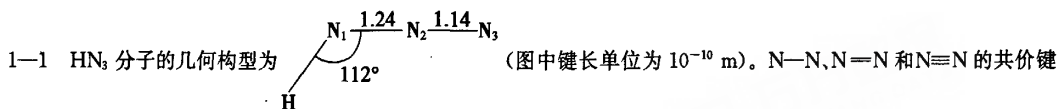


中国化学会第 21 届全国高中学生化学竞赛(决赛)

理 论 试 题

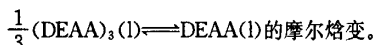
第 1 题 叠氮化合物不仅是重要的化工原料,也是良好的炸药和火箭推进剂,在国防和工业生产中有着广泛的应用。



键长分别为 1.40×10^{-10} 、 1.20×10^{-10} 和 $1.09 \times 10^{-10} \text{ m}$,试画出 HN_3 分子的共轭结构式。

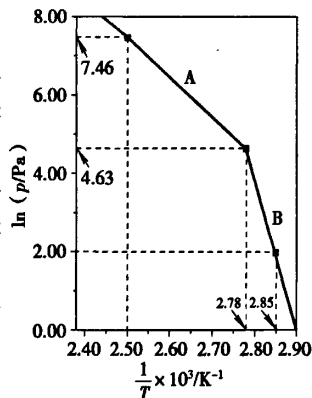
1—2 叠氮有机铝化合物是多种叠氮化反应的试剂。在室温下,将一定量 NaN_3 、苯和 Et_2AlCl 混合,剧烈搅拌反应 24 h,常压蒸除溶剂,减压蒸馏得到叠氮二乙基铝(Et_2AlN_3 ,缩写 DEAA)。在低温下, Et_2AlCl 形成稳定的二聚体,DEAA 则形成稳定的三聚体。在上述聚合体中 Al 原子都是 4 配位,而且乙基的化学环境相同。试画出 Et_2AlCl 二聚体和 DEAA 三聚体的结构式。

1—3 DEAA 的饱和蒸气压与温度的关系曲线如右图所示。试计算反应



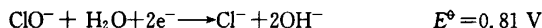
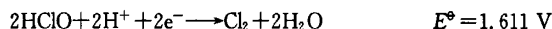
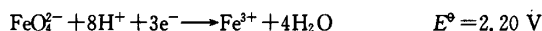
1—4 取浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DEAA 的苯溶液,用凝固点下降法测得溶质的平均相对分子质量为 372(DEAA 三聚体的相对分子质量为 381),试计算 $(\text{DEAA})_3$ 在该溶液中的解离率。

1—5 叠氮桥配合物不仅表现出多样化的桥联方式和聚合结构,在分子磁性材料研究中极具价值。试画出叠氮桥联形成的双核配合物中叠氮根作桥联配体的各种可能方式(用 M 表示金属离子)。



第 2 题 高铁酸钾(K_2FeO_4)是一种新型选择性氧化剂和超铁电池的正极材料,在水处理、有机合成、电池工业等方面展现出广阔的应用前景。

早在 1951 年,Thompson 等已成功地利用化学方法合成了纯度为 97%~99% 的 K_2FeO_4 。已知相关物质的标准电极电势如下:



2—1 试写出以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源、 KClO 为氧化剂,在 KOH 溶液中制备 K_2FeO_4 的离子方程式。

2—2 研究发现, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 能催化溶液中 K_2FeO_4 的分解。在相同条件下,分别以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ 为原料制备 K_2FeO_4 ,哪种铁源制备 K_2FeO_4 的产率较高? 简述理由。

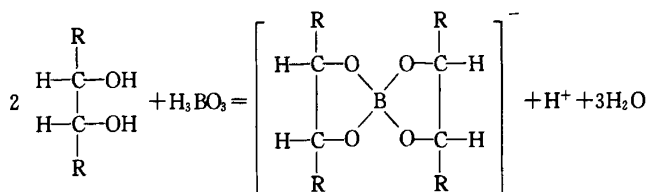
2—3 高铁酸在水溶液中有 4 种形体,其酸常数为 $\text{p}K_{a1}=1.6$ 、 $\text{p}K_{a2}=3.5$ 、 $\text{p}K_{a3}=7.3$ 。pH=1.0 的该溶液 4 种形体中哪 2 种是主要的? 写出它们的化学式。

2—4 K_2FeO_4 在 KOH 溶液中可将甲苯氧化成苯甲醛, FeO_4^{2-} 转化为红棕色沉淀和绿色溶液(绿色是由 FeO_3^{2-} 呈现的),该绿色溶液与适量 S^{2-} 发生氧化还原反应生成深色沉淀,组成分析发现该沉淀为 3 种物质的混合物,写出它们的化学式。

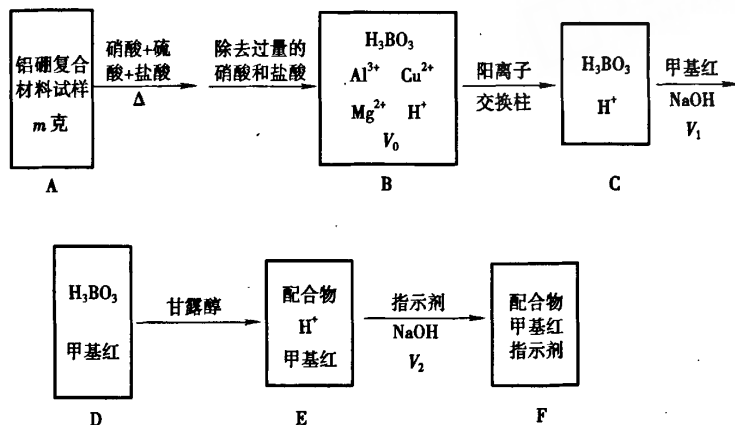
2—5 以 K_2FeO_4 作为锂离子电池的正极材料,可嵌入/脱嵌 Li^+ 离子。1.00 g K_2FeO_4 的理论容量为 406 mAh,请通过计算写出 K_2FeO_4 可逆嵌入/脱嵌 Li^+ 的方程式。

第 3 题 近年来人们开发了一种由铝合金和碳纤维组成的铝合金基—碳纤维复合材料。该材料具有比铝合金更高的比强度和比模量,可用于航空、航天飞行器。有人设计了一种分析这种复合材料中硼含量的方法:用混酸溶解 m 克样品,配成体

积为 V_0 的试样溶液;通过强酸性阳离子交换树脂除尽溶液中的金属阳离子;以甲基红为指示剂,用 NaOH 溶液中和试样溶液;加入甘露醇,使硼酸($K_a=5.8 \times 10^{-10}$)定量地转变为甘露醇-硼酸配合物($K_a=8.4 \times 10^{-6}$),反应方程式为:



再加入适当指示剂,用 NaOH 溶液滴定到终点。主要分析流程图如下(图中只列出主要物质,其他少量物质的干扰可以不予考虑)。



3—1 写出从 A 框到 B 框生成 H_3BO_3 的反应方程式以及 H_3BO_3 在水溶液中的电离方程式。

3—2 除去过量酸后的热溶液在冷却至室温过程中有时析出白色鳞片状晶体。写出该晶体的化学式并解释为什么晶体呈片状。

3—3 从 C 框到 D 框的滴定操作过程中,是否需要准确地中和 H^+ ? 简述原因。

3—4 从原理上分析 D 框到 E 框这一步操作的目的。

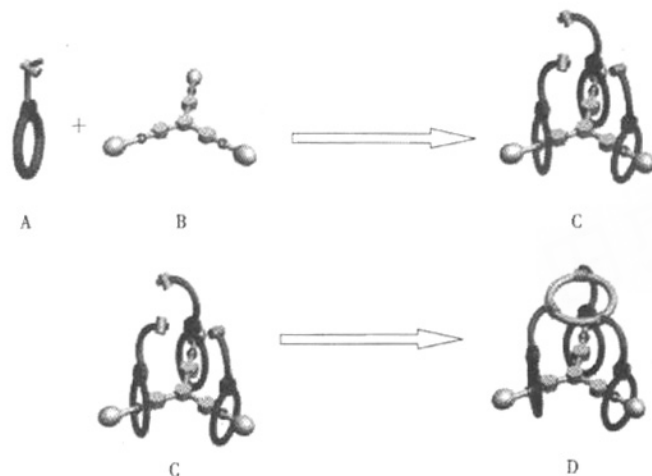
3—5 如果 E 框中配合物和 NaOH 滴定剂的浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,请估算滴定到化学计量点时的 pH,并指出从 E 框到 F 框的滴定过程中,应该选用哪种指示剂? 滴定终点的颜色是什么?

指示剂	变色范围 pH	颜色		$\text{p}K_{\text{HIn}}$
		酸式	碱式	
甲基橙	3.1~4.4	红	橙黄	3.4
甲基红	4.4~6.2	红	黄	5.0
酚红	6.7~8.4	黄	红	8.0
酚酞	8.2~10.0	无	紫红	9.4

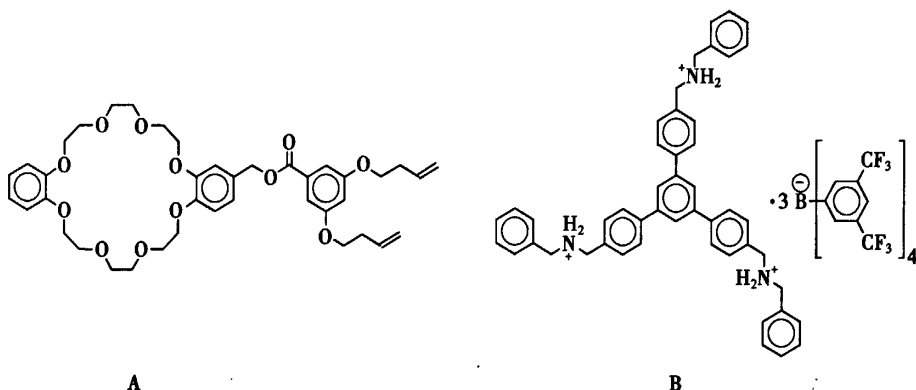
3—6 V_0 、 V_1 和 V_2 的单位都为 mL, M_B 为硼的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $c(\text{NaOH})$ 为 NaOH 溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),请给出被测溶液中硼含量($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的计算式。

第 4 题 1967 年, C. J. Pedersen 发表了关于冠醚合成和选择性配位碱金属离子的论文,开创了超分子化学新领域。超分子主要是指分子通过非共价键完成自我识别与自我组装过程形成的具有特定结构的分子聚集体。在超分子层次上,化学与生命、环境、材料、信息等等学科相互交叉,形成超分子科学。目前,超分子科学在分子器件、基因结构、纳米材料等方面取得了巨大进展,已成为 21 世纪一个十分活跃的前沿领域。

近期化学家合成了一种结构非常特殊的超分子,其设计思路是,利用分子自我识别与自我组装的能力,将3个环状化合物套入Y型分子的骨架上,再通过化学反应将3个环状化合物的侧链进行关环形成第4个环。图示如下:



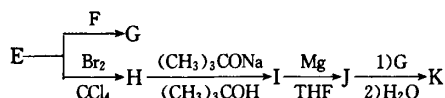
4—1 已知化合物 A、B 的结构分别如下图所示,试问:它们通过什么作用进行自我识别与自我组装?



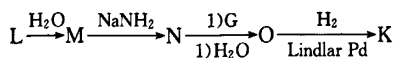
4—2 在用邻苯二酚和 1,8-二氯-3,6-二氧杂辛烷进行【2+2】环化合成化合物 A 中的大环冠醚部分时,需用到 2 种方法以提高成环产率,即高度稀释和加入金属离子(模板离子)。试说明为什么加入模板离子会提高产率? 对 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 而言哪种离子作模板产率最高? 为什么?

4—3 将超分子 C 转变为 D 时使用的化学反应通常称之为烯烃复分解反应,生成 D 的同时,还生成另一种化合物 E。已知 D 中的第 4 个环为三十三元环,试问,化合物 E 是什么? 反应过程中每生成一个 D 同时生成几个 E?

4—4 K 是合成化合物 A 的原料之一,以 E 为主要原料合成 K 的路线如下,请写出 F、G、H、I、J、K 所代表的化合物或反应条件。



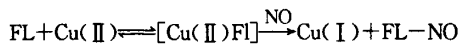
4—5 K 也可以用如下所示的路线合成,写出 L、M、N、O 所代表的化合物。



第 5 题 NO 可经氮氧化物酶催化在生命过程中产生,并在此过程中起重要作用,但是,人们至今尚未探明 NO 参与代谢的细节。因此,发展能够在生物环境下实时检测 NO 的方法,成为摆在化学家、生物学家以及工程师们面前的课题。小分子荧

