

## 2013年福建省高中学生化学竞赛(预赛)复试题

(2013年7月27日8:30~11:30共计3小时)

| 题号  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 总分 |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|
| 得分  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |
| 评卷人 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |

- ◆ 考试时间3小时,迟到超过半小时者不能进考场,开始考试后1小时内不得离场。
- ◆ 所有解答必须写在答题框内,不得用铅笔书写,草稿纸在最后二页,不得携带任何其他纸张入场。
- ◆ 允许使用非编程计算器和直尺。
- ◆ 姓名、学校、年级、营员号等必须填写在首页左侧指定位置,否则视同废卷。

第1题(10分)高价铁基化合物中铁的价态为IV~VI价,其主要特点是具有极高的氧化性,是一种比 $K_2MnO_4$ 、 $O_3$ 和 $Cl_2$ 氧化能力还强的氧化剂,在化学电源、水处理、有机氧化合成等过程中受到了人们广泛的重视。

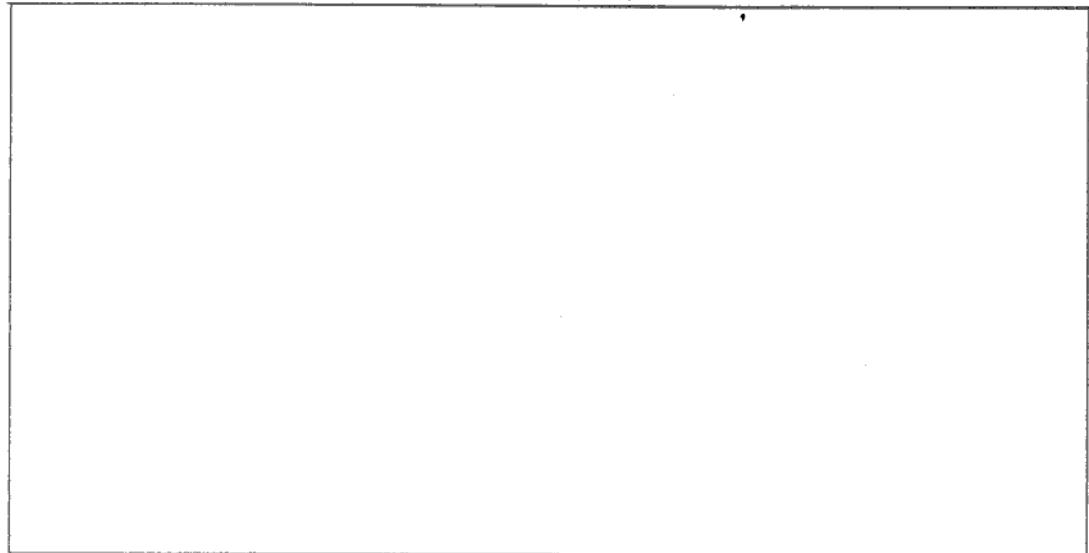
1-1高铁酸钾是一种重要的绿色净水剂,具有净水和消毒双重功能。简述高铁酸钾的净水原理。

1-2 对于高铁酸盐的研究已经有300年的历史,其制备工艺主要有以下几种:

(1) 高温固相熔融法:通过氧化性物质或高温下可分解成氧化性物质的化合物与含铁化合物或铁单质,在苛性碱存在条件下,发生高温固相(或熔融相)反应来制备高铁酸盐。例如将 $Fe_2O_3$ 、 $KNO_3$ 和 $KOH$ 混合、加热、共熔,可制得高铁酸盐。试写出此反应的化学方程式。

(2) 水溶液氧化法:在良好冷却条件下于浓碱液中通入氯气直到溶液密度增加到一定值,即保证新制次氯酸盐有足够的浓度。在冷却和搅拌下将计量的铁源化合物如 $FeCl_3$ 按少量多次原则,分批缓慢加入到次氯酸盐溶液中,即得到紫黑色的高铁酸盐溶液。试写出此反应的离子方程式。


