

第二届国际大都市奥林匹克竞赛化学竞赛试题解析(一)

施华*

华东师范大学第二附属中学, 上海 201203

摘要: 详细介绍和评析了第二届国际大都市奥林匹克竞赛化学竞赛试题, 提供了比赛的具体流程、规则、解题思路、计算过程等。

关键词: 化学奥林匹克竞赛; 试题解析

中图分类号: G64; O6

Problem Analyses for the Second International Metropolis Chemistry Olympiad (Part I)

SHI Hua*

No. 2 High School Affiliated to East China Normal University, Shanghai 201203, P. R. China.

Abstract: The problems in the second International Metropolis Chemistry Olympiad were resolved, in which the test process, rules, and the problem solving skills as well as calculations were included.

Key Words: Chemistry Olympiad; Problem analyses

俄罗斯举办的国际大都市奥林匹克竞赛已成功举办了一次, 主要针对世界各国主要城市的 14–18 岁学生。竞赛科目为数学、信息学、物理和化学, 这次国际大都市奥林匹克竞赛得到 30 多个亚洲、欧洲、非洲、美洲国家主要城市的积极响应, 有 200 多名选手参加了这次竞赛。该竞赛虽然刚刚举办了两次, 但是给予了学生更多挑战自我的机会, 推动着各学科教学及智优学生的人才培养。本次奥林匹克竞赛分为两个阶段: 第一阶段为“闪电赛”。要求参赛选手提前准备四门课程(数学、信息学、化学、物理学)。“闪电赛”反映代表队的整体水平以及竞赛选手的团队协作情况, 试题的难度原则上必须符合决赛考试的水平。“闪电赛”试题由 80 道试题组成, 每个比赛科目 20 道试题, 每题 1 分, 总计 80 分。上海队的 8 名选手顽强拼搏, 以 76 分的绝对高分获得第一名, 赢得世界各国参赛选手和领队的钦佩和赞赏。第二阶段为个人追逐赛。化学奥林匹克竞赛分为实验比赛和理论比赛。这次化学竞赛金牌共有 9 枚, 上海队 2 名化学参赛选手均获得了金牌, 位于金牌榜第五和第六。

本次竞赛的试题总体上来看较为基础, 特别是理论试题部分。但试题涉及的知识面很广, 有元素化学、结构化学、无机化学、有机化学等知识。同时本次竞赛十分重视实验操作方面的能力。重点考查了氧化还原滴定、有机化学基本实验以及实验数据处理等技巧。作为一名带队老师亲身参与此次赛事, 对试题进行了较为细致详尽的解析, 希望能给予准备参赛的中国大都市学生和化学教师更多的借鉴和参考。

1 实验试题

1.1 测试 1: 水溶液中游离铁的测定(20 分)

水质的好坏是现代化大都市的一个重要话题。铁离子是影响水质的一个重要因素。在本测试中,您需要用滴定方法测定给定的河水样本中的铁的总含量(II 和 III 价)。所以在本测试中您将使用高锰酸钾对 Fe(II)进行氧化处理。您必须进行两次滴定实验:一次是用 Fe(III)与锌反应还原成 Fe(II),另一次是不进行任何还原(只是对 Fe(II)进行滴定),在进行所有这些之前,您不得不对工作所需的高锰酸钾溶液进行标定。

1-1-1 用六氰合铁(II)酸钾溶液标定高锰酸钾溶液。

在 50 mL 带有刻度含有固体 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的容量瓶中倒入 25 mL $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸,加水至刻度线并摇匀。

在滴定管里加入 KMnO_4 溶液(使用漏斗),实验中使用的均是已经清洗干净的干燥滴定管与移液管,所以不需要再清洗。

在用于滴定的锥形瓶中,用 Mora 移液管取 5.00 mL $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。用量筒加入 15 mL $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 15 mL 水。搅拌锥形瓶中的溶液并用 KMnO_4 溶液滴定。在滴定的过程中要不断搅拌。多进行几次滴定试验,直至滴定结果的误差小于 0.1 mL (滴定次数不限)。

表 1-1 记录下用于滴定六氰合铁(II)酸钾的高锰酸钾用量

滴定次数	$V_{\text{开始}}, \text{ mL}$	$V_{\text{最终}}, \text{ mL}$	$V_1, \text{ mL}$
1			
2			
3			
您接受的结果, mL:			

1-1-2 用高锰酸钾滴定水样(不进行还原)。

在 100 mL 烧瓶中加入 5.00 mL 标准的高锰酸钾溶液,并加水至刻度线。要非常仔细认真地搅拌溶液。清洗滴定管,倒入上述准备好的高锰酸钾溶液。

用移液管移取 10.00 mL 等分试样到锥形滴定瓶中,并加入 5 mL Reinhardt-Zimmermann 溶液、10 mL $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液、10 mL 水和 5 滴苯基邻氨基苯甲酸溶液。所得溶液用 KMnO_4 溶液滴定,直至溶液为浅橙色,需要进行多次滴定。

注:制备好滴定的样品后必须立即进行滴定实验。

表 1-2 记录用于滴定的高锰酸盐溶液的体积

滴定次数	$V_{\text{开始}}, \text{ mL}$	$V_{\text{最终}}, \text{ mL}$	$V_2, \text{ mL}$
1			
2			
3			
您接受的结果, mL:			

1-1-3 用高锰酸钾滴定初步还原 Fe(III)。

使用 10 mL 移液管将 30.0 mL 样品(从 120 mL 的容器中)转移到含有锌粒的 150 mL 玻璃烧杯

中。并用量筒倒入 10 mL HCl (体积比 1 : 1)。用表面皿盖住烧杯并保持加热 30 min。将烧杯在自来水下冷却至接近室温。

将烧杯中得到的混合物转移到 50 mL 的容量瓶中(用蒸馏水认真清洗具有未溶解的锌粒的烧杯)。加水至刻度线位置并摇匀。使用移液管取 10 mL 等分试样, 将其转移到锥形滴定瓶中, 并加入 5 mL Reinhardt-Zimmermann 溶液、10 mL 3 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液、10 mL 水和 5 滴苯基邻氨基苯甲酸溶液。摇匀烧瓶内容物。用稀释的 KMnO₄ 溶液滴定所得溶液, 直到溶液的颜色从柠檬黄变为浅橙色。根据需要重复滴定多次。