光检测器在实时检测生物体内 NO 的领域具有良好的应用前景。

最近,化学家合成了一组荧光分子($FL_1 \sim FL_5$),可用于生物体内 NO 的实时检测。先将荧光分子与 $CuCl_2$ 制成配合物,当体系中有 NO 出现时,NO 与配合物相互作用,从中置换出铜(I),通过对比反应前后体系荧光光谱的变化,即可检测 NO。原理示意如下(FL 代表荧光配体):

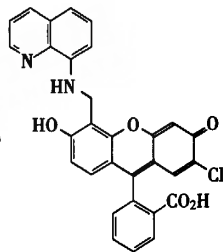
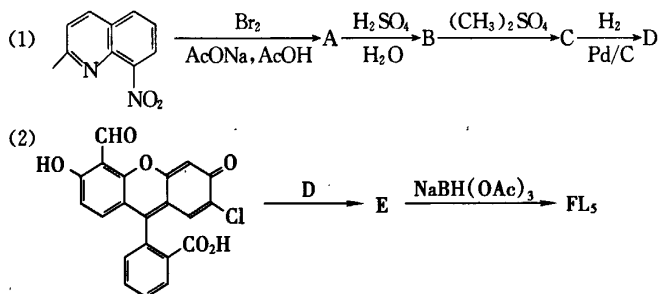


合成的荧光配体 FL_1 见右下图:

5—1 已知 FL_1 与 $CuCl_2$ 生成的配合物分子式为 $C_{30}H_{18}N_2O_5Cl_2Cu$,其中铜为 4 配位,试写出该配合物的结构式。

5—2 NO 与 5—1 的配合物作用,生成分子式为 $C_{30}H_{18}N_2O_5Cl$ 的化合物和 $CuCl$,试写出该化合物最可能的结构式。

5—3 荧光分子 FL_6 ($C_{32}H_{21}N_2O_7Cl$) 的合成路线如下,请写出 A、B、C、D、E 以及 FL_6 的结构式。



第 6 题 2007 年诺贝尔化学奖授予德国科学家 G. Ertl,以表彰他在“固体表面化学过程”研究中做出的贡献。化学工业中广泛使用的负载型催化剂(主要由载体和表面活性组分组成)的制备科学,就是典型的固体表面化学过程的应用。例如, $NiO/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂由 $\gamma-Al_2O_3$ 载体和 NiO 活性组分组成。研究表明, $\gamma-Al_2O_3$ 中的 O^{2-} 具有 NaCl 晶体中 Cl^- 的堆积方式, $\gamma-Al_2O_3$ 的主要暴露面为 C 层或 D 层(如图 1 所示),它们的暴露机会均等,分布在该面上的 O^{2-} 和 Al^{3+} 如图 2 所示。

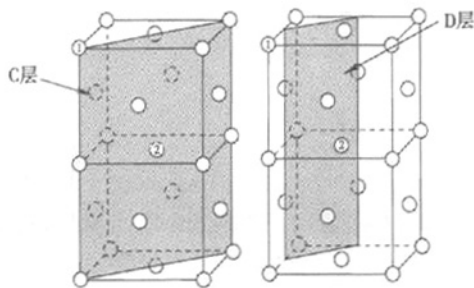


图 1

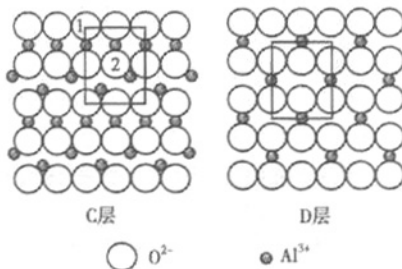


图 2

6—1 在 C 层和 D 层的单位网格(即图 2 中的方框)内分别有几个处于由体相暴露出来的四面体空隙中的 Al^{3+} 和八面体空隙中的 Al^{3+} ?

6—2 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中分散在表面的 NiO 的 Ni^{2+} 进入能形成表面四面体配位和八面体配位的位置,且与 Ni^{2+} 相伴的 O^{2-} 按 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 堆积方式外延(假定只形成“单分子层”),请问在 C 层和 D 层的单位网格中各能容纳几个 Ni^{2+} ?

