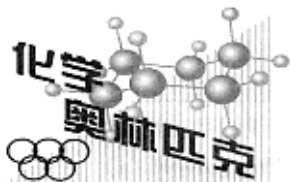


2005 年全国高中学生化学竞赛理论试题

上海化学化工学会 华东理工大学命题组



第 1 题

第 1 题

· 白色晶体 X 是用浓硫酸与尿素反应产生的。X 不含结晶水, 不吸潮, 易溶于水, 摩尔质量小于 $100\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用途广泛, 如造纸、纺织、电镀、水处理和有机合成等。野外地质人员用它来鉴定石灰岩远比用盐酸方便。在酸性条件下, 1 摩尔 X 与过量亚硝酸钠水溶液反应, 释放出 1 摩尔氮气, 接着加入过量的 BaCl_2 水溶液, 产生 1 摩尔 BaSO_4 沉淀。

1—1 写出 X 的结构式和化学名称。(写不出结构式可从监考教师处得到答案, 但要当场扣 2 分; 仍应回答本题其他问题)。

1—2 写出上述制备 X 的化学方程式。

1—3 写出 X 在酸性条件下与亚硝酸钠反应的化学方程式。

· 在近中性溶液中, 1 mol 高碘酸与过量碘化物反应产生 1 mol I_2 , 将所得溶液酸化, 又产生 3 mol I_2 。

1—4 用配平的化学方程式来说明上述现象。

· 油气井开采到后期一般需要注水以开采深层油气, 过一段时间后往往还要再注入甲醇之类有机溶剂才能产出更多的油气。

1—5 简述注入甲醇的作用。

第 2 题

2—1 在答卷纸给出的空模板上画出 $\text{trans-1,2-二氯-2,3-丁二胺}$ 合钴(III)离子的所有几何异构体的结构式。(注: 2,3-丁二胺又名 2,3-二氨基丁烷)

2—2 指出其中有旋光性的异构体。

2—3 已知其中有一种异构体的氯被其他负一价阴离子取代的速率最慢。它是哪一种? 如何理解它的这种性质?

第 3 题

目前商品化的锂离子电池正极几乎都是锂钴复合氧化物, 其理想结构如答卷纸的图 3-1 所示。

3—1 在答卷纸的图 3-1 上用粗线框出这种理想结构的锂钴复合氧化物晶体的一个晶胞。

3—2 这种晶体的一个晶胞里有几个锂原子、几个钴原子和几个氧原子?

3—3 给出这种理想结构的锂钴复合氧化物的化学式(最简式)。

3—4 锂离子电池必须先长时间充电后才能使用。写出上述锂钴氧化物作为正极放电时的电极反应。

3—5 锂锰复合氧化物是另一种锂离子电池正极材料。它的理想晶体中有 2 种多面体: LiO_4 四面体和 MnO_6 八面体, 个数比 1 : 2, LiO_4 四面体相互分离, MnO_6 八面体的所有氧原子全部取自 LiO_4 四面体。写出这种晶体的化学式。

3—6 从图 3-2 获取信息, 说明为什么锂锰氧化物正

极材料在充电和放电时晶体中的锂离子可在晶体中移动, 而且个数可变。并说明晶体中锂离子的增减对锰的氧化态有何影响。

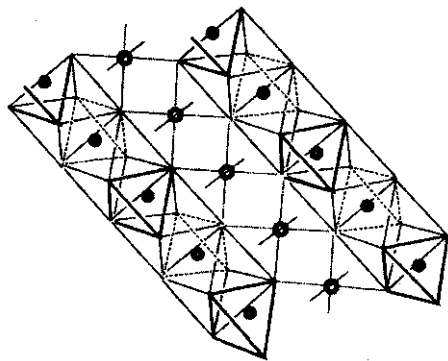
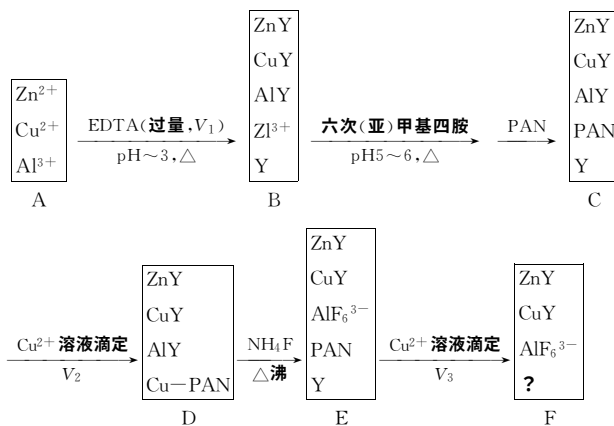


