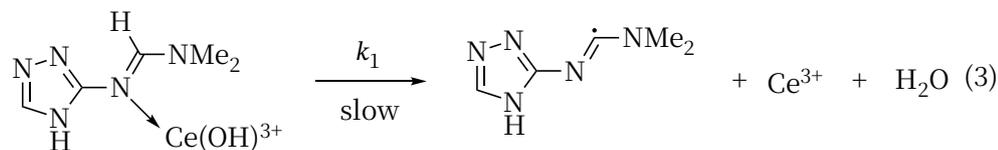
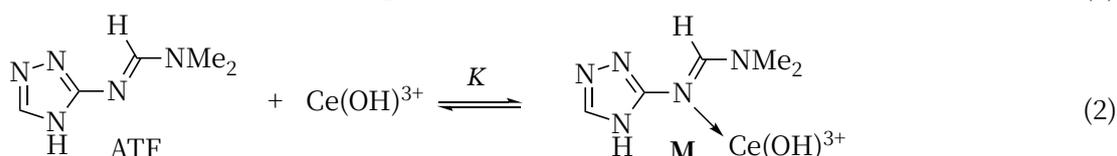
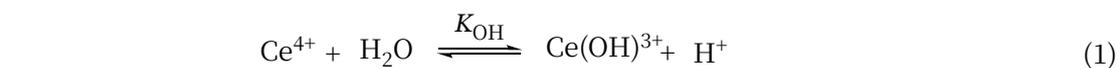


表 5-2 [ATF]和[H⁺]对 Ce(IV)氧化 ATF 的反应的 $k_{表}$ 影响 (293.3 K, [Ce(IV)] = 2.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹)

[ATF] / 10 ⁻³ mol L ⁻¹	[H ⁺] / mol L ⁻¹	$k_{表}$ / 10 ⁻⁴ s ⁻¹
3.0	0.5	16.2
4.0	0.5	19.4
5.0	0.5	24.3
7.0	0.5	32.5
9.0	0.5	40.9
6.0	0.2	46.1
6.0	0.3	39.9
6.0	0.4	34.2
6.0	0.6	24.9
6.0	0.8	18.5

结果表明, Ce(IV)氧化 ATF 的反应是自由基反应。在题给酸度条件下, Ce(III)不水解, 于是提出如下反应机理:



已知: $K_{\text{OH}} = 0.27 \text{ mol L}^{-1}$, $K = 120 \text{ mol L}^{-1}$ 。

5-3-1 请根据以上反应机理, 导出 Ce(IV)氧化 ATF 反应的速率方程, 并给出 $k_{\text{表}}$ 的表达式。

5-3-2 根据 $k_{\text{表}}$ 的表达式, 结合表 5-2, 讨论[ATF]对 $k_{\text{表}}$ 的影响, 指出反应对 ATF 的级数大于 1 或小于 1。

5-3-3 根据 $k_{\text{表}}$ 的表达式, 结合表 5-2, 讨论 $[\text{H}^+]$ 对 $k_{\text{表}}$ 的影响。

第 6 题 (14 分) 六亚甲基四胺(HMTA)是一个与金刚烷的结构类似的杂环多面体化合物。广泛应用于有机合成, 染料和医药等工业中。HMTA 晶体是一种光电材料, 其折射率可被外电场改变, 在激光技术中具有广泛应用。该晶体属于立方晶系, 正当晶胞参数 $a = 7.02 \times 10^2 \text{ pm}$ 。晶体结构的正视图分别如图 6-A 和图 6-B 所示, 其中图 6-B 是沿 a 方向的投影。

