

2019 年化学决赛理论试题及答案

第 33 届中国化学奥林匹克(决赛)试/答卷 2019 年 11 月 30 日 郑州 共 11 页 1

第 33 届中国化学奥林匹克(决赛)试/答卷 (2019 年 11 月 30 日 8:00~12:00)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	总分
满分	15	11	13	14	11	15	10	11	100
得分									
评卷人 签名									

姓名

学校

营员号

- 竞赛时间 4 小时。迟到超过半小时者不得进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到, 将试卷与答卷背面朝上放于桌面, 待监考人员允许方可离开考场。
- 姓名等信息必须写于首页左侧指定位置, 写于其他位置者按废卷处理。
- 所有解答必须写在卷面的指定位置, 写于其他位置的解答不予评判。
- 凡要求计算或推演的, 必须给出过程, 无过程即使结果正确也不得分。
- 用铅笔解答的部分(包括作图)无效。
- 禁用涂改液和修正带, 也不得用纸粘贴。否则, 整个答卷无效。
- 试/答卷已装订成册, 不得拆散。
- 附草稿纸一张, 不得将任何纸张带入考场。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。
- 写有任何与试题内容无关的文字的答卷无效。

部分元素原子量

H 1.008																	He 4.003
Li 6.94	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.96	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.78	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29
Cs 132.9	Ba 137.3	Ln	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po (209)	At (210)	Rn (222)
Ln		La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm (145)	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0	

常数: $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

第1题 (15分)

图1-1示出了一种结构有趣的“糖葫芦”分子。其中A、B、C和D四种元素位于同一族的相邻周期，B的电负性大于D。C可分别与A、B、D形成二元化合物。C和E可形成易挥发的化合物CE₃，CE₃在工业上可用于漂白和杀菌。A和E可形成化合物AE₃ (bp. 76℃)，AE₃的完全水解产物之一X是塑料件镀金属的常用还原剂。A、C和E可形成含有六元环的化合物A₃C₃E₆。在氯仿中，D和E可结合两个甲基形成化合物DE₃Me₂。

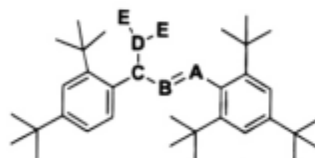


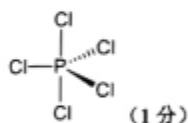
图1-1

- 1-1 写出A、B、C、D和E所代表的元素。
 1-2 写出“糖葫芦”分子中A和C的杂化轨道。
 1-3 画出处于最高氧化态的A与元素E组成的分子的结构图，写出该分子中的对称元素(具体类型)。
 1-4 画出DE₃Me₂的所有可能的立体异构体。
 1-5 指出X属于几元酸，写出弱酸介质中硫酸镍被其还原的反应方程式。

1-1 A为P, B为As, C为N, D为Sb, E为Cl。(各1分)

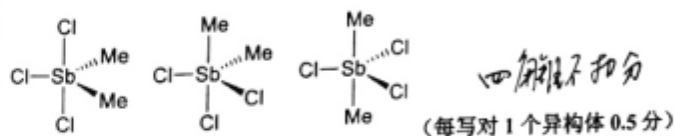
1-2 A为sp²杂化, C为sp³杂化。(各1分)

1-3

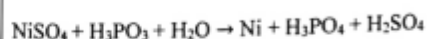


4个镜面, 1个三次旋转轴, 3个二次旋转轴。(每正确答出一种对称元素的类型得1分)

1-4



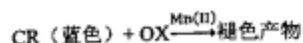
1-5 二元酸。(1分)



(写对化学反应方程式得1.5分, 写成离子反应方程式不得分)

第 2 题 (11 分)

在 Mn(II) 的催化下, 某有机染料 (CR) 溶液被氧化剂 (OX) 氧化褪色。在一定的 pH 条件下该反应具有较高的灵敏度和选择性, 据此可建立催化动力学光度法以测定水样中的痕量锰。催化反应示意如下:



CR 褪色反应的速率方程为:

$$r = -\frac{dc_{\text{CR}}}{dt} = kc_{\text{CR}}^{\alpha}c_{\text{OX}}^{\beta}c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma}$$

已知体系中无 Mn(II) 时褪色反应不发生。反应过程中, 氧化剂大大过量。

2-1 固定溶液中 Mn(II) 的浓度, 改变 CR 溶液的初始浓度, 测得溶液在 6.0 min 和 9.0 min 时的吸光度, 部分数据见表 2-1, 推求 α 的值。

表 2-1

$c_{\text{CR}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$A (t = 6.0 \text{ min})$	$A (t = 9.0 \text{ min})$
2.0×10^{-6}	0.274	0.111
2.2×10^{-6}	0.333	0.135
2.4×10^{-6}	0.482	0.195
2.6×10^{-6}	0.669	0.271

2-2 实验表明, $\gamma = 1$ 。推出固定时间间隔 Δt 时, 相邻两时刻的吸光度比值与 Mn(II) 浓度之间的定量关系式。

2-3 固定 CR 起始浓度及 Mn(II) 的浓度, 分别测定了 363.15 K 和 373.15 K 下体系在 $t = 8.0 \text{ min}$ 和 10.0 min 时的吸光度。实验结果见表 2-2, 据此求算反应的表现活化能。

