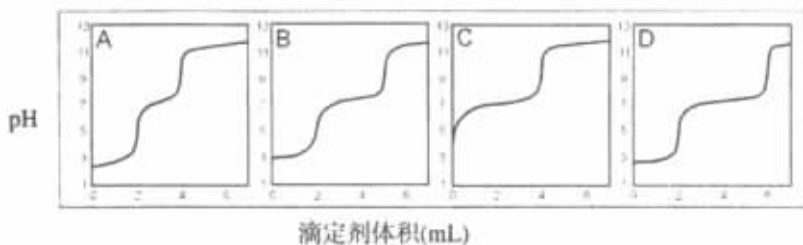


## 第 35 届国际化学奥林匹克竞赛理论考试题

第 35 届国际化学奥林匹克竞赛于 2003 年 7 月 5 日 - 13 日在希腊首都雅典市举行。59 个国家和地区共 232 位选手参加了本届竞赛。竞赛设金牌 30 枚,银牌 53 枚,铜牌 70 枚。我国 4 名选手全部获得金牌。他们是:周焱(山西省实验中学)、晏琦帆(湖北省华中师大一附中)、倪犇博(江苏省启东中学)和胡蓉蓉(湖南省师大附中)。带领他们参赛的是北京大学段连运教授、武汉大学程功臻教授、季振平教授及北京大学裴坚副教授。

### 第一部分 普通化学

- 难溶钨盐  $\text{W}(\text{IO}_3)_4$  的溶解度  $s$  (摩尔溶解度, mol/L) 是其溶度积  $K_{\text{sp}}$  的函数, 它们的关系式为 ( )  
 (a)  $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/4}$  (b)  $s = (K_{\text{sp}}/256)^{1/5}$  (c)  $s = 256 K_{\text{sp}}^{1/4}$   
 (d)  $s = (128 K_{\text{sp}})^{1/4}$  (e)  $s = (256 K_{\text{sp}})^{1/5}$  (f)  $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/5}/2$
- 下列公式中哪一个能用来精确地计算任意浓度  $c_{\text{HCl}}$  下 HCl 水溶液中氢离子浓度  $[\text{H}^+]$ ? ( $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{M}^2$ ) ( )  
 (a)  $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$  (b)  $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$  (c)  $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$  (d)  $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$
- 葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 的摩尔质量是 180 g/mol,  $N_A$  为阿伏加德罗 (Avogadro) 常数。以下哪一句话是错误的? ( )  
 (a) 将 90 g 葡萄糖溶于水可制得 1000 mL 0.5 M 的葡萄糖水溶液。  
 (b) 1.00 毫摩尔 (mmol) 葡萄糖的质量为 180 毫克 (mg)。  
 (c) 0.0100 摩尔的葡萄糖含  $0.0100 \times 24 \times N_A$  个原子。 (d) 90.0 g 葡萄糖含有  $3 \times N_A$  个碳原子。  
 (e) 100 mL 0.10 M 溶液中含 18 g 葡萄糖。
- 若液态化合物 B 的密度为  $\rho$  (单位是  $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $M$  是 B 的摩尔质量 (单位是  $\text{g}/\text{mol}$ ),  $N_A$  为阿伏加德罗 (Avogadro) 常数, 那么 B 的体积为 1 升时的分子数是 ( )  
 (a)  $(1000 \times \rho) / (M \times N_A)$  (b)  $(1000 \times \rho \times N_A) / M$  (c)  $(N_A \times \rho) / (M \times 1000)$  (d)  $(N_A \times \rho \times M) / 1000$
- 反应  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  的平衡常数表达式是 ( )  
 (a)  $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})$  (b)  $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \cdot K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})$   
 (c)  $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  (d)  $K = K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl}) / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$   
 (e)  $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$
- 要得到 pH 约为 7.2 的磷酸盐缓冲溶液, 应当向 100.0 mL 的 0.100 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中加入 1.00 M NaOH 溶液多少毫升? ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{pK}$  分别为  $\text{pK}_1 = 2.1$ ,  $\text{pK}_2 = 7.2$ ,  $\text{pK}_3 = 12.0$ ) ( )  
 (a) 5.0 mL (b) 10.0 mL (c) 15.0 mL (d) 20.0 mL
- 用标准强碱溶液滴定含  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和/或  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的溶液。根据被滴定的样品溶液中  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和/或  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的组成, 判断出其滴定曲线图。(横坐标为滴定剂的量, 纵坐标为 pH) ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{pK}$  值分别为  $\text{pK}_1 = 2.1$ ,  $\text{pK}_2 = 7.2$ ,  $\text{pK}_3 = 12.0$ )



- 样品仅含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$  曲线 A ( ), 曲线 B ( ), 曲线 C ( ), 曲线 D ( )
- 样品含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  且它们的摩尔比为  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$  曲线 A ( ), 曲线 B ( ), 曲线 C ( ), 曲线 D ( )
- 样品含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  且它们的摩尔比为  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$  曲线 A ( ), 曲线 B ( ),

曲线 C ( ), 曲线 D ( )

8 含 N-N-二甲基脒  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  及  $\text{N}_2\text{O}_4$  (均为液体) 的燃料/氧化剂体系常被用于空间飞行器的推进燃料。这两种组分按化学计量混合, 这样得到的产物只有  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  (反应条件下均为气态)。试问从 1 mol  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  完全反应可以得到多少摩尔气体? ( )