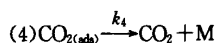
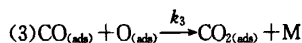
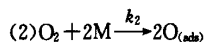
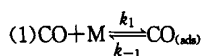
6—3 将 NiO 换为 CuO ,文献报道 Cu^{2+} 只能存在于表面的八面体空隙中,如果用氢还原不同配位环境的铜($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$),请估计还原温度较低的表面 Cu^{2+} 分布在 C 层还是 D 层中? 简述理由。

6—4 已知 O^{2-} 离子半径为 0.140 nm ,试估算 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的最大单层分散值(以每 100 m^2 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面单层分散多少毫摩尔的 CuO 表示)。

6—5 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可以用于 CO 的催化氧化: $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$ 。若在 $p^\ominus$ 、 473 K 下,有 $2 \text{ mol CO}(\text{g})$ 被完全催化氧化生成 $\text{CO}_2(\text{g})$,请计算此过程中的反应焓变。

已知 298 K 下的热力学数据: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在温度 $T = 298 \sim 500 \text{ K}$ 范围内热容 $C_p, \text{m}(\text{CO}, \text{g}) = 29.556 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p, \text{m}(\text{O}_2, \text{g}) = 29.526 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p, \text{m}(\text{CO}_2, \text{g}) = 27.437 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

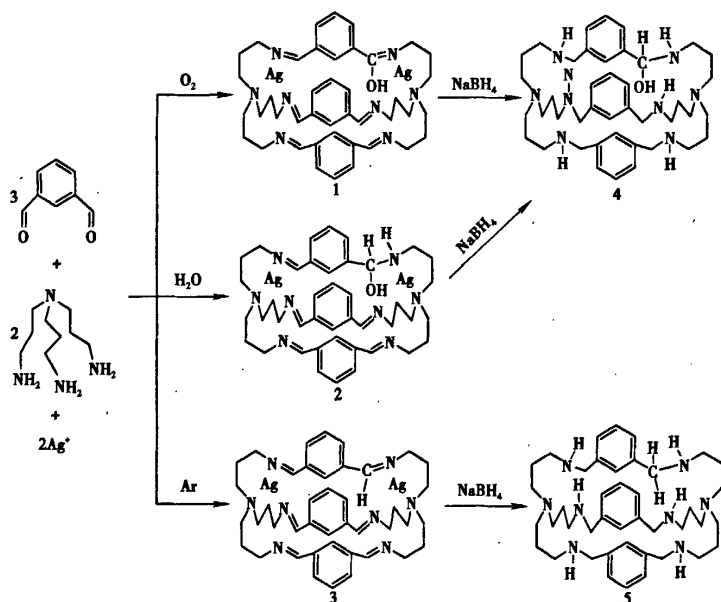
6—6 CO 的低温催化消除通常采用以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的负载型催化剂,人们对其反应机理已经有了较深入的研究。实验结果表明, CO 在催化剂表面与 O_2 反应的可能历程如下:



式中 M 为表面活性位,在该实验条件下 M 的数量为定值,下标 ads 表示吸附态。

请用稳态近似法推导其速率方程,速率用 $\frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$ 表示。

第 7 题 过渡金属大环配合物可以用作模拟金属酶的活性中心,其中 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物因可活化 O_2 等小分子而倍受关注。最近有人在空气中以间苯二甲醛和三(3-氨基)胺(缩写为 trpn)在 Ag^+ 离子存在下通过胺醛缩合生成 $\text{Ag}(\text{I})$ 席夫碱大环配合物 1,并对其中心氧原子的来源进行了研究,相关合成路线如下(图中未标出银的配位键):



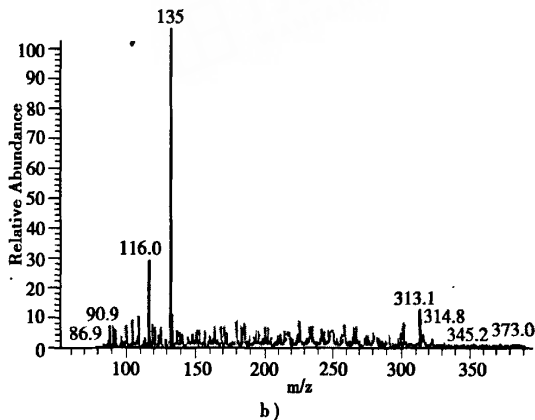
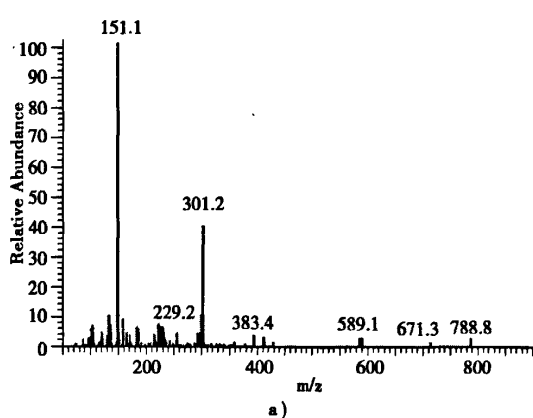
7—1 将纯化所得产物做了元素分析和红外光谱等基本表征,化合物的官能团在红外光谱上产生不同的特征吸收峰,如何利用配合物 1 的红外光谱判断产物中不含原料及低分子量的线性聚合物类的副产物?