表 2-2

$T (\text{K})$	$A (t = 8.0 \text{ min})$	$A (t = 10.0 \text{ min})$
363.15	0.686	0.490
373.15	0.240	0.090

2-1 根据 Lambert-Beer 定律: $A = \epsilon l c_{\text{CR}}$, 得

$$c_{\text{CR}} = \frac{A}{\epsilon l}$$

结合表 2-1 中的数值可知, 当 c_{CR} 取不同的数值时, 在时间间隔 $\Delta t = 3.0 \text{ min}$ 时,

$$\frac{c_{\text{CR}, 9.0 \text{ min}}}{c_{\text{CR}, 6.0 \text{ min}}} = \frac{A_{9.0 \text{ min}}}{A_{6.0 \text{ min}}} = 0.405$$

为一定值, 符合一级反应动力学特征, $\alpha = 1$ 。

(共 3 分, 推导过程正确 2 分, 结果正确得 1 分)

2-2

$$r = -\frac{dc_{\text{CR}}}{dt} = k c_{\text{CR}}^{\alpha} c_{\text{OX}}^{\beta} c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} = k' c_{\text{CR}}^{\alpha} c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma}$$

$$\ln c_{\text{CR}} = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + B$$

$$\ln c_{\text{CR}} = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + B$$

$$c_{\text{CR}} = \frac{A}{e^l}$$

$$\ln \frac{A}{e^l} = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + B$$

整理得

$$\ln A = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + C$$

$$\ln A_t = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + C$$

$$\ln A_{t+\Delta t} = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} (t + \Delta t) + C$$

可得:

$$\ln \frac{A_t}{A_{t+\Delta t}} = k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} \Delta t$$

(共4分。正确写出一级反应积分方程得1分,结果正确得3分)

2-3

$$\ln \frac{A_t}{A_{t+\Delta t}} = k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} \Delta t = k'' \Delta t$$

$$k''_{363.15} = 0.168 \text{ min}^{-1} \quad k''_{373.15} = 0.490 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln \frac{k''_{373.15}}{k''_{363.15}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{363.15} - \frac{1}{373.15} \right)$$

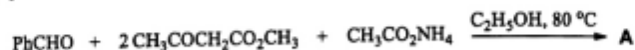
(2分)

$$E_a = 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

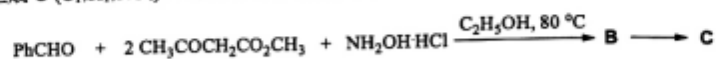
第3题 (13分)

高血压是常见的心血管病，治疗高血压多选用钙离子拮抗剂。

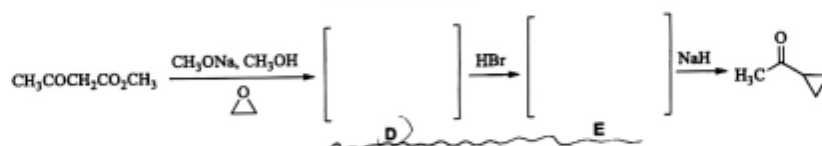
3-1 由苯甲醛、乙酰乙酸甲酯、醋酸铵反应生成的化合物 A (C₁₇H₁₉NO₄) 是一种钙离子拮抗剂，反应式如下。画出 A 的结构简式。



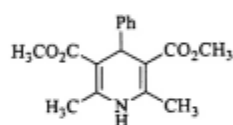
3-2 上面的反应中，如果将醋酸铵换成羟胺盐酸盐(NH₂OH·HCl)，三种物质反应先生成中间体 B (C₁₇H₁₉NO₃)，进一步反应生成 C (C₁₇H₁₇NO₄)。画出 B 和 C 的结构简式。



3-3 乙酰乙酸甲酯在甲醇钠的存在下与环氧乙烷反应生成 D，经溴化氢处理，加热生成 E。E 在氢化钠的作用下生成甲基环丙基甲酮。画出此转化过程中间产物 D 和 E 的结构简式。

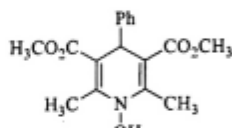


3-1

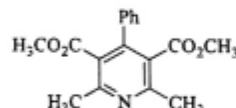


A (3分)

3-2

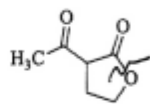


B (2分)

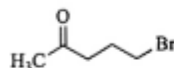


C (2分)

3-3



D (3分)



E (3分)

第4题 (14分)

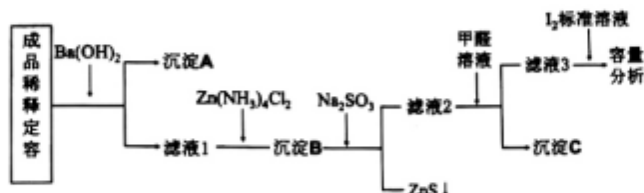
制备石硫合剂(一种常用农药)的方法如下:先在反应器内加水使石灰溶解,然后加足水量,在搅拌下把硫磺粉慢慢倒入,升温熬煮,使硫发生歧化反应,滤去固体渣滓得到粘稠状深棕色透明碱性液体成品。

