

化学 奥林匹克

中国化学会第 22 届全国高中学生化学竞赛(决赛) 理论试题

(2009 年 1 月 7 日 陕西西安)

第 1 题

金在自然界中主要以分散的单质形式存在,需要先富集再提炼。富集后的精矿用混汞法、氰化法等工艺提取金。混汞法是使矿浆中的金粒与汞生成金汞齐,然后蒸去汞得到海绵金(又称汞金)。氰化法是在氧化剂(如空气或氧气)存在下,用可溶性氰化物(如 NaCN)溶液浸出矿石中的金(浸出产物为 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$),再用置换法或电沉积法从浸出液中回收金。

1-1 写出用氰化物溶金反应和用 Zn 粉置换金的化学反应方程式。

1-2 已知 $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.69 \text{ V}$, $K_a^\circ(\text{HCN}) = 4.93 \times 10^{-10}$, $\beta_2([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 2.00 \times 10^{38}$, $F = 96.485 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

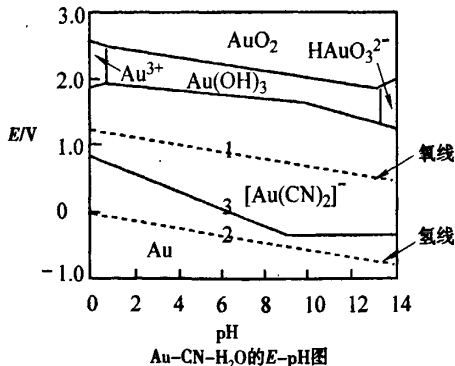
设配制的 NaCN 水溶液的浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,生成的 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 配离子的浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,空气中 O_2 的体积分数为 0.210,计算 298 K 时在空气中溶金反应的自由能变。

1-3 当电极反应中有 H^+ 或 OH^- 时,其电极电势 E 将受 pH 的影响, E -pH 图体现了这种影响。

E -pH 图上有 3 种类型的线:电极反应的 E 与 pH 有关,为有一定斜率的直线;电极反应的 E 与 pH 无关,是一条平行于横坐标的直线;非氧化还原反应,是一条平行于纵坐标的直线。

电对的 E -pH 线的上方,是该电对的氧化型的稳定区, E -pH 线的下方,是还原型的稳定区;位于高位置线的氧化型易与低位置线的还原型反应;各曲线的交点所处的 E 和 pH,是各电极的氧化型和还原型共存的条件。

下图是氰化法溶金过程的 Au-CN- H_2O 系统的 E -pH 图,试借助该图对溶金反应和溶金的工艺条件进行讨论。



Au-CN- H_2O 的 E -pH图

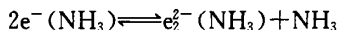
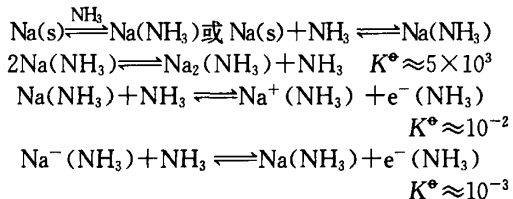
第 2 题

液氨是一种广泛使用的类水溶剂。

2-1 作为溶剂, NH_3 分子也能发生类似于 H_2O 分子的缔合作用,说明发生这种缔合的原因和比较这种缔合作用相对于水的大小。

2-2 以液氨作为溶剂最引起化学家兴趣的是它能够溶解一些金属,如电极电势小于 -2.5 V 的碱金属、部分碱土金属及镧系元素可溶于液氨,形成蓝色的具有异乎寻常性质的亚稳态溶液,这种溶液具有顺磁性和高的导电性,溶液的密度比纯溶液的密度小。碱金属的液氨溶液是可供选择使用的强还原剂,广泛应用于合成一些非正常氧化态的金属配合物和其他化合物。

研究发现在金属 Na 的液氨溶液中存在着以下反应:

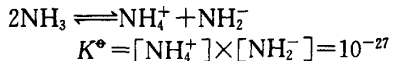


金属 Na 在液 NH_3 溶剂中生成氨合金属 $\text{Na}(\text{NH}_3)$ 、 $\text{Na}_2(\text{NH}_3)$, 氨合阳离子 $\text{Na}^+(\text{NH}_3)$, 氨合阴离子 $\text{Na}^-(\text{NH}_3)$ 及氨合电子 $\text{e}^-(\text{NH}_3)$ 、 $\text{e}_2^{2-}(\text{NH}_3)$ 等物种。

试根据以上信息解释碱金属液氨溶液的高导电性和顺磁性。

写出 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ 与 K 在液氨中的反应方程式。

2-3 溶剂 NH_3 分子自动电离形成铵离子和氨基离子:



其离子积常数 K° 虽然比 H_2O 的 K_w° 小得多,但同样可以建立类似于水体系中的 pH 标度。试建立这种标度,确定酸性、中性和碱性溶液的 pH。

2-4 在液氨中的许多反应都类似于水中的反应,试写出 TiCl_4 、 Zn^{2+} 和 Li_3N 在液氨中反应的方程式。

2-5 在水体系中以标准氢电极为基准建立了标准电极电势系统,在液氨体系中同样也以标准氢电极建立类似于水体系的液氨体系中的标准电极电势系统。试写出标准氢电极的半反应方程式及标准电极电势。

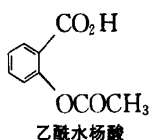
2-6 在液氨体系中某些金属的标准电极电势跟这些金属在水溶液的标准电极电势十分相近。已知在液氨体系中, $6\text{NH}_4^+ + \text{N}_2 + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 8\text{NH}_3$ 的 $E^\circ = 0.04 \text{ V}$ 。试设计一个在液氨中实施用氢固氮的反应, 并预计其反应条件, 简述理由。

2-7 液氨作为溶剂在化学分析中广泛用于非水滴定, 试述哪些不宜于在水溶液中滴定的酸碱体系可以在液氨中进行。

第 3 题

复方阿司匹林片是常用的解热镇痛药, 其主要成分为乙酰水杨酸。我国药典采用酸碱滴定法对其含量进行测定。

虽然乙酰水杨酸(相对分子质量 180.2)含有羧基可用 NaOH 溶液直接滴定, 但片剂中往往加入少量酒石酸或柠檬酸稳定剂, 制剂工艺过程中也可



能产生水解产物(水杨酸、醋酸), 因此宜采用两步滴定法。即先用 NaOH 溶液滴定样品中共存的酸(此时乙酰水杨酸也生成钠盐), 然后加入过量 NaOH 溶液使乙酰水杨酸钠在碱性条件下定量水解, 再用 H_2SO_4 溶液返滴定过量碱。

3-1 写出定量水解和滴定过程的反应方程式。

3-2 定量水解后, 若水解产物和过量碱浓度均为 0.10 mol/L , H_2SO_4 溶液浓度为 0.1000 mol/L , 则第二步滴定的化学计量点 pH 是多少? 应选用什么指示剂? 滴定终点颜色是什么? 若以甲基红作指示剂, 滴定终点 pH 为 4.4, 则至少会有多大滴定误差? (已知水杨酸的离解常数为 $\text{p}K_{\text{a}1} = 3.0$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 13.1$; 醋酸的离解常数为 $\text{p}K_{\text{a}} = 1.8 \times 10^{-5}$)。

3-3 取 10 片复方阿司匹林片, 质量为 $m(\text{g})$ 。研细后准确称取粉末 $m_1(\text{g})$, 加 20 mL 水(加少量乙醇助剂), 振荡溶解, 用浓度为 $c_1(\text{mol/L})$ 的 NaOH 溶液滴定, 消耗 $V_1(\text{mL})$, 然后加入浓度为 c_1 的 NaOH 溶液 $V_2(\text{mL})$; 再用浓度为 $c_2(\text{mol/L})$ 的 H_2SO_4 溶液滴定, 消耗 $V_3(\text{mL})$, 试计算片剂中乙酰水杨酸的含量($\text{mg}/\text{片}$)。