图 3-2 锂锰复合氧化物正极材料的理想晶体的结构示意图

第 4 题

用 EDTA 配位滴定法可测定与 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 共存的 Al^{3+} 的含量, 以 PAN 为指示剂, 测定的相对误差 $\leq \pm 0.1\%$ 。测定过程可表述如下(注: 表中的配合物电荷数被省略; 游离的 EDTA 的各种形均被简称为 Y):



附: 配合物稳定常数的对数值 $\lg K_{\text{稳}}$ 的数据:

CuY 18.8 ZnY 16.5 AlY 16.1
 AlF_6^{3-} 19.7 Cu-PAN 16

4—1 写出从 D 框状态到 E 框状态的反应式并配平。

4—2 F 框状态内还应存在何种物质?

4—3 是否需确知所用 EDTA 溶液的准确浓度? V_1 是否需要准确读取并记录? 简述原因。

4—4 若从 C 框状态到 D 框状态时 Cu^{2+} 溶液滴过量了, 问:

(i) 对最终的测定结果将引入正误差还是负误差? 还是无影响?

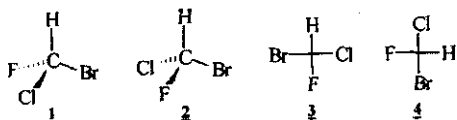
(ii) 如你认为有影响, 在实验方面应如何处理?

4-5 设试液取量 V_0 和 V_1, V_2, V_3 均以 mL 为单位, M_{Al} 为 Al 的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $c(\text{EDTA}), c(\text{Cu})$ 分别为 EDT 和 Cu^{2+} 溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 列出试液中 Al 含量 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的计算式。

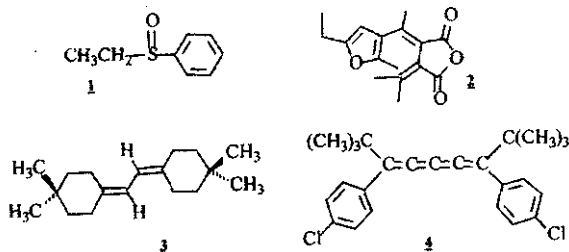
第 5 题

同分异构体分子中的原子(团)在空间有特定取向而使它有可能与其镜像不相重合而呈现对映异构体, 这类分子被称为手性分子。

5-1 已知 $(R-)\text{CHBrClF}$ 的旋光活性的符号可用 (+) 来表示, 下列 1~4 所示的 4 个结构式中哪个是左旋的?

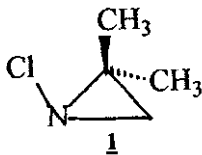


5-2 指出下列化合物中无手性的化合物, 并简述为什么无手性。



5-3 带有 3 个不同取代基的脾化物如:

$\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)$ 有光学活性, 但带有 3 个不同取代基的胺如: $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)$ 没有光学活性, 为什么? 但类似 1 那样结构的光学活性的胺又是可以稳定存在的了, 为什么?



第 6 题

甲醛亦称“蚁醛”。含甲醛 37%~40%、甲醇 8% 的水溶液俗称“福尔马林”。甲醛是重要的有机合成原料, 大量用于生产树脂、合成纤维、药物、涂料以及用于房屋、家具和种子的消毒等。

利用下表所给数据回答问题(设 ΔH_m° 和 S_m° 均不随温度而变化)。

一些物质的热力学数据(298.15 K)

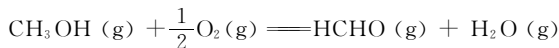
物质	$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	-235.10	282.70
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-200.66	239.81
$\text{HCHO}(\text{g})$	-108.57	218.77
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.818	188.825