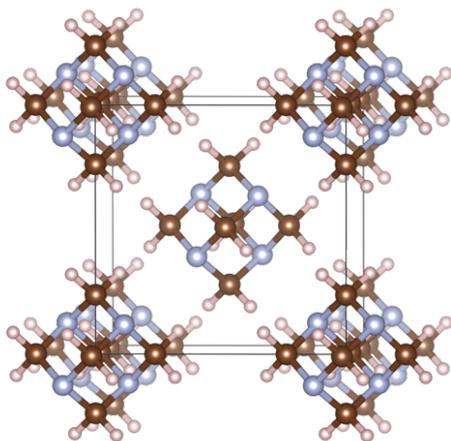


图 6-A

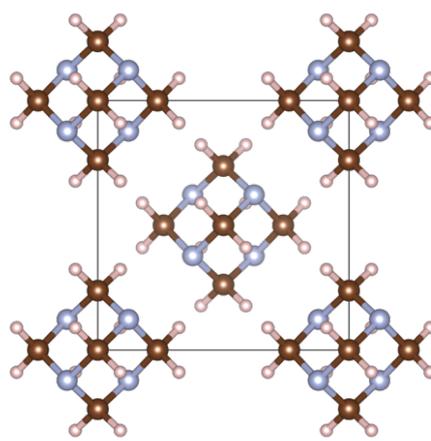


图 6-B

6-1 画出 HMTA 分子的结构图; 说明其最高对称轴的名称、方位和数目。

6-2-1 指出 HMTA 晶体中作周期性重复的最小结构单元; 说明 1 个正当晶胞中有多少个这样的结构单元。

6-2-2 写出该晶体最高对称轴的名称或记号、方向, 以及特征对称元素的名称和取向。

6-3 晶体的宏观对称性与构成该晶体的分子的对称性是否完全相同? 从下列物质中选择实例说明: HMTA、 CO_2 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 C_6H_6 、 C_{60}

6-4-1 指出 HMTA 晶体的点阵型式: 说明该点阵的轴次最高的对称轴及其方向。

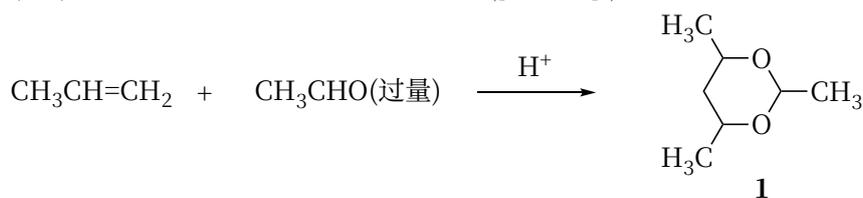
6-4-2 假设图 6-A 所示的正当晶胞中心的分子取向不同于顶点的分子, 晶体的点阵型式是什么?

6-4-3 计算每个正当晶胞中 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键的数目。

6-4-4 从结构化学角度简述该晶体格外稳定的原因。

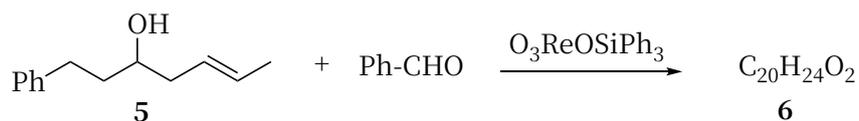
6-5 计算 HMTA 的晶体的密度 ρ 。

第 7 题 (16 分) 丙烯与过量的乙醛在酸催化及低于 70°C 条件下反应生成化合物 1, 如果丙烯与乙醛的摩尔比为 1:1 且反应温度高于 70°C , 则主要产物为 2,4-戊二醇 (化合物 3) 和 3-戊烯-2-醇 (化合物 4)。进一步研究表明, 化合物 1, 3, 4 的生成经过相同的关键中间体 2 ($[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}]^+$)。

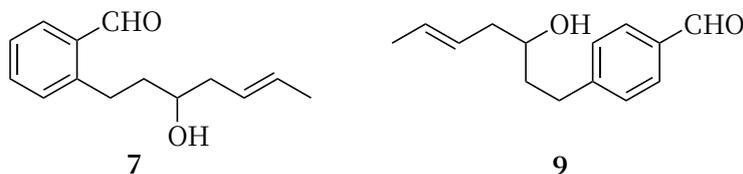


7-1 请用反应机理解释产物 1, 3, 4 的生成过程并指出关键中间体 2 的构造式。

7-2 化合物 5 在 Lewis 酸 $\text{O}_3\text{ReOSiPh}_3$ 催化下苯甲醛反应得到化合物 6:

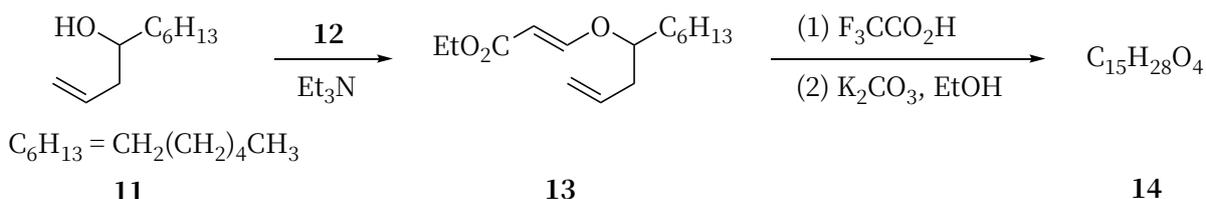


在 $\text{O}_3\text{ReOSiPh}_3$ 催化下化合物 **7** 转化为 **8** ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 而 **7** 的异构体 **9** 则转化为 **10** ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4$)。



请画出 **6**、**8** 和 **10** 的构造式。

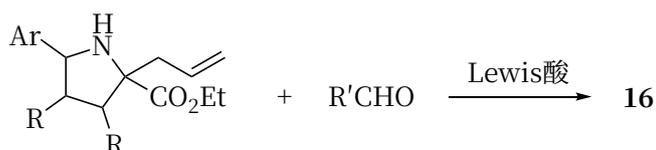
7-3 化合物 **11** 经下列反应生成 **14**:



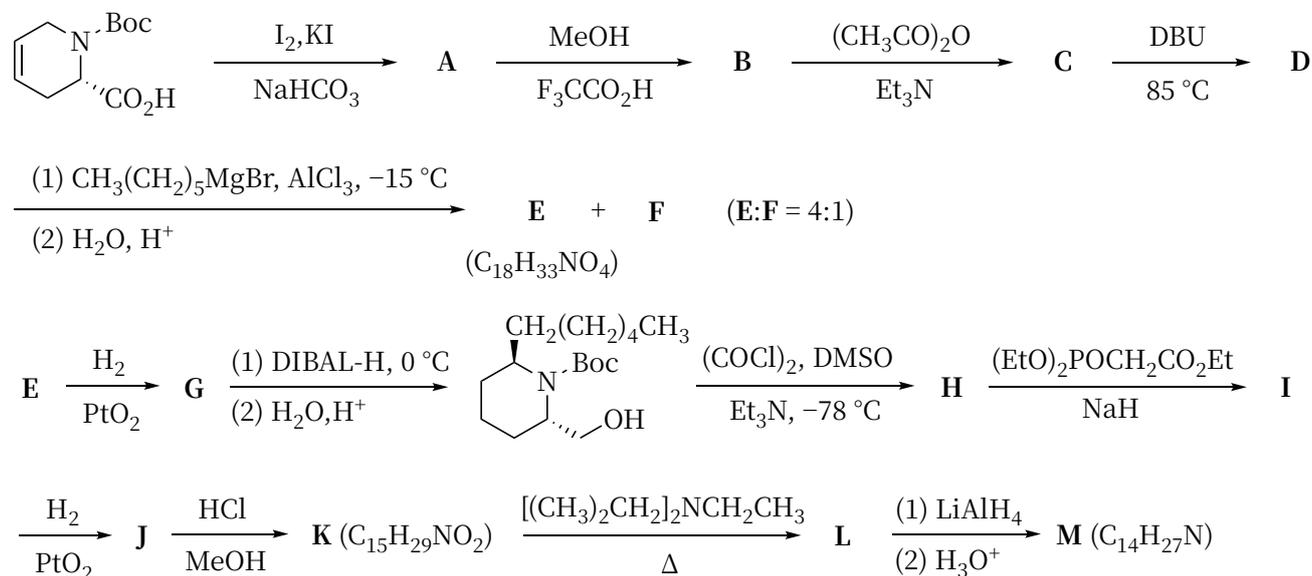
7-3-1 请画出化合物 **12**, **14** 的构造式及构型为 $(2S,4S,6S)$ -**14** 的最稳定构象式。

7-3-2 化合物 **13** 如用 TiCl_4 处理, 则得到含氯的产物 **15** ($\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ClO}_3$), 请画出 **15** 的构造式。

7-4 画出下列反应的主要产物 **16** 的构造式。



第 8 题 (14 分) 某生物碱 **M** 的立体选择性合成方法如下:



8-1 画出上述合成路线中化合物 **A**~**M** 的立体结构式。

8-2 请说明产物 **E** 比 **F** 多的原因。