

第1届全国中学生化学竞赛春季联赛 测试二

2018年2月6日 08:30-12:00 湖南长沙

第1题 (20分) 单项选择题

1-1 海水平均含 $1.08 \times 10^3 \mu\text{g g}^{-1} \text{Na}^+$ 和 $270 \mu\text{g g}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$, 海水平均密度为 1.02 g mL^{-1} , 已知 $A_r(\text{Na}) = 23.0$, $M_r(\text{SO}_4^{2-}) = 96.1$, 则海水中 Na^+ 和 SO_4^{2-} 浓度 (mol L^{-1}) 为

- A. 4.79×10^{-5} , 2.87×10^{-6} B. 1.10×10^{-3} , 2.75×10^{-4}
C. 4.60×10^{-2} , 2.76×10^{-3} D. 4.79×10^{-2} , 2.87×10^{-3}

1-2 移取 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 25.00 mL, 以 $0.1500 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定至终点时消耗 25.00 mL。今移取上述 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 20.00 mL, 酸化后用 $0.0400 \text{ mol L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定至终点时消耗溶液体积 (mL) 是

- A. 20.00 B. 25.00 C. 31.25 D. 40.00

1-3 若动脉血的 $\text{pH} = 7.40$, 其中 $[\text{HCO}_3^-] = 0.024 \text{ mol L}^{-1}$, 已知 H_2CO_3 的 $\text{p}K_{a1} = 6.38$, $\text{p}K_{a2} = 10.25$, 则动脉血中 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 为

- A. $2.3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ B. $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
C. $4.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ D. $4.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

1-4 在 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 10.0$) 介质中, 以 $0.0200 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$ 溶液滴定 20.0 mL $0.0200 \text{ mol L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 溶液, 当加入 40.0 mL EDTA 溶液时, 下列叙述中正确的是

- A. $\text{pZn}' = \log K'(\text{ZnY})$ B. $\log[\text{Zn}'] = \text{p}K(\text{ZnY})$
C. $\log[\text{Zn}'] = \log K'(\text{ZnY})$ D. 以上答案都不正确

1-5 已知 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与 EDTA 的络合稳定常数的对数分别为: 25.1, 16.1, 10.7, 8.7。在 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中, 用 EDTA 法测定 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量时, 为了消除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的干扰, 最简便的方法是

- A. 沉淀分离法 B. 控制酸度法 C. 络合掩蔽法 D. 溶剂萃取法

1-6 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} , 在化学计量点时, 有关离子浓度的关系正确的是

- A. $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ B. $3[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$
C. $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ D. $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$, $6[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

1-7 已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, AgCl 的 K_{sp} 为 1.8×10^{-10} , 则 $\phi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 为

- A. 1.37 V B. 0.51 V C. 0.23 V D. 0.61 V

1-8 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液, 当有色物质的浓度增加时, 最大吸收波长和吸光度分别

- A. 不变、增加 B. 不变、减少 C. 增加、不变 D. 减少、不变

1-9 用双指示剂法测定可能含有 NaOH 及各种磷酸盐的混合液。现取一定体积的该试液, 用 HCl 标准溶液滴定, 以酚酞为指示剂, 滴定至终点时消耗 HCl 18.02 mL。然后加入甲基橙指示剂继续滴定至橙色时, 又用去 20.50 mL HCl , 则此溶液的组成是

- A. Na_3PO_4 B. Na_2HPO_4
C. $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4$ D. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

1-10 用间接碘量法测定 BaCl_2 的纯度时, 先将 Ba^{2+} 沉淀为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, 洗涤后溶解并酸化, 加入过量 KI , 然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标液滴定。则 BaCl_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的计量关系是

- A. 1:2 B. 1:3 C. 1:6 D. 1:12

第2题 (10分)

2-1 肌肉在运动中会产生乳酸 ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, $\text{pK}_a = 4.14$), 牛奶在乳酸菌作用下也能产生乳酸。写出乳酸与氢氧化钠反应的方程式, 并计算 0.10 mol L^{-1} 乳酸钠的 pH。

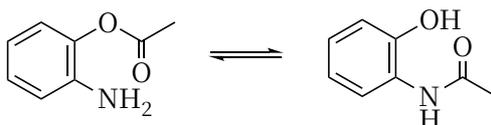
2-2 称取含 V、Cr、Mn 的试样 0.1500 g , 溶解后氧化成 VO_3^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 的试液。用 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ Fe^{2+} 溶液滴定, 总共消耗 40.00 mL 。继续用 $0.02000 \text{ mol L}^{-1}$ KMnO_4 滴定 VO^{2+} 到 VO_3^- , 消耗 2.50 mL , 再加入焦磷酸盐用上述 KMnO_4 标准溶液滴定 Mn(II) 至 Mn(III) (此时 MnO_4^- 还原成 Mn(III)) 消耗 4.00 mL 。计算试样中 V、Cr 和 Mn 的质量分数。(已知 $A_r(\text{V}) = 50.94$, $A_r(\text{Cr}) = 52.00$, $A_r(\text{Mn}) = 54.94$)

第3题 (14分)

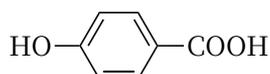
3-1 在一般情况下, 醛不能与 HCl 直接发生羰基的加成反应。为什么?