(a) 8 (b) 9 (c) 10 (d) 11 (e) 12

9 完全电解 1 mol 水需要多少电量? (F 为法拉第(Faraday)常数) ( )

(a) F (b)  $(4/3)F$  (c)  $(3/2)F$  (d)  $2F$  (e)  $3F$

10 下列每一个核反应中粒子 X 是什么? ( )

(a)  ${}_{30}^{68}\text{Zn} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{28}^{65}\text{Ni} + \text{X}$   $\alpha$  粒子( ),  $\beta$  粒子( ),  $\gamma$  射线( ), 中子( )

(b)  ${}_{52}^{130}\text{Te} + {}_1^2\text{H} \rightarrow {}_{53}^{131}\text{I} + \text{X}$   $\alpha$  粒子( ),  $\beta$  粒子( ),  $\gamma$  射线( ), 中子( )

(c)  ${}_{82}^{214}\text{Pb} \rightarrow {}_{83}^{214}\text{Bi} + \text{X}$   $\alpha$  粒子( ),  $\beta$  粒子( ),  $\gamma$  射线( ), 中子( )

(d)  ${}_{11}^{23}\text{Na} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{11}^{24}\text{Na} + \text{X}$   $\alpha$  粒子( ),  $\beta$  粒子( ),  $\gamma$  射线( ), 中子( )

(e)  ${}_{9}^{19}\text{F} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{9}^{20}\text{F} + \text{X}$   $\alpha$  粒子( ),  $\beta$  粒子( ),  $\gamma$  射线( ), 中子( )

11 将相同温度的 10.0 mL 0.50 M HCl 与 10.0 mL 0.50 M NaOH 溶液在量热计内混合后, 测得温度增加  $\Delta T$ 。若使用的 0.5 M NaOH 的量不是 10.0 mL 而是 5.0 mL, 且假定热量损失可忽略不计, 同时这 2 种溶液的比热相同, 请估算温度的变化。( )

(a)  $(1/2) \times \Delta T$  (b)  $(2/3) \times \Delta T$  (c)  $(3/4) \times \Delta T$  (d)  $\Delta T$

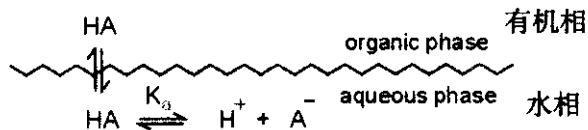
12 自然界中锑由以下 2 种稳定同位素组成:  ${}^{121}\text{Sb}$ ,  ${}^{123}\text{Sb}$ 。自然界中氯由以下 2 种稳定同位素组成:  ${}^{35}\text{Cl}$ ,  ${}^{37}\text{Cl}$ 。自然界中氢由以下 2 种稳定同位素组成:  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^2\text{H}$ 。在低分辨质谱图中正离子  $\text{SbHCl}^+$  会出现几个峰? ( )

(a) 4 (b) 5 (c) 6 (d) 7 (e) 8 (f) 9

13 某实验中 x 射线的最小衍射角为 11.5 度, 据此判断, 该晶体在下列哪个角度产生二级衍射?

(a) 22.0 度 (b) 22.5 度 (c) 23.0 度 (d) 23.5 度 (e) 24.0 度 (f) 24.5 度

14 如下图所示, 有机弱酸 HA 的未解离形式可以被不溶于水的有机溶剂从水相中萃取至有机相。



对于这个萃取过程, 以下说法正确(Y)还是错误(N)? ( )

(a) HA 酸在两相中的分配系数 ( $K_D$ ) 决定于水相的 pH Y N

(b) 只有从酸性水溶液中 HA 才能被有效地萃取出来 Y N

(c) HA 酸在两相中的分配比 ( $D$ ) 决定于水相的 pH Y N

(d) HA 酸在两相中的分配比 ( $D$ ) 主要决定于其浓度 Y N

15 回答以下有关比尔(Beer)定律的说法是正确(Y)还是错误(N)? ( )

(a) 吸光度与吸光物质的浓度成正比 Y N

(b) 吸光度同入射光波长成线性关系 Y N

(c) 透射率的对数与吸光物质的浓度成正比 Y N

(d) 透射率与吸光度的对数成反比 Y N

(e) 透射率与吸光物质的浓度成反比 Y N

16 以下列不同单位表示的单色光相当于多少纳米(nm)的波长?

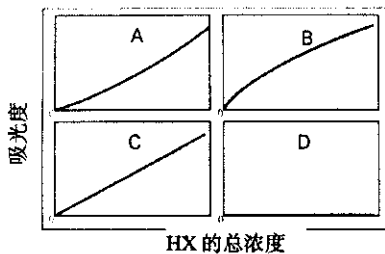
(a) 3000 Å 150 nm( ), 300 nm( ), 600 nm( ), 5000 nm( )

(b)  $5 \times 10^{14}$  Hz 150 nm( ), 300 nm( ), 600 nm( ), 5000 nm( )

(c)  $2000 \text{ cm}^{-1}$  150 nm( ), 300 nm( ), 600 nm( ), 5000 nm( )

(d)  $2 \times 10^6$  GHz 150 nm( ), 300 nm( ), 600 nm( ), 5000 nm( )

