

第 31 届中国化学奥林匹克(决赛)试题

(2017 年 11 月 25 日)

第 1 题 (11 分)

1-1 1.000 g 铝黄铜合金 (设只含铜、锌、铝) 与 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸反应, 在 25°C 和 101.325 kPa 下测得放出的气体的体积为 149.3 cm^3 。将相同质量的该合金溶于足量热浓硫酸, 在相同温度和压强下测得放出的气体的体积为 411.1 cm^3 。计算此铝黄铜合金中各组分的质量分数。

1-2 (4 分) 向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 水溶液中通入 SO_2 气体至溶液呈微酸性, 析出白色沉淀 CuNH_4SO_3 。 CuNH_4SO_3 与足量的硫酸混合并微热, 得到金属 Cu 等物质, 本法制得的 Cu 呈超细粉末状, 有重要用途。

1-2-1 写出生成 CuNH_4SO_3 的反应方程式。

1-2-2 写出 CuNH_4SO_3 与 H_2SO_4 作用的反应方程式, 若反应在敞开反应器中进行, 计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率。

1-2-3 若反应在密闭容器中进行, 且酸量充足, 计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率。并对此做出解释。

第 2 题 (12 分) 已知 $K_{a1}^\ominus (\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\ominus (\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-13}$, $K_{sp}^\ominus (\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$ 。

假定本题两杯中的液体体积始终等于 1.00 dm^3 , 且 H_2S 饱和溶液的浓度均等于 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。天平两盘各有一盛着 $1.0 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ 的烧杯, 天平平衡。

2-1 向左杯中融入 2.72 g ZnCl_2 , 试通过计算说明, 为使天平再次平衡需向右杯中加入多少克 Na_2O_2 ?

2-2 天平再次平衡后, 向左杯中通入 H_2S 气体, 充分反应且使 H_2S 达到饱和。接着向右杯中通入 H_2S 气体。试通过计算求出当天平第三次平衡时, 右杯中溶液的 pH 。

2-3 天平第三次平衡后, 向左杯中缓缓通入 HCl 气体。试通过计算求出当杯中的沉淀刚好溶解掉一半时, 溶液的 Cl^- 浓度。

2-4 拟使天平第四次平衡, 需向右杯中通入多少克 HCl 气体? 试通过计算加以说明。

第 3 题 (8 分) 某混合物含有下列物质中的 3 种或更多种, 各 0.01 mol :

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NaCl 、 CaSO_4 、 K_2CrO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4Cl

将该混合物置于水中, 充分反应后离心分离得到白色沉淀和 0.1 dm^3 无色溶液。向该溶液中通入 0.01 mol 氨气, 无沉淀生成; 若将氨气换成 0.01 mol NaF , 则有白色沉淀生成。

试指出该混合物中肯定存在的物质、肯定不存在的物质、不能判断是否存在的物质各有哪些。并对肯定存在的物质简要说明理由。

已知: $K_{a1}^\ominus (\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.3 \times 10^{-2}$

$K_{a2}^\ominus (\text{H}_2\text{SO}_3) = 6.2 \times 10^{-8}$

$K_b^\ominus (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$

$K_{sp}^\ominus (\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$

$K_{sp}^\ominus (\text{CaSO}_3) = 6.8 \times 10^{-8}$

$K_{sp}^\ominus (\text{MgSO}_3) = 3.2 \times 10^{-3}$

$K_{sp}^\ominus (\text{CaCrO}_4) = 7.1 \times 10^{-4}$

$K_{sp}^\ominus (\text{CaF}_2) = 5.3 \times 10^{-9}$

$K_{sp}^\ominus (\text{MgF}_2) = 5.2 \times 10^{-11}$

$K_{sp}^\ominus [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12}$

$K_{sp}^\ominus [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5.5 \times 10^{-6}$

第 4 题 (8 分) 人工合成的某固氮铁钼催化剂的组成分析方法如下: 取一定量的样品加酸溶解并调至 pH 为 1。分成两份, 第 2 份体积为第 1 份的两倍。第 1 份溶液以磺基水杨酸为指

示剂，用 EDTA 标准溶液滴至终点，消耗 24.40 mL。第 2 份先用沉淀法除去铁，用盐酸羟胺将 Mo(VI)还原成 Mo(V)，然后加入 25.00 mL EDTA 标准溶液，充分反应后，加入一定体积 pH 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，以二甲酚橙为指示剂，用 Zn^{2+} 标准溶液滴至终点，消耗 22.12 mL。

