

## 第 21 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

**第 1 题** (12 分) 通常，硅不与水反应，然而，弱碱性水溶液能使一定量的硅溶解，生成  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

**1-1** 已知反应分两步进行，试用化学方程式表示上述溶解过程。

早在上世纪 50 年代就发现了  $\text{CH}_5^+$  的存在，人们曾提出该离子结构的多种假设，然而，直至 1999 年，才在低温下获得该离子的振动-转动光谱，并由此提出该离子的如下结构模型：氢原子围绕着碳原子快速转动；所有 C—H 键的键长相等。

**1-2** 该离子的结构能否用经典的共价键理论说明？简述理由。

**1-3** 该离子是 ( )。

A 质子酸      B 路易斯酸      C 自由基      D 亲核试剂

2003 年 5 月报道，在石油中发现了一种新的烷烃分子，因其结构类似于金刚石，被称为“分子钻石”，若能合成，有可能用做合成纳米材料的理想模板。该分子的结构简图如下：



**1-4** 该分子的分子式为\_\_\_\_\_？

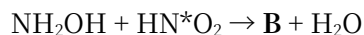
**1-5** 该分子有无对称中心？

**1-6** 该分子有几种不同级的碳原子？

**1-7** 该分子有无手性碳原子？

**1-8** 该分子有无手性？

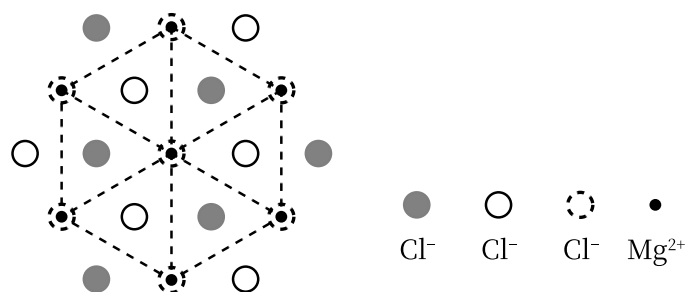
**第 2 题** (6 分) 羟胺和用同位素标记氮原子( $\text{N}^*$ )的亚硝酸在不同介质中发生反应，方程式如下：



A、B 脱水都能形成  $\text{N}_2\text{O}$ ，由 A 得到  $\text{N}^*\text{NO}$  和  $\text{NN}^*\text{O}$ ，而由 B 只得到  $\text{NN}^*\text{O}$ 。请分别写出 A 和 B 的路易斯结构式。

**第 3 题** (10 分) X 射线衍射实验表明，某无水  $\text{MgCl}_2$  晶体属三方晶系，呈层形结构，氯离子采取立方最密堆积 (ccp)，镁离子填满同层的八面体空隙；晶体沿垂直于氯离子密置层的投影图如下。该晶体的六方晶胞的参数：

$a = 363.63 \text{ pm}$ ,  $c = 1766.63 \text{ pm}$ ,  $\rho = 2.35 \text{ g cm}^{-3}$ 。



**3-1** 以□表示空层，A、B、C 表示  $\text{Cl}^-$  离子层，a、b、c 表示  $\text{Mg}^{2+}$  离子层，给出三方层型结构的堆积方式。

**3-2** 计算一个六方晶胞中  $\text{MgCl}_2$  的单元数。

**3-3** 假定将该晶体中所有八面体空隙皆填满  $\text{Mg}^{2+}$  离子，将是哪种晶体结构类型？

**第4题** (7分) 化合物 A 是一种热稳定性较差的无水的弱酸钠盐。用如下方法对其进行分析：将 A 与惰性填料混合均匀制成样品，加热至 400 °C，记录含 A 量不同的样品的质量损失(%), 结果列于下表：

|               |     |      |      |      |
|---------------|-----|------|------|------|
| 样品中 A 的质量分数/% | 20  | 50   | 70   | 90   |
| 样品的质量损失/%     | 7.4 | 18.5 | 25.8 | 33.3 |

利用上述信息，通过作图，推断化合物 A 的化学式，并给出计算过程。

**第5题** (10分) 甲苯与干燥氯气在光照下反应生成氯化苄，用下列方法分析粗产品的纯度：称取 0.255 g 样品，与 25 mL 4 M 氢氧化钠水溶液在 100 mL 圆底烧瓶中混合，加热回流 1 小时；冷至室温，加入 50 mL 20%硝酸后，用 25.00mL 0.1000 M 硝酸银水溶液处理，再用 0.1000 M NH<sub>4</sub>SCN 水溶液滴定剩余的硝酸银，以硫酸铁铵为指示剂，消耗了 6.75 mL。