17 已经测得弱酸 HX 溶液的吸光度数据。从图中选择符合以下所列条件的工作曲线：



- (a) 使用纯净的 HX 水溶液,其中只有未解离的 HX 对光有吸收 曲线 A( ) ,曲线 B( ) ,曲线 C( ) ,曲线 D( )
- (b) 使用纯净的 HX 水溶液,其中只有 X<sup>-</sup> 阴离子对光有吸收 曲线 A( ) ,曲线 B( ) ,曲线 C( ) ,曲线 D( )
- (c) 在 HX 水溶液中加入过量强碱,其中只有未解离的 HX 对光有吸收 曲线 A( ) ,曲线 B( ) ,曲线 C( ) ,曲线 D( )
- (d) 在 HX 水溶液中加入过量强酸,其中只有未解离的 HX 对光有吸收 曲线 A( ) ,曲线 B( ) ,曲线 C( ) ,曲线 D( )
- (e) 使用纯净的 HX 水溶液,测量时选用 HX 和 X<sup>-</sup> 的摩尔吸光系数相等且不为零的波长。HX 及 X<sup>-</sup> 均对光有吸收。 曲线 A( ) ,曲线 B( ) ,曲线 C( ) ,曲线 D( )

18 以下哪一个为最强酸?( )

- (a) 高氯酸, HClO<sub>4</sub> (b) 氯酸, HClO<sub>3</sub> (c) 亚氯酸, HClO<sub>2</sub>
- (d) 次氯酸, HClO (e) 由于它们均含氯,因而它们为酸度相等的强酸。

19 下列哪种结构型式最适合描述配位数为 8 的铁晶体?( )

- (a) 简单立方 (b) 体心立方 (c) 立方最密堆积 (d) 六方最密堆积 (e) 以上都不是

20 以下哪个元素的第三电离能最大?( )

- (a) B (b) C (c) N (d) Mg (e) Al

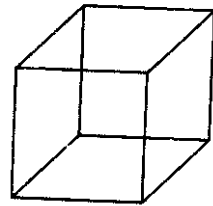
21 哪一个第二周期元素的前六级电离能与下表数据相符?( 电离能 IE 以电子伏 eV 表示 ) ( )

IE <sub>1</sub>	IE <sub>2</sub>	IE <sub>3</sub>	IE <sub>4</sub>	IE <sub>5</sub>	IE <sub>6</sub>
11	24	48	64	392	490

- (a) B (b) C (c) N (d) O (e) F

22 固体金属银的堆积方式为面心立方( fcc )

- (a) 利用右图画出面心立方( fcc )晶胞
- (b) 在该晶胞中的原子个数是多少?
- (c) 银的密度为 10.5 g/cm<sup>3</sup> 该晶胞的边长为多少?
- (d) 晶体中银原子的原子半径是多少?



23 以下说法是正确的( Y )还是错误的( N )?

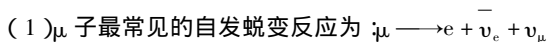
- (a) HF 的沸点比 HCl 的沸点高 Y N
- (b) HBr 的沸点比 HI 的沸点低 Y N
- (c) 用浓硫酸与 KI 反应可以制取纯净的 HI Y N
- (d) 氨水是缓冲溶液,因为含有 NH<sub>3</sub> - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 共轭对 Y N
- (e) 80 °C 下的纯水是酸性的 Y N
- (f) 使用石墨电极电解 KI 水溶液时,阴极附近 pH 小于 7 Y N

24 在一定的浓度和温度下, HNO<sub>3</sub> 与 Zn 反应后得到的还原产物为 NO<sub>2</sub> 及 NO, 它们的摩尔比为 1: 3。计算 1 摩尔 Zn 需消耗多少摩尔的 HNO<sub>3</sub>?( )

- (a) 2.2 (b) 2.4 (c) 2.6 (d) 2.8 (e) 3.0 (f) 3.2

### 第二部分 物理化学

25 μ 子是轻子家族中的一种亚原子粒子,它和电子带同样大小的电荷,磁性也一样,但质量不同,且不稳定。也就是说,在它刚生成的若干毫秒内就会蜕变为其它粒子。在本题中,将使用 2 种不同的方法来确定它的质量。

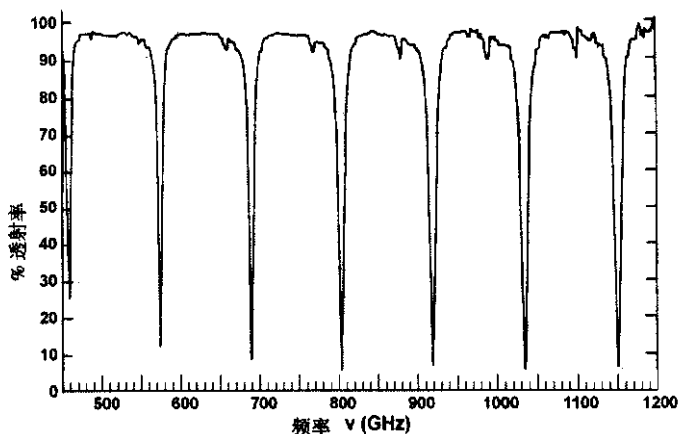


这里  $\bar{\nu}_e$  为电子的反中微子  $\bar{\nu}_\mu$  为  $\mu$  子的中微子。在某次实验中使用静止的  $\mu$  子, 蜕变时  $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$  一起拥有  $2.000 \times 10^{-12}$  J (焦) 的能量, 电子的动能为  $1.4846 \times 10^{-11}$  J (焦)。计算  $\mu$  子的质量。

