

第1届全国中学生化学竞赛春季联赛 测试二

2018年2月28日 14:00-16:30 浙江杭州

第1题 (20分) 单项选择题

- 1-1 在非缓冲溶液中用EDTA 滴定金属离子时, 溶液的 pH 将
A. 与金属价态有关 B. 升高 C. 降低 D. 不变
- 1-2 已知 $\varphi^{\ominus}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$ 。用铈量法测定铁时, 滴定至化学计量点时的电位是:
A. 0.68 V B. 1.44 V C. 1.06 V D. 0.86 V
- 1-3 已知 $\text{p}K_{\text{a}}(\text{Hac}) = 4.74$, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+) = 9.26$ 。今有三种溶液, 分别由两组分组成:
(a) 0.10 M HCl 和 0.20 M NaAc 溶液
(b) 0.20 M HAc 和 0.10 M NaOH 溶液
(c) 0.10 M HAc 和 0.10 M NH_4Ac 溶液
则三种溶液 pH 的大小关系是
A. $a < c < b$ B. $a = b < c$ C. $a = b > c$ D. $a = b = c$
- 1-4 移取饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 50.00 mL, 用 0.05000 M HCl 标准溶液滴定, 终点时耗去 20.00 mL, 由此得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀的 K_{sp} 为
A. 1.6×10^{-5} B. 8.0×10^{-6} C. 2.0×10^{-6} D. 4.0×10^{-6}
- 1-5 下列物质中属于两性物质的是
A. H_2CO_3 B. 氨基乙酸盐酸盐 C. 氨基乙酸 D. 氨基乙酸钠
- 1-6 赖氨酸 $(\text{NH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$ 的 $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.18$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 8.95$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 10.53$, 则其等电点 pI 为
A. 5.56 B. 7.22 C. 8.95 D. 9.74
- 1-7 用 0.1 M NaOH 溶液滴定 0.1 M $\text{p}K_{\text{a}} = 4.0$ 的一元弱酸, 突跃范围为 7.0~9.7; 若用 0.1 M NaOH 滴定 0.1 M $\text{p}K_{\text{a}} = 3.0$ 的一元弱酸, 则突跃范围为
A. 6.0~9.7 B. 6.0~10.7 C. 7.0~8.7 D. 8.0~9.7
- 1-8 在下述溶液中, $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 电对的条件电极电位将升高 (不考虑离子强度的影响) 的是
A. 稀硫酸 B. HCl C. NH_4F D. 邻二氮菲
- 1-9 pH = 5.0 时, 用 EDTA 溶液滴定含有 Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 和大量 F^- 的溶液, 已知 $\log K(\text{AlY}) = 16.3$, $\log K(\text{ZnY}) = 16.5$, $\log K(\text{MgY}) = 8.7$, $\log \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 6.5$, 则测得的是
A. Al、Zn、Mg 总量 B. Zn、Mg 总量 C. Zn 含量 D. Mg 含量
- 1-10 相同质量的 Fe^{3+} 和 Cd^{2+} ($A_{\text{r}}(\text{Fe}) = 55.85$, $A_{\text{r}}(\text{Cd}) = 112.4$) 各自分别用一种显色剂在相同体积溶液中显色, 用分光光度法测定, 前者用 2 cm 比色皿, 后者用 1 cm 比色皿, 测得的吸光度相同, 则两有色络合物的摩尔吸光系数的关系为
A. Cd^{2+} 约为 Fe^{3+} 的四倍 B. Fe^{3+} 约为 Cd^{2+} 的四倍
C. Cd^{2+} 约为 Fe^{3+} 的两倍 D. 基本相同

第2题 (10分)

2-1 用 0.1000 M NaOH 溶液滴定 0.1000 M HCl 和 0.2000 M NH₄Cl 混合溶液 20.00 mL。已知 $pK_b(\text{NH}_3) = 4.75$ 。

2-1-1 计算化学计量点的 pH。

2-1-2 若滴定到 pH = 7.0，终点时有百分之几的 NH₄⁺ 变为 NH₃?

