

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 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?

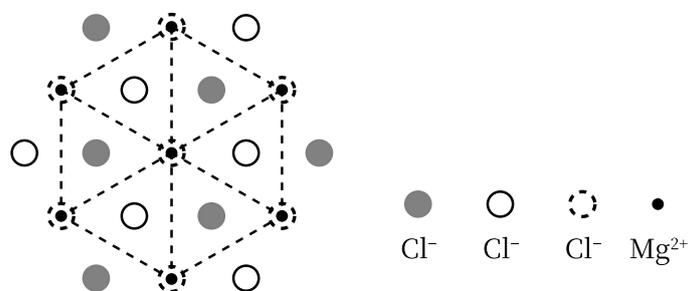
第 2 题 (6 分) 羟胺和用同位素标记氮原子(N^*)的亚硝酸在不同介质中发生反应, 方程式如下:



A、B 脱水都能形成 N_2O , 由 A 得到 N^*NO 和 NN^*O , 而由 B 只得到 NN^*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 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 \square 表示空层, A、B、C 表示 Cl^- 离子层, a、b、c 表示 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 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 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 25.00 mL 0.1000 M 硝酸银水溶液处理，再用 0.1000 M NH_4SCN 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 $K_D = [\text{HA}]_B/[\text{HA}]_W = 1.00$ 。已知水相和苯相中 HA 的分析浓度分别为 3.05×10^{-3} 和 3.96×10^{-3} M。在水中，HA 按 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 解离， $K_a = 1.00 \times 10^{-4}$ ；在苯中，HA 发生二聚： $2 \text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_2$ 。

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 3.85×10^{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_3 热分解是实验室制取氧气的一种方法。 KClO_3 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_3	400	480
B	$\text{KClO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	360	390
C	$\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2$	350	

已知： (1) $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{KCl}(\text{s}) \quad \Delta H^\ominus (1) = -437 \text{ kJ mol}^{-1}$

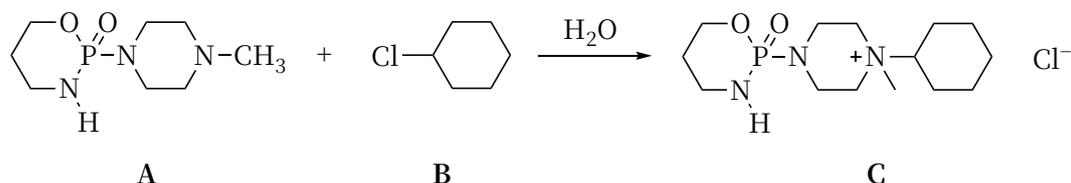
(2) $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2 + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{KClO}_3(\text{s}) \quad \Delta H^\ominus (2) = -398 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3) $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2 + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{KClO}_4(\text{s}) \quad \Delta H^\ominus (3) = -433 \text{ kJ mol}^{-1}$

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_2 催化 KClO_3 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：