4-1 写出生成产品的歧化反应的化学反应方程式。

4-2 说明固体渣滓的成分(假定水和生石灰皆为纯品)。

4-3 写出呈现深棕色物质的化学式。

4-4 通常采用下述路线进行石硫合剂成品中有效活性物种的含量分析。写出A、B和C所代表的物种的化学式。

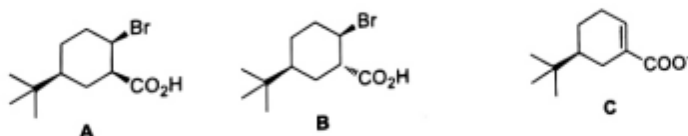


4-5 我国科技工作者首创用石硫合剂提取黄金的新工艺,其原理类似于氧化法提金,不同的是过程中不需要通入空气。写出石硫合剂浸金过程中氧化剂的化学式,指出形成的Au(I)配离子中的配位原子。

4-1 制备反应: $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{mS} \rightarrow 2\text{CaS}_{m-1} + \text{CaS}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ($m > 2$) (2分)
4-2 固体渣滓成分: $\text{S}_2, \text{CaCO}_3, \text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (各1.5分, $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 写成 CaSO_4 不得分)
4-3 深棕色产生于 S_{m-1}^{2-} ($m > 2$) (1分, 写成 CaS_{m-1} 也可得1分)
4-4 A为 BaS_2O_3 , B为 ZnS_m (或 $\text{ZnS} + \text{S}$), C为 NaCH_3SO_4 (各1.5分)
4-5 氧化剂为 S_{m-1}^{2-} ($m > 2$), (1分, 写成 CaS_{m-1} 也可得1分) 配合物中配位原子是 S (1分)

第5题 (11分)

在碱性条件下,化合物A和B中只有一个发生消除反应生成C。



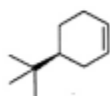
5-1 指出发生消除反应生成C的是哪一个化合物,简述理由。

5-2 在同样的反应条件下,另一个化合物发生消除生成D。D可使酸性KMnO₄溶液褪色,但不与LiAlH₄发生反应。画出D的结构简式。

5-3 画出化合物B的优势构象;用•标记出化合物B中的不对称碳原子,并说明R、S构型。

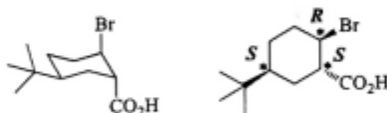
5-1A. 对于E2消除来说, 离去基团和 β 氢原子必须处于反式共平面。化合物A满足这一要求, 化合物B不满足。(3分, 若理由答错, 则不得分)

5-2



D (3分)

5-3



(共5分。优势构象写对得2分。每正确指出一个不对称碳原子得0.5分, 指错任何一个不对称碳原子不得分。正确写出每个不对称碳原子的R、S构型得0.5分, 指错任何一个不对称碳原子的构型不得分)

第6题 (15分)

金属簇合物是含有金属-金属键、具有精确组成的一类物质, 常表现出优美的化学结构和独特的光物理性能。图6-1-a示出一种电中性银硫簇(简记为 $Ag_{12}S_6$)的结构, 包含12个银原子和6个硫原子(图中未区分原子大小)。6个银原子位于同一平面(称为赤道面), 形成正六边形, 彼此之间不成键, 赤道面上、下方各有3个银原子, 皆呈正三角形排布, 彼此之间形成Ag-Ag键, 并分别与赤道面上的两个银原子形成Ag-S键。6个硫原子的位置如图所示。

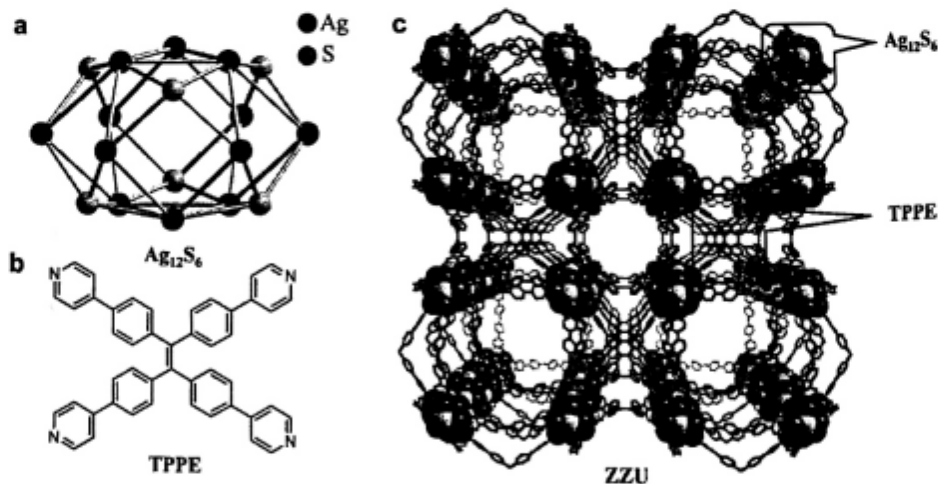


图6-1

6-1 计算 Ag_{12}S_6 中 Ag-Ag 键的个数。

6-2 计算 Ag_{12}S_6 中三角形面的个数。

6-3 Ag_{12}S_6 的硫原子来自于叔丁硫基，银为正一价。在 Ag_{12}S_6 上还连接有若干个 CF_3COO^- ，计算 CF_3COO^- 的个数。