4-1 Zn^{2+} 标准溶液的配制：称取 0.3289 g 金属 Zn，溶解后转移至 250 mL 的容量瓶，定容。EDTA 溶液的标定：用移液管取 25.00 mL 上述 Zn^{2+} 标准溶液，以二甲酚橙作指示剂，用 EDTA 标准溶液滴至终点，消耗 20.24 mL。计算 Zn^{2+} 标准溶液和 EDTA 标准溶液的浓度。

4-2 实验误差用标准差表示。对 n 次测量结果作加减和乘除运算，运算结果 (Q) 的误差为

ΔQ ，其计算公式分别为 $\Delta Q_{\pm} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i)^2}$ 和 $\Delta Q_{\times} = |Q| \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i / q_i)^2}$ ，其中 Δq_i 为第 i 次测量值

q_i 的误差。已知分析天平称量的标准差为 0.1 mg，移液管、容量瓶和滴定管的标准差均为 0.01 mL，忽略其他误差因素，计算 4-1 中 EDTA 标准溶液浓度的最小标准差。

4-3 请计算该催化剂中 Fe 和 Mo 的原子个数之比。

4-4 欲在室温下配制 1.0 L pH 5.00 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，现有 11.8 g 醋酸钠，请计算需要加入醋酸 ($\rho=1.05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 的体积 (醋酸在水溶液中的 $K_a=1.8\times10^{-5}$)。

第 5 题 (17 分) 酸性溶液中 Ce(IV) 是一种强氧化剂，被用于定量分析和有机合成等领域。

5-1 尽管水溶液中 Ce^{4+} 强烈水解，但在高酸度溶液 ($[\text{HClO}_4]>6.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 中 Ce^{4+} 仍然会发生反应： $\text{Ce}^{4+}+\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Ce}^{3+}$ 。高氯酸溶液中 Ce^{4+} 与 OH^- 形成 4 种配合物的累积生成常数的对数分别为 $\lg\beta_1^{\theta}=14.76$ 、 $\lg\beta_2^{\theta}=28.04$ 、 $\lg\beta_3^{\theta}=40.53$ 、 $\lg\beta_4^{\theta}=51.86$ ，有关物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^{\theta}$ 列于表 5-1。

表 5-1 物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 (298.15K)

物质	$\Delta_f G_m^{\theta}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.10
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-157.20
$\text{H}^+(\text{aq})$	0
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$	-503.80

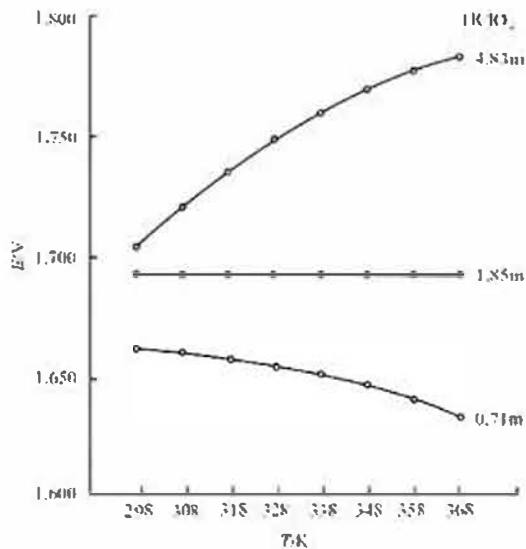
5-1-1 写出 Ce^{4+} 水解反应的一般表达式、标准水解平衡常数的一般表达式。

5-1-2 写出 Ce^{4+} 与 OH^- 形成配合物反应的一般表达式、标准累计生成常数 β_i^{θ} 的一般表达式。

5-1-3 求 Ce^{4+} 水解反应生成的 4 种氢氧化物的 $\Delta_f G_m^{\theta}$ 。

5-1-4 当 $\text{pH}<8$ ， Ce^{3+} 不水解。当 HClO_4 浓度 $<6.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电位是溶液的 pH、 Ce(IV) 配合物的 β_i^{θ} 、有关物种浓度的函数，试导出这一函数关系。

5-2 在 HClO_4 溶液中， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电位与温度的关系如下图所示。



根据上图指出，当HClO₄浓度大于或小于1.85 m 时，Ce⁴⁺被还原成Ce³⁺的反应的熵变ΔS大于0、等于0 或小于0，并说明反应焓变ΔH的相应变化情况。

5-3 采用分光光度法研究了高氯酸中 Ce(IV)对有机物 ATF 的氧化反应。所有动力学测试都在准一级条件下进行，即 ATF 的浓度大大过量于[Ce(IV)]。研究发现，Ce(IV)氧化 ATF 的反对 Ce(IV)的分级数为一级，求得的表观一级速率常数 $k_{\text{表}}$ 列于表 5-2。该反应的化学计量反应式如下：