7—2 在氩气氛中得到了配合物 3,将配合物 1 和 3 在氩气氛中用足量的 NaBH_4 还原,得到化合物 4 和 5,并进行了红外

光谱研究。请推测化合物 4 和 5 红外光谱上最主要的差别是什么?

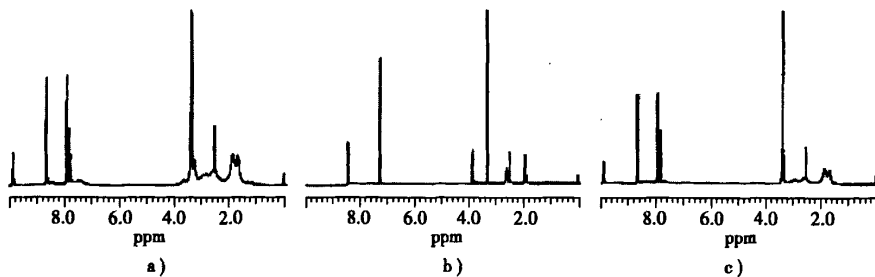
7—3 测定了配合物 1 和 3 的晶体结构,结果发现配合物 3 中无氧,配合物 1 中和 O 原子相连的 C 原子的相关结构数据为: C—O 键长为 150.0 pm、C—N 键长为 124.7 pm、N—C—O、C—C—O 和 N—C—C 的键角分别为 126.0°、112.5°和 121.5°,如何利用这些数据说明在空气中得到的确实是配合物 1,而不是由于 H₂O 分子在 C=N 双键上的加成所得到的配合物 2?

7—4 在盐酸存在下将配合物 1 和 3 水解,过滤,滤液经分离除去 trpn 后的剩余组分经高效液相色谱分析,配合物 1 的水解产物色谱图上显示有 A 和 B 两个组分,代表纯组分相对量的峰面积比为 33.02 : 66.09 (A : B),而配合物 3 的水解产物仅有一种组分 C。对 A 和 B 进行了质谱表征,其电喷雾质谱图分别为(a)和(b)(质谱图的纵坐标为相对丰度,横坐标为质荷比,相对丰度 100%的峰对应的质荷比为 $M+1$)。



说明 A、B 和 C 各为何物。

7—5 在无 trpn、其他条件和合成配合物 1 相同时, AgNO₃ 在空气中不能氧化间苯二甲醛。对配合物进行氢核磁共振实验,所得谱图如下(图中不同位置的信号表示氢的化学环境不同),其中(a)图对应配合物 1, (b)图对应无氧条件下新鲜制备的配合物 3, (c)图对应配合物 3 在空气中放置一周后所得样品。结合前面几步的实验能否判断配合物 1 中氧原子的来源? 请简述理由。



2008 年全国高中学生化学竞赛暨冬令营在古城南京举行

第 21 届全国高中学生化学竞赛暨冬令营于 2008 年 1 月 8 日至 14 日在江苏省南京市举行。参加本届冬令营的有来自全国各省、市、自治区和香港、澳门特别行政区的 32 支代表队;有两院院士、教育部门专家和学者;共计 400 余人。全国各地的高中生在这座具有悠久历史的文化古城、在竞赛和冬令营活动中挥洒明智才智、探索化学世界。

本届冬令营主要包括化学理论和实验竞赛、中科院院士主讲的科普讲座、学生和教师的文艺联欢、参观南京大屠杀纪念馆、游览南京中山陵园风景区、参观中石化扬子石化公司等活动。整个冬令营活动徜徉在古城南京独特的文化氛围中,为促进化学教育教学新思想与新方法的交流、推动大学与中学的化学教育教学改革、提高我国化学教育教学水平产生积极意义和深远影响。