6-4 聚集诱导发光 (AIE) 现象是一种由中国科学家首先发现的光致发光现象。具有 AIE 特性的有机分子在聚集状态下表现出远强于分散状态的光致发光性能。四苯乙烯 (TPE) 是一种典型的 AIE 分子。将 TPE 完全溶解于乙醇中，分别取等量的该溶液加入到等体积的水和甲苯中，判断哪一个体系的光致发光较强并简要解释原因。

6-5 利用上述 Ag_{12}S_6 和图 6-1-b 所示的 TPPE 配体组装，得到一种晶体框架材料 ZZU (图 6-1-c)。ZZU 中，每个 Ag_{12}S_6 连接 6 个 TPPE，每个 TPPE 连接 4 个 Ag_{12}S_6 。ZZU 属于立方晶系，正当晶胞参数 $a = 4.209 \text{ nm}$ ，密度为 $0.618 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。ZZU 沿着晶轴方向的投影如图 6-2 所示，在图 6-2 中用粗虚线画出 ZZU 正当晶胞的投影。计算每个正当晶胞中 Ag_{12}S_6 和 TPPE 的数目。

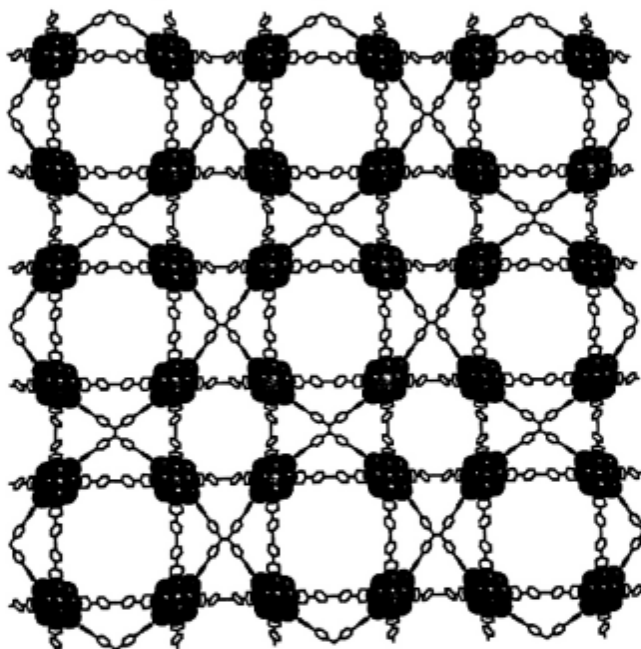


图 6-2

6-1 赤道面上方银原子之间形成 3 个 Ag-Ag 键，赤道面银原子和赤道面上方银原子之间形成 6 个 Ag-Ag 键，共 $(3+6) \times 2 = 18$ 个 Ag-Ag 键。(2分)

6-2 Ag-Ag-Ag 三角形 8 个，(1分)
Ag-Ag-S 三角形 $4 \times 6 = 24$ 个，(1分)
所以三角形面共 $8+24=32$ 个。(只有结果没有计算过程不得分)

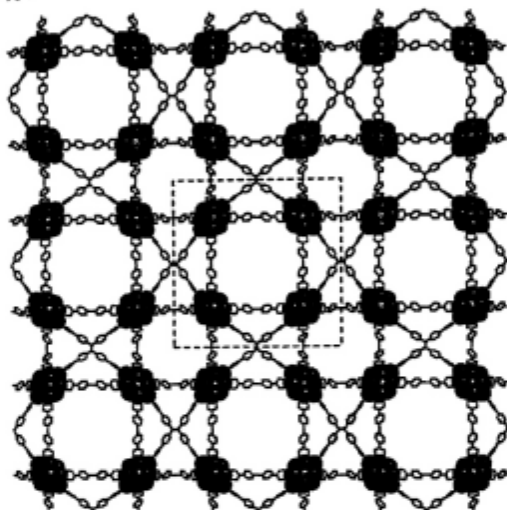
6-3 叔丁硫基为 -1 价，银为 +1 价， CF_3COO^- 为 -1 价，整个簇呈电中性，因此 CF_3COO^- 的个数为 $(1 \times 12 - 1 \times 6) / 1 = 6$ 个。(2分)

6-4

TPE是有机物,由相似相溶原理可推测,其在有机溶剂中溶解性较好在水中溶解性较差。因此,在甲苯中,TPE完全溶解,光致发光弱;在水中,TPE处于聚集状态,具有较强的光致发光性能。(2分,理由正确得1分,在此基础上判断正确强弱得1分,理由错误此题不得分)

6-5

晶胞投影如图所示。(2分)