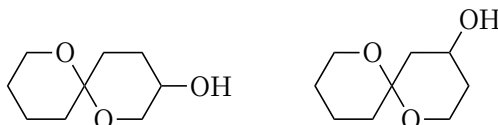
2-2 已知: $pK_b(\text{NH}_3) = 4.6$, H₂S 的 $pK_{a1} = 6.9$, $pK_{a2} = 12.5$; $pK_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = 48.2$; 银氨络合物的 $\log \beta_1 = 3.4$, $\log \beta_2 = 7.4$ 。请计算在 $[\text{NH}_3] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{NH}_4^+] = 0.1 \text{ M}$ 的溶液中

2-2-1 Ag₂S 的溶解度。

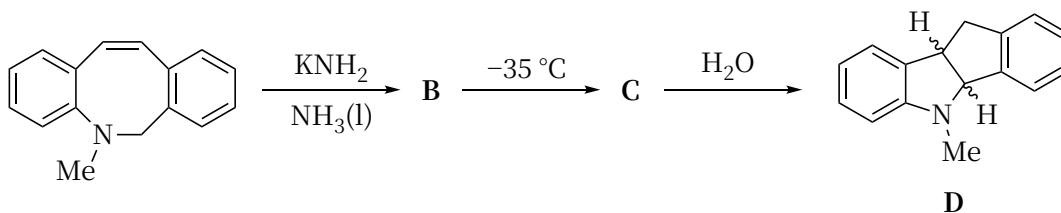
2-2-2 溶液中 Ag⁺ 的游离浓度。

第 3 题 (10 分)

3-1 以下两个分子为昆虫信息素，请画出这两个分子的最优势构象。

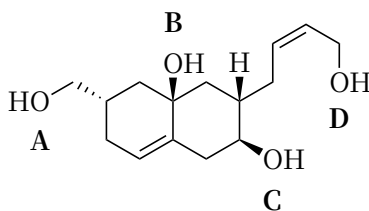


3-2 胺 A 在低温下经氨基钾处理后形成一个不稳定的负离子 B，B 在升温至 -35 °C 以上时，会转化为另一个负离子 C，再经水后处理转化为化合物 D。请画出负离子 B 和 C 的结构简式，并说明在化合物 D 中两个氢的立体关系（顺式或反式）。



第 4 题 (10 分)

根据以下条件，写出选择性氧化羟基的反应条件。



4-1 在不氧化其他羟基的情况下，只氧化羟基 D。

4-2 将一级醇 A 和 D 氧化成醛，二级醇 C 氧化成酮。

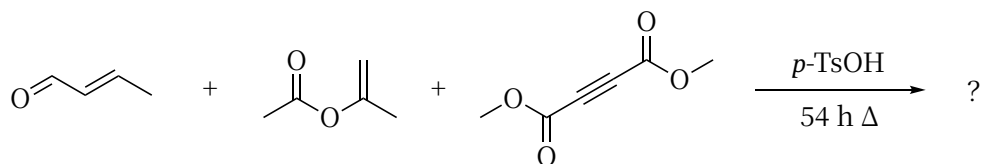
4-3 在不氧化其他羟基的情况下，将一级醇 A 和 D 氧化成醛。

4-4 将一级醇 A 和 D 氧化成羧酸，二级醇 C 氧化成酮。

4-5 将一级醇 A 和 D 氧化成醛，二级醇 C 氧化成酮，并使双键重排与酮羰基共轭。

第 5 题 (14 分)

5-1 请预测以下转换的产物，并画出其中关键中间体的结构简式。提示：实验结果表明，产物的元素分析结果为 C: 61.85%; H: 5.19%; ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 8.03(2H), 7.72(2H), 3.90(6H)。

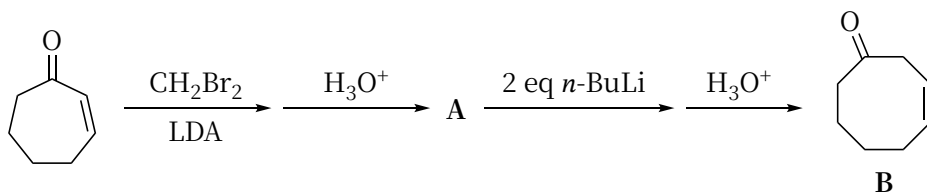


5-2 用氯代马来酸酐（氯代顺丁二酸酐）代替丁炔二酸二甲酯进行5-1中的反应，画出产物的结构简式。

5-3 用5,5-二甲基-1,3-环己二酮代替(E)-丁-2-烯醛（巴豆醛），所得产物与5-1和5-2的不同。此化合物可以在酸性条件下水解，经柱分离首先得到45%的酮，然后得到产率为50%的一个三级醇。在不要求立体化学的情况下，请画出产物、酮以及三级醇的结构简式。提示：甲酯没有水解。

第6题 (22分)