$\text{CO}(\text{g})$	-110.525	197.674
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	-31.05	121.3
$\text{Ag}(\text{s})$	0	42.55
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.684
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.138

6-1 甲醇脱氢是制甲醛最简单的工业方法:



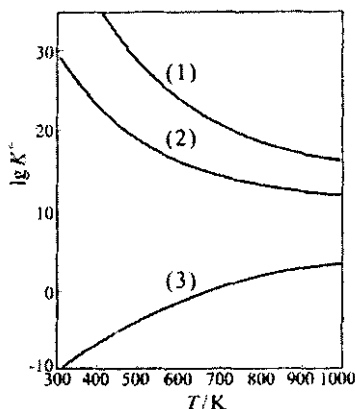
甲醇氧化是制甲醛的另一种工业方法, 即甲醇蒸气 and 一定量的空气通过 Ag 催化剂层, 甲醇即被氧化得到甲醛:



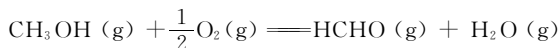
试通过简单的热力学分析, 对 298.15 K 时的上述 2 种方法作出评价。

6-2 实际上, 甲醇氧化制甲醛的反应, 是甲醇脱氢反应和氢氧化合反应的结合。试通过计算分析两反应结合对制甲醛的实际意义。

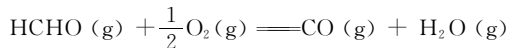
6-3 下图是甲醇制甲醛有关反应的 $\lg K^\circ$ 随温度 T 的变化。试指出图中曲线(1)、(2)、(3) 分别对应哪个化学反应? 为什么?



有关反应有:

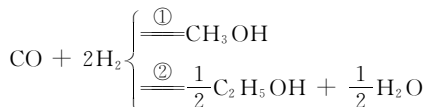


和在氧化法中不可避免的深度氧化反应:



6-4 氧化法制甲醛时, 温度为 550℃、总压为 101325 Pa 的甲醇与空气混合物通过银催化剂, 银逐渐失去光泽并且碎裂。试通过计算判断上述现象是否由于 Ag 氧化成 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 所致。

6-5 以 CO 和 H_2 为原料可以合成甲醇。500℃ 和 25 MPa 时, CO 和 H_2 的体积比为 1:2 的合成气, 在催化剂 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在下, 发生如下两平行反应①和②:



试计算平衡产物 CH_3OH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的摩尔分数之比。

第 7 题

化学反应一般是由若干基元反应构成的,所以原则上可由反应机理建立反应的速率方程。在科学研究工作中,往往根据实践经验先假设反应机理,然后再用各种实验方法和手段,检验所设反应机理的正确性。

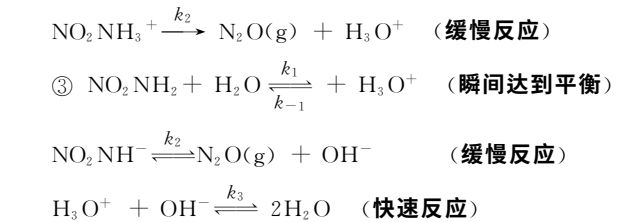
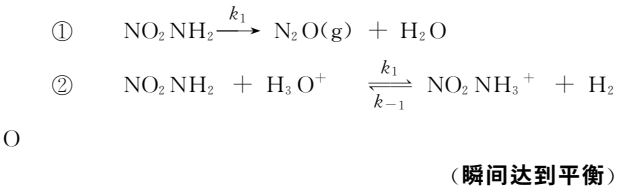
硝酰胺在水溶液中的分解反应为:

$$\text{NO}_2\text{NH}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$$

实验测得其速率方程为:

$$r_{\text{NO}_2\text{NH}_2} = \frac{\text{d}c_{\text{NO}_2\text{NH}_2}}{\text{d}t} = k c_{\text{NO}_2\text{NH}_2} / c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