3-2 在水溶液中, 约有 50% 乙醛可以被水合; 而在相同条件下, *N,N*-二甲基甲酰胺几乎不能与水反应。为什么?

3-3 以下两个化合物在酸性和碱性条件下可以相互转化。(1) 画出这两个化合物分别在酸性和碱性条件下存在的形式。(2) 画出其转化过程中关键中间体的结构简式。(3) 说明转化的原因。

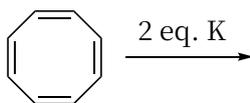


3-4 画出此化合物在 $\text{pH} = 7$ 的水中、 $\text{pH} = 12$ 的 NaOH 水溶液中, 以及 $\text{pH} = 0$ 的硫酸水溶液中的存在形式 (用结构简式表示)。

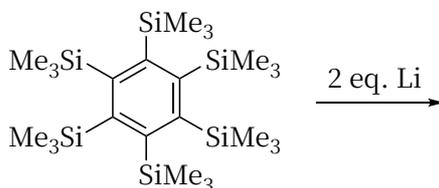


第4题 (8分) 画出以下转换产物的结构简式, 并说明产物分子的几何形状 (答平面或非平面即可)。

4-1

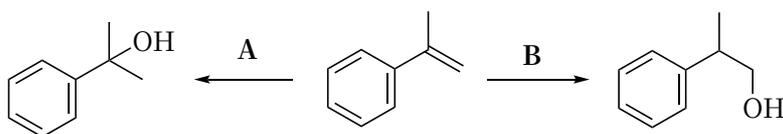


4-2

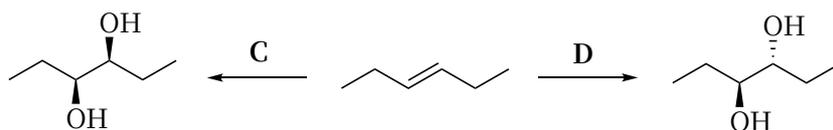


第5题 (12分) 写出以下转换的反应条件。

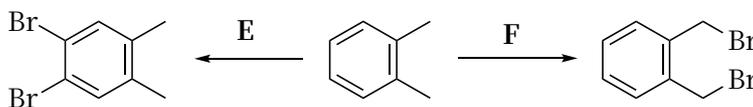
5-1



5-2

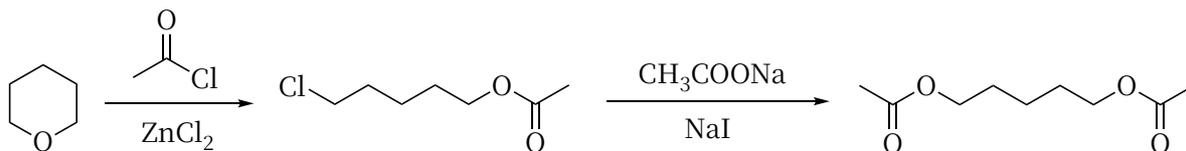


5-3



第6题 (12分)

6-1 已知下面的反应:

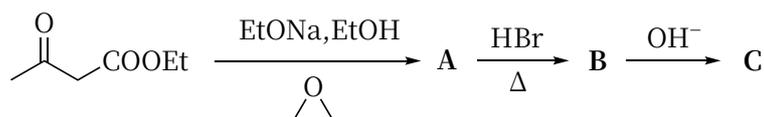


6-1-1 乙酰氯与 $ZnCl_2$ 反应生成哪种中间体?

6-1-2 写出第一步反应中的一个关键中间体。

6-1-3 第二步反应中 NaI 的作用是什么?