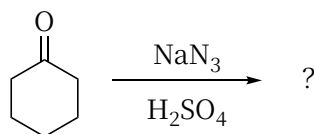
6-1 请画出化合物A的结构简式，以及由A转化为B的三个关键中间体的结构简式。



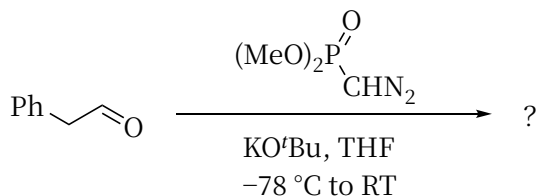
6-2 请给出由A转化为B的过程中迁移基团有选择性的原因。

6-3 参照以上过程，预测以下反应的产物。

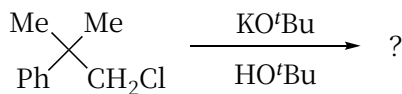
6-3-1



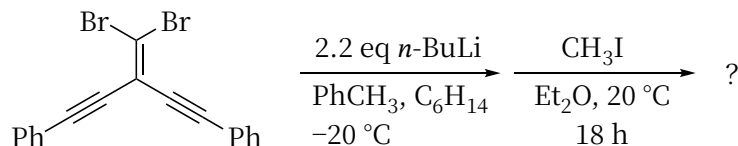
6-3-2



6-3-3

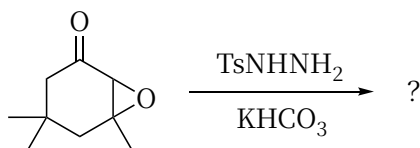


6-3-4



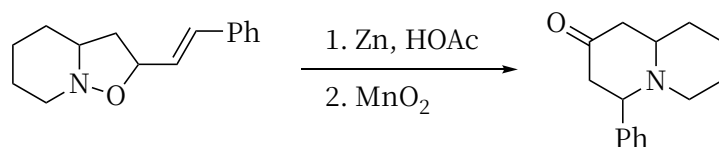
第7题 (18分)

7-1 完成下列反应式，并画出两个关键中间体的结构简式。

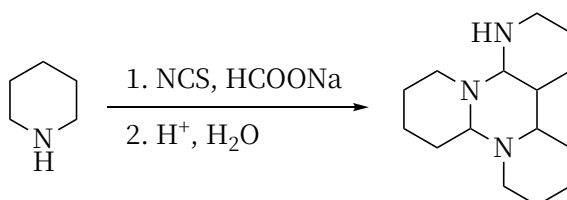


提示：产物的基本数据： m/z : 138(M^+); IR: 3290, 2115, 1710 cm^{-1} ; δ_{H} (ppm, CDCl_3): 1.12 (6H, s), 2.02 (1H, t), 2.15 (3H, s), 2.28 (2H, d), 2.50 (2H, s)。

7-2 画出反应的关键中间体，至少包含 3 个。

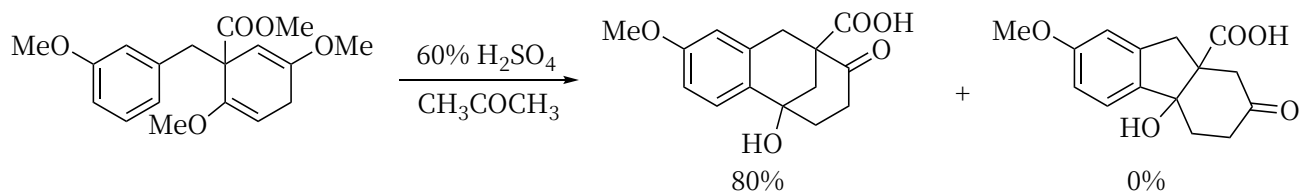


7-3 画出反应的关键中间体，至少包含 3 个。



第 8 题 (26 分)

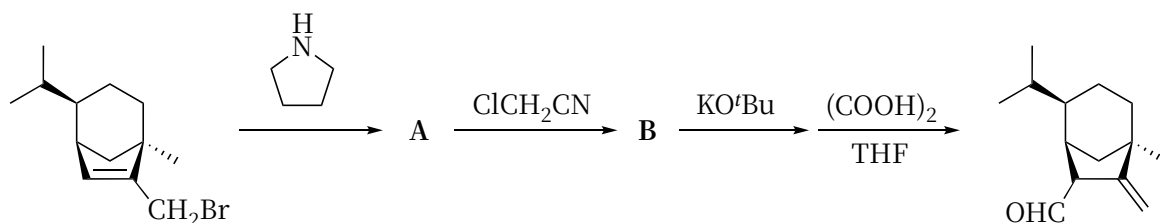
8-1 已知如下的转换反应：



8-1-1 画出这个转换过程中的三个关键中间体的结构简式。

8-1-2 此反应具有高度区域选择性，基本上没有得到其他产物，请对此进行解释。

8-2 已知如下的转换反应：



8-2-1 画出化合物 A 和 B 的结构简式。

8-2-2 画出化合物 B 在叔丁醇钾作用下经酸后处理后转化为产物过程中的三个关键中间体的结构简式。

8-2-3 判断产物中甲酰基与角甲基的立体关系。