第 4 题

金属 Li 在常温常压下与 N_2 气反应生成红棕色的离子化合物 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, 该晶体有良好的导电性, 具有潜在应用价值。X-射线衍射分析确定, $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 晶体是由 Li_2N^- 平面层和非密置的 Li^+ 层交替叠加而成, 其中 Li_2N^- 平面层中的 Li^+ 如同六方石墨层中的 C 原子, N^{3-} 处在六元环的中心, N—N 间的距离为 364.8 pm 。非密置层中的 Li^+ 与上下 Li_2N^- 层中的 N^{3-} 呈直线相连, N—Li—N 长度为 387.5 pm 。已知 N^{3-} 和 Li^+ 离子半径分别为 146 pm 和 59 pm 。请完成下列问题。(相对原子质量: Li 6.94; O 16.00; Ti 47.88)

4-1 分别画出 Li_2N^- 层的结构, 最小重复单位以及 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 的晶胞。

4-2 确定该晶体的结构基元、点阵型式以及 N^{3-} 的 Li^+ 离子配位数。

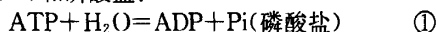
4-3 计算 Li_2N^- 层 Li—N 中间距离。

4-4 通过计算说明 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 晶体导电的原因。假如 N^{3-} 作六方最密堆积(hcp), 指出 Li^+ 离子占据空隙类型及占据百分数, 回答该结构的 Li_3N 能否导电, 简述理由。

4-5 金属 Li 在高温下与 TiO_2 反应可生成多种晶型的 LiTi_2O_4 , 其中尖晶石型 LiTi_2O_4 为面心立方结构。 O^{2-} 作立方最密堆积(ccp), 若 Li^+ 离子有序地占据四面体空隙, Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 离子占据八面体空隙。已知晶胞参数 $a = 840.5 \text{ pm}$, 晶体密度 $D = 3.730 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。请分别计算晶胞中所含原子数目和 O^{2-} 离子半径的最大可能值。若不计其他离子, 给出以 Li^+ 离子为顶点的最小单位。

第 5 题

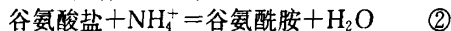
新陈代谢不仅需要酶, 而且需要能量。糖类是细胞的主要能源物质之一, 脂肪是生物体内储存能量的主要物质。但是, 这些有机物中的能量都不能直接被生物体利用, 它们只是在细胞中随着这些有机物逐步氧化分解而释放出来, 并且储存在生物活性体系中一种非常重要的高能磷酸化合物三磷酸腺苷(简称 ATP)中才能被生物体利用。ATP 是新陈代谢所需能量的直接来源, 它是许多生化反应的初级能源。ATP 的水解是一个较强的放能作用, 在有关酶的催化作用下, ATP 水解转化成二磷酸腺苷(简称 ADP)和磷酸盐:



已知 298.2 K 时该反应: $\Delta_r G_{\text{m},1}^\circ(298.2 \text{ K}) = -30.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

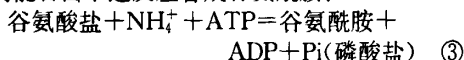
$$\Delta_r H_{\text{m},1}^\circ(298.2 \text{ K}) = -20.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r C_p \approx 0$$

310.2 K (人体温度)时反应:



$$\Delta_r G_{\text{m},2}^\circ(310.2 \text{ K}) = 15.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5-1 通过计算回答在 310.2 K , 标准状态下, 人体内能否由下述反应合成谷氨酰胺?



5-2 计算 310.2 K 时反应③的标准平衡常数 K° 。

5-3 ATP 消耗后, 可通过另外的途径复生。在另一种酶的催化作用下, ADP 可以接受能量, 同时与一个磷酸结合, 从而转化成 ATP。例如在糖酵解反应的过程中, 如果 1 mol 葡萄糖完全降解, 消耗 2 mol ATP, 又产生 38 mol ATP。计算在标准状态下, 310.2 K 时, 1 mol 葡萄糖完全降解过程贮能 $\Delta_r G$ 是多少?