6-2 已知下面的反应:

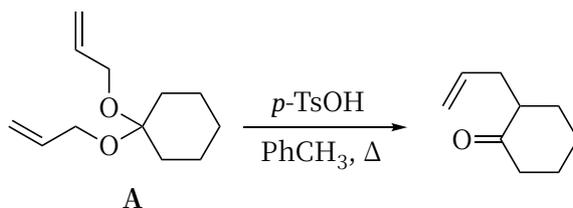


其中化合物 A 不含羟基; 化合物 C (C_5H_8O) 的 ^1H-NMR ($CDCl_3$, ppm) 谱图有三种氢: δ 0.6 (4H), 1.98 (1H), 2.08 (3H)。s

画出 A、B、C 的结构简式。

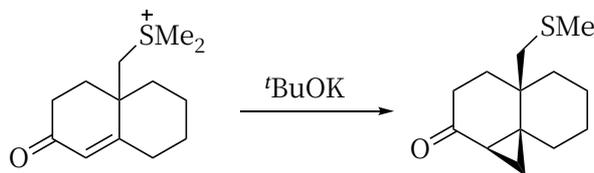
第7题 (20分)

7-1 化合物 A 的甲苯溶液与痕量的对甲苯磺酸作用之后, 蒸馏除去甲苯和烯丙醇, 得到 2-烯丙基环己酮:

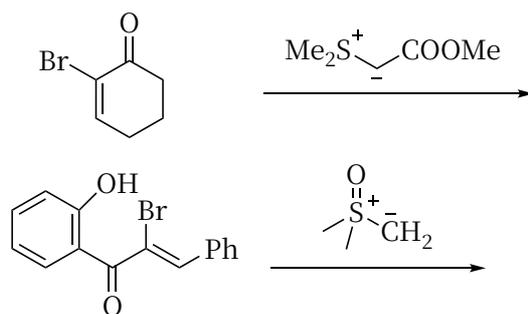


画出此转换过程中关键中间体的结构简式。

7-2 画出以下转换过程中关键中间体的结构简式。

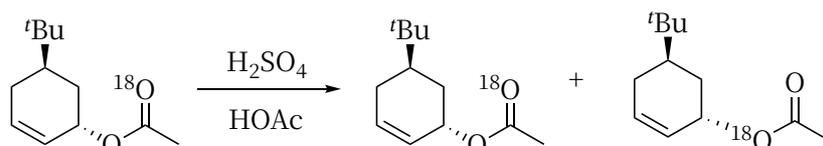


7-3 依据 7-2 的反应结果, 推测以下反应的产物, 画出其结构简式。



第8题 (10分)

对映体纯（或称为光活性）化合物酯在酸性条件下转化为外消旋体：



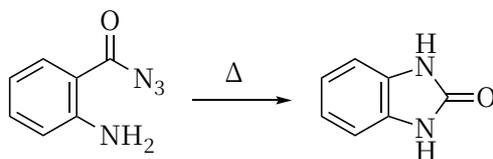
8-1 在不考虑 ^{18}O 标记的情况下，画出外消旋体的结构简式（要求表明立体化学）。

8-2 在考虑 ^{18}O 标记的情况下，推测此反应属于哪种反应机理？画出所有此反应可能的关键中间体的结构简式。

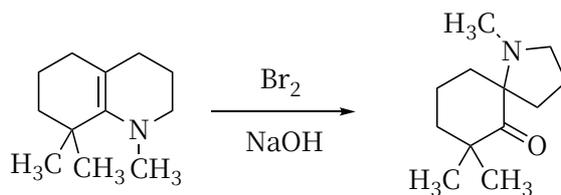
第9题 (12分)

写出下面反应的关键中间体，每个反应都至少包含三个。

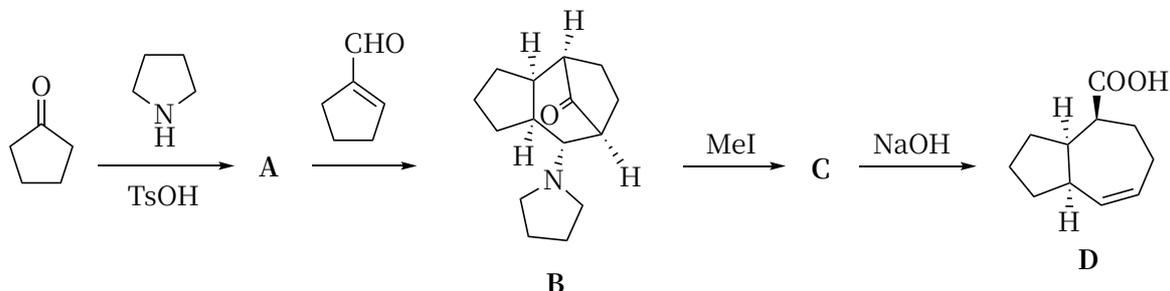
9-1



9-2



第10题 (12分)



10-1 画出化合物 A 的结构简式。

10-2 写出化合物 A 转化为化合物 B 过程中的关键中间体的结构简式（不少于 3 个）。

10-3 画出化合物 C 的结构简式。

10-4 画出化合物 C 转化为化合物 D 过程中的一个关键中间体的结构简式。