注: 制备好滴定的样品后必须立即进行滴定实验。

1-3 记录滴定消耗的高锰酸钾溶液体积(还原 Fe(II))

滴定次数	$V_{\text{开始}}, \text{ mL}$	$V_{\text{最终}}, \text{ mL}$	$V_2, \text{ mL}$
1			
2			
3			
您接受的结果, mL:			

1-1-4 计算 K₄Fe(CN)₆ 溶液的摩尔浓度(mol·L⁻¹) (其三水合物的质量为 3.16 g)。

1-1-5 写出标定高锰酸钾溶液时发生的离子反应方程式。

1-1-6 根据滴定结果计算未稀释和稀释的高锰酸钾溶液的浓度(mol·L⁻¹)。

1-1-7 写出当样品与锌的酸溶液加热时发生的两个反应。

1-1-8 根据滴定数据计算样品中铁(II)和铁(III)的浓度(mg·L⁻¹)。

1-1-9 自然界的水中通常含有大量的氯化物, 试着写出在高锰酸钾滴定实验过程中氯化物对反应的干扰, 写出相关的副反应方程式。

1-1-10 获得游离氯的一种方法是二氧化锰与盐酸的反应, 请写出这个反应的方程式。

1-1-11 在没有铁的情况下, 高锰酸盐与稀盐酸溶液非常缓慢地反应。然后当加入 Fe(II)盐时, 反应速度变快, 并且有氯的气味产生。请猜想给出 Fe(II)在本反应中的催化作用的一个解释方案(请参考锰化合物的有关性质)。

1-1-12 为了消除氯离子的干扰效应, 您将含有 Mn(II)的 Reinhardt-Zimmermann 混合物加入到滴定溶液中(锰离子的作用是降低 MnO₄⁻/Mn²⁺的氧化还原电位)。消除氯化物对高锰酸盐滴定的干扰作用的另一种方法是添加氟离子, 请试着解释氟化物产生保护作用化学方程式。

分析与解答

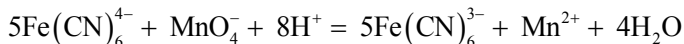
1-1-1 该部分内容从生活中常见的水中铁元素的检测入手, 体现了化学与生活的联系, 重点考查氧化还原滴定的基本操作及数据的读取和记录, 实验的基本原理是利用高锰酸钾这一基准物质去标定水中的铁(II)元素, 因此首先需要测定高锰酸钾的具体浓度。这里选择的用六氰合铁(II)酸钾溶液标定高锰酸钾溶液, 利用在酸性条件下高锰酸钾的强氧化性将铁(II)氧化。

1-1-2 在使用高锰酸钾进行水样的滴定过程中, 使用 Reinhardt-Zimmermann 溶液来降低 MnO₄⁻/Mn²⁺的氧化还原电位, 防止 Cl⁻生成, 同时以苯基邻氨基苯甲酸作为该氧化还原反应的指示剂。在本次滴定过程中, 并未将水样中铁(III)还原, 以便于测定出水样中铁(II)的含量。

1-1-3 本次实验先将水样中的铁(III)用锌粒还原为铁(II), 再使用已知高锰酸钾溶液进行滴定, 测出水样中铁元素的总量。

1-1-4 实验中使用的六氰合铁(II)酸钾为三水合物, 摩尔质量为 422 g·mol⁻¹ 且质量为 3.16 g, 因此可得物质的量约为 7.50 mmol, 溶液总体积为 50 mL, 所以浓度约为 0.150 mol·L⁻¹。

1-1-5 关于滴定原理方程式的书写, 首先要明确该反应是一个氧化还原反应, 明确氧化剂和还原剂及反应条件, 给合题目中给予的信息判断氧化还原产物, 最后利用得失电子守恒等方法配平反应方程式即可。答案如下:



1-1-6 根据氧化还原滴定的方程式可得:

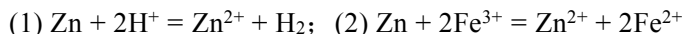
$$n_{\text{KMnO}_4} = n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}/5$$

所以 $c_{\text{开始}} = c_{\text{Mn}} = n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}/(5V_{\text{Mn}}) = 0.150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 5.0 \text{ mL}/(5V_{\text{Mn}}) = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

最后将 5 mL 高锰酸钾稀释至 100 mL, 因此浓度变为原来的 1/20。

$$c_{\text{最终}} = c_{\text{开始}} \times 5 \text{ mL}/100 \text{ mL} = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

1-1-7 本题需要注意的是, 锌在该过程中不仅可以还原三价铁, 在酸性条件下还可以生成氢气。答案如下:



1-1-8 还原前:

$$c_{\text{Fe(II)}} = 5c_{\text{Mn}} \times V_{\text{Mn1}}/V_{\text{Fe}} = 5 \times 0.99 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times V_{\text{Mn1}}/10.0 \text{ mL}$$

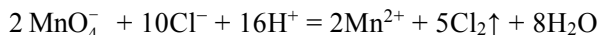
还原后:

$$\begin{aligned} c_{\text{Fe 总}} &= 5c_{\text{Mn}} \times V_{\text{Mn2}}/V_{\text{Fe}} \times V_{\text{烧瓶}}/V_{\text{等分}} \\ &= 5 \times 0.99 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times V_{\text{Mn2}}/10.0 \text{ mL} \times 50 \text{ mL}/30 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$c_{\text{Fe(III)}} = c_{\text{Fe 总}} - c_{\text{Fe(II)}}$$

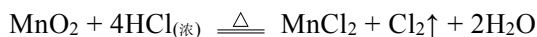
在本次滴定操作过程当中, 首先必须明确实验的基本原理和实验具体操作, 操作结果直接决定了计算结果的准确性。实验内容从生活入手, 体现了化学与生活的联系, 这也是目前化学各类考试的趋势和特色。培养学生观察生活和解决实际问题的意识。

1-1-9 高锰酸钾作为一种非常强的无机氧化剂, 可以氧化很多物质例如 Fe^{2+} 、 Cl^- 等, 因此在反应过程中存在其他离子被氧化的副反应。答案如下:



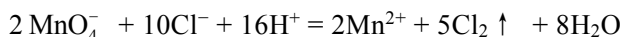
在书写过程中将 Cl_2 写为 HOCl 也可以。

1-1-10 二氧化锰也具有氧化性, 它可以在加热时氧化浓盐酸生成氯气。

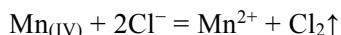
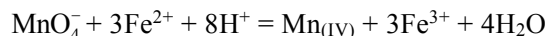


1-1-11 催化剂在反应过程中会参与反应, 但最终又会重新生成, 虽然形态等会发生变化, 但反应前后总量保持不变。亚铁离子具有较强的还原性, 可以和较多氧化剂发生反应。在没有催化剂的情况下高锰酸钾可氧化盐酸, 根据题目中产生氯气可以推测各个产物。根据反应中的得失电子可以写出反应的方程式。而在亚铁离子的存在下, 亚铁离子具有较强的还原性, 而除了高锰酸钾之外, 在反应过程中会出现不同价态的锰离子, 它们也具有一定程度氧化性, 可以氧化亚铁离子, 从而加快了整个反应进程。

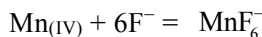
没有催化剂, 反应为:



但在 Fe^{2+} 存在下:



1-1-12 F_2 是氧化性极强的物质, 因此在溶液中 F^- 能够非常稳定地存在, 而 F^- 通常作为一种非常强的配体和金属形成配合物, 可以降低不同价态金属之间的电极电位。在反应过程中加入氟化物, F^- 可以和 Mn^{2+} 形成配合物 MnF_6^- :



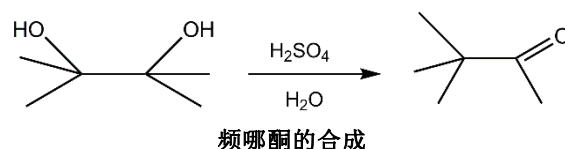
降低了电极电势,使 MnF_6^- 与 Cl^- 不反应,起到保护的作用。

本题重视对于实验原理的理解,特别是氧还原的相关内容,理解催化剂在化学反应中的作用机理,需要学生根据题目中设定的情境进行一定的推理。

1.2 频哪醇-频哪酮重排反应(20 分)

目前,有机合成中经常使用骨架重排,频哪醇-频哪酮重排因为具有很多优点已经成为在制备高效药物的之中最受欢迎的方法之一。

频哪醇-频哪酮重排反应可以追溯到 1859–1860 年,当时 Fittig 发表了关于丙酮与钾的相互作用的文章以及中间体与硫酸的进一步反应。但是在当时,他并没有认识到这个发现的重要性,因为在当时骨架的重排还是未知的。直到 1873 年,Butlerov 在物质化学结构理论的帮助下,建立了这一反应的机理和产物,所以,这是化学家发现的第一个重组。在本测试中,您需要进行这个经典反应的变体。



仪器的组装如图 1 所示。所有的接头必须使用特氟龙套管。将磁力搅拌棒(2)放入含有 15 g 频哪醇的梨形圆底烧瓶(1)中。将固定架(3)上的烧瓶固定在磁力搅拌板上面 1–2 mm (注意:烧瓶底不可接触搅拌板),通过化学漏斗将 70 mL 的 25%硫酸溶液倒入烧瓶(1)。用水冲洗漏斗并放在一边。将伍尔茨适配器(4)安装到烧瓶上,将温度计(5)插入适配器。将下降的冷凝器(6)装入水软管,将下软管连接到水龙头上,并将上软管放入水槽。将玻璃弯管(7)连接到冷凝器,用夹子固定接头。将冷凝器固定在支架夹(8)中,将其固定到伍尔茨适配器(4)上,并用夹子固定接头。将 50 mL 梨形接收瓶(9)连接到玻璃弯管(7)上,用夹子固定接头。将白色支架(10)放在烧瓶(9)下。打开水龙头让冷凝器中有缓慢的水流。将反应烧瓶(1)和伍尔茨适配器(4)用 3–4 层箔片包裹在冷凝器锥形接头上,留下一个小窗以观察反应物。等待温度计显示温度在 95–102 °C 范围内时再继续加热约 20 min,在加热的同时,您也可以去进行其他任务或是完成理论部分。

注:如果您在阅读温度计时遇到问题,请联系老师寻求帮助。

关闭加热与搅拌。使用橡胶隔热手套(非常热),取下箔片。取出磁力搅拌器放在一边。3–5 min 后,取下烧瓶(9),并用瓶塞塞住,关闭水龙头,从水龙头上拆下软管,将水从冷凝器(6)中倒出并分开软管。断开冷凝器(6)和玻璃弯头(7),并将其交给您的实验室助手。

反应装置分解。在支架上,通过环(11)(图 2)更换夹具(8),并将分液漏斗(12)放入其中,并确保漏斗阀关闭。将玻璃烧杯(13)放在漏斗(12)下面。将窗口(9)中的两相液体使用漏斗(14)转移到分液漏斗(12)中,然后用纸巾擦拭化学漏斗(14)。将二相液体中的下部分相倒入烧杯(13)中,将上部有机相倒入标记为 CaCl_2 的塑料容器中。将容器盖住,轻轻摇匀,放置 10–15 min。将分液漏斗交给您的实验室助手。用纸巾擦拭温度计(5)并放在一边。

使用橡胶隔热手套(非常热)将伍尔茨适配器(4)从烧瓶(1)中断开。将伍尔茨适配器(4)从烧瓶(1)中取出,交给您的实验室助手。

称量一个空的塑料杯(17)的质量与带有您参赛代码的 50 mL 接收瓶(17)与塞子的质量,将数值填写在表 2-1 中。

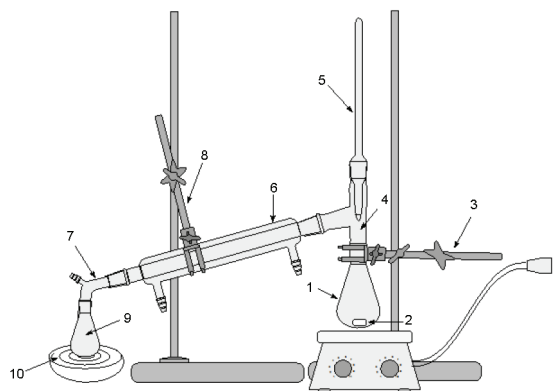


图1 实验装置

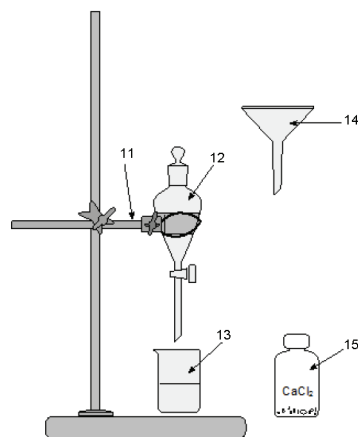


图2 产物各相的分离

产物的净化。安装如图3所示的装备，所有接头必须配有特氟龙套管。将称好重的接收瓶(17)连接到牛角管(20)上，用夹子固定。将磁力搅拌器放在原来的夹具(3)下面的位置。将一个清洗过的磁力搅拌棒放入干净的 100 mL 梨形圆底烧瓶(18)中，将烧瓶固定在立式夹(3)上的磁力搅拌器平台上，将漏斗(14)插入烧瓶；在漏斗中装入滤纸。将 100 mL 容器(15)中的溶液倒入漏斗中。将大约 10 mL 的 CH_2Cl_2 倒入装有 CaCl_2 残留物的容器(15)中。将容器盖上盖子，轻轻摇匀，然后将得到的溶液再次倒入漏斗(14)中。将漏斗(14)与过滤器一起交给实验助手。

将韦氏分馏(19)和干净的伍尔茨适配器(4)连接到烧瓶(18)上，并将温度计(5)连接到伍尔茨适配器(4)上。用夹具(8)换掉环(11)。将上下水管连接到干净的冷凝器(6)上，将下软管连接到水龙头上，上水管放入水槽中。将冷凝器固定在支架夹(8)上，将其固定在伍尔茨适配器(4)上，并有夹子固定接头。在冷凝器的下部用牛角管连接三个烧瓶。用夹子固定牛角管的所有连接部分。转动牛角管(20)，使带有您参赛代码的烧杯在最上面。调整实验室用可升降支架(21)，以便它能将接收器瓶子支撑在适当位置，如果需要，您可以用白板(10)调整高度。打开水龙头以使冷凝器中有缓慢的水流。

将 2-4 层箔片包在韦氏分馏(19)和伍尔茨适配器(4)直到冷凝器的上部和带有物质(18)的烧瓶中，留下一个小窗用来观察里面反应的混合物。将磁力搅拌器的加热旋钮旋到第 4 档，搅拌旋钮到第 2 档。将二氯甲烷(沸腾温度为 42°C)蒸馏到未有标记的接收瓶。在温度到达 60°C 时，将热量旋钮旋到第 6 档。

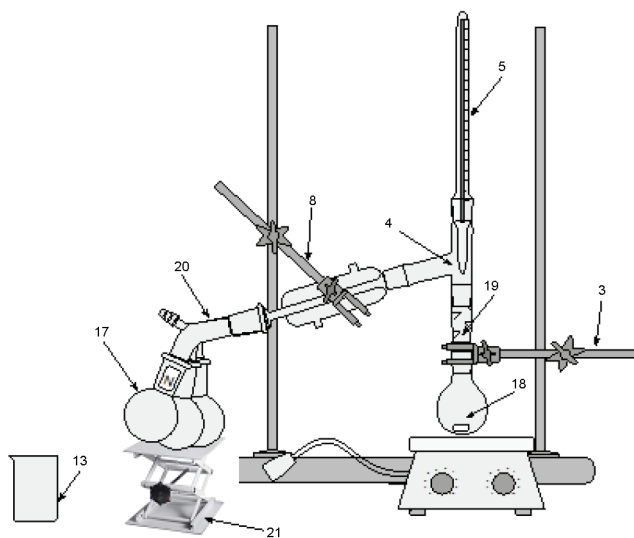


图3 蒸馏装置

用带有您参赛代码的接收瓶收集温度在 97–107 °C 区间的物质。当烧瓶(18)中只有大约 1 mL 的物质存在时, 请将加热和搅拌关闭, 戴上橡胶隔热手套取下箔片, 将搅拌器放在一边。

将带有您参赛代码的接收瓶(17)从牛角管上取下来, 拆下特氟龙套管, 并用带有标记的塞子盖上接收瓶。称出烧瓶在 150 mL 塑料杯(16)中的质量。计算所得物质的质量, 确定所需产物的产率。使用折射计测量折射率(参见下面的说明)。

结果记录在表 2-1 中。

将封闭的烧瓶放在塑料杯中, 并放在您的实验台上。

表 2-1 本题的结果

带有塞子的空烧瓶(17)的质量(在塑料杯中)/g	烧瓶(17)(带塞子, 含有生成物质)(在塑料杯中)/g	生成物质的质量/g	产率/%	折射率/ n_D

折射仪 REFRACTO30GS(图 4)使用须知:

- ① 按住“ESC”按钮(1), 打开 Refracto30GS 直到显示屏亮起, 仪器已准备就绪。如果超过 10 min 不使用, 设备将自动关闭。
- ② 用标有“cleaning solvent”的溶剂润湿擦拭位置(2), 并用另一张干净的纸巾擦干。
- ③ 确保待测试样品达到室温并已经均匀。
- ④ 使用巴斯德吸管将 10 滴样品涂于测量池(2)上。
- ⑤ 按住 OK 按钮(3)开始测量, 直到发出“哔”声。
- ⑥ 从显示屏(4)中读出折射率的值, 并记录在表 2-1 中。
- ⑦ 使用巴斯德吸管从(2)中取出样品并将其放回烧瓶中。
- ⑧ 用标有“cleaning solvent”的溶剂润湿擦拭位置(2), 并用另一张干净的纸巾擦干。

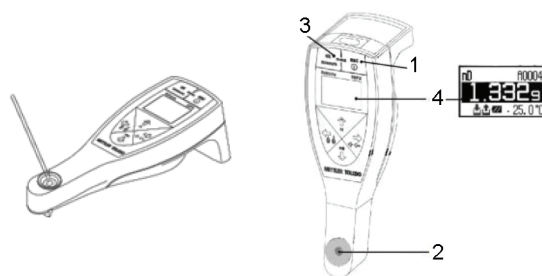


图 4 Refracto 30GS 折射仪

请回答以下理论问题。

1-2-1 请写出频哪醇-频哪酮重排的机制。

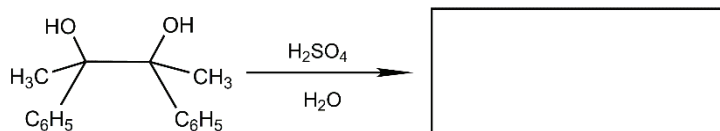
1-2-2 硫酸在这个过程中起到了什么作用, 请勾选出所有正确的答案:

- ☐ 亲电子试剂
- ☐ 路易斯酸
- ☐ 质子供体
- ☐ 相转移催化剂
- ☐ 硫酸化剂
- ☐ 氧化剂

1-2-3 完成频哪醇方案。画出所有缺失的物质, 并用系数平衡。



1-2-4 下面反应的产物是什么，请画出其结构。



分析及解答

频哪醇又称 2,3-二甲基-2,3-丁二醇(2,3-dimethyl-2,3-butanediol)、四甲基乙二醇、凤梨醇，无色针状晶体，沸点为 174.4 °C。用于合成频哪酮、二甲基丁二烯等。反应机理如下：两个羟基中之一结合质子之后形成鎓盐脱去一分子水，形成碳正离子；迁移能力更强的一个基团发生 1,2-重排，碳正离子转移至氧原子连接的碳原子上；羟基电荷转移脱去质子，形成碳氧双键，反应结束。第 1 步中，倾向生成稳定的碳正离子中间体，因此级数较高的碳上的羟基容易脱去。第 2 步中，给电子能力强的基团更易迁移，因此芳基比烷基易于迁移，烷基易于氢迁移。

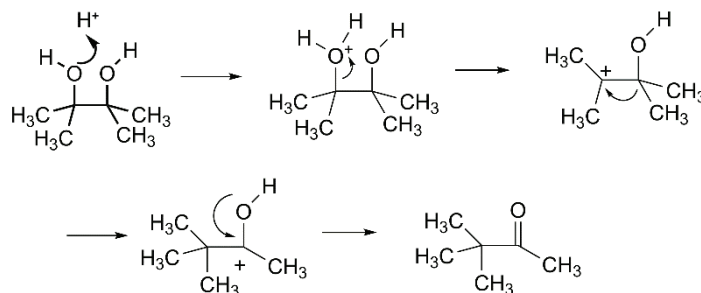
1-2-1 该题考查有机物和合成基本操作以及对于频哪醇-频哪酮重排机理的理解。评价结果主要由产物的品质决定。

1-2-2 该题考查对于有机反应机理的推理过程，硫酸作为一种重要的化学试剂在有机反应中所起的作用。答案如下：

- ☐ 亲电子试剂 ✓
- ☐ 路易斯酸
- ☐ 质子供体 ✓
- ☐ 相转移催化剂
- ☐ 硫酸化剂
- ☐ 氧化剂

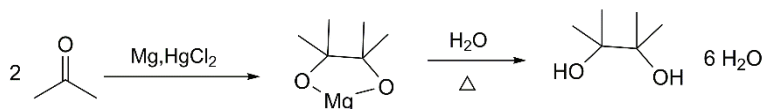
1-2-3 重排反应机理如下：两个羟基中之一结合硫酸提供的质子之后形成鎓盐脱去一分子水，形成碳正离子；迁移能力更强的一个基团发生 1,2-重排，碳正离子转移至氧原子连接的碳原子上；羟基电荷转移脱去质子，形成碳氧双键，反应结束。可视为 Lewis 酸碱反应。

具体过程如下所示：



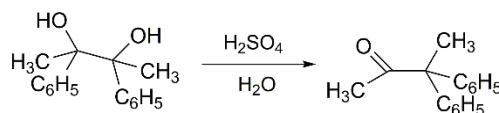
频哪酮转化为频哪醇一般选择还原丙酮而得，常选择将镁屑投入工业苯中，加热回流，将丙酮与氯化汞配成的溶液缓缓加入，反应后再加水，在加热条件下水解。反应接束，进行分离提纯，通过再分馏收集馏出物，即得频哪醇。该反应为还原反应： Mg 将价电子转移给羰基碳原子，使得羰基碳原子有单电子，然后偶合而成。还原后的羰基氧变成氧负离子，与失去电子后的 Mg^{2+} 结合(也可看成 Lewis 酸碱反应)。

反应过程如下：



1-2-4 本题在理解频哪醇-频哪酮重排机理的基础上可以根据给定有机物的结构很快推导出产物的结构。

测出产物的结构。如下图所示：



本题旨在考查考生对频哪醇重排机理的理解和有机合成的操作能力。学生须根据所学内容活学活用进行适当的推理。在操作过程中让学生体会有机合成过程中的除杂、分离等技巧。为学生以后从事化学方面的研究提供了很好的方法指导。

2 理论试题

2.1 金色圆顶(10 分)

金属粉末 X 在氧气中燃烧可以生成白色物质 X1 (反应 1)。把 X1 与碳的混合物与氯气混合会产生无色液体 X2 。 X2 中 X 的质量分数为 25.24% (反应 2)。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下 X2 的蒸气与氨反应生成棕色粉末 X3 ， X3 中 X 的质量分数为 77.37%–85.07% (反应 3)。 X3 显金色，可用于很多莫斯科大金顶教堂的颜料。

物质 X3 可以直接从物质 X 或者 X1 通过合成得到(反应 4 和反应 5)。

2-1-1 写出元素 X 的名称，确定化合物 X1 – X3 的成分，对于物质 X3 指定组成范围。解题时请使用元素周期表中的准确原子质量。

2-1-2 写出反应方程式 1–5。

2-1-3 X3 的理想晶体与含某种金属元素质量分数为 39.3% 的二元化合物具有相同的晶体结构，请写出这个结构。

2-1-4 写出物质 X3 晶体结构中阳离子与阴离子的配位多面体。

分析与解答

化学是为生活服务的。本题以俄罗斯普遍存在的大教堂金顶为切入点，考查元素化学。在化学反应中，要特别注意化学反应规律。如高价过渡金属氯化物是共价化合物，在化学反应中一般会发生取代反应、消去反应等。

无机化学试题一般用假设 + 讨论的方法求解。假设是将物质分类，化未知为已知；讨论是去伪存真的过程。

2-1-1 由题意可知， X1 为金属氧化物， X2 是金属氯化物，可设为 XCl_n ，然后，

$$w_X = \frac{M_X}{M_X + 35.45} = 0.2524$$

$$M_X = 11.87n。$$

经讨论, 当 $n = 4$ 时, $M_X = 47.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。X 为 Ti。因此 X1 为 TiO_2 ; X2 为 TiCl_4 。

四氯化钛和氨之间的反应产生氮化钛。该物质应该为非化学计量组成。我们通过讨论可以确定它的组成范围:

TiN_x :

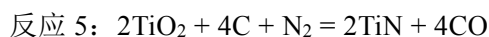
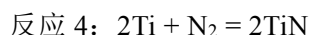
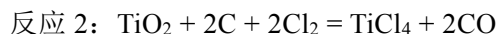
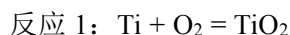
$$w_{\text{Ti}} = \frac{47.87}{47.87 + 14.01x} = 0.7737, x = 1$$

TiN_y :

$$w_{\text{Ti}} = \frac{47.87}{47.87 + 14.01y} = 0.8507, y = 0.6$$

因此 X3 为 $\text{TiN}_{0.6}$ – $\text{TiN}_{1.0}$ 。

2-1-2 在第一问讨论的基础上不难得出反应的方程式。



2-1-3 晶体结构为 NaCl 型(含 39.3%的 Na)。

2-1-4 阳离子配位多面体为八面体; 阴离子配位多面体为八面体。

该题从莫斯科很多大教堂金顶的颜料出发来考查元素化合物的内容, 从生活中的应用入手, 体现化学与生活的联系。在题设中考查学生对于钛及其化合物的转化关系及物质组成的计算方法。

本题难度相当于全国初赛水平。两名上海队选手均得到了满分。

2.2 小烷基的大冒险(10分)

在 AlBr_3 (0.001 mol) 存在下, 长时间加热烷基溴 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{Br}$ (A, 6.54 g) 与苯(1.56 g) 生成以物质 B 为主体的烷基苯混合物。通过对反应混合物的定期取样证明该反应是逐步进行的。样品中的主要成分如下: 第一次取样苯、A 和主要化合物 C; 第二个样本中主要化合物为 D; 第三次取样为化合物 E。

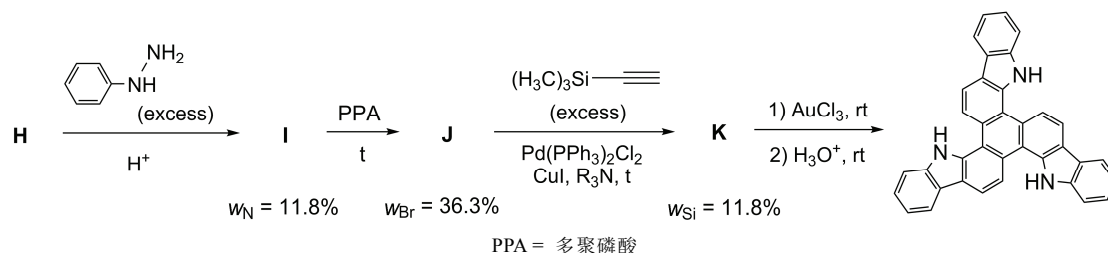
反应完成时(采样样本的定性与定量组成不随时间改变), 在反应生成物中加入 NaHCO_3 和生成物, 从该混合物中分离出化合物 B, 产率为 90% (相对于消耗的苯), 副产物是没有分离的其他烷基苯。对分离出的化合物 B 在 H_2SO_4 条件下加入过量 KMnO_4 加热得到唯一的有机产物 F, 中和 0.63 g 产物 F 需要 6.84 mL 5.00% 的 NaOH 溶液($d = 1.054 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

2-2-1 画出化合物 F 的结构式, 考虑到分子 F 中含三种类型的碳原子。画出化合物 A 和 B 的结构式。试写出所有其他能使化合物 B 生成单一有机产物 F 的烷基溴化物。通过计算证明其他烷基溴不能满足本题条件。

2-2-2 若它们不是异构体, 请画出化合物 C、D 和 E 的结构式。

2-2-3 将烷基化后得到的反应混合物倒入水中, 形成酸性溶液。请算出需要向溶液中加入多少克 NaHCO_3 才能达到 $\text{pH} = 7.00$ (忽略二氧化碳在水中的溶解度)。

在 FeBr_3 条件下用过量的溴处理 B, 然后用 UV 光照射反应混合物, 得到以化合物 G 为主要成分的混合物, 在 NaOH 的稀溶液作用下缓慢水解 G, 得到化合物 H, G 与 H 的 $^1\text{H NMR}$ 光谱包含一个信号(即在两个化合物中, 所有氢原子都相同), 下图中化合物 H 的一个转换在有机电子学领域有很大的用途。



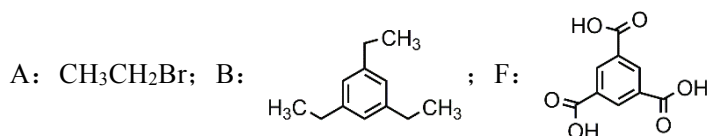
2-2-4 画出 G-K 的结构图。

分析与解答

本题考查烷基类有机物的反应。对于这类有机反应通常有傅克烷基化反应、傅克酰基化反应、苯的同系物中 α -H 的取代反应、氧化反应等。

2-2-1 根据题意可知：化合物 B 属于烷基苯类有机物 $C_6H_n(C_mH_{2m+1})_{6-n}$ 。在酸存在下用 $KMnO_4$ 加热烷基苯导致侧链——烷基链氧化成相应的羧酸。所以，氧化产物 F 可以表示为 $C_6H_n(COOH)_{6-n}$ 。中和 0.63 g F 需要 5.00% NaOH 溶液的溶质为 $6.84 \times 1.054 \times 5\% = 0.36$ g。这相当于 9 mmol NaOH。如果 F 是一元羧酸($n = 5$)，则其分子摩尔质量应等于 $0.63/0.009 = 70$ g·mol⁻¹，这是不可能的。只有三羧酸($n = 3$; $M_F = 210$ g·mol⁻¹)满足问题条件。由于化合物 F 具有三种类型的碳原子，这只能是 1,3,5-苯三甲酸。因此，B 是 1,3,5-三烷基苯。形成 F 对应的 B 可能为 1,3,5-三甲基苯，1,3,5-三乙基苯，1,3,5-三异丙基苯。因此，可能的烷基溴是乙基溴(A)，甲基溴(A')和异丙基溴(A'')。

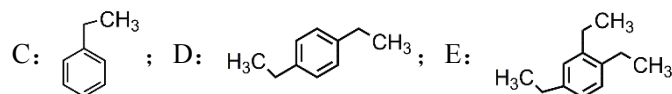
$1.56/78 = 0.02$ mol 的苯被控制加入反应体系中。溴代烷烃的质量(6.54 g)相当于 0.0688 mol CH_3Br 、0.06 mol C_2H_5Br 和 0.053 mol 异丙基溴(2-溴丙烷)。如果溴甲烷是初始的烷基化试剂，会消耗 0.06 mol CH_3Br ，生成 0.02 mol 三烷基苯；在此之后，0.0088 mol CH_3Br 将进一步与三烷基反应生成 0.0112 mol 三甲苯和 0.0088 mol 四甲苯的混合物(在反应体系中还有一定量的二甲苯或五甲苯也能存在，但这不影响一般结论)。显然，以 90% 的产率将 1,3,5-三甲苯从混合物中分离是不可能的。如果是异丙基溴，0.04 mol 卤代烃被消耗，生成二烷基苯；在此之后，0.013 mol 异丙基溴将会和二烷基溴反应生成三烷基溴。换言之，反应结束后，反应体系中将包括大约 65% ($0.013 \times 100\%/0.02$) 的三烷基苯和 35% 的二烷基苯(原文为三烷基苯，有误)。同样地，以 90% 的产率将 1,3,5-三甲苯从混合物中分离也是不可能的。与之相反，从这个观点来看，溴乙烷是理想的底物，在这种情况下，三甲苯的理论产率为 100%。显然，这种情况下分离 1,3,5-三甲苯是可能的。所以，B 是 1,3,5-三甲苯，A 是溴乙烷。



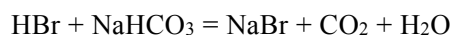
其他能得到唯一有机产物 F 的烷基溴化物为 CH_3Br 和 $(CH_3)_2CHBr$ 。

2-2-2 化合物 C、D 和 E 不是异构体。它们是苯与溴乙烷的烷基化系列产物。因此，C 是乙苯，D 是二乙苯。乙基是给电子基，取代在邻位和对位，但位阻不支持邻位取代。因此，化合物 D 主要产物为 1,4-二乙苯(D)，次要产物是 1,2-二乙苯(D')。

化合物 E 是 D 烷基化的产物。这是 1,2,4-三乙基苯(相同的化合物由 D' 形成)。在路易斯酸和 HBr 长时间存在的烷基化过程中，E 经历异构化生成更稳定的异构体(1,3,5-三乙基苯)。



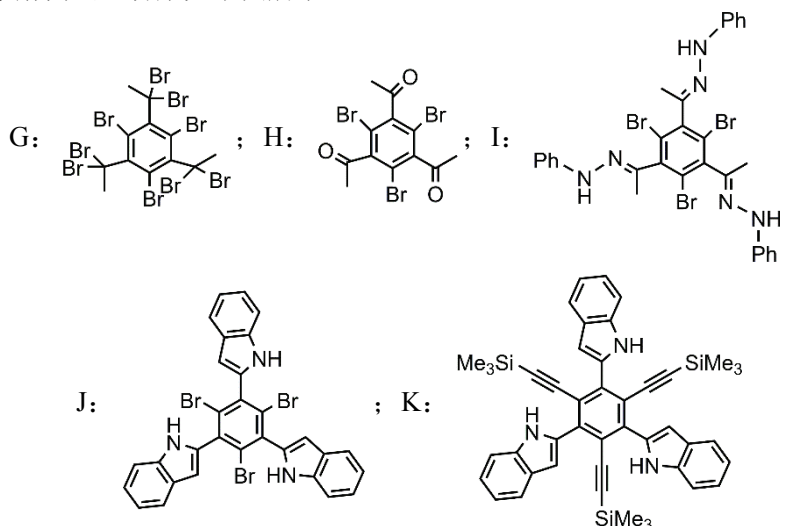
2-2-3 根据题给条件，最终混合物仅含有烷基苯有机化合物。因此， $1.56/78 = 0.02$ mol 苯与 0.06 mol 乙基溴反应，生成 0.02 mol B 和 0.06 mol HBr。此外，反应中存在 0.001 mol $AlBr_3$ 混合物。





为了使溶液的 $\text{pH} = 7.00$, 需要加入 NaHCO_3 : $n_{\text{NaHCO}_3} = 0.06 + 3 \times 0.001 = 0.063 \text{ mol}$ 。即 $m_{\text{NaHCO}_3} = 5.29 \text{ g}$ 。

2-2-4 化合物 B 有三种氢原子(芳环氢、亚甲基氢、甲基氢), 而化合物 G 的所有氢都是相同的。这显示了在溴代过程中只有甲基中的氢原子完整地留下了。相反, 其他氢原子都被溴原子取代了(芳环氢在溴化铁催化下通过芳香亲电取代反应; 亚甲基氢通过彻底的溴代, 因为苄基碳氢键的高选择性)。因此, G 是 1,3,5-三溴-2,4,6-(1,1-二溴乙基)苯。稀碱溶液可以选择性地将 $\text{Ar}-\text{C}-\text{Br}$ (苄基溴)水解而不能将 $\text{Ar}-\text{Br}$ (芳环溴)水解。所以, 每一个 CBr_2 部分都转变成了羰基 $\text{C}=\text{O}$ 。H 和苯肼反应会生成腙。所有的三个羰基都会转化成腙, 这一点被 I 的氮原子个数支持。在多聚磷酸中加热后, 苯腙转变成了吡啶(费歇尔反应)。这一点被 J 中的溴原子个数和有 3 个吡啶片段的最终产物的结构所支持(后一点更加重要且更有决定性)。J 和最终产物的比较显示: J 在中心苯环上有溴原子, 而氢原子在吡啶部分的 3 号碳上; 但在目标产物中, 这些原子都被 $\text{CH}=\text{CH}$ 片段取代了。虽然学生不知道用于这一步取代的反应(Sonogashira 偶联和金催化的炔基成环), 但理解两个碳原子是来源于 J 到 K 这一步中的炔烃是可能的。所以, 在这一步中, 需要有被 Me_3SiCC 片段取代的溴(硅的数目支持这一结论), 最后两步是金诱导的成环和硅基团的水解离去。答案如下图所示:



本题难度相当于全国初赛水平, 只要认真审题, 相信能够做出。从上海队两名队员考分来看, 基本上是满分。

2.3 大都市的净化水问题(10 分)

水的净化是大都市面临的最重要的问题之一, 莫斯科的自来水非常干净, 可以直饮, 不需要任何额外的过滤或其他的水净方式。这种高纯度直饮水是通过综合利用物理化学和化学方法来实现的。

2-3-1 最常见的净水方法是氯化。请指出除了氯化以外下面列出的哪种方法还可以在城市水处理中使用。

- 1) 紫外线照射
- 2) 臭氧化
- 3) 浓缩氨溶液重金属离子的结合作用
- 4) 银和金离子的氧化作用
- 5) 碳过滤器的吸附作用
- 6) 硫化氢对重金属离子的沉淀作用

长期以来在莫斯科, 压力储存下的液化纯氯一直用于水的氯化。从 2012 年至今, 城市服务系统

改用次氯酸钠来代替纯氯作为净化水的试剂, 相对于纯氯而言, 次氯酸钠对人体而言更加安全, 并且能有效地杀死大多数的微生物。两种氯化物试剂在溶于水时生成相同的物质。

2-3-2 写出生成物的结构式。

2-3-3 按照俄罗斯的卫生标准, 饮用水的 pH 应在 6.0 到 9.0 之间。

a) 在不超过允许的 pH 标准情况下, 在 1 L 水中可以放入多少毫克次氯酸钠? (次氯酸 $pK_a = 7.54$)。

b) 水净化过程中的一个重要环节是制备离子与质子化形式浓度相同的次氯酸钠溶液。试求出这种溶液的 pH 是多少。

2-3-4 用于净水或是漂白的含氯氧化剂用“活性氯”的含量来表示。“活性氯”的定义为氧化剂与过量盐酸反应生成的单质氯的质量与氧化剂的质量的比值(用百分比表示, %)。

a) “活性氯”的含量是否有可能超过 100%? 如果是, 请举例说明; 如果不是, 请说明理由。

b) 次氯酸钠的固体不稳定, 出于这个原因, 通常制备质量百分比为 15% 的溶液, 试求出这种溶液中“活性氯”的百分比是多少?

2-3-5 净化所需的高质量次氯酸钠直接通过电解获得。写出用作电解的试剂。试写出阳极与阴极反应的方程式, 并写出整个电解方程。

2-3-6 整体来说, 莫斯科的市民非常节约用水(很可能是因为安装水表), 平均而言, 首都 1420 万市民平均每天用水 141 L。如果我们假设“活性氯”的含量为 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可以有效净水, 那么请问每 24 h 城市需要多少吨 15% 的次氯酸钠溶液?

分析与解答

本题包含电解质溶液、电化学等相关知识, 以生活中的水为切入点。

2-3-1 关于水的杀菌消毒的一般方法考查, 同时需要注意在实际应用过程中要保证得到的水是无毒无害的, 可供饮用的。在净水之后, 应无污染、无有害物质残留。因此数字正确答案为 1、2、5。

2-3-2 氯气溶于水的过程不仅有溶解, 还有化学反应。氯气和次氯酸钠溶于水后起到杀菌效果的主要成分为次氯酸。次氯酸中氯元素只能形成一根共价键。次氯酸中氧为中心原子, 分别和氯元素和氢元素共用一对电子, 结构式为: $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ 。

2-3-3 次氯酸钠是一种弱酸盐, 次氯酸根水解使溶液呈酸性。

在溶液中存在次氯酸根的水解平衡:

a) OCl^- 水解: $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{OH}^-$, $K = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-6.46}$ 。在 pH = 9 时, $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $c_{\text{OCl}^-} = [\text{OH}^-]^2 / K + [\text{OH}^-] = 2.98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

因此, $m_{\text{NaOCl}} = 2.98 \times 10^{-4} \times 74.5 \times 10^3 = 22 \text{ mg}$ 。

b) $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$, $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]}$ 。若 $[\text{OCl}^-] = [\text{HOCl}]$, 则 $[\text{H}^+] = K_a$, $\text{pH} = \text{p}K_a$, 即 $\text{pH} = 7.54$ 。

2-3-4 根据题目中给出的自定义内容进行计算, 理解活性氯的概念。

考查氧化还原反应:

a) 是。其原因是: $\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} = \text{NaCl} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $m_{\text{Cl}_2} / m_{\text{NaClO}_2} > 1$ 。

b) $\text{NaOCl} + 2\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

取 100 g 溶液, $m_{\text{NaClO}} = 15 \text{ g}$, $n_{\text{NaClO}_2} = 15/74.5 = 0.20 \text{ mol} = n_{\text{Cl}_2}$ 。

$m_{\text{Cl}_2} = 0.2 \times 71 = 14.2 \text{ g}$ 。 $m_{\text{Cl}_2} / m_{\text{溶液}} = 14.2\%$, 即活性氯的百分比为 14.2%。

2-3-5 可用氯气和氢氧化钠的反应制取次氯酸钠。通过电解饱和食盐水可得到氯气和氢氧化钠,

这为制备次氯酸钠提供了原料。所以试剂为 NaCl。

阴极主要是水的还原反应得到氢气： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ 。

阳极是溶液中的氯离子失电子发生氧化反应，并与溶液中的氢氧根反应，因此阳极反应方程式为： $\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e} = \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

总体方程式为： $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{OCl}^- + \text{H}_2\uparrow$ 或 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{NaOCl} + \text{H}_2\uparrow$ 。

2-3-6 水总体积： $V_{\text{水总}} = 141 \times 14.2 \times 10^6 = 2.0 \times 10^9 \text{ L}$ 。

活性氯总质量：

$$m = 2.0 \times 10^9 \text{ L} \times 0.3 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 6.0 \times 10^5 \text{ g} = 600 \text{ kg}$$

$$m_{\text{溶液}} = 600/0.142 = 4200 \text{ kg} = 4.2 \text{ t}$$

本题难度不大，相当于高考稍难的水平。

(未完待续)