(2) 许多实验是利用捕获  $\mu$  子而不是原子中的电子来研究原子光谱。这类奇异原子形成时处于不同的激发态。由一个  $^1\text{H}$  核和一个  $\mu$  子所形成的奇异原子从第三激发态跃迁到第一激发态时观测到的波长为 2.615 nm。计算  $\mu$  子的质量。

26 CO 的转动光谱 双原子分子的转动能级可以表示为  $E_J = B J(J+1)$ , 式中  $J$  为分子的转动量子数  $B$  是转动常数,  $B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}$  式中  $\mu$  为分子的约化质量  $R$  为键长  $h$  为普朗克常数。

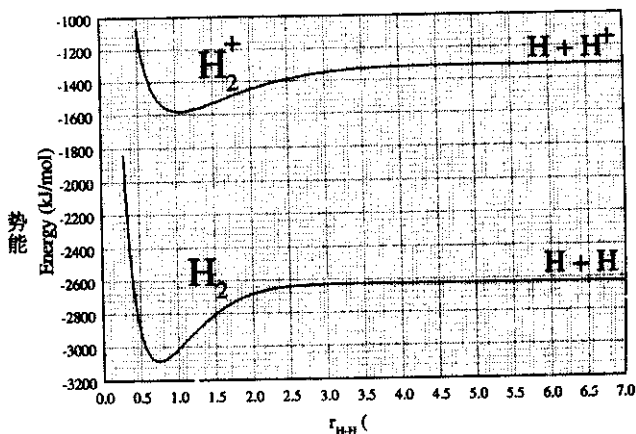
通常, 当光子的能量等于分子能级间的能量差 (即  $h\nu = \Delta E$ ) 时, 才会产生跃迁。只有相邻转动能级之间的跃迁才能被观测到, 所以有  $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$ 。因此, 依照  $h(\Delta\nu) = 2B$  公式, 出现了逐级转动跃迁, 并得到如下等间距的谱图。



利用上图, 给出  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  分子的以下物理量(带单位):

(a)  $\Delta\nu$  (b)  $B$  (c)  $R$

27 氢分子 下图给出了  $\text{H}_2$  和其正离子  $\text{H}_2^+$  的势能曲线图。



根据图中所给的信息, 回答下列问题, 答案应有合适的单位。

(1)  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2^+$  的平衡键长分别是多少?

(2) 由 H 和 H 形成  $\text{H}_2$  的结合能及由 H 和  $\text{H}^+$  形成  $\text{H}_2^+$  的结合能分别是多少?

(3)  $\text{H}_2$  分子的电离能是多少?

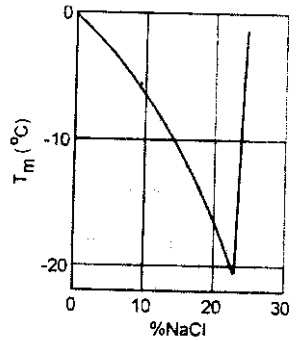
(4) H 原子的电离能是多少?

(5) 如果使用频率为  $3.9 \times 10^{15}$  Hz 的电磁辐射来电离  $\text{H}_2$  分子, 若忽略分子的振动能, 那么电离出来的电子的速度是多少?

28 冰点降低测定法

化学家常需要一种温度能在水的冰点 ( $0^\circ\text{C}$ ) 以下和  $\text{CO}_2$  的升华点 ( $-78^\circ\text{C}$ ) 以上的冷浴来控制反应。为此, 将冰水混合物和 NaCl 混合, 通过控制 NaCl 的用量, 可使温度达到  $-20^\circ\text{C}$ 。我们准备了一个热绝缘的容器, 内装 1 千克  $0^\circ\text{C}$  的冰和 150 克 NaCl。将字母 Y 或 N 用圆圈圈出以表示下列叙述正确或错误。

- (1) 这个混合过程是自发的 Y N  
 (2) 在这个混合过程中,熵的变化值是负的 Y N  
 (3) 右图示出了 NaCl 水溶液的冰点与溶液中 NaCl 含量(质量百分比)之间的关系。



根据图形,确定上述冷浴的冰点。

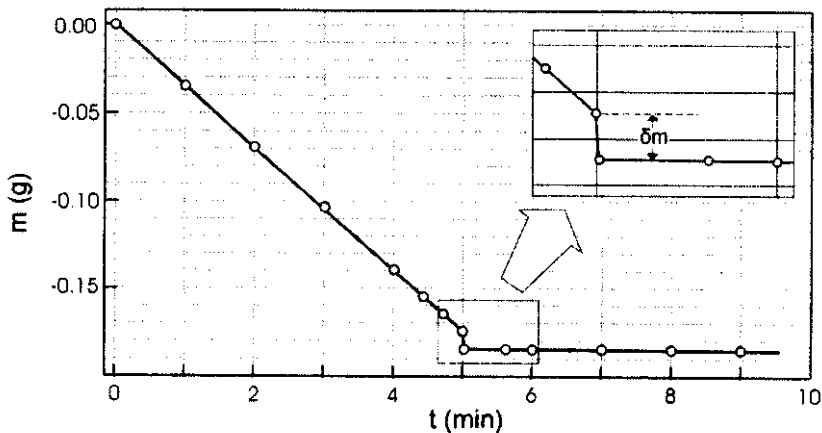
- (4) 如果用等质量的  $MgCl_2$  代替 NaCl,冰点是否会升高? Y N

29 游泳池 一个很大的游泳池装满了温度为  $20^\circ C$  的水,用一个功率为  $500\text{ W}$  的电阻器加热 20 分钟。假定游泳池中的水除了电阻器外不与任何物体接触,计算以下的物理量:

- (1) 传递给水的热量  
 (2) 电阻器的熵变是正的、负的或是零?( )  
 (i)  $\Delta S_{\text{电阻}} > 0$  (ii)  $\Delta S_{\text{电阻}} = 0$  (iii)  $\Delta S_{\text{电阻}} < 0$   
 (3) 水的熵变是正的、负的或是零?( )  
 (i)  $\Delta S_{\text{水池}} > 0$  (ii)  $\Delta S_{\text{水池}} = 0$  (iii)  $\Delta S_{\text{水池}} < 0$   
 (4) 整个体系的熵变是正的、负的或是零?( )  
 (i)  $\Delta S_{\text{总}} > 0$  (ii)  $\Delta S_{\text{总}} = 0$  (iii)  $\Delta S_{\text{总}} < 0$   
 (5) 该过程是否可逆? Y N

30 气体速度 本实验给出了测定易挥发液体气相分子平均速度  $u$  的一种简单方法。在电子天平上放置培养皿,并将盖子放于培养皿一旁,加入一半高度的乙醇,在时间  $t = 0$  时,将天平读数调至 0。随时间推移,天平的读数记录于下图中。在时间  $t = 5$  分钟(min)时,用盖子将培养皿盖上,此时液体不再挥发,容器内的气体分子不断碰撞盖子,使得天平的读数降低  $\delta m$ 。因此,施加于盖子上的压力  $f = \delta m$  克。该压力亦等于挥发分子力矩变化的速率,即  $f = 1/2 \times u \times \frac{dm}{dt}$ 。假设  $g = 9.8\text{ m s}^{-2}$

利用下图中所提供的数据计算  $290\text{ K}$  温度下乙醇分子的平均速度。



### 第三部分 有机化学

31 酯类化合物的鉴定 具有光学活性的二酯(diester)A,只含有元素 C, H 和 O。将  $2.81\text{ g}$  二酯 A 用  $30.00\text{ mL } 1.00\text{ M}$  NaOH 溶液皂化。皂化后,该溶液只需用  $6.00\text{ mL } 1.00\text{ M HCl}$  溶液滴定未反应的 NaOH。皂化后产物是一个没有光学活性的二羧酸 B、甲醇( $\text{MeOH}$ )和一个具有光学活性的醇 C。醇 C 与  $\text{I}_2/\text{NaOH}$  反应后生成一个黄色沉淀和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ 。

二羧酸化合物 B 在  $\text{CCl}_4$  中与  $\text{Br}_2$  反应生成一个单一的没有光学活性的化合物 D。二羧酸 B 在臭氧氧化后也只有一个产物。

- (1) 计算出化合物 A 的分子量。  
 (2) 画出化合物 A、B 和 C 的结构式(无立体化学要求)。  
 (3) 用楔形黑粗线和虚线画出醇 C 可能的立体结构。  
 (4) 画出化合物 D 的费歇尔投影式。  
 (5) 画出二羧酸 B 的立体结构式。

二酯 A 也能在  $\text{CCl}_4$  中和  $\text{Br}_2$  反应,并生成二种都具有光学活性的化合物(E 和 F)。

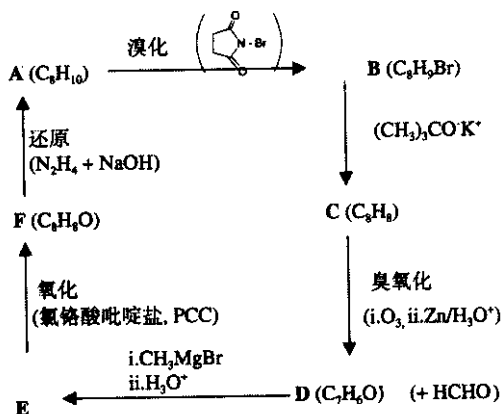
- (6) 画出化合物 E 和 F 所有可能的费歇尔投影式。并对所有的费歇尔投影式用 R 或 S 标明其立体构型。

若用  $\text{Na}^{18}\text{OH}$  皂化二酯 A,氧同位素  $^{18}\text{O}$  是否将只在化合物 B 中有、只在化合物 C 中有或在化合物 B 和 C 中都有?

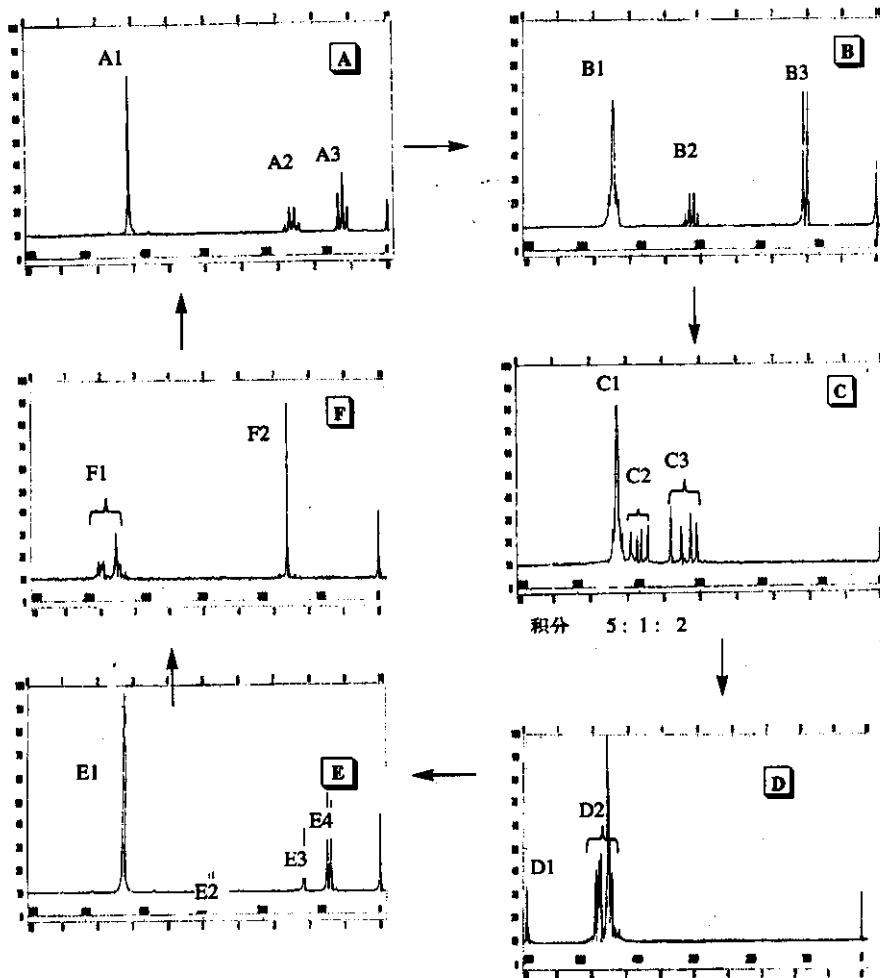
(7) 选出正确答案( )

(a) 只在 B 中有 (b) 只在 C 中有 (c) B 和 C 中都有

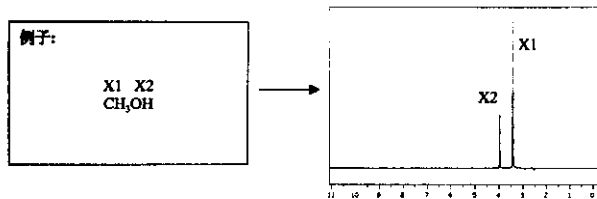
32 NMR 问题 有机化合物 A ( $C_8H_{10}$ ) 可以按以下的反应链进行反应：



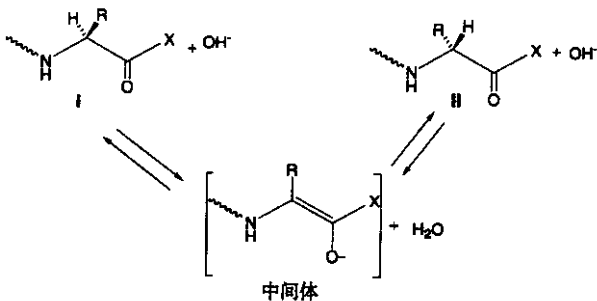
根据题中所给的 $^1H$ -NMR 图, 分别画出化合物 A、B、C、D、E 和 F 的结构式, 并按下面例子中所示的方式在每一个结构式分别标出与 $^1H$ -NMR 峰相应的每一个化合物中的氢原子的归属。



提示: 所有的 NMR 图中 都在 60 MHz Perkin Elmer 核磁共振仪并用  $CDCl_3$  作溶剂下完成的。在通常条件下( 曝露在空气、光 和水蒸气中) 一些酸性的杂质可能会在  $CDCl_3$  溶液中催化某些氢原子的快速交换反应。

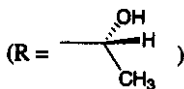


33 肽  $\alpha$ -氨基酸和肽的消旋化反应通常是通过  $\alpha$ -烯醇化机理进行的,加热和强碱都能大大地加快这个反应过程:



(1) 以上的反应式表示了下面二个含羟基氨基酸 A 和 B 的烯醇化过程,在按  $\alpha$ -烯醇化机理进行的过程中,混合物中的氨基酸组份已达到了平衡。用楔形黑粗线和虚线分别画出化合物 I 和 II 可能的立体结构:

化合物 A: 丝氨酸 (serine)  $\text{R} = (-\text{CH}_2\text{OH})$



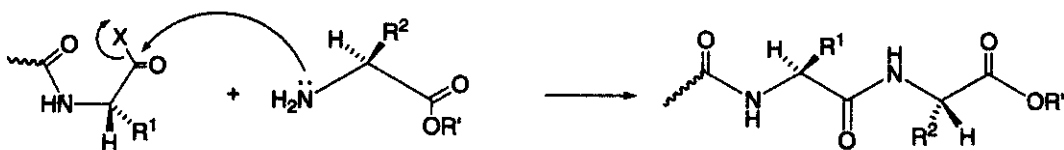
化合物 B: (2S, 3R)-苏氨酸 (threonine)

(2) 在下列答题框中分别用(选择你所画出的化合物 A 的 I 和 II 结构式之间以及化合物 B 的 I 和 II 结构式之间的正确关系。

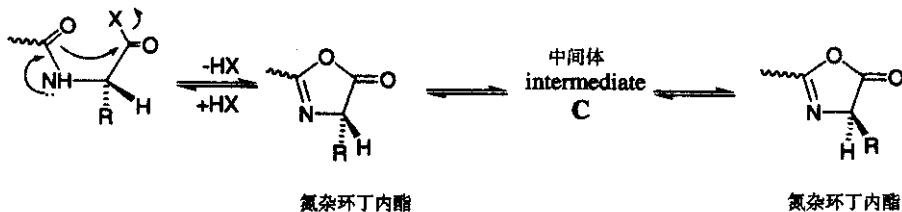
A<sub>I,II</sub>      对映体       非对映体

B<sub>I,II</sub>      对映体       非对映体

在肽的合成中,为了形成新的肽键,通常要将羧基活化,因此在羧基上须连接一个易离去基团(如下图所示):



在如上的合成过程中,通常会发生第二个消旋化反应;酰氨基上的氧与活化的羧基正好相差 5 个原子,这个氧原子将会在分子内进攻羧基生成五元环中间体(一个氮杂环丁内酯),这个中间体可以在手性中心与其氢原子达成平衡(如下图所示):



(3) 画出这个中间体 C 的结构式,它是 2 个氮杂环丁内酯之间转换的中间体,并能用来解释在手性中心发生的立体构型翻转现象:

氮杂环丁内酯是活性很高的物质,它仍能与氨基酸中的氨基反应。因此,这个偶联反应尽管会有消旋化或差向异构化的产物,但仍能将反应进行彻底。

(4) 如果将 N-苯甲酰基甘氨酸  $C_9H_9NO_3$  与乙酸酐一起加热到  $40^\circ\text{C}$  会转化成一個极其活泼的化合物  $P_1(C_9H_7NO_2)$ 。

A. 画出化合物  $P_1$  的结构式。

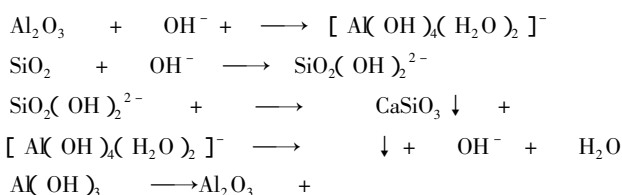
B. 画出化合物  $P_1$  与 S-丙氨酸乙酯 ( $P_2$ , S-alanine ethyl ester, 丙氨酸的侧链为甲基) 的反应式, 用楔形黑粗线和虚线来表示反应物和产物的立体结构。

#### 第四部分 无机化学

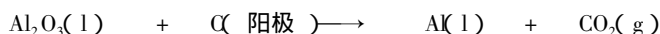
34 铝 希腊最大的工厂之一位于 Delphi 古城附近, 它利用从 Parnassus 山中开采的铝土矿来生产氧化铝和金属铝。铝土矿是一种铝的氧化物和氢氧化物的混合物, 其化学式为  $AlO_x(OH)_{3-2x}$  其中  $0 < x < 1$ 。

金属铝可以通过以下 2 个步骤生产:

(1) 拜尔过程: 铝土矿的萃取、纯化和脱水(工业上使用的铝土矿的典型组成为  $40\% - 60\% Al_2O_3$ ,  $12\% - 30\% H_2O$ , 还含有  $1\% - 15\%$  游离和非游离的  $SiO_2$ ,  $7\% - 30\% Fe_2O_3$ ,  $3\% - 4\% TiO_2$ ,  $0.05\% - 0.2\%$  的  $F$ 、 $P_2O_5$  和  $V_2O_5$  等)。这个过程包括先将铝土矿在  $NaOH$  水溶液中溶解, 除去不溶的杂质, 再将氢氧化铝沉淀出来, 最后将其在  $1200^\circ\text{C}$  加热。完成并配平该过程中下列所有的反应式:



(2) Héroult - Hall 过程: 先将纯的三氧化二铝  $Al_2O_3$  溶解在熔融的冰晶石  $Na_3AlF_6$  中再电解。典型的电解质组分范围为  $Na_3AlF_6$  ( $80\% - 85\%$ ),  $CaF_2$  ( $5\% - 7\%$ ),  $AlF_3$  ( $5\% - 7\%$ ),  $Al_2O_3$  ( $2\% - 8\%$ , 间断性添加)。电解在 1 大气压和  $940^\circ\text{C}$ 、炭质内衬的钢池(阴极)以及石墨为阳极下进行。配平以下电解反应式:



由于冰晶石是一种非常稀有的矿石, 它常采用以下的反应来制备。完成并配平下列反应式:

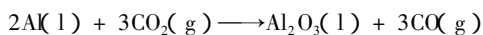


在其电解过程中, 常有几个平行的反应会发生, 结果导致阳极石墨的降解消耗或产率的降低。

(3) 根据下面所给的热力学参数(不受温度影响), 计算下列反应在  $940^\circ\text{C}$  下的热力学物理量  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$  ( $\alpha$  石墨) +  $CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$

	$Al(s)$	$Al_2O_3(s)$	$C(\text{石墨})$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	0	-1676	0	-111	-394	
$S^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	11	109				

(4) 在相同的温度下, 利用第(3)小题的参数计算下列反应的热力学物理量  $\Delta H$  和  $\Delta G$  (写出你的计算过程):



假定  $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

(5) 纯铝是一种银白色的金属, 其晶体结构为面心立方。铝很容易溶解在热的浓盐酸中, 生成阳离子  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , 而在室温下铝与强碱反应生成水合的四羟基铝阴离子  $[Al(OH)_4]^-$  (aq)。在这二种反应中都有氢气产生。将  $Al_2O_3$  与  $HF$  气体在  $700^\circ\text{C}$  下反应生成  $AlF_3$ , 而其它的三氯化铝,  $AlX_3$ , 则是通过铝与相应的卤素直接反应(放热)制备的。写出上述 4 个配平的化学反应式。

(6)  $AlCl_3$  是一种  $Al(III)$  的配位数为 6 的层状晶体, 但在其熔点 ( $192.4^\circ\text{C}$ ) 时, 其结构转变成 4 配位的二聚体分子, 分子式为  $Al_2Cl_6$ 。在气相和高温状态下, 此共价配位键组成的二聚体分子离解成平面三角形的分子  $AlCl_3$ 。在气相中, 测得二聚体分子的 2 种不同的  $Al - Cl$  键长分别为 206 和 221 pm。画出此二聚体的立体结构式, 并在结构式中标出相应  $Al - Cl$  的键长。

(7) 分别写出在  $Al_2Cl_6$  和  $AlCl_3$  中铝原子的杂化轨道?

35 动力学 酸催化反应  $CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$  对于  $H^+$  是一级反应。在固定  $H^+$  的浓度, 改变反应物起始浓度下, 测量碘的浓度每降低  $0.010 \text{ mol L}^{-1}$  所需的反应时间。

(1) 根据下表中提供的数据, 在空格中填上数据。



$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol L <sup>-1</sup> )	$[\text{I}_2]$ (mol L <sup>-1</sup> )	时间 (min)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...
1.50	...	...
...	...	0.36

- (2) 推导所观测到的这个反应的反应速率方程并计算表观速率常数。  
 (3) 计算在过量的 I<sub>2</sub> 存在时, 反应掉 75% CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 所需要的反应时间。  
 (4) 假定其它反应物的起始浓度固定不变, 分别画出反应速率与 [CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>] 以及反应速率与 [I<sub>2</sub>] 的关系图。  
 (5) 假定反应温度从 298 K 起, 每升高 10 °C 反应速度是前一个速度的 2 倍, 计算此反应的活化能。

附:

#### 基本常数

名称	符号	值	单位
光速	c	$299\,792\,458$	m s <sup>-1</sup>
真空的透过率	$\mu_0$	$\frac{4\pi}{9} \times 10^{-7} = 12.566\,370\,614 \dots \times$	N A <sup>-2</sup>
真空介电常数	$\epsilon_0$	$\frac{10^{-7}}{\mu_0 c^2} = 8.854\,187\,817 \times 10^{-12}$	C <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> N <sup>-1</sup> 或 F m <sup>-1</sup>
普朗克常数	h	$6.626\,068\,76 \times 10^{-34}$	J s
电子电荷	e	$1.602\,176\,462 \times 10^{-19}$	C
电子质量	$m_e$	$9.109\,381\,88 \times 10^{-31}$	kg
质子质量	$m_p$	$1.672\,621\,58 \times 10^{-27}$	kg
阿伏加德罗常数	$N_A$	$6.022\,141\,99 \times 10^{23}$	mol <sup>-1</sup>
法拉第常数	F	96 485.3415	C mol <sup>-1</sup>
玻耳兹曼常数	k	$1.380\,650\,3 \times 10^{-23}$	J K <sup>-1</sup>
摩尔气体常数	R	8.314 472	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
原子质量单位	u	$1.660\,538\,73 \times 10^{-27}$	kg

资料来源: Physics Today 55 BG6 (2002)

#### 常用单位换算关系

1 mol dm<sup>-3</sup> 常缩写为 1 M.

1 L = 1 dm<sup>3</sup> = 1000 cm<sup>3</sup>

1 Å = 10<sup>-10</sup> m

1 cal = 4.184 J

#### 可能用到的公式

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2n\alpha}, \alpha = \frac{(\frac{h}{2\pi})^2 (4\pi\epsilon_0)}{\mu e^2}$$

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{动能} = 1/2mv^2 \quad k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$E = mc^2$$

书讯 由国家教育部师范教育司组织编写的《基础教育新课程师资培训指导——初中化学》由北京师范大学出版社出版。本书全面梳理了在研制初中化学课程标准, 编写新课程实验教材, 贯彻实施新课程的教学理念和方法, 实践探索新课程以及在新课程宣传和培训过程中的思考、行动、体会、经验和反思。本书全面介绍了"义务教育化学课程标准"的特点, 化学课程改革的目的是方向, 对化学新课程的教学方式和评价方式进行了综合研究, 对新课程实施与推广以及对新课程教师培训进行了深入探索, 对新课程进行了更深层地、多维度地、更注重理论与实践相结合地、也更有针对性地研究。为教师全面了解初中化学新课程提供了翔实的资料。该书被教育部师范司列为化学新课程教师培训必备参考书。

本书定价 28.00 元, 欢迎广大教师订购。欲订购的老师可以直接和《化学教育》编辑部联系。每册订购邮寄加 15% 的邮寄费, 请在附言栏注明邮购册数。