5-1 写出分析过程的反应方程式。

5-2 计算样品中氯化苄的质量分数(%)。

5-3 通常，上述测定结果高于样品中氯化苄的实际含量，指出原因。

5-4 上述分析方法是否适用于氯苯的纯度分析？请说明理由。

**第6题** (12分) 在给定实验条件下，一元弱酸 HA 在苯(B)和水(W)的分配系数  $K_D = [HA]_B/[HA]_W = 1.00$ 。已知水相和苯相中 HA 的分析浓度分别为  $3.05 \times 10^{-3}$  和  $3.96 \times 10^{-3}$  M。在水中，HA 按  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  解离， $K_a = 1.00 \times 10^{-4}$ ；在苯中，HA 发生二聚： $2 HA \rightleftharpoons (HA)_2$ 。

6-1 计算水相中各物种的浓度及 pH。

6-2 计算化合物 HA 在苯相中的二聚平衡常数。

6-3 已知 HA 中有苯环，1.00 g HA 含  $3.85 \times 10^{21}$  个分子，给出 HA 的化学名称。

6-4 解释 HA 在苯中发生二聚的原因，画出二聚体的结构。

**第7题** (8分)

KClO<sub>3</sub> 热分解是实验室制取氧气的一种方法。KClO<sub>3</sub> 在不同的条件下热分解结果如下：

| 实验 | 反应体系   | 第一放热温度/°C | 第二放热温度/°C |
|----|--|-----------|-----------|
| A  | KClO <sub>3</sub>                                  | 400       | 480       |
| B  | KClO <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 360       | 390       |
| C  | KClO <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub>               | 350       |           |

已知： (1)  $K(s) + 1/2 Cl_2(g) = KCl(s)$   $\Delta H^\ominus (1) = -437 \text{ kJ mol}^{-1}$

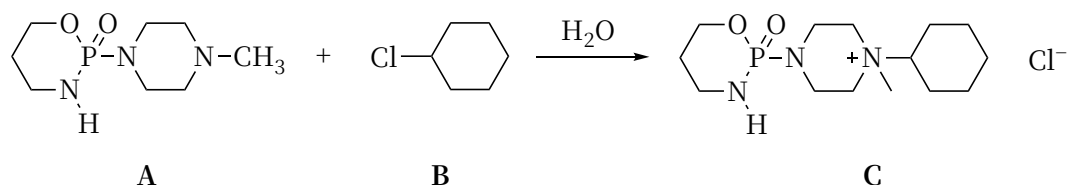
(2)  $K(s) + 1/2 Cl_2 + 3/2 O_2(g) = KClO_3(s)$   $\Delta H^\ominus (2) = -398 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3)  $K(s) + 1/2 Cl_2 + 2 O_2(g) = KClO_4(s)$   $\Delta H^\ominus (3) = -433 \text{ kJ mol}^{-1}$

7-1 根据以上数据，写出上述三个体系对应的分解过程的热化学方程式。

7-2 用写 MnO<sub>2</sub> 催化 KClO<sub>3</sub> 分解制得的氧气有轻微的刺激气味，推测这种气体是什么，并提出确认这种气体的实验方法。