(3) 电解法:在浓碱溶液中以直流电电解阳极氧化使金属铁电极溶解生成高铁酸盐。试写出电极反应方程式。



1-2 目前市面上很难买到商品化的高铁酸盐, 主要原因是高铁酸盐遇水发生分解反应, 释放出氧气, 并伴随有水合氧化铁沉淀生成。试写出高铁酸盐分解的离子方程式。



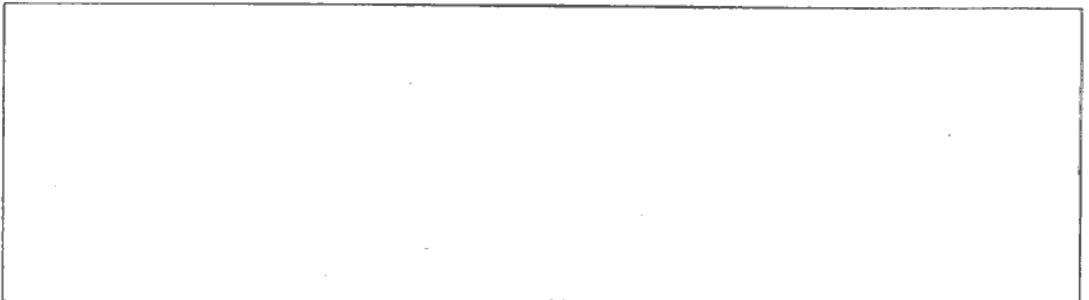
1-4 结构化学研究表明, 现已制备出的  $K_2FeO_4$  与  $\beta-K_2SO_4$  是异质同晶体, 试画出高铁酸根的立体构型。



1-5 由于高铁酸盐是水溶液中易发生分解反应, 不能够像液氯一样长期保存, 大大限制了它的大规模应用。而  $Fe(IV)$  的含氧酸盐能够在高碱度的条件下长期稳定存在, 且具有较强的氧化性, 也是一种绿色、无污染的氧化剂。将物质的量之比为 4:1 的氧化钠和三氧化二铁混合物放在氧气流中加热至  $450^\circ C$  可制得  $Fe(IV)$  的含氧酸盐。

(1) 写出此化学反应的方程式。

(2) 该钠盐在稀碱溶液中立即歧化, 生成高铁(VI)盐与棕色沉淀物, 写出该歧化反应的方程式。



第2题(10分)氮元素可以形成多种氢化物,如 $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ (肼),  $\text{NH}_2\text{OH}$ (羟胺),  $\text{HN}_3$ (叠氮酸)等,在工业生产、科学研究和国防建设中都有广泛的应用。

2-1 单壁碳纳米管于20世纪90年代被首次发现,是由单层石墨卷曲而成的无缝管状结构,由于具有良好的机械、电学、力学等性能,在电子器件、传感器、能源、材料等领域具有广泛的应用前景。但是由于碳纳米管管与管之间存在很强的范德华力,极易产生团聚和相互缠绕,导致碳纳米管在一般溶剂中很难均匀分散。最近,美国Rice大学的Billups W.E.等在低温下将单壁碳纳米管分散在金属Na的液氨溶液中,可观察到碳纳米管在液氨中分散均匀,无团聚现象。试解释其原因。

2-2 羟胺 $\text{NH}_2\text{OH}$ 可看做 $\text{NH}_3$ 分子中的一个H原子被羟基 $-\text{OH}$ 取代的衍生物,而肼 $\text{N}_2\text{H}_4$ 可看成是 $\text{NH}_3$ 分子中的一个H原子被氨基 $-\text{NH}_2$ 取代的衍生物。试比较 $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ 碱性的强弱顺序,以及它们形成配合物能力的强弱顺序。

2-3 氮元素可形成多种离子,如 $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_3^-$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ 等。已知液氨和 $\text{N}_2\text{H}_4$ 都可发生自偶电离,例如: $2\text{NH}_3 = \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$ 。

(1) 试写出 $\text{N}_2\text{H}_4$ 自偶电离方程式。

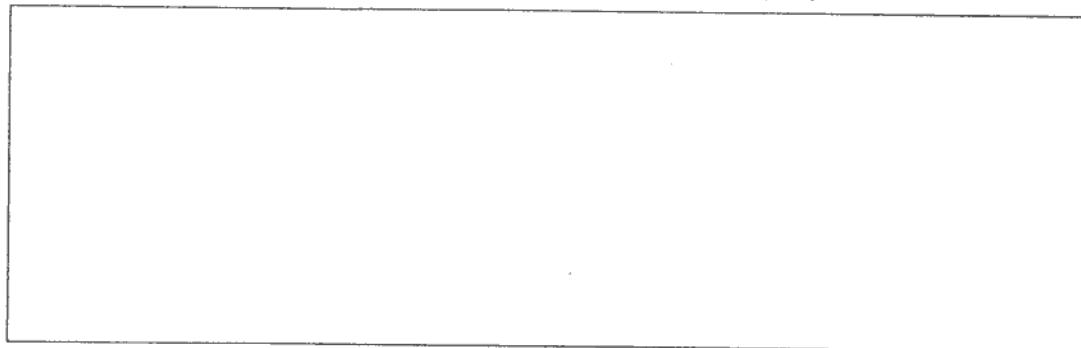
(2)  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 溶液与 $\text{KOH}$ 溶液混合,写出该过程的离子方程式。

2-4  $\text{HN}_3$ 是氮的氢化物中唯一显酸性的物质,  $\text{N}_3^-$ 是类卤离子。

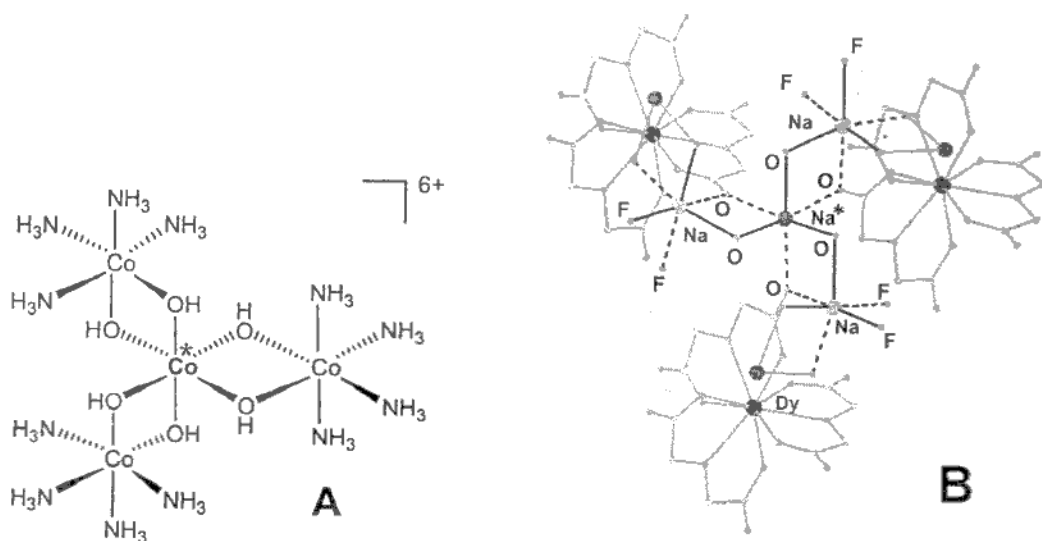
(1)  $\text{N}_3^-$ 与 $\text{CO}_2$ 是等电子体。试写出 $\text{N}_3^-$ 的空间构型和结构式,并指出中心N原子的杂化方式和成键类型。

(2) 重金属的叠氮酸盐往往不稳定,易发生爆炸。 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 被广泛用作起爆剂,可由 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

的水溶液和 $\text{HN}_3$ 的醇溶液反应可制得, 试写出该反应的化学方程式。



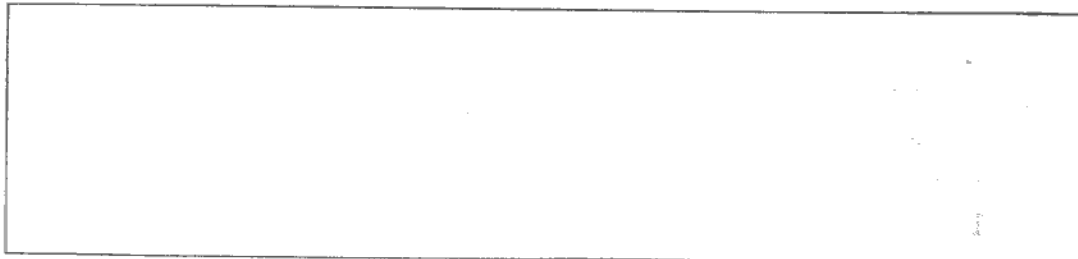
第 3 题 (10 分) 1914 年, 配位化学创始人维尔纳教授及其助手拆分成不含碳原子的纯无机四核螯合物 $[\text{Co}\{(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}_3]\text{Br}_6$ (A), 不仅实验难度很大, 而且被公认为是打破无机和有机立体化学界线的一个重要里程碑。请回答如下问题:



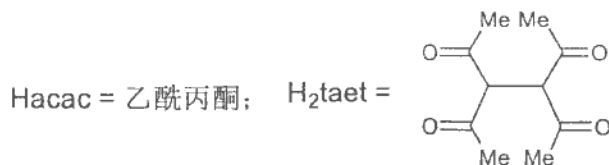
3-1 比较如图所示化合物 A 和 B, 判断以下说法是否正确; 并分别指出 A 和 B 中  $\text{Co}^*$  和  $\text{Na}^*$  的绝对构型。

- A 和 B 中的 Co 离子和钠离子均为八面体配位;
- A 和 B 中的  $\text{Co}^*$  和  $\text{Na}^*$  的配位环境相同;
- A 和 B 中的 Co 离子和钠离子均被氧桥联结;
- A 和 B 中的  $\text{Co}^*$  和  $\text{Na}^*$  的绝对构型相同;
- A 和 B 中的端 Co 和端钠离子的配位环境相同。