正当晶胞体积为:

$$(4.209 \text{ nm})^3 = 74.57 \text{ nm}^3 = 7.457 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \quad (0.5 \text{ 分})$$

正当晶胞的质量为:

$$0.618 \text{ g/cm}^3 \times 7.457 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 = 4.61 \times 10^{-20} \text{ g} \quad (0.5 \text{ 分})$$

ZZU的组成为 $(\text{Ag}_{12}\text{S}_6)_1(\text{TPPE})_{1.5}(\text{C}_6\text{H}_9)_6(\text{CF}_3\text{COO})_6$,即 $\text{C}_{105}\text{H}_{102}\text{Ag}_{12}\text{F}_{18}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_6$ 。(2分)

分子量为: $12.01 \times 105 + 1.008 \times 102 + 107.87 \times 12 + 19.00 \times 18 + 14.01 \times 6 + 16.00 \times 12 + 32.07 \times 6 = 3468.79$ (0.5分)

每个正当晶胞中含有的 Ag_{12}S_6 数量为:

$$\frac{4.61 \times 10^{-20} \text{ g}}{3468.79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 8$$

每个正当晶胞中含有8个 Ag_{12}S_6 和12个TPPE。(1.5分)

第7题 (10分)

目前家用小型制氧机大多以变压吸附方式工作,其原理是以空气为原料,在加压时吸附剂将空气中大部分氮气吸附,氧气和未被吸附的少量氮气被收集起来,得到富氧空气。被吸附的氮气在减压条件下通过尾气管排至大气。某小型家用常压制氧机的标称参数为额定功率100 W,输出富氧空气中氧气浓度91%(体积分数),输出富氧空气流量为 $1.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,工作温度为 25°C 。以空气进气量 10 mol 为对象,计算达到分离效果所需要的最小能量以及该家用制氧机的能量效率。空气由体积分数为20%的氧气和80%的氮气组成,排出的尾气中只有氮气。所有气体均视作理想气体。

富氧空气中

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} = 91\%$$

得 $n_{\text{N}_2} = 0.2 \text{ mol}$,所以排出的尾气为 $8 - 0.2 = 7.8 \text{ mol}$ 氮气。(2分)

$$\Delta S = n_{\text{N}_2}' R \ln \left(\frac{V_{\text{N}_2}'}{V_{\text{空气}}} \right) + (n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}'') R \ln \left(\frac{V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2}''}{V_{\text{空气}}} \right)$$

$$= n_{\text{N}_2}' R \ln \left(\frac{n_{\text{N}_2}'}{n_{\text{空气}}} \right) + (n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}'') R \ln \left(\frac{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}''}{n_{\text{空气}}} \right)$$

$$= 7.8 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \left(\frac{7.8 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} \right) + (2 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol}) \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\times \ln \left(\frac{2 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} \right)$$

$$= -43.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (3 \text{ 分, 公式正确 2 分, 答案正确 1 分})$$

$$\Delta G = -T\Delta S = -(25+273.15) \text{ K} \times (-43.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 13 \text{ kJ} \quad (1.5 \text{ 分})$$

消耗的最小功为13 kJ (1分)

$$V = (nRT)/p = (2.2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K})/100000 \text{ Pa} = 55 \text{ L} \quad (1 \text{ 分})$$

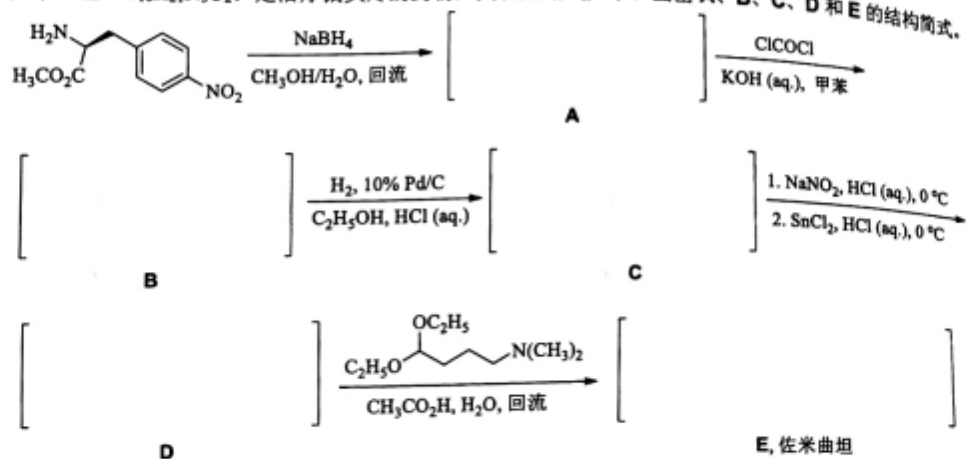
$$\text{机器需运转的时间: } t = (55 \text{ L})/(1.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}) = 1833 \text{ s}$$

$$\text{供给的总能量: } Q = 1833 \text{ s} \times 100 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} = 183 \text{ kJ} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\eta = |W|/Q = (13 \text{ kJ})/(183 \text{ kJ}) = 7.1\% \quad (1 \text{ 分})$$

第8题 (11分)

佐米曲坦 ($C_{16}H_{21}N_3O_2$) 是治疗偏头痛的药物, 其合成路线如下。画出 A、B、C、D 和 E 的结构简式。



CC(=O)N(C)Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1CO
A

CC(=O)N(C)Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1OC1OC(=O)N1
B

CC(=O)N(C)Cc1ccc(N)cc1OC1OC(=O)N1
C

CC(=O)N(C)Cc1ccc(N)cc1OC1OC(=O)N1
D

CC(=O)N(C)Cc1ccc2c(c1)c(c[nH]2)CCN(C)C
E

(A、B、C、D 写对各得 2 分, E 写对得 3 分。D 的结构简式也可以写成盐酸盐的形式)

2019年化学决赛实验考试题目

第33届中国化学奥林匹克(决赛)实验题目

2019年12月1日 郑州

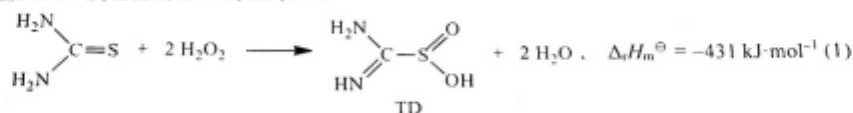
甲脒磺酸的制备及含量分析

一、实验原理

1. 甲脒磺酸的制备

甲脒磺酸, 又称为过氧化硫脒(TD), 分子量108.12, 是一种经济、安全的还原剂, 其外观为白色结晶粉末, 无吸湿性, 不溶于醇、醚等有机溶剂, 可溶于水(溶解度见表1), 纯品分解温度为126℃, 其水溶液随温度升高稳定性变差, 至100℃时迅速分解。

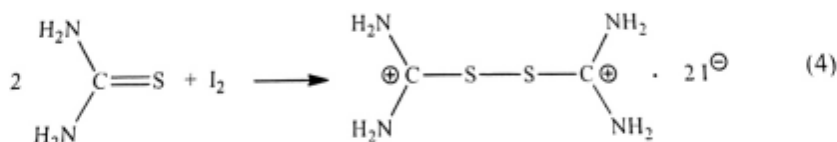
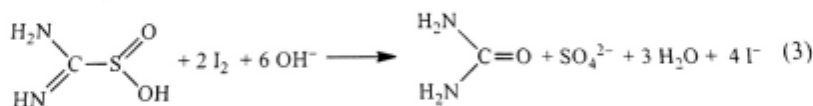
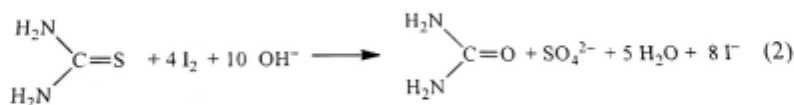
在低温(0~10℃)及弱酸性(pH 3~6)条件下, 硫脒(分子量76.12)和过氧化氢(分子量34.01)反应生成TD(反应式1):



2. TD含量分析

利用碘量法对产品含量进行分析, 在弱碱性条件下, 硫脒和TD均与单质碘发生定量反应(反应式2, 3), 剩余的碘以硫代硫酸钠标准液返滴定; 在酸性介质中, 碘只氧化硫脒(反应式4), 而不与TD反应, 根据样品消耗标准碘溶液体积计算得到硫脒含量。由弱碱性滴定结果中扣除硫脒含量, 得到TD含量。

反应式:



3. 实验中可能用到的相关数据

3.1 TD溶解度表(表1)

温度(℃)	0	5	10	15	20	30	40
溶解度 (g·L ⁻¹ 溶液)	13.50	16.34	19.50	22.79	26.70	36.90	51.40

3.2 硫脒溶解度表(表2)

温度(℃)	0	5	10	15	20	40	60	80	100
溶解度(g/100g水)	4.90	6.29	7.50	9.47	13.7	30.7	70.9	138	233

二、仪器、试剂和材料

1. 实验用品

名称	规格	数量	名称	规格	数量
磁力搅拌器	RCT BS025	1台	容量瓶	250 mL	1个
隔膜真空泵	20 L min ⁻¹	1台	移液管	25 mL	2个
量筒	10 mL	2个	碘量瓶	250 mL	4个
	100 mL	3个		滴定管	50 mL
三颈圆底烧瓶	250 mL	1个		2 mL	1支
砂芯布氏漏斗	80 mm	1个	滴定台和蝴蝶夹		1套
抽滤瓶	250 mL	1个	玻璃棒	200 mm	4根
烧杯	100 mL	1个	洗耳球		1个
	250 mL	1个	洗瓶	500 mL	1个
	600 mL	1个			
加料玻璃漏斗	125 mL	1个	口罩	3M	1个
恒压滴液漏斗	50 mL	1个	防护镜		1付
不锈钢药匙	200 mm	1个	水浴盆	φ180 mm	2个
搅拌磁子	40 mm	1个	十字夹和万用夹		1套
	30 mm	1个	剪刀		1只
	20 mm	1个	废液烧杯	800 mL	1个
移液管架		1个	pH 试纸		1本
培养皿	φ100 mm	1付	记号笔		1支
称量瓶	30×50	1个	标签纸		若干
温度计	-30~100℃	1支	滤纸条		若干
温度计套管	19#	1个			

2. 公用仪器和材料

红外干燥箱，每个考场4个，放在边台上，附近有隔热手套；

电子台秤，每个考场2个，放在边台上；分析天平，每个考场6个，放在天平台上；

丁腈手套、称量纸、刻度滴管、自封口样品袋放在边台上。

3. 试剂

名称	规格	备注
SC(NH ₂) ₂	AR	实验室已称好，放置营员实验处
HCl	1:1	250 mL 试剂瓶
I ₂ 标准溶液	浓度见考场黑板	500 mL 棕色试剂瓶
H ₂ SO ₄	1:8	250 mL 试剂瓶
Na ₂ S ₂ O ₃ 标准溶液	浓度见考场黑板	250 mL 试剂瓶
淀粉溶液	5 g·L ⁻¹	125 mL 滴瓶
NaHCO ₃ 溶液	10 g·L ⁻¹	1000 mL 试剂瓶
无水乙醇	AR	公用，放在水槽边，由监考教师取 35 mL 给营员
H ₂ O ₂ (wt 30%)	ρ = 1.11 g·cm ⁻³	公用，放在水槽边
NaHCO ₃ 固体	AR	公用，台秤边
冰盐水冷浴液		公用，整理箱内

4. 安全及废弃物回收

名称	位置	名称	位置
急救药箱	黑板旁	有机废液回收桶	实验室内(公用)
洗眼器	水池旁边	反应废液回收桶	实验室内(公用)
喷淋器	实验室走廊	容量分析废液回收桶	实验室内(公用)
消防箱	实验室门旁	固体化学试剂回收桶	实验室内(公用)
		碎玻璃回收桶	实验室走廊(公用)
		一般固体废物回收桶	实验室内(公用)

5. 相关化学品安全技术说明

硫脲：不慎接触到皮肤，用洗手液和大量水清洗；不慎溅入眼中，用洗眼器小心清洗。

TD：不慎接触到皮肤，用洗手液和大量水清洗；不慎溅入眼中，用洗眼器小心清洗。

H₂O₂：具有腐蚀性，不慎接触，立即用大量流动水冲洗。

三、实验步骤

1. TD的制备

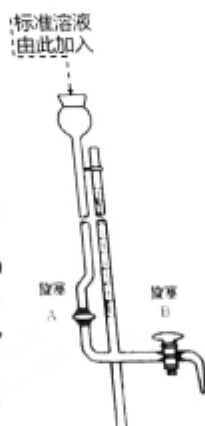
用提供的仪器及材料搭建反应装置。在三颈圆底烧瓶中加入适量水，搅拌下加入硫脲(8.00 g)；将冰盐水溶液加入水浴盆中，磁力搅拌冰盐水浴，当烧瓶内体系温度降至5℃，通过恒压滴液漏斗滴加适量H₂O₂溶液进行反应(控制反应温度维持在10℃以下)。反应过程中pH维持在3-6范围(必要时用固体NaHCO₃调节)。滴加完毕，结晶陈化5 min，用隔膜真空泵及抽滤装置抽滤，记录母液体积；滤饼用35 mL无水乙醇荡洗。继续抽干至漏斗下端无液滴流出，固体产品转移至培养皿，晾干至无明显液渍(可用滤纸条检验)。置于红外干燥箱干燥10 min(箱门敞开)，称重。

2. 产品含量分析

(1) 称取约0.3 g产品(精确至0.1 mg)，置于烧杯中，加水溶解，转移至250 mL容量瓶中，稀释定容。用移液管移取25.00 mL上述溶液置于已预先加入50 mL NaHCO₃溶液的碘量瓶中，加入25.00 mL碘标准溶液，盖好瓶塞，水封。在暗处放置5 min后，加入10 mL实验室提供的H₂SO₄溶液酸化，用Na₂S₂O₃标准溶液滴定至浅黄色，加入3 mL淀粉指示液，继续滴定至蓝色消失(保持15秒)即为终点，记录消耗的标准溶液体积。平行测定三份，同时进行空白试验。

(2) 称取约1 g产品(精确至0.1 mg)，置于碘量瓶中，加入50 mL水，50 mL HCl溶液，使样品完全溶解，再加入5 mL淀粉指示液，立即使用微量滴定管(如右图所示)滴加碘标准溶液，终点为浅蓝色，记录消耗的体积。平行测定三份。

3. 实验结束后，将合成的产品放于自封口样品袋内，贴上标签(标注册号、姓名)交至监考老师。



四、回答问题

1. 如果制得的产品中含有不溶于水的黄色物质，该物质可能是什么？如何避免它的产生？
2. 在测定产品含量时，使用10 g·L⁻¹的NaHCO₃溶液保持介质碱度。能否用相同浓度的NaOH溶液代替之？简述理由。

评分细则

实验卷面总分为 100 分

1. TD 的制备, 60 分

1) 无产品本部分不得分;

2) TD 产量, 60 分:

统计所有营员的产品产量(产品质量/g×TD 含量), 找出最高产量(排除超出理论值的数据, 理论值的计算按照公式 1), 该产量为标准, 得 60 分; 营员的产品产量低于最高产量, 得分按照公式(2)计算; 营员的产品产量高于最高产量, 得分按照公式(3)计算。

$$\text{产量理论值/g} = \frac{\text{硫脲质量/g} \times 108.1/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}}{78.1/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}} - \text{母液体积/mL} \times 1.95 \times 10^{-2}/\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \quad (1)$$

注: TD 在母液中的溶解度以 10 °C 溶解度数据为准

$$(\text{产品产量/g} - \text{最高产量/g}) \times 60 \quad (2)$$

$$(2 - \text{产品产量/g} + \text{最高产量/g}) \times 60 \quad (3)$$

2. 含量分析 32 分

2.1 TD 分析结果的表述

以质量分数表示的 TD 含量 (X_1) 按式 (4) 计算:

$$X_1 = \frac{(V_0 - V_1)c \times 0.02703}{m \times \frac{25}{250}} \times 100 - 2.840X_2 \quad (4)$$

式中: V_0 — 滴定空白试验溶液消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, mL;

V_1 — 滴定试验溶液消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, mL;

c — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度, mol/L;

0.02703— 与 1.00mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的 TD 的质量;

2.840— 硫脲换算为 TD 的系数;

m — 试样质量, g;

X_2 — 按公式 (5) 测出的硫脲含量, %。

2.2 硫脲分析结果的表述

以质量分数表示的硫脲含量 (X_2) 按式 (5) 计算:

$$X_2 = \frac{Vc \times 0.07612}{m} \times 100 \quad (5)$$

式中: V — 滴定试验溶液消耗的碘标准溶液的体积, mL;

$c(1/2 I_2)$ — 碘标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

0.07612— 与 1.00 mL 碘标准溶液 [$c(1/2 I_2)=1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 相当的以克表示的硫脲的质量;

m — 试样质量, g;

2.3 含量分析结果评分细则 (总分 32 分)

2.3.1 计算公式与计算结果: 12 分

(1-1). 总含量公式: 计算过程 (含公式) 正确得 2 分, 结果正确 (含有效数字) 得 1 分;

(1-2). 硫脲含量计算公式: 计算过程 (含公式) 正确得 2 分, 结果正确 (含有效数字) 得 1 分;

(1-3). TD 含量计算公式: 计算过程 (含公式) 正确得 5 分, 结果正确 (含有效数字) 得 1 分;

注: 只有结果 (无计算过程) 不得分。

2.3.2 含量最终表达: 12 分

TD 含量在 $(98.0\% \leq X_1 \leq 99.0\%)$ 之间得 12 分;

TD 含量在 $(96.0\% \leq X_1 < 98.0\%, 99.0\% < X_1 \leq 101.0\%)$ 之间得 8 分;

TD 含量在 $(94.0\% \leq X_1 < 96.0\%, 101.0\% < X_1 \leq 102.0\%)$ 之间得 4 分;

TD 含量在 $(90.0\% \leq X_1 < 94.0\%, 102.0\% < X_1 \leq 103.0\%)$ 之间得 2 分;

TD 含量 $X_1 < 90.0, X_1 > 103.0\%$ 得 1 分;

无 TD 含量, 0 分。

2.3.3 容量分析精密度: 8 分

(3-1) TD 平行测定结果 (5 分)

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%, 得 5 分;

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 0.4%, 得 4 分;

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 1.0%, 得 2 分;

TD 平行测定结果的绝对差值大于 1.0%, 得 0 分;

(3-2) 硫脲平行测定结果 (3分)

硫脲平行测定结果的绝对差值不大于 0.05%，得 3 分；

硫脲平行测定结果的绝对差值不大于 0.1%，得 2 分；

硫脲平行测定结果的绝对差值大于 0.1%，得 0 分；

3. 问题回答 8 分

1) 如果制得的产品中含有不溶于水的黄色物质，该物质可能是什么？如何避免它的产生？

答：硫。(2分) 控制体系温度不超过 10℃。(2分)

2) 在测定产品含量时，使用 10 g·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液保持介质碱度。能否用相同浓度的 NaOH 溶液代替之？简述理由。

答：不能。碱度过大会导致样品被空气氧化及碘发生歧化反应。(4分，理由全答错不得分，理由答对 1 个给 2 分。)

4. 仪器损坏及延时、安全环保问题扣分

1) 损坏：1 分/件

2) 延时扣分：最多延时半小时，扣 10 分，扣分线性增加。

3) 环保扣分，扣分不超过 10 分

液体废弃物、固体废弃物不按指定容器倾倒，每次扣 3 分；直接倒入下水道扣 5 分/次

自主招生在线创立于 2014 年，致力于提供自主招生、综合评价、三位一体、学科竞赛、新高考生涯规划等政策资讯的服务平台。总部坐落于北京，旗下拥有网站 (www.zizzs.com) 和微信公众平台等媒体矩阵，用户群体涵盖全国 90% 以上的重点中学师生及家长，在全国自主招生、综合评价领域首屈一指。

如需第一时间获取相关资讯及备考指南，请关注自主选拔在线官方微信号：**zizzsw**。



自主招生在线
官方微信



识别二维码，快速关注