7-1 有研究者提出下列 3 种反应机理,你认为何者是合理的?并写出 k 的表达式。



7-2 在实验温度和 pH 恒定的缓冲介质中,将反应在密闭的容器中进行,测得 N_2O 气体的压力 p 随时间的变化数据如下表:

t/min	0	5	10	15	20	25	∞
p/kPa	0	6.80	12.40	17.20	20.80	24.00	40.00

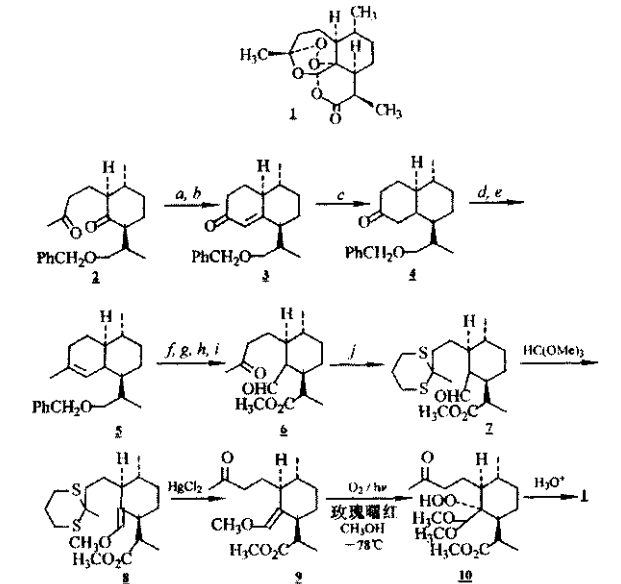
求 NO_2NH_2 分解反应的半衰期 $t_{1/2}$,并证明 $\lg t_{1/2}$ 与缓冲介质的 pH 呈线性关系。

第 8 题

青蒿素是我国科技工作者于 1972 年从中药青蒿中提取

得到的,其结构在 1976 年得到确认。据英国的《自然》杂志在 2003 年 8 月的一篇论文中报道,青蒿素与疟虫接触后直接与疟虫的细胞膜作用而起到杀虫效果,故半衰期短,疟虫也难以产生抗药性。此外,青蒿素还没有抗疟常用药“奎宁”所产生的副作用。我国研制的青蒿素类药物“蒿甲醚”于 2004 年接受了泰国最高医学奖的表彰。青蒿素的结构式如 1 所示。

- 8-1 青蒿素分子中有什么官能团?
- 8-2 青蒿素分子中有几个手性碳原子?
- 8-3 青蒿素的全合成工作也是由我国的科研人员首次完成的,根据给予的反应过程写出 $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ 所代表的反应试剂。
- 8-4 全合成工作中最后一步从 10 到 1 的反应涉及到哪几种化学反应类型?



2005 年全国高中学生化学竞赛实验试题

上海化学化工学会 华东理工大学命题组
从盐泥中提取七水合硫酸镁

1 实验内容

盐泥是氯碱工业中的废渣,分为一次盐泥和二次盐泥。一次盐泥中含有镁、钙、铁、铝、锰的硅酸盐和碳酸盐等成分,其中含镁(以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 计)约 15%。本实验要求从一次盐泥中提取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

本实验考试具体内容包括下列 3 个部分:

- (1)从一次盐泥中提取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。
- (2)测定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量。
- (3)回答思考题并完成实验报告。

2 物质的某些性质

2.1 $K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 6.0 \times 10^{-10}$

$$K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3.7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 3.0 \times 10^{-39}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 8.0 \times 10^{-16}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 4.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1.3 \times 10^{-33}$$

2.2 物质的溶解度(g/100g H_2O)

	温度/ $^\circ\text{C}$						
	0	10	20	40	60	80	100
溶解度							
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20.3	23.3	25.2	30.8	35.3	35.8	33.4
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.223	0.224	0.255	0.265	0.244	0.234	0.205

2005年全国高中学生化学竞赛理论试题

作者: [上海化学化工学会](#), [华东理工大学命题组](#)
作者单位:
刊名: [化学教育](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION](#)
年, 卷(期): 2005, 26 (3)
被引用次数: 0次

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxjy200503025.aspx

授权使用: 洛阳理工学院(lylg), 授权号: 3d04e0c8-0066-4aef-9899-9dc10150183a

下载时间: 2010年7月28日