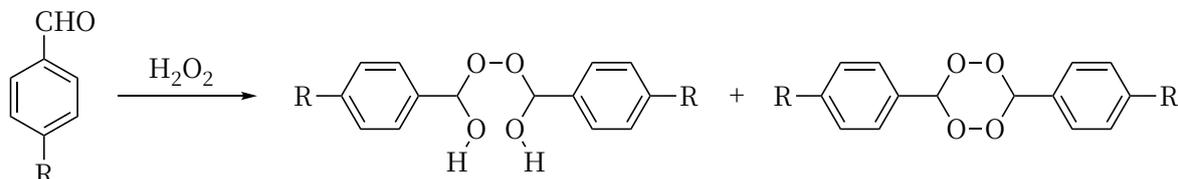


反应结束后，产物中仍含有未反应的 A 和 B。

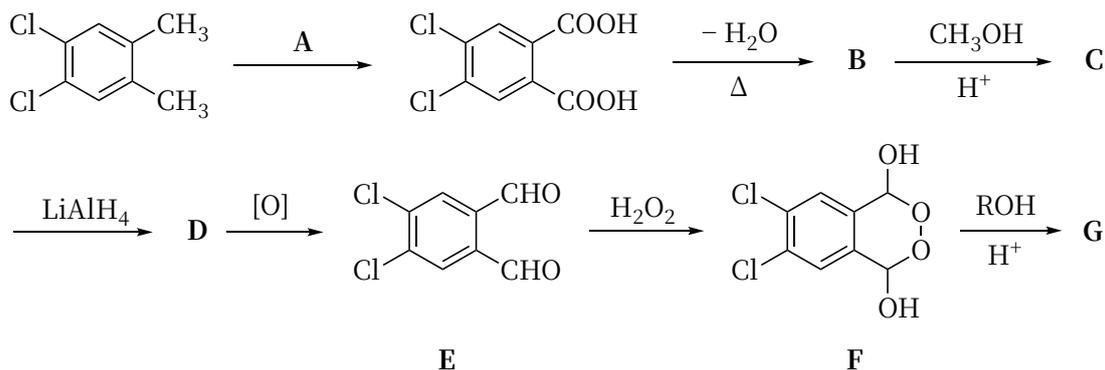
8-1 请给出从混合物中分离出 C 的操作步骤；简述操作步骤的理论依据。

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。

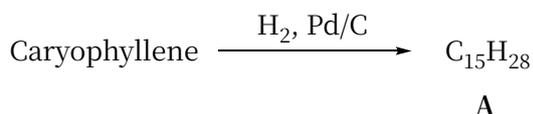
10-2 画出化合物 B 的结构式并写出它与水反应的化学方程式。

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。

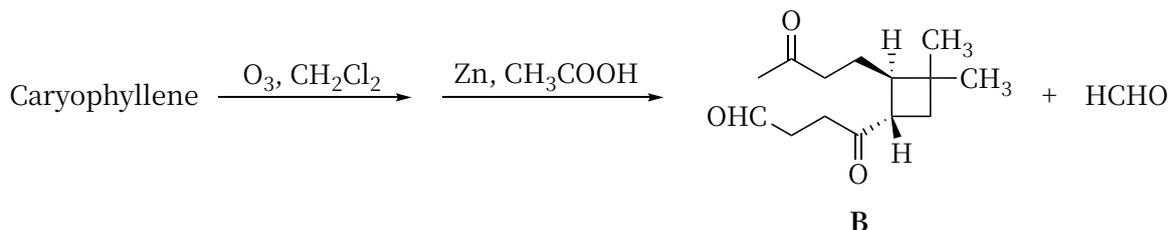
10-4 写出上述尿素受热发生反应的配平方程式。

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。

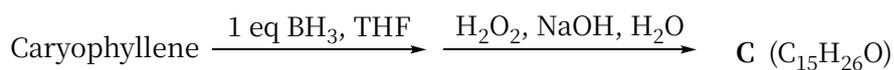
反应 1:



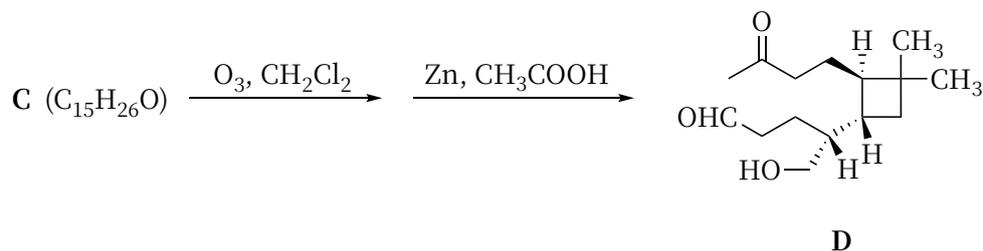
反应 2:



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:

