



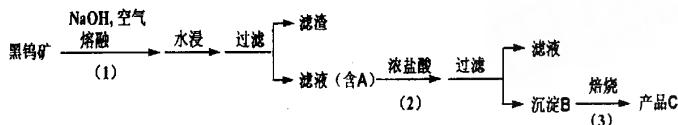
2006 年全国高中学生化学竞赛理论试题

上海化学化工学会 复旦大学化学系

第 1 题

钨是我国丰产元素,是熔点最高的金属,广泛用于拉制灯泡的灯丝,有“光明使者”的美誉。

钨在自然界主要以钨(VI)酸盐的形式存在。有开采价值的钨矿石是白钨矿和黑钨矿。白钨矿的主要成分是钨酸钙(CaWO_4);黑钨矿的主要成分是铁和锰的钨酸盐,化学式常写成 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ 。黑钨矿传统冶炼工艺的第一阶段是碱熔法:



其中 A、B、C 都是钨的化合物。

1-1. 写出上述流程中 A、B、C 的化学式,以及步骤(1)、(2)、(3)中发生反应的化学方程式。

1-2. 钨冶炼工艺的第二阶段则是用碳、氢等还原剂把氧化钨还原为金属钨。对钨的纯度要求不高时,可用碳作还原剂。

[1] 写出用碳还原氧化钨制取金属钨的化学方程式。

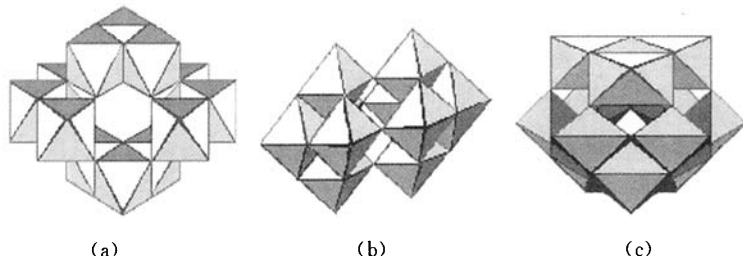
[2] 用下表所给的 298.15K 的数据计算上述反应的标准自由能变化,推出该反应在什么温度条件下能自发进行。

(假设表中数据不随温度变化)

物质	$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
W(s)	0	32.64
$\text{WO}_3(\text{s})$	-842.87	75.90
C(石墨)	0	5.74
$\text{CO}(\text{g})$	-110.52	197.56
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	213.64
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.57
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	188.72
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.31	69.90

1-3. 为了获得可以拉制灯丝的高纯度金属钨,不宜用碳而必须用氢气作还原剂,为什么? 写出用氢气还原氧化钨的化学方程式。

1-4. 在酸化钨酸盐的过程中,钨酸根 WO_4^{2-} 可能在一定程度上缩合形成多钨酸根。多钨酸根的组成常因溶液的酸度不同而不同,它们的结构都由含 1 个中心 W 原子和 6 个配位 O 原子的钨氧八面体 WO_6 通过共顶或共边的方式形成。在为数众多的多钨酸根中,性质和结构了解得比较清楚的是仲钨酸根 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 和偏钨酸根 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 。在下面 3 张结构图中,哪一张是仲钨酸根的结构? 简述判断理由。



1-5. 仲钨酸的胂盐在热分解时会发生内在氧化还原反应,我国钨化学研究的奠基人顾翼东先生采用这一反应制得了蓝色的、非整比的钨氧化物 WO_{3-x} 。这种蓝色氧化钨具有比表面积大、易还原的优点,在制钨粉时温度容易控制,目前冶炼拉制钨丝的金属钨都用蓝色氧化钨为原料。经分析,得知蓝色氧化钨中钨的质量分数为 0.7985。

[1] 计算 WO_{3-x} 中的 x 值。

[2] 一般认为,蓝色氧化钨的颜色和非整比暗示了在化合物中存在五价和六价 2 种价态的钨。试计算蓝色氧化钨中这 2 种价态的钨原子数比。

(相对原子质量:W:183.84 O:16.00)

第 2 题

磷的含氧酸及其盐是一类重要的化工产品,广泛用于食品、营养、肥料、阻燃、去油去污、防腐蚀、防锈、锅炉水处理等。

连二磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 是一种四元酸,它的结构式为(1)。在 0°C 时, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 在空气中是稳定的,温度升高,部分转变成它的异构体,结构式为(2);也有部分会发生歧化反应,生成另外两种各含 2 个磷原子的含氧酸,它们的结构式为(3)和(4)。 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 在酸性介质中加热会分解成两种磷的含氧酸,化学方程式为(5)。

制备连二磷酸可从制备其钠盐出发。在 5°C 把红磷加入到剧烈搅拌的 $\text{NaOH}(0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $\text{NaClO}(1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 混合溶液中,反应得 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$,化学方程式为(6)。将纯化后的二钠盐溶于水,再通过(7),即可获得纯的连二磷酸的水溶液,然后减压蒸发可得连二磷酸晶体。

第 3 题

四氧化三锰主要用于电子工业,是生产软磁铁氧体的原料之一。

3-1. 四氧化三锰的制法有焙烧法和还原法两类。在还原法中,先将水锰矿(主要成分 MnOOH)焙烧成三氧化二锰,再于 $250\sim 500^\circ\text{C}$ 用甲烷还原生成四氧化三锰。请写出上述两步反应的化学方程式。

3-2. 通常所说的四氧化三锰中,锰的价态实际上既有二价,也有三价和四价。在某研究工作中,要求得知四氧化三锰中不同价态锰的比值,采用的测定方法步骤如下:

i 称取 3 份质量相同的试样。第一份以硫酸铵—硫酸溶液选择性溶解试样中的二价锰,过滤洗涤后,滤液用氨水中和并用氨—氯化铵缓冲溶液调至 pH 10,加入必要的试剂和指示剂,用 EDTA 标准溶液($a_1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)滴定至终点,耗去 $b_1\text{ mL}$ 。

ii 第二份试样中,准确加入过量的草酸钠标准溶液($a_2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $b_2\text{ mL}$)和适量硫酸,加热使试样全部溶解,立即用高锰酸钾标准溶液($a_3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)滴定剩余的还原剂至终点,耗去 $b_3\text{ mL}$ 。

iii 第三份试样中,同样加入过量的草酸钠标准溶液和适量硫酸,加热使全部溶解。冷却后用氨水中和并用氨—氯化铵缓冲溶液调至 pH 10,加入必要的试剂和指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至终点,耗去 $b_4\text{ mL}$ 。

[1] 写出步骤 ii 溶解试样时,不同价态锰的氧化物同草酸之间反应的化学方程式;写出用高锰酸钾滴定剩余还原剂的化学方程式。

[2] 用 a_1 、 a_2 、 a_3 、 b_1 、 b_2 、 b_3 和 b_4 写出试样中二价、三价和四价锰含量(分别用 X、Y、Z 表示)的计算式,单位用 mmol 表示。

第 4 题

轻质碳酸镁是广泛应用于橡胶、塑料、食品和医药工业的化工产品,它的生产以白云石(主要成分是碳酸镁钙)为原料。

4-1. 石灰石和卤水长期作用形成白云石,写出该反应的离子方程式。

4-2. 右图是省略了部分原子或离子的白云石晶胞。

[1] 写出图中标有 1、2、3、4、5、6、7 的原子或离子的元素符号。

[2] 在答题纸的图中补上与 3、5 原子或离子相邻的其他原子或离子,再用连线表示它们与 Mg 的配位关系。

4-3. 白云石分解所得 CaO 和 MgO ,加水制成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的悬浮液,通入适量 $\text{CO}_2(\text{g})$,实现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的分离。

已知:

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 \quad K_{\text{sp}} = 5.61 \times 10^{-12}$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \quad K_{\text{sp}} = 5.50 \times 10^{-6}$$

$$\text{MgCO}_3 \quad K_{\text{sp}} = 6.82 \times 10^{-6}$$

$$\text{CaCO}_3 \quad K_{\text{sp}} = 4.96 \times 10^{-9}$$

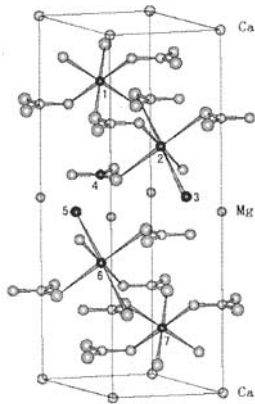
$$\text{H}_2\text{CO}_3 \quad K_{\text{a1}} = 4.30 \times 10^{-7}, \quad K_{\text{a2}} = 5.61 \times 10^{-11}$$

计算下列反应的平衡常数 K



4-4. 25°C , 100 kPa CO_2 在水中溶解度为 $0.0343\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将 100 mol MgO 和 100 mol CaO 加水制成 1000 L 悬浮液,通入 CO_2 ,使 Mg^{2+} 浓度达到 $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 浓度不超过 $10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,且不生成 MgCO_3 沉淀。通过计算说明如何控制 CO_2 的压力(假设 CO_2 在水中溶解符合亨利定律)。

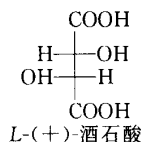
4-5. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液加热分解,得到产品轻质碳酸镁(实为碱式碳酸盐)。18.26g 轻质碳酸镁纯样品经高温分解完全后得 8.06g 固体,放出 3.36L(折合成标准状况)二氧化碳,通过推算,写出轻质碳酸镁的化学式(提示:轻质碳酸镁化学式所含的离子或分子数目为简单整数)。(相对原子质量:Mg:24.3 C:12.0 O:16.0 H:1.01)



第 5 题

酒石酸在立体化学中有特殊的意义。著名法国科学家 Louis Pasteur 曾通过研究酒石酸盐的晶体,发现了对映异构现象。在

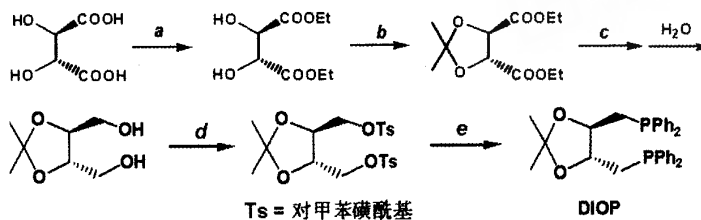
不对称合成中,手性酒石酸及其衍生物常被用作手性配体或用作制备手性配体的前体。



5-1. 天然 L-(+)-酒石酸的 Fischer 投影式如右图所示。请在答题纸所给出的结构图上用 R 或 S 标出 L-(+)-酒石酸的手性碳构型,并用系统命名法命名。

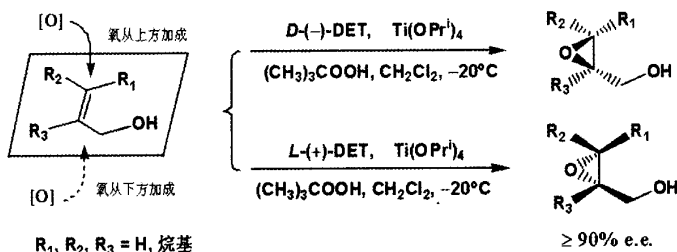
5-2. 在答题纸指定位置上画出 L-(+)-酒石酸的非对映异构体的 Fischer 投影式。该化合物是否有旋光性?为什么?

5-3. 法国化学家 H. B. Kagan 曾以天然酒石酸为起始原料合成了一种重要的手性双膦配体 DIOP,并用于烯烃的不对称均相催化氢化,获得很好的对映选择性。DIOP 的合成路线如下:

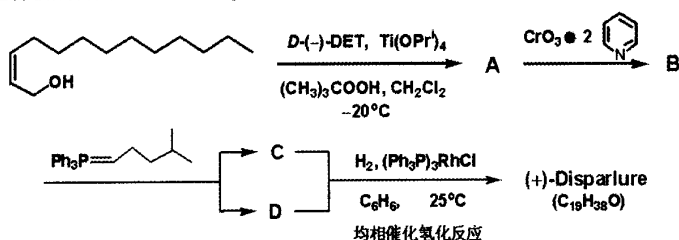


请在答卷纸的指定位置写出上述反应过程中 a, b, c, d 和 e 所代表的每一步反应的试剂及必要的反应条件。

5-4. 美国化学家 K. B. Sharpless 发现了在手性酒石酸二乙酯(DET)和 $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 的配合物催化下的烯丙醇类化合物的不对称环氧化反应,因而荣获 2001 年诺贝尔化学奖。该反应产物的立体化学受配体构型的控制,不同构型的 DET 使氧选择性地由双键平面上方或下方加成,如下图所示:



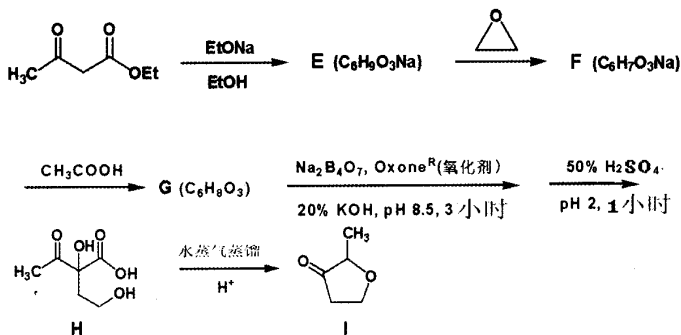
该不对称环氧化反应曾被成功用于 (+)-Disparlure (一种林木食叶害虫舞毒蛾性引诱剂) 的合成上,合成路线如下:



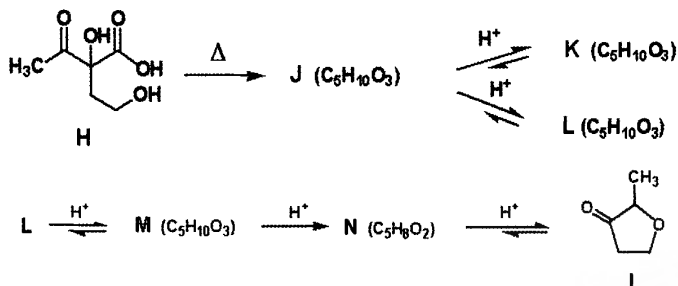
请在答卷纸的指定位置画出化合物 A、B、C、D 和 (+)-Disparlure 的立体结构。

第 6 题

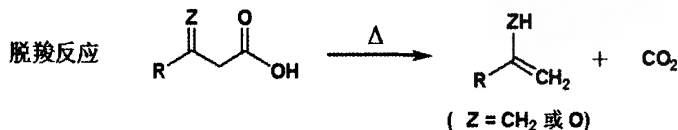
杂环化合物 2-甲基四氢呋喃-3-酮(即目标产物 I)是咖啡香气的主要成份之一,有多种合成方法。下面是一条由乙酰乙酸乙酯为起始原料的合成路线:



在合成路线的最后一步中,化合物 H 在水蒸汽蒸馏过程中发生下列反应,最终转变为目标产物 I:



提示:合成步骤中涉及到以下反应,



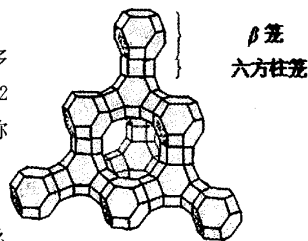
6-1. 请在答卷纸的指定位置写上化合物 E、F、G、J、K、L、M 和 N 的结构式。

6-2. 请分别指出化合物 J 与 K(或 J 与 L), K 与 L 之间是什么异构关系?

6-3. 除目标产物 I 被水蒸气蒸出之外,化合物 K、L 和 M 均留在母液中。请说明它们为什么不会被水蒸气蒸出?

第 7 题

沸石分子筛是重要的石油化工催化材料。右图是一种沸石晶体结构的一部分,其中多面体的每一个顶点均代表 1 个 T 原子(T 可为 Si 或 Al),每一条边代表 1 个氧桥(即连接 2 个 T 原子的氧原子)。该结构可以看成是由 6 个正方形和 8 个正六边形围成的凸多面体(称为 β 笼),通过六方柱笼与相邻的 4 个 β 笼相连接形成的三维立体结构,如右图所示:



7-1. 完成下列问题:

[1]若将每个 β 笼看作 1 个原子,六方柱笼看作原子之间的化学键,右图可以简化成什么结构? 在答题纸的指定位置画出这种结构的图形。

[2]该沸石属于 14 种布拉维点阵类型中的哪一种? 指出其晶胞内有几个 β 笼。

[3]假设该沸石骨架仅含有 Si 和 O 两种元素,写出其晶胞内每种元素的原子数。

[4]已知该沸石的晶胞参数 $a = 2.34\text{nm}$,试求该沸石的晶体密度。

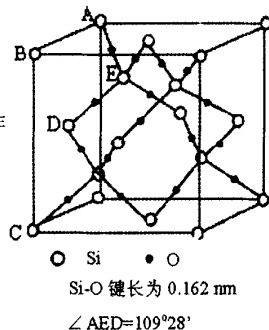
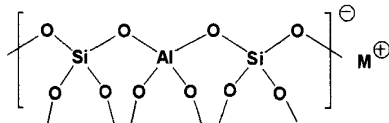
(相对原子质量:Si:28.0 O:16.0)

7-2. 方石英和上述假设的全硅沸石都由硅氧四面体构成,右图为方石英的晶胞示意图。

[1]求方石英的晶体密度。

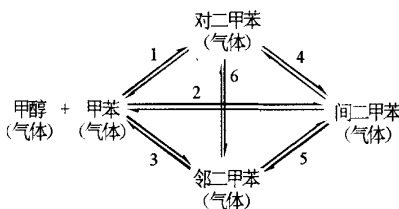
[2]比较沸石和方石英的晶体密度来说明沸石晶体的结构特征。

7-3. 一般沸石由负电性骨架和骨架外阳离子构成,利用骨架外阳离子的可交换性,沸石可以作为阳离子交换剂或质子酸催化剂使用。下图为沸石的负电性骨架示意图:



请在答题纸的图中画出图中所示负电性骨架结构的电子式(用“·”表示氧原子提供的电子,用“x”表示 T 原子提供的电子,用“*”表示所带负电荷提供的电子)。

7-4. 以甲醇为甲基化试剂的甲苯甲基化反应是石油化工中制备对二甲苯的重要方法之一,常用沸石分子筛为固体酸催化剂。该过程包含如下反应网络:



- [1]请回答其中有几个热力学上独立的化学反应。
- [2]若反应起始时体系中只有1摩尔甲醇和1摩尔甲苯,平衡时体系内对、间、邻二甲苯的含量分别为 x,y,z mol,请写出反应1的平衡常数 K_1 的表达式(以 x,y,z 表示)。
- [3]各物种在298.15K时的标准生成焓和熵列于下表:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
甲醇(气体)	-201.17	237.70
甲苯(气体)	50.00	319.74
水(气体)	-241.82	188.72
对二甲苯(气体)	17.95	352.42
间二甲苯(气体)	17.24	357.69
邻二甲苯(气体)	19.00	352.75

根据表中的热力学数据(假设表中数据不随温度变化),计算500K下反应1的平衡常数。

7-5.若使用有效孔径为0.65nm的沸石分子筛为上述反应的催化剂,主要产物是什么?简述理由。

(设苯的最小和最大直径分别为0.59nm和0.68nm,甲苯的最小和最大直径分别为0.59nm和0.78nm。下图为该沸石分子筛的孔道结构示意图。)

第8题

氢气被认为是理想的能源。从绿色化学的角度来考虑,作为人类能够长久依赖的未来能源,它必须是储量丰富,可再生,不会破坏环境。基于这一原则,普遍认为以植物为主的生物质资源是理想选择。乙醇可通过淀粉等生物质原料发酵制得,属于可再生资源,故通过乙醇制取氢气具有良好的应用前景。

- 8-1.已知通过乙醇制取氢气有如下两条路线:
- a. 水蒸气催化重整 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 4\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$
- b. 部分催化氧化 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$

从原子利用率的角度来看,哪条路线制氢更加有利?从热力学的角度看(用下表中298.15K的数据计算),哪一条路线更有利?

	$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ 298.15 K	-234.80	281.62
$\text{O}_2(\text{g})$ 298.15 K	0	205.15
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 298.15 K	-241.82	188.72
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 973.15 K	-216.89	231.67
$\text{H}_2(\text{g})$ 298.15 K	0	130.68
$\text{H}_2(\text{g})$ 973.15 K	19.79	165.18
$\text{CO}(\text{g})$ 298.15 K	-110.52	197.56
$\text{CO}(\text{g})$ 973.15 K	-89.74	233.64
$\text{CO}_2(\text{g})$ 298.15 K	-393.51	213.64
$\text{CO}_2(\text{g})$ 973.15 K	-361.55	267.82

- 8-2.最近人们又提出了如下路线:
- c. 催化氧化重整 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 5\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$

仅考虑298.15K时的情况,请说明该路线在热力学上相对于a,b两条路线有哪些优势?

- 8-3.路线c可看作是路线b反应与水煤气变换(Water-Gas Shift,WGS)反应
- $$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$

的偶合。由于路线b在低温下反应速率慢,乙醇利用率低,为了提高原料的反应速率,实际反应一般在973.15K下进行。

- [1]试问从热力学上看,该温度是否有利于WGS反应?
- [2]试问应采用什么措施既能保证乙醇利用率又能充分发挥WGS反应的作用?

- 8-4.水煤气变换反应在实际生产过程中需要在加压(如 $6 \times 10^5 \text{ Pa}$)条件下进行。简述理由。

2006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](#), [复旦大学化学系](#)
作者单位:
刊名: [化学教育](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION](#)
年, 卷(期): 2006, 27(3)
被引用次数: 0次

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxjy200603025.aspx

授权使用: 洛阳理工学院(lylg), 授权号: eb4a8c8f-6314-4215-aedf-9dc10150b082

下载时间: 2010年7月28日