

2003 年全国高中学生化学竞赛决赛(冬令营)理论试题

湖北省化学化工学会命题组

相 对 原 子 质 量							
H							He
1.008							4.003
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
6.941	9.012	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
22.99	24.31	26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95

标准压力 $p^\ominus = 1 \text{ bar (巴)} = 100000 \text{ Pa (帕斯卡)}$ $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

第 1 题 (8 分) 1990 年代初发现了碳纳米管,它们是管径仅几纳米的微管,其结构相当于石墨结构层卷曲连接而成。近年,人们合成了化合物 E 的纳米管,其结构与碳纳米管十分相似。

气体 A 与气体 B 相遇立即生成一种白色的晶体 C。已知在同温同压下,气体 A 的密度约为气体 B 的密度的 4 倍;气体 B 易溶于水,向其浓水溶液通入 CO_2 可生成白色晶体 D;晶体 D 的热稳定性不高,在室温下缓慢分解,放出 CO_2 、水蒸气和 B;晶体 C 在高温下分解生成具有润滑性的白色晶体 E_1 , E_1 在高温高压下可转变为一种硬度很高的晶体 E_2 。 E_1 和 E_2 是化合物 E 的两种不同结晶形态,分别与碳的两种常见同素异形体的晶体结构相似,都是新型固体材料;E 可与单质氟反应,主要产物之一是 A_6 。

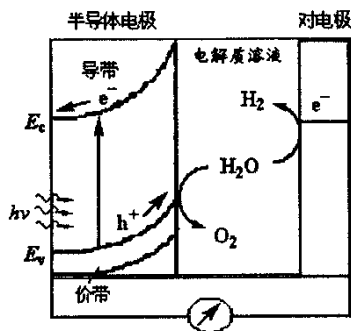
1-1 写出 A、B、C、D、E 的化学式。

1-2 写出 A 与 B 反应的化学反应方程式,按酸碱理论的观点,这是一种什么类型的反应? A、B、C 各属于哪一类物质?

1-3 分别说明 E_1 和 E_2 的晶体结构特征、化学键特征和它们的可能用途。

1-4 化合物 A 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 在苯中回流,可生成它们的 1:1 加合物。将这种加合物加热到 280°C ,生成一种环状化合物(其中每摩尔加合物失去 2 摩尔 HF)这种环状化合物是一种非极性物质。写出它的分子式和结构式。

第 2 题 (8 分) 太阳能发电和阳光分解水制氢,是清洁能源研究的主攻方向,研究工作之一集中在 n -型半导体光电化学电池方面。下图是 n -型半导体光电化学电池光解水制氢的基本原理示意图,图中的半导体导带(未充填电子的分子轨道构成的能级最低的能带)与价带(已充填价电子的分子轨道构成的能级最高的能带)之间的能量差 $\Delta E (= E_c - E_v)$ 称为带隙,图中的 e^- 为电子、 h^+ 为空穴。



瑞士科学家最近发明了一种基于上图所示原理的廉价光电化学电池装置,其半导体电极由 2 个光系统串联而成。系统一由吸收蓝色光的 WO_3 纳米晶薄膜构成;系统二吸收绿色和红色光,由染料敏化的 TiO_2 纳米晶薄膜构成。在光照下,系统一的电子(e^-)由价带跃迁到导带后,转移到系统二的价带,再跃迁到系统二的导带,然后流向对电极。所采用的光敏染料为配合物 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$,其中中性配体 L 为 4, 4'-二羧基-2, 2'-联吡啶。

2-1 指出配合物 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 中配体 L 的配位原子和中心金属原子的配位数。

2-2 推测该配合物的分子结构,并用 $\hat{Z}$ 代表 L (其中 Z 为配位原子),画出该配合物及其几何异构体的几何结构示意图。

2-3 画出该配合物有旋光活性的键合异构体。

2-4 分别写出半导体电极表面和对电极表面发生的电极反应式,以及总反应式。

- 2-5 已知太阳光能量密度最大的波长在 560 nm 附近,说明半导体电极中 TiO_2 纳米晶膜(白色)必须添加光敏剂的原因。
- 2-6 说明 TiO_2 和配合物 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 对可见光的吸收情况,推测该配合物的颜色。
- 2-7 该光电化学电池装置所得产物可用于环保型汽车发动机吗?说明理由。

第 3 题(8 分) 新型节能材料高温超导体的最先突破是在 1987 年从新的钇钡铜氧材料的研究开始的。在制备钇钡铜氧高温超导体的同时,偶然得到了副产品——紫色的硅酸铜钇。凑巧的是,后者正是发现于中国汉代器物上的被称为“汉紫”的颜料,还发现于秦俑彩绘。

对钇钡铜氧材料的分析表明,其组成为 $(\text{Y}^{3+})(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Cu}^{2+})_2(\text{Cu}^{3+})(\text{O}^{2-})_7$ 三分之二的铜以 Cu^{2+} 形式存在,三分之一则以罕见的 Cu^{3+} 形式存在。确定铜的价态曾是最关键的一环,可通过经典的容量分析法——间接碘量法得到解决。

- 3-1 给出 Cu 在周期表中的位置(周期和族)。
- 3-2 写出 Cu^{3+} 的核外电子排布。
- 3-3 将 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 试样溶于稀酸, Cu^{3+} 将全部被还原为 Cu^{2+} 。写出试样在稀酸中溶解的离子反应方程式。
- 3-4 给出用间接碘量法测定 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的简要设计方案,包括主要步骤、标准溶液(滴定剂)、指示剂和质量分数的计算公式[式中的溶液浓度、溶液体积(mL)、物质的摩尔质量、试样质量(g)和质量分数请分别采用通用符号 c 、 V 、 M 、 m_s 和 w 表示]。

第 4 题(8 分) 二氧化硫是大气的主要污染物之一,是产生酸雨的罪魁祸首。大气中的二氧化硫大部分来自煤炭燃烧产生的烟气。为了减少二氧化硫对大气的污染,世界各国均大力研究“烟气脱硫”技术,开发了多种脱硫工艺,其中一种工艺是:向烟气中加入适量的氨气、水蒸气和氧气,使烟气中的二氧化硫转变为固相的硫酸铵或亚硫酸铵,再将固相含硫化合物从烟气中分离出来。

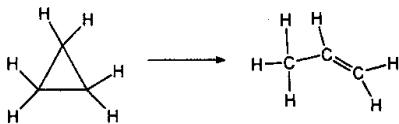
有关物质的热力学数据如下(298.15 K):

物质	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.83	248.11
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	188.72
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.90	192.77
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.03
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{s})$	-885.33	240.64
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1180.85	220.08

设气相反应为理想气体反应,反应的焓变和熵变在题给温度范围内不变。

- 4-1 写出烟气中的二氧化硫生成亚硫酸铵(式 1)和硫酸铵(式 2)的化学反应方程式。
- 4-2 设反应在 80°C 进行,求生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{s})$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和平衡常数 K_p^θ 。
- 4-3 设反应装置的总压力为 1 个标准压力,气相中二氧化硫的含量为 2%(体积),并按化学反应计量关系加入氨、水蒸气、氧等物质,实际脱硫反应在 80°C 下进行:
- (A)若二氧化硫反应生成亚硫酸铵(s),其理论脱硫率为多少?
- (B)若二氧化硫反应生成硫酸铵(s),其理论脱硫率为多少?
- 4-4 由所得结果,指出 SO_2 按哪一种反应进行可以获得较高的脱硫率,分析促使反应向有利于高脱硫率方向进行的条件。

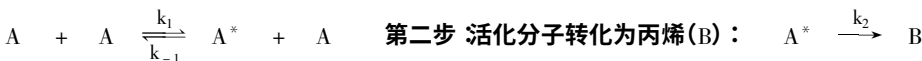
第 5 题(8 分) 环丙烷的异构化反应可视为理想气体反应,其反应方程式为:



研究表明,在一定压力范围内反应物的半衰期与其初始浓度无关。实验测得半衰期数据为:

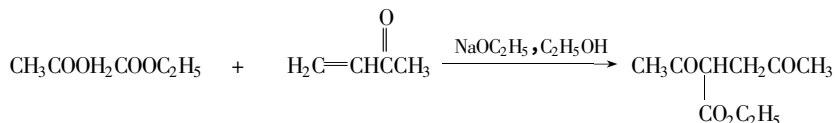
$$800 \text{ K 下半衰期 } t_{1/2}(800\text{K}) = 184 \text{ s}, 750 \text{ K 下半衰期 } t_{1/2}(750\text{K}) = 2880 \text{ s}。$$

- 5-1 求环丙烷异构化反应的表现活化能 E_a 。
- 研究者提出环丙烷异构化反应的机理如下:
- 第一步 环丙烷分子(A)发生碰撞,碰撞分子的能量重新分配,获得能量的环丙烷分子变为活化分子 A^* :



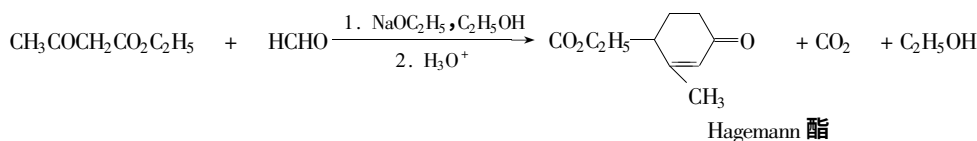
5-2 由上述反应机理推导环丙烷异构化反应的速率方程 讨论反应的初始压力对反应级数的影响。

第 6 题(6 分)碳负离子与 α, β 不饱和羰基化合物进行共轭加成称为 Michael 加成反应,如:



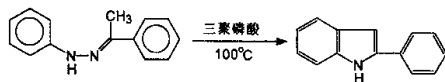
该反应是增长碳链和合成环状化合物的有效方法。

串联反应(tandem reaction)是指 在反应中,反应物一次投料,经几步连续的反应得到最终的产物 连续反应中的前一步产物为后一步反应的原料。如一种称为 Hagemann 酯的化合物就是按如下反应式经过串联反应(包括 Michael 加成反应等)得到的:

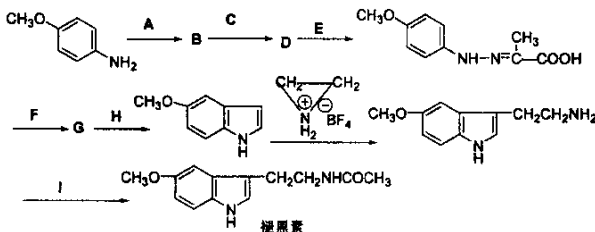


请写出该合成过程中的各步反应。

第 7 题(8 分) 吲哚环广泛存在于天然产物中。在吲哚环的合成中,应用最广的合成方法是费歇尔(Fischer)合成法,它是将醛、酮、酮酸、酮酸酯或二酮的芳基取代胺在氯化锌、三聚磷酸或三氯化硼等路易斯酸的催化下加热制得。例如:

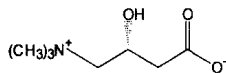


“褪黑素”(melatonin)是吲哚环衍生物,它具有一定的生物活性,可用对氨基苯甲醚为原料进行合成,反应过程如下:



请写出 A、B、C、D、E、F、G、H、I 所代表的化合物的结构式或反应条件。

第 8 题(6 分)已知 L-肉碱的结构式如下:



研究发现,它能促进脂肪酸的 β -氧化,用作运动员饮料,可提高运动持久力和爆发力,同时有降脂减肥、助消化、促食欲、降血脂等功效,然而其异构体 D-肉碱对肉碱乙酰转移酶和肉碱脂肪转移酶有竞争性抑制作用,因而,选择性合成 L-肉碱成为人们追求的目标。

8-1 请写出 L-肉碱和 D-肉碱的 Fischer 投影式,标明手性中心的 R、S 构型。

8-2 以手性化合物为原料是合成手性化合物的策略之一。1982 年 M. Fiorini 以 D-甘露糖为原料经如下多步反应合成了 L-肉碱,请写出 A、B、C、D、E、F、G、H 所代表的化合物的结构式或反应条件,完成下列合成反应,如遇立体化学问题,应写出正确的立体结构式。

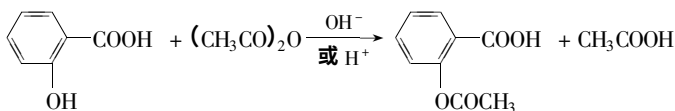
2003 年全国高中学生化学竞赛(冬令营)实验试题

湖北省化学化工学会命题组

乙酰水杨酸的合成、检验及纯度分析

一、实验原理和内容

乙酰水杨酸(Aspirin)是一种常用的解热镇痛、抗风湿类药物,广泛应用于临床治疗和预防心脑血管疾病,近年来还不断发现它的新用途,它可由水杨酸和乙酸酐反应得到:



乙酰水杨酸的 $\text{p}K_{\text{a}} = 3.49$, 其含量可用 NaOH 标准溶液直接滴定。

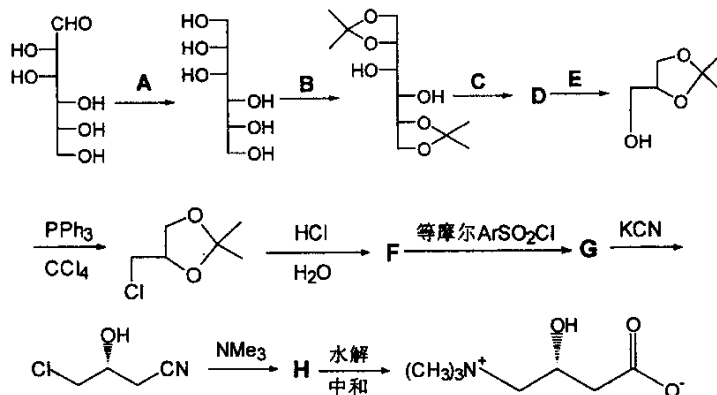
本实验内容包括:

- 1、由水杨酸和乙酸酐在碱催化下合成乙酰水杨酸;
- 2、标定 NaOH 标准溶液的浓度;
- 3、定性检验合成的产品;
- 4、用自己标定的 NaOH 标准溶液直接滴定以测定产品的纯度;
- 5、回答问题并完成实验报告。

二、实验仪器、试剂及材料

1、个人使用仪器

试管	15 × 150 mm	2 支	不锈钢水浴锅	1 个
烧杯	100 mL	2 个	不锈钢勺	1 支
	250 mL	1 个	量筒 10 mL	1 个
温度计	150℃	1 支	50 mL	1 个
石棉网		1 个	玻璃棒 18 cm	1 支
小漏斗、抽滤瓶	50 mL	1 套	煤气灯	1 个
锥形瓶	250 mL	3 个	碱式滴定管(A 级) 50 mL	1 支
培养皿	6 cm ~ 8 cm	1 个	蒸馏水洗瓶	1 个
滴定管架		1 套	称量瓶	2 个



(参考答案见第 4 期)

2003年全国高中学生化学竞赛决赛(冬令营)理论试题

作者: [湖北省化学化工学会命题组](#)
作者单位:
刊名: [化学教育](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION](#)
年, 卷(期): 2003, 24(3)
被引用次数: 0次

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxjy200303015.aspx

授权使用: 洛阳理工学院(lylg), 授权号: 9d410905-fa15-445f-96af-9dc1014fba5a

下载时间: 2010年7月28日