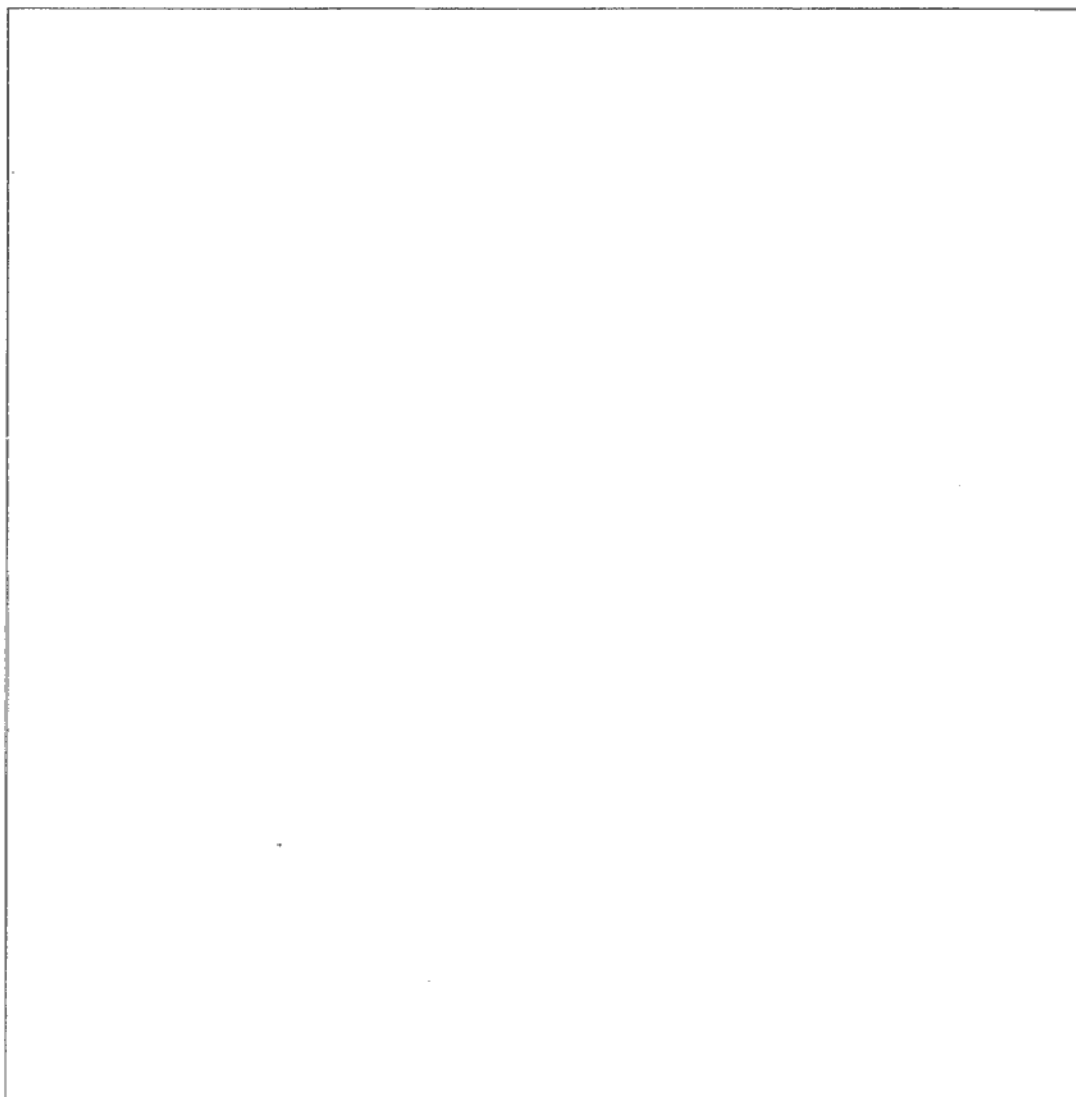
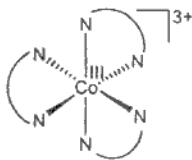
提示: 端 Co 和端钠离子分别指非  $\text{Co}^*$  和  $\text{Na}^*$  的其它三个中心金属离子。



3-2 当采用  $\text{acac}^-$  为双齿配体时, 请绘出  $\Delta$ -三(乙酰丙酮根)合铬的立体构型; 当采用  $\text{taet}^{2-}$  为四齿桥配体,  $\text{acac}^-$  为双齿配体时, 请参照络合物 **A**, 设计并绘出一个中性四核钌络合物, 标出每个 Ru 的价态, 并使得其金属  $\text{Ru}^*$  中心的绝对构型与 **A** 中  $\text{Co}^*$  的绝对构型相同。  
提示:



在所绘出的四核钌络合物中不必考虑三个端 Ru 离子的绝对构型,  $\text{acac}^-$  和  $\text{taet}^{2-}$  可用简式表示, 例如,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  的立体结构可表示为:



第 4 题 (8 分) 已知类氢离子的轨道能级公式为:

$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

若用有效核电荷 ( $Z-\sigma$ ) 代替  $Z$ , 根据 Slater 规则, 对所考虑的壳层  $\sigma$ , 外层电子不产生影响; 同一层其它电子每个贡献 0.35 (1s 电子 0.30); 对 s、p 层, 相邻内层每个电子贡献 0.85, 更内层每个电子 1.00; 对 d 层或 f 层, 每一内层电子均为 1.00。我们可近似计算多电子原子的轨道能量并讨论成键情况。

4-1 试计算碳原子 1s、2s2p 轨道能量。

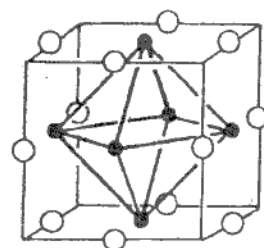
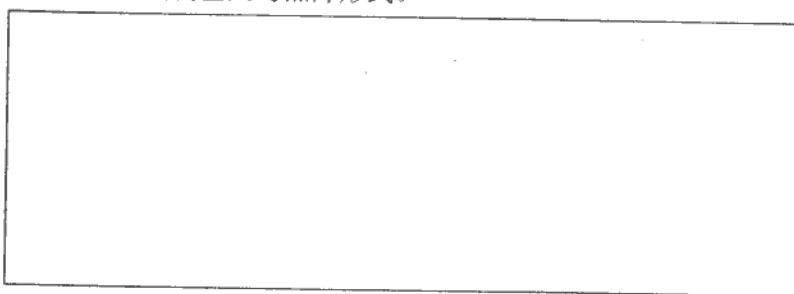
4-2 根据计算结果, 简要叙述碳原子根据什么原则与氢原子形成甲烷分子。

4-3 若氯原子取代 H, 形成  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 试问取代前后的分子对称性。

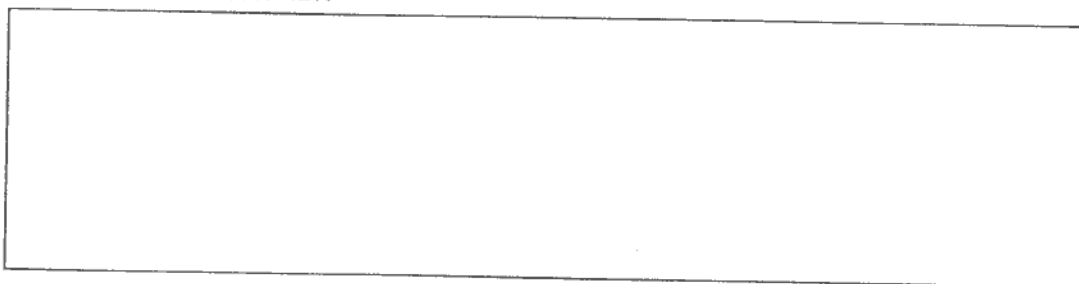
4-4 请分析对硝基苯酚与邻硝基苯酚的成键差异。

第5题(7分) 已知NbO晶体属立方晶系, 晶胞如右图所示 (Nb为黑球)

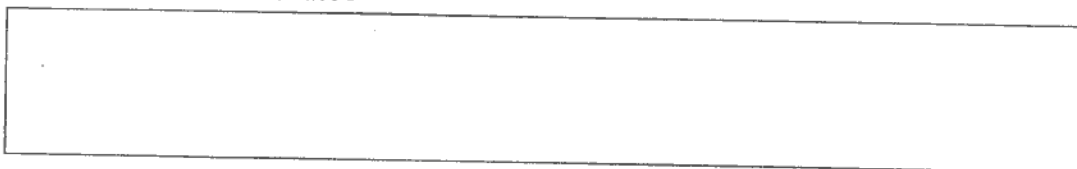
5-1 指出其结构基元与点阵形式。



5-2 写出晶胞原子分数坐标。

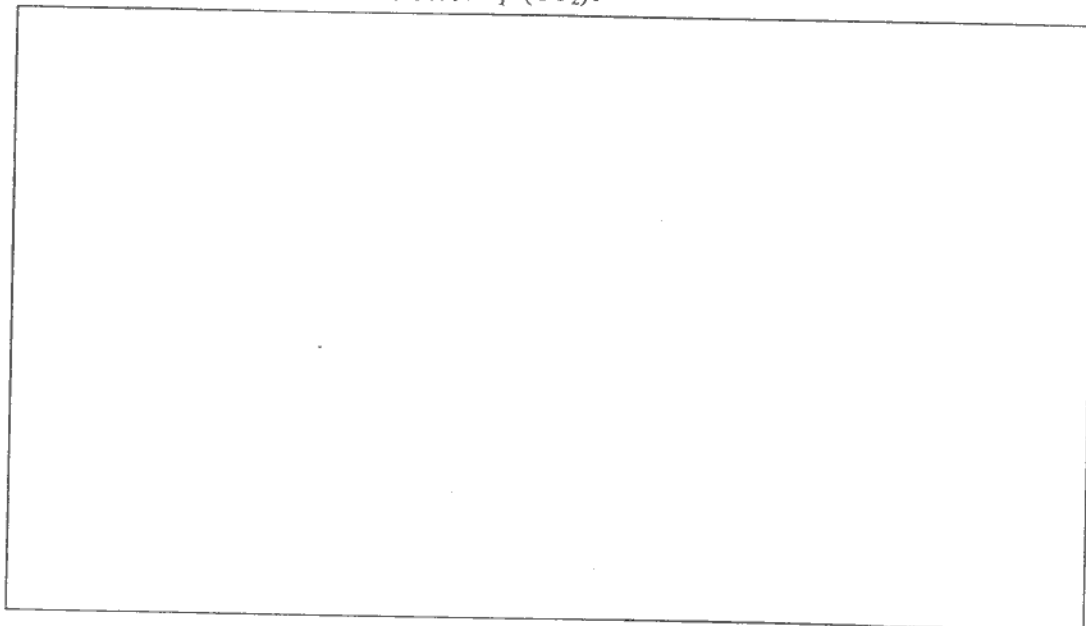


5-3 描述 Nb 原子的配位情况



第6题(10分) 25°C时,正辛烷(C<sub>8</sub>H<sub>18,g</sub>)的标准燃烧焓是-5512.4 kJ·mol<sup>-1</sup>,CO<sub>2</sub>(g)、液态水的标准生成焓和标准生成吉布斯自由能分别为 -393.5 kJ·mol<sup>-1</sup>, -285.8 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 -394.5kJ·mol<sup>-1</sup>, -237.0kJ·mol<sup>-1</sup>, 正辛烷(C<sub>8</sub>H<sub>18,g</sub>)—氧气燃料电池的标准电动势为 1.10V, 法拉第常数  $F=96487\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。设正辛烷、二氧化碳和水汽是理想气体 ( $C_p=3.5R$ )。

6-1 求 25°C空气中二氧化碳的平衡分压  $p(\text{CO}_2)$ 。



6-2 升高温度及增加压力对提高正辛烷的产率是否有利?为什么?

6-3 若希望正辛烷物质的量分数在平衡混合物中达 0.5, 在 25°C 时, 需要多大的压力?

6-4 写出正辛烷( $C_8H_{18,g}$ )—氧气燃料电池的电极反应式, 计算燃料电池的热效率。

6-5 若正辛烷燃烧的热量利用高温热源和 300 K 的低温热源间工作的卡诺热机做功, 要达到燃料电池的热效率, 高温热源的温度应为多少? 假设正辛烷在绝热等压条件下燃烧, 估计其完全燃烧后的最高温度。



第7题(10分)某大学生在实验室制备一化合物组成可能为  $K_xFe_y(C_2O_4)_z \cdot nH_2O$  的绿色晶体。经过定性分析,该化合物不含 Fe(II)。采用下列方法测定化合物组成:

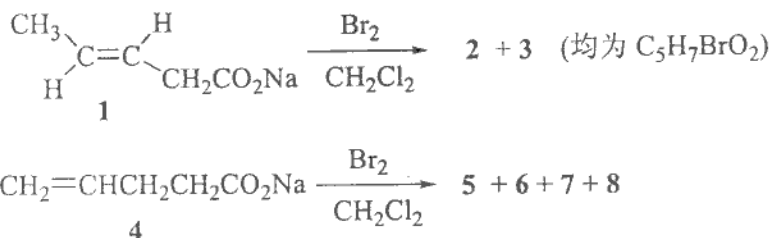
(1)称取一份 0.2000 g 晶体粉末样品,加入 25 mL 2 mol/L  $H_2SO_4$  溶解,用 0.02000 mol/L  $KMnO_4$  标准溶液滴定,到达终点时用去 24.42 mL。

(2)在上述滴定后的溶液中加入 2g Zn 粉和 5 mL 2 mol/L  $H_2SO_4$ , 加热反应直至黄色消失。趁热过滤除去过量 Zn 粉。用 10mL 稀  $H_2SO_4$  溶液洗涤 Zn 粉,合并洗涤液和滤液,用 0.02000 mol/L  $KMnO_4$  标准溶液滴定,到达终点时用去 4.10 mL。

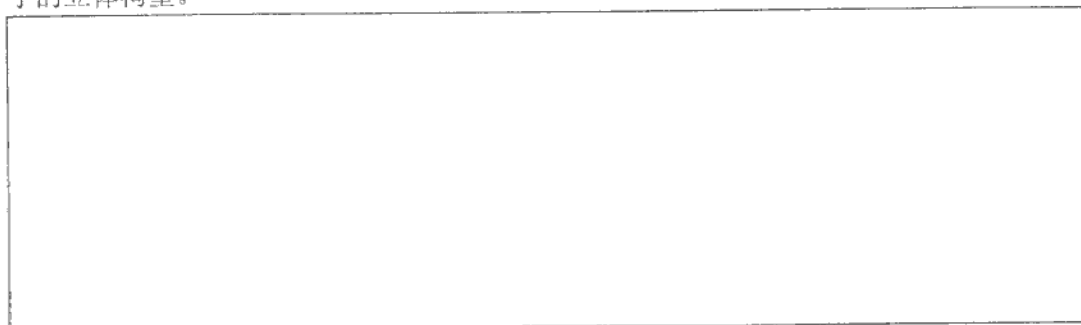
(3)另称取一份 0.6000 g 晶体粉末样品,放入已恒重的称量瓶中。置入烘箱中,在 110 °C 烘干 2 h,在干燥器中冷却后称量,样品质量为 0.5320 g。

试计算  $K_xFe_y(C_2O_4)_z \cdot nH_2O$  样品中草酸根、铁和结晶水的含量,并推导出该化合物的分子式。(原子量, H:1.008; C:12.01; O:16.00; K:39.10; Fe:55.85)

第8题 (10分) 化合物1在二氯甲烷溶液中与溴素反应得到化合物2和3, 2和3是一对对映体, 含有2个手性碳原子。化合物4在相同条件下反应则得到4个2和3的构造异构体5~8:



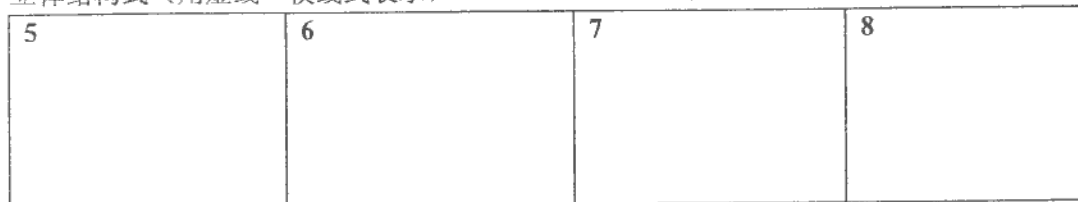
8-1 请画出化合物2和3的立体结构式(用虚线—楔线式表示), 用R或S标出手性碳原子的立体构型。



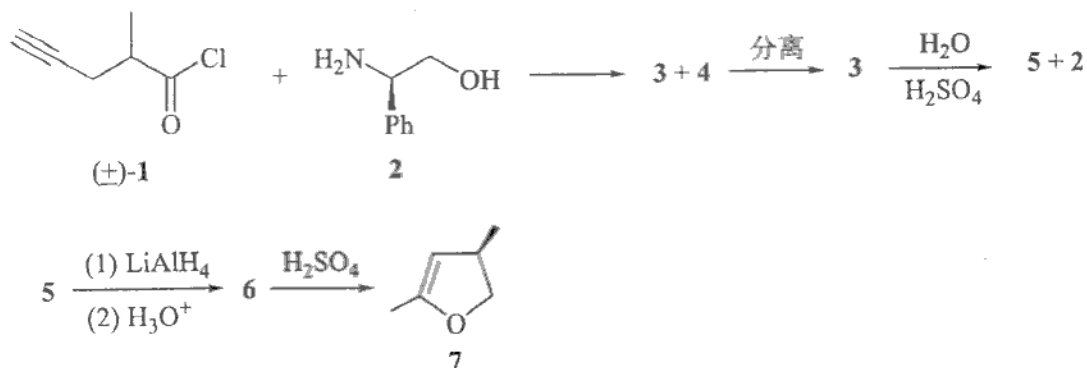
8-2 用系统命名法命名化合物1



8-3 化合物5和6, 7和8是两对对映体, 都只含有一个手性碳原子, 请分别画出它们的立体结构式(用虚线—楔线式表示)



第9题 (11分) 手性2,4-二甲基二氢呋喃(化合物7)是天然产物合成的一个重要中间体, 可由下列方法合成:



化合物3和4互为立体异构体, 其中3的两个手性碳原子构型均为R-型。

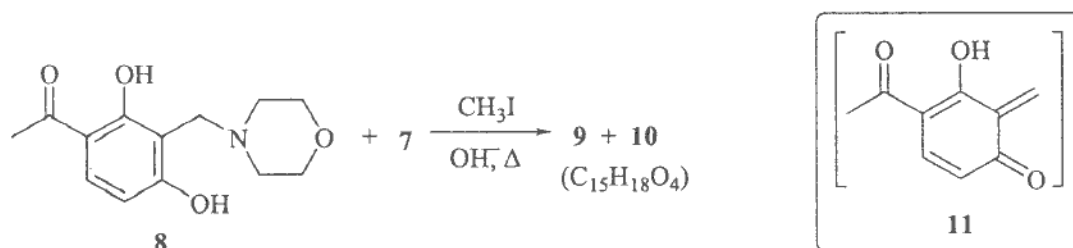
9-1 写出化合物 3-6 的立体结构式 (用虚线-楔线式表示) ,

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| 3 | 4 | 5 | 6 |
|   |   |   |   |

9-2 用系统命名法命名化合物 2, 3

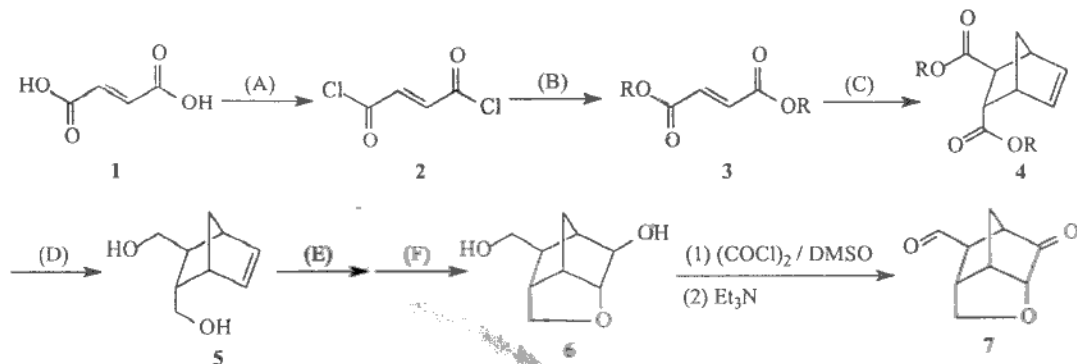
|  |
|--|
|  |
|--|

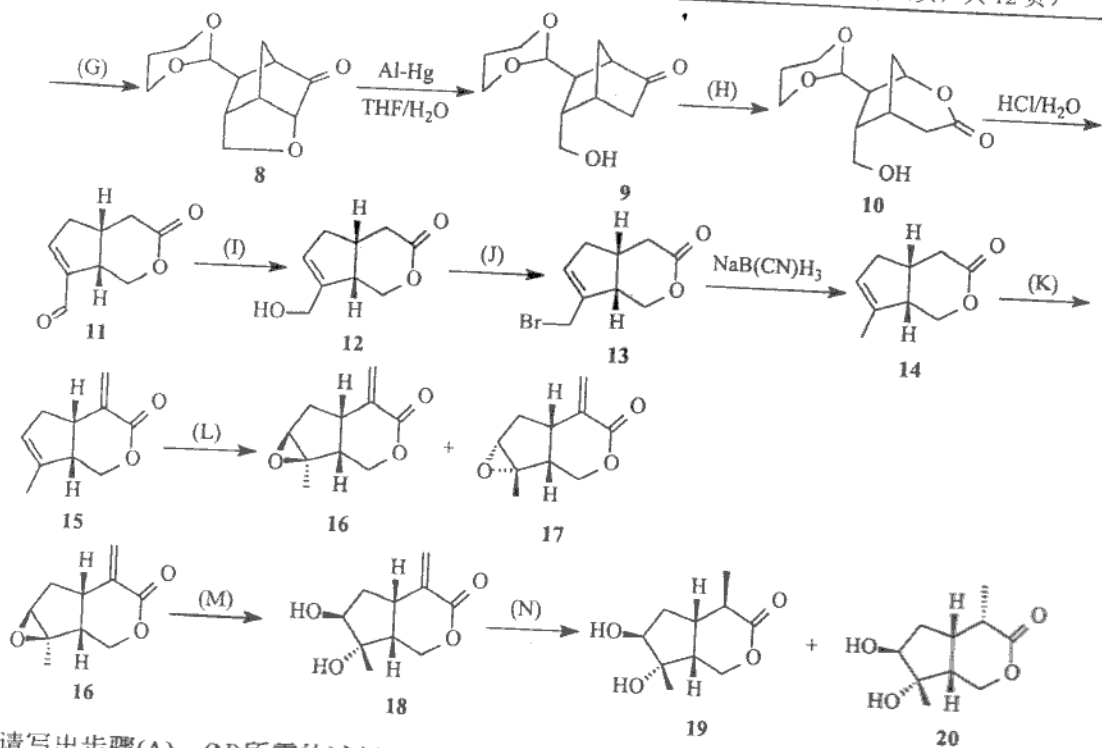
9-3 化合物 7、8、碘甲烷在碱存在下反应得到互为立体异构体的化合物 9 和 10, 一般认为该反应是经过中间体 11 再与 7 反应而得。请写出化合物 9, 10 的结构式 (用虚线-楔线式表示)



|   |    |
|---|----|
| 9 | 10 |
|   |    |

第 10 题 (14 分) 文献报道的天然产物 Patriscabrol (化合物 19) 和 Isopatriscabrol (化合物 20) 的合成方法如下:





请写出步骤(A)–(N)所需的试剂及必要的反应条件。

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| (A) | (B) | (C) | (D) | (E) |
| (F) | (G) | (H) | (I) | (J) |
| (K) | (L) | (M) | (N) |     |