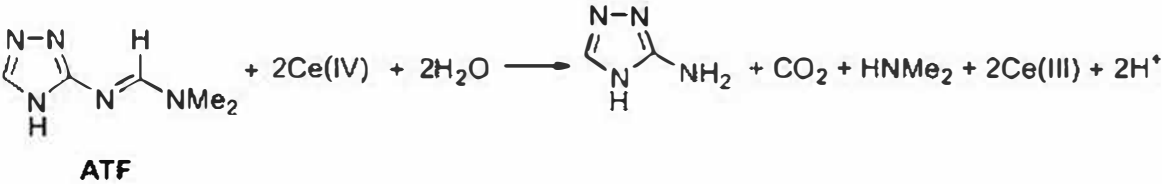


表 5-2 [ATF]和[H⁺]对 Ce(IV)氧化 ATF 的反应的 $k_{\text{表}}$ 的影响
(293.3 K, [Ce(IV)]=2.0×10⁻⁴mol·dm⁻³)

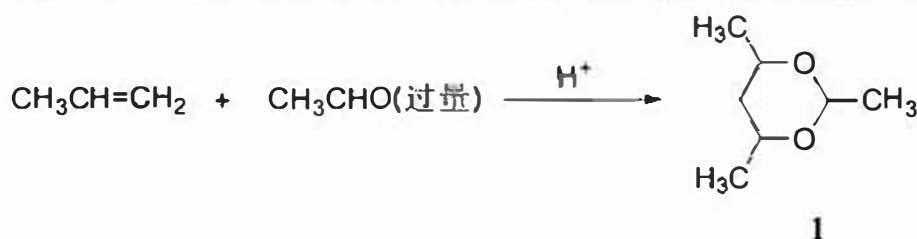
[ATF]/10 ⁻³ mol·dm ⁻³	[H ⁺]/ mol·dm ⁻³	$k_{\text{表}}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
3.0	0.5	16.2
4.0	0.5	19.4
5.0	0.5	24.3
7.0	0.5	32.5
9.0	0.5	40.9
6.0	0.2	46.1
6.0	0.3	39.9
6.0	0.4	34.2
6.0	0.6	24.9
6.0	0.8	18.5

结果表明，Ce(IV)氧化 ATF 的反应是自由基反应。在题给酸度条件下，Ce(III)不水解，于是提出如下反应机理：

- 6-2-2 写出该晶体最高对称轴的名称或记号、方向, 以及特征对称元素的名称和取向。
- 6-3 晶体的宏观对称性与构成该晶体的分子的对称性是否完全相同? 从下列物质中选择实例说明: HMTA、 CO_2 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 C_6H_6 、 C_{60}
- 6-4-1 指出 HMTA 晶体的点阵型式; 说明该点阵的轴次最高的对称轴及其方向。
- 6-4-2 假设图 6-A 所示的正当晶胞中心的分子取向不同于顶点的分子, 晶体的点阵型式是什么?
- 6-4-3 计算每个正当晶胞中 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键的数目。
- 6-4-4 从结构化学角度简述该晶体格外稳定的原因。
- 6-5 计算 HMTA 晶体的密度 ρ 。

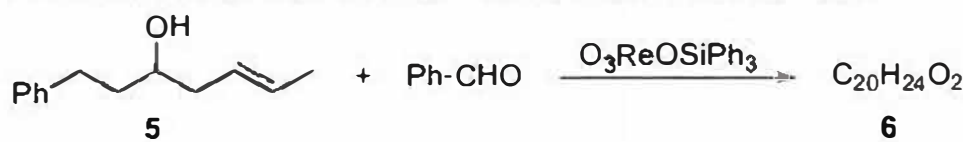
第 7 题 (16 分)

丙烯与过量的乙醛在酸催化及低于 70°C 条件下反应生成化合物 1, 如果丙烯与乙醛的摩尔比为 1:1 且反应温度高于 70°C , 则主要产物为 2,4-戊二醇 (化合物 3) 和 3-戊烯-2-醇 (化合物 4)。进一步研究表明, 化合物 1,3,4 的生成经过相同的关键中间体 2 ($[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}]^+$)。

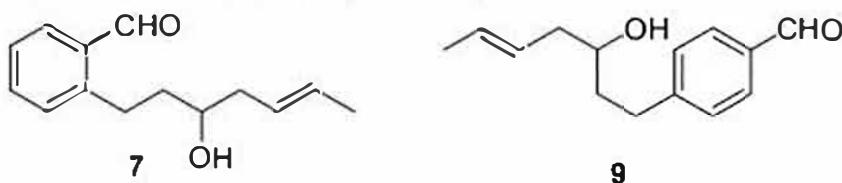


7-1 请用反应机理解释产物 1,3,4 的生成过程并指出关键中间体 2 的构造式。

7-2 化合物 5 在 Lewis 酸 $\text{O}_3\text{ReOSiPh}_3$ 催化下与苯甲醛反应得到化合物 6:

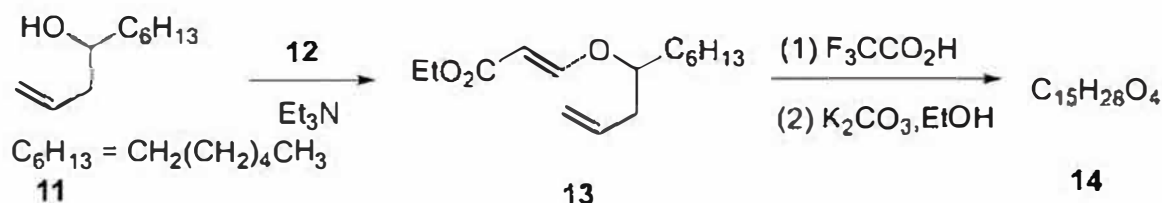


在 $\text{O}_3\text{ReOSiPh}_3$ 催化下化合物 7 转化为 8 ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 而 7 的异构体 9 则转化为 10 ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4$)。



请画出 6、8 和 10 的构造式。

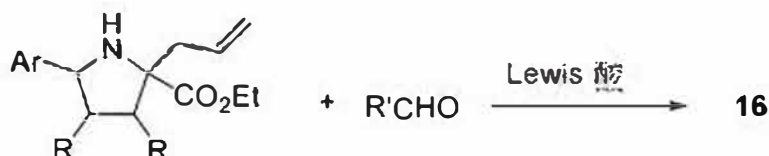
7-3 化合物 11 经下列反应生成 14:



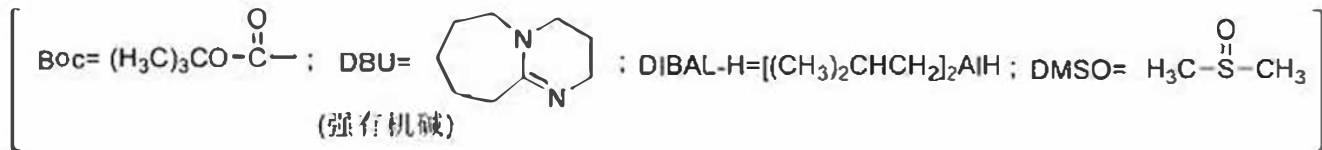
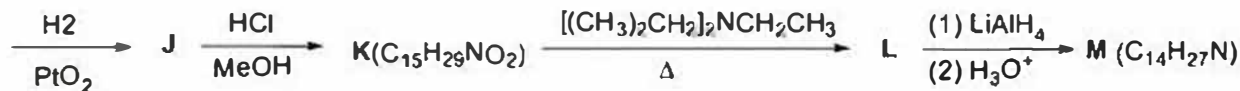
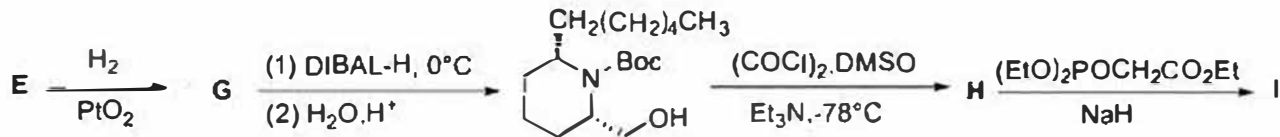
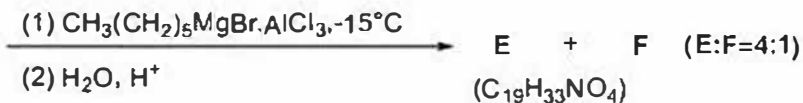
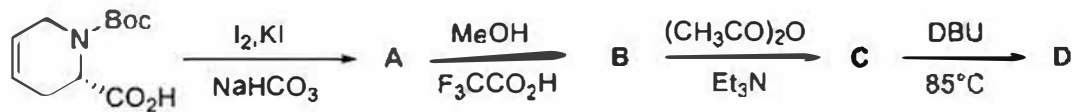
7-3-1 请画出化合物 12,14 的构造式及构型为 (2S,4S,6S)-14 的最稳定构象式。

7-3-2 化合物 13 如用 TiCl_4 处理, 则得到含氯的产物 15 ($\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ClO}_3$), 请画出 15 的构造式。

7-4 画出下列反应的主要产物 16 的构造式。



第 8 题 (14 分) 某生物碱 M 的立体选择性合成方法如下:



8-1 画出上述合成路线中化合物 A-M 的立体结构式。

8-2 请说明产物 E 比 F 多的原因。