5-4 许多磷酸酯水解是放能反应, ATP 水解释放的能量不是最大的, 也不是最小的。从热力学角度说明, 为什么许多生物代谢过程中有 ATP 参加。

第 6 题

有人用核磁共振研究卤化氢(HX)对烯烃的高压加成反应。反应式为: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$

A 表示 HCl, B 表示丙烯, AB 表示加成产物 2-氯丙烷。反应开始时产物的起始浓度 $c_0(\text{AB}) = 0$ 。

6-1 对于 A 为 m 级, B 为 n 级的反应, 在较短时间间隔内 Δt , 有:

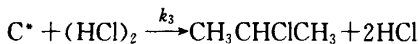
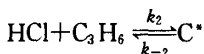
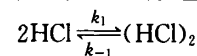
$$c(\text{AB})/c(\text{A}) = kc^{m-1}(\text{A})c^n(\text{B})\Delta t$$

实验发现,上述加成反应的 $c(\text{AB})/c(\text{B})$ 与 $c(\text{B})$ 无关,而在保持 $c(\text{B})$ 不变的条件下,分别取 p_A 为 $9p^\circ$ 、 $6p^\circ$ 、 $3p^\circ$ ($p^\circ = 100 \text{ kPa}$) 时,测得 $c(\text{AB})/c(\text{A})$ 值之比为 $9:4:1$ 求该反应各反应物的级数和反应总级数(按理想气体处理)。

6-2 以 $dc(\text{AB})/dt$ 表示该反应速率,写出速率方程。

6-3 设 $c(\text{A})$ 为 $a \text{ mol/L}$ 且保持不变, $c_0(\text{B}) = 1 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{AB}) = 0$, 写出 $c(\text{B}) = 0.25 \text{ mol/L}$ 时反应所需时间的表达式。

6-4 有人提出该反应的反应历程为

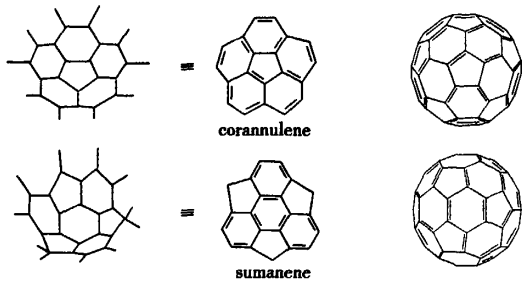


请根据有关假设推导出该反应的速率方程,写出表观速率系数的表达式,将速率方程与 6-2 的结论进行比较,说明什么问题?

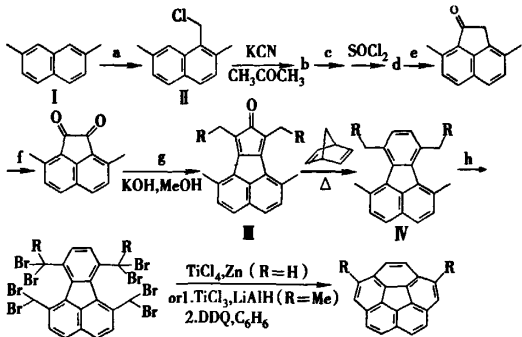
6-5 实验测得该反应在 70°C 时的表观速率系数为 19°C 时的 $1/3$, 试求算该反应的表观活化能 E_a 。

第 7 题

近年来,非平面多环芳烃由于在有机光电材料等方面的应用价值和有机结构方面的理论意义而成为国际上一个十分活跃的研究领域。心环烯(corannulene)和花烯(sumanene)是 2 种代表性的非平面多环芳烃,它们实际上是富勒烯 C_{60} 表面上 2 个典型的结构单元,也是碳纳米管封端的结构片段,具有碗状结构,被称为布基碗。



7-1 一种合成心环烯的路线如下,请指出其中 a-h 代表的反应条件和/或化合物。

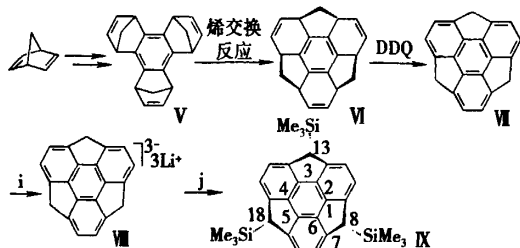


7-2 写出原料 I 和第一个中间产物 II 的系统名称。

7-3 有 III 到 IV 的反应中,除目标分子外,还生成 2 种小分子副产物,写出它们的结构简式或名称。

7-4 指出最终产物心环烯($\text{R}=\text{H}$)及其二甲基化物($\text{R}=\text{CH}_3$)分子中的对称元素。

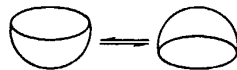
7-5 一种合成花烯的路线如下,请指出其中 i 和 j 代表的主要试剂或条件。



7-6 化合物 V 的立体异构体中,只有一种异构体能经过烯交换反应得到 VI,请指出是哪一种? 简述理由。

7-7 实验中, VIII 转变为 IX 的反应只得到题给的一种立体异构体,简述理由。

7-8 花烯 VII 分子的碗-碗翻转能垒低:



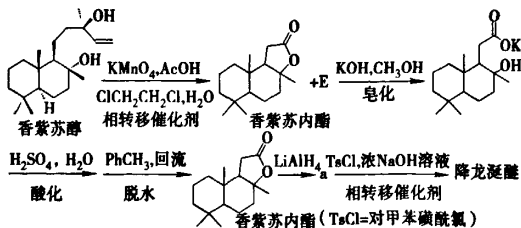
但 IX 却难以翻转,简述理由。

7-9 最近文献报道了 IX 的 10,15,20-三甲基取代衍生物。请画出该衍生物的结构,并指出有无手性? 简述理由。

第 8 题

龙涎香与麝香、灵猫香、海狸香并称四大动物香料,自古就是最为稀有和名贵的天然香料。天然龙涎香来自抹香鲸,由于鲸类濒临灭绝,来源极为稀少、国际市价相当于黄金。降龙涎醚是龙涎香的真正发香成分,也是公认的天然龙涎香最佳代用品,目前工业上由香紫苏醇经香紫苏内酯合成,香紫苏醇来源于芳香植物香紫苏(陕西南泥湾等地已大规模种植多年)。

一种由香紫苏醇合成降龙涎醚的路线如下:



8-1 香紫苏醇分子中有几个手性碳原子? 指出侧链上和环内带有羟基的手性碳原子的构型(用 R, S 表示)。

8-2 香紫苏醇经高锰酸钾氧化得到香紫苏内酯和另一副产物 E 的混合物,该混合物经水解、酸化和成环后,得到同一产物香紫苏内酯。E 的相

对分子质量为 310.43, 其组成为 C 69.64%, H 9.74%, O 20.62%。请写出 E 的立体结构式。

8-3 写出中间产物 a 和降龙涎醚的立体结构式(用楔形线表示)。

8-4 写出由中间产物 a 到降龙涎醚的最可能反应机理(用反应式表示)。

(上接第 65 页)

$10^{-5} \sim 10^{-6}$; 同理, $K \approx 10^5$ 时配位体过量 10^{-3} 倍, 表明反应已经很完全了, 因此可认为 $K \gg 1$ 和 $K \approx 1$ 的界限为 $10^5 \sim 10^6$ 。

3 上述结果在其他反应中的体现

(1) 把上述分界值代入 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, 式中 R 为气体常数, $\ln$ 为自然对数, T 为绝对温度。当 $T = 298 \text{ K}$, 把 $K = 10^5$ 、 10^{-5} 代入得 $\Delta G^\circ = \pm 28.5 \text{ kJ/mol}$, 而 $K = 10^6$ 、 10^{-6} 代入得 $\Delta G^\circ = \pm 34.2 \text{ kJ/mol}$ 。由此可知: 298 K 时, ΔG° 为 $-30 \text{ kJ/mol} \sim 30 \text{ kJ/mol}$ 的反应, 可藉改变某些物质的浓度(压强)使平衡朝着人们期待的方向进行, 而改变某物浓度(压强)对于 298 K 时 ΔG° 显著小于 -30 kJ/mol , 或显著大于 30 kJ/mol 的反应不可能产生明显的效果。

(2) 化学工业上的几个化学平衡中, (一定温度下)平衡常数和反应物过量倍数间的关系见表 5。

表 5 化学平衡常数和反应物过量倍数间的关系

化学反应	平衡常数(T/K)	始态浓度比, 某反应物过量的倍数
		$n_{\text{NO}} : n_{\text{O}_2} =$
$\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$	$\approx 10^4$ (373)	9.92% (体积) : 5.68%, 5.68% / (9.92% ÷ 2) = 1.15, O_2 过量 0.15 倍
		$n_{\text{SO}_2} : n_{\text{O}_2} = 7\%$
$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	$\approx 10^2$ (723)	(体积) : 11% (体积), 11% / (7% ÷ 2) = 3.1, O_2 过量 2.1 倍
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	4.8 (773)	$n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{CO}} = 3 \sim 5 : 1$, H_2O 过量 2~4 倍
		$n_{\text{N}_2} : n_{\text{H}_2} = 1 : 2.8$
$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$	1.3×10^{-3} (723)	(320 × 10 ⁵ Pa), N_2 、 H_2 的压强都增大 10 ² 倍

从表 5 中数据可知: (一定温度下)反应平衡常数较大(较小), 对始态某反应物过量倍数要求低(高), 和前面结论相同。工业生产要考虑物料、能量的充分利用, 以 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (工业上叫做变换)反应为例, 若使始态 H_2O 过量 10 倍, 虽然有利于 CO 转化为 CO_2 , 但要使对 H_2O 加热……消耗很多能量, 所以只取 2~4 倍过量的 H_2O 。再者, 这个

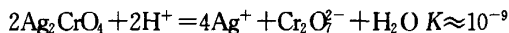
8-5 上述合成路线中有 2 个步骤用到相转移催化剂, 请推荐一种合适的相转移催化剂(写出具体的化合物, 用名称或结构式表示)。

8-6 使用氢化铝锂的缺点除价格昂贵外, 还有其他什么不利之处? 简述理由。

反应左右两边气态物的数目相同, 按说改变压强无助于平衡移动, 但实际生产是在 $(6 \sim 8) \times 10^5 \text{ Pa}$ 下进行的。原因是: 在 $(6 \sim 8) \times 10^5 \text{ Pa}$ 下设备中进行的反应的量和在 10^5 Pa 下 6~8 个同样大小设备中反应的量相同。

4 运用以上结论时请关注以下 2 点

(1) Ag_2CrO_4 溶于约 3 mol/L HNO_3 的反应式及平衡常数为:

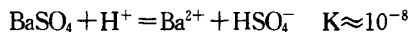


$$\text{则 } \frac{[\text{Ag}^+]^4 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}^+]^2} \approx 10^{-9}$$

若 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ (溶解物浓度的下限), $[\text{Ag}^+] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 则上式分子为 $(4 \times 10^{-2})^4 \times (10^{-2}) \approx 10^{-8}$, 那么算式分母为 10 就能达到平衡态 ($\approx 3 \text{ mol/L}$ 的平方 ≈ 10)。

此例表明, 用 K 、 ΔG° 作判据时, 应和方程式匹配: 反应式左、右两边物质数多(少)时, 则“分界限”的 K 、 ΔG° 将增大(减小)。由于在多数情况下, 反应式左、右两边各是二三种物质, 因此 K 的界限为 $10^6 \sim 10^7$ 和 $10^{-6} \sim 10^{-7}$, 298 K 时 ΔG° 的“界限”约为 -40 kJ/mol 和 40 kJ/mol 。

(2) BaSO_4 和 H^+ 的反应式和平衡常数为:



由 K 值知, BaSO_4 不可能显著溶解于酸。

实验: 把 BaSO_4 放入浓 H_2SO_4 中搅拌 30 s, 沉降后, 把上层清液转移到盛有蒸馏水的烧杯中, 得混浊液, 表明 BaSO_4 能溶于浓 H_2SO_4 。文献报道: 室温, 1 L 浓 H_2SO_4 能溶解 18 g BaSO_4 (另一报道为 16 g)。通常水溶液中的常数——电离、溶度积、电极电势、稳定常数——只适用于稀溶液中的化学反应, 而不适用于用来判断浓溶液中化学反应的方向。而对于各反应“浓”“稀”的标准又不可能相同, 如把 KI 氧化成 I_2 的浓 H_2SO_4 的浓度低于把 KBr 氧化成 Br_2 的 H_2SO_4 浓度, 即没有一个统一的区分标准。但从众多实验事实看, 在反应物浓度低于 1 或 2 mol/L 的情况下, 用平衡常数计算的结果大体上和实验事实相等。