**第8题** (4分) 用下列路线合成化合物 C：

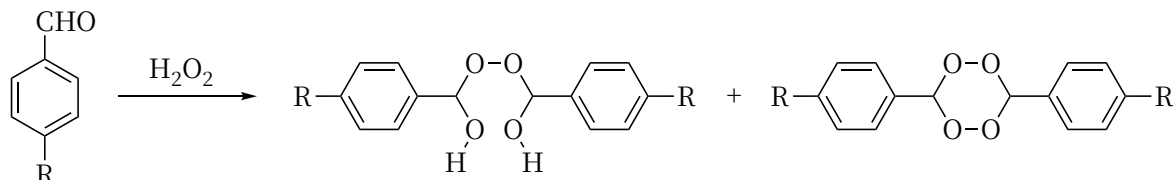


反应结束后，产物中仍含有未反应的 A 和 B。

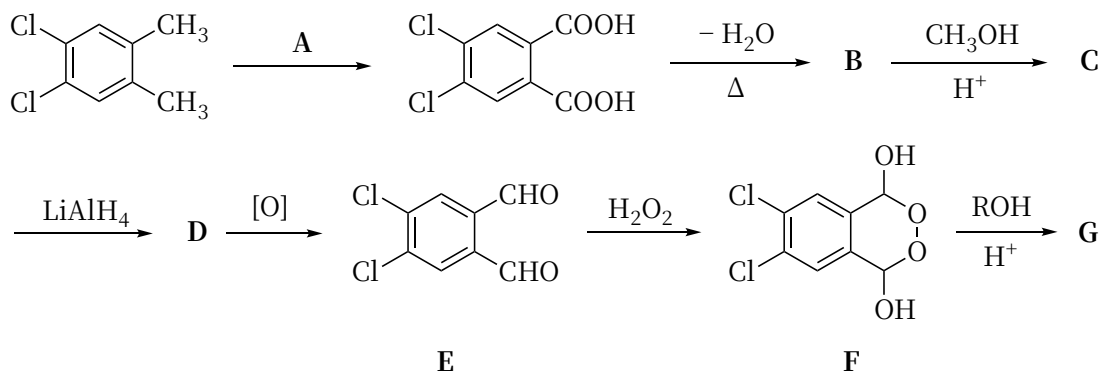
8-1 请给出从混合物中分离出 C 的操作步骤；简述操作步骤的理论依据。

8-2 生成 C 的反应属于哪类基本有机反应类型。

第 9 题 (10 分) 根据文献报道，醛基可和双氧水发生如下反应：



为了合成一类新药，选择了下列合成路线：



9-1 请写出 A 的化学式，画出 B、C、D 和缩醛 G 的结构式。

9-2 由 E 生成 F 和 F 生成 G 的反应分别属于哪类基本有机反应类型。

9-3 请画出化合物 G 的所有光活异构体。

第 10 题 (12 分) 尿素受热生成的主要产物与 NaOH 反应，得到化合物 A (三钠盐)。A 与氯气反应，得到化合物 B，分子式  $C_3N_3O_3Cl_3$ 。B 是一种大规模生产的化工产品，全球年产达 40 万吨以上，我国年生产能力达 5 万吨以上。B 在水中能持续不断地产生次氯酸和化合物 C，因此广泛用于游泳池消毒等。

10-1 画出化合物 A 的阴离子的结构式。

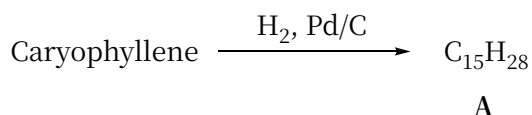
10-2 画出化合物 B 的结构式并写出它与水反应的化学方程式。

10-3 化合物 C 有一个互变异构体，给出 C 及其互变异构体的结构式。

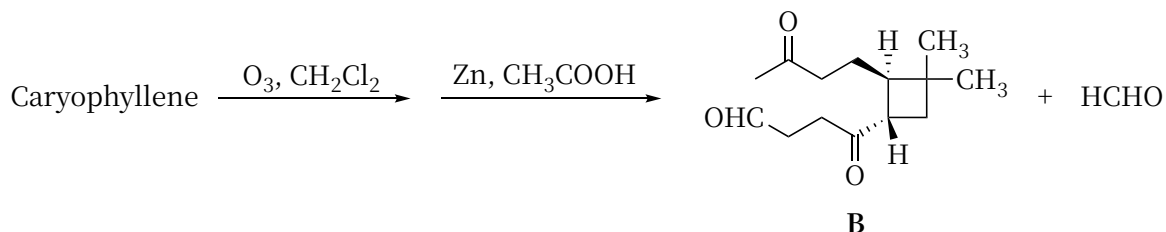
10-4 写出上述尿素受热发生反应的配平方程式。

第 11 题 (9 分) 石竹烯(Caryophyllene,  $C_{15}H_{24}$ )是一种含双键的天然产物，其中一个双键的构型是反式的，丁香花气味主要是由它引起的，可从下面的反应推断石竹烯及其相关化合物的结构。

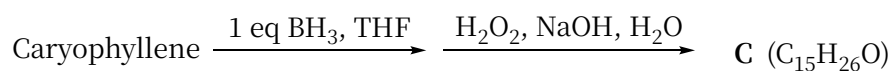
反应 1:



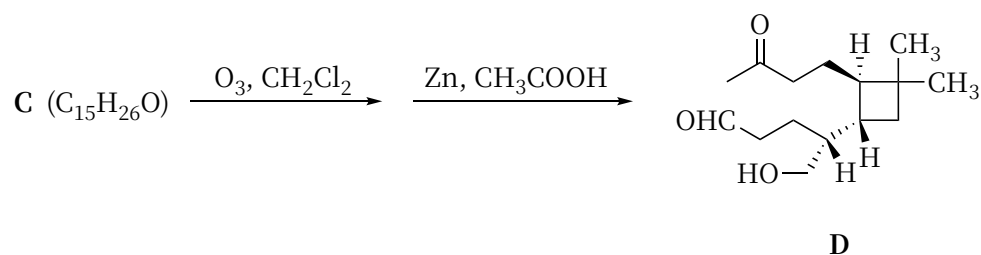
反应 2:



反应 3:



反应 4:



石竹烯异构体——异石竹烯在反应 1 和反应 2 中也分别得到产物 A 和 B，而在经过反应 3 后却得到了产物 C 的异构体，此异构体在经过反应 4 后仍得到了产物 D。

11-1 在不考虑反应生成手性中心的前提下，画出化合物 A、C 以及 C 的异构体的结构式。

11-2 画出石竹烯和异石竹烯的结构式。

11-3 指出石竹烯和异石竹烯的结构差别。

第 4 题图:

