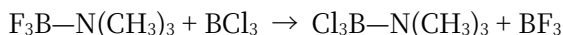
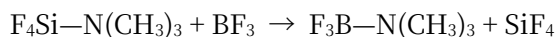


第 23 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

第 1 题 (20 分)

1-1 Lewis 酸和 Lewis 碱可以形成酸碱复合物。根据下列两个反应式判断反应中所涉及 Lewis 酸的酸性强弱，并由强到弱排序。



1-2-1 分别画出 BF_3 和 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 的分子构型，指出中心原子的杂化轨道类型。

1-2-2 分别画出 $\text{F}_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{F}_4\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 的分子构型，并指出分子中 Si 和 B 的杂化轨道类型。

1-3 将 BCl_3 分别通入吡啶和水中，会发生两种不同类型的反应。写出这两种反应的化学方程式。

1-4 BeCl_2 是共价分子，可以以单体、二聚体和多聚体形式存在。分别画出它们的结构简式，并指出 Be 的杂化轨道类型。

1-5 高氧化态 Cr 的过氧化物大多不稳定，容易分解，但 $\text{Cr}(\text{O}_2)_2[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$ 却是稳定的。这种配合物仍保持 Cr 的过氧化物的结构特点。画出该化合物的结构简式，并指出 Cr 的氧化态。

1-6 某些烷基取代的金属羰基化合物可以在其他碱性配体的作用下发生羰基插入反应，生成酰基配合物。画出 $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)$ 和 PPh_3 反应的产物的结构简式，并指出 Mn 的氧化态。

第 2 题 (6 分) 下列各实验中需用浓 HCl 而不能用稀 HCl 溶液，写出反应方程式并阐明理由。

2-1 配制 SnCl_2 溶液时，将 $\text{SnCl}_2(\text{s})$ 溶于浓 HCl 后再加水冲稀。

2-2 加热 MnO_2 的浓 HCl 溶液制取氯气。

2-3 需用浓 HCl 溶液配制王水才能溶解金。

第 3 题 (5 分) 用化学反应方程式表示：

3-1 用浓氨水检查氯气管道的漏气；

3-2 在酸性介质中用锌粒还原 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子时，溶液颜色经绿色变成天蓝色，放置后溶液又变为绿色。

第 4 题 (4 分) 我国石油工业一般采用恒电流库伦分析法测定汽油的溴指数。溴指数是指每 100 克试样消耗溴的毫克数，它反映了试样中 $\text{C}=\text{C}$ 的数目。测定时将 V (毫升) 试样加入库伦分析池中，利用电解产生的溴与不饱和烃反应。当反应完全后，过量溴在指示电极上还原而指示终点。支持电解质为 LiBr ，溶剂系统仅含 5% 水，其余为甲醇、苯与醋酸。设 d 为汽油试样密度， Q 为终点时库伦计指示的溴化反应消耗的电量 (库伦)。

4-1 导出溴指数与 V 、 d 和 Q 的关系式 (注：关系式中只允许有一个具体的数值)。

4-2 若在溶剂体系中增加苯的比例，说明其优缺点。

第 5 题 (8 分) 皂化当量是指每摩尔氢氧根离子所能皂化的酯 (样品) 的质量 (mg)。可用如下方法测定皂化当量 (适用范围：皂化当量 $100\sim 1000 \text{ mg mol}^{-1}$ ，样品量 $5\sim 100 \text{ mg}$)：准确称取 X (mg) 样品，置于皂化瓶中，加入适量 0.5 M 氢氧化钾醇溶液，接上回流冷凝管和碱石灰管，加热回流 $0.5\sim 3$ 小时；皂化完成后，用 $1\sim 2 \text{ mL}$ 乙醇淋洗冷凝管内壁，拆去冷凝管，立即加入 5 滴酚酞，用 0.5 M 盐酸溶液酸化，使酸稍过量；将酸化后的溶液转移到锥形瓶中，用乙醇淋洗皂化瓶数遍，洗涤完的醇溶液也均移入锥形瓶中；向锥形瓶滴加 0.5 M 氢氧化钾醇溶液，直至溶液显浅红色；然后用 0.0250 M 盐酸溶液滴定至刚好无色，消耗盐酸 V_1 (mL)；再加入 3 滴溴酚蓝指示剂，溶液显蓝色，用 0.0250 M 盐酸溶液滴定至刚刚呈现绿色，即为滴定终点，消耗盐酸 V_2 (mL)。在没有酯存在下重复上述实验步骤，消耗标准盐酸溶液分别为 V_3 和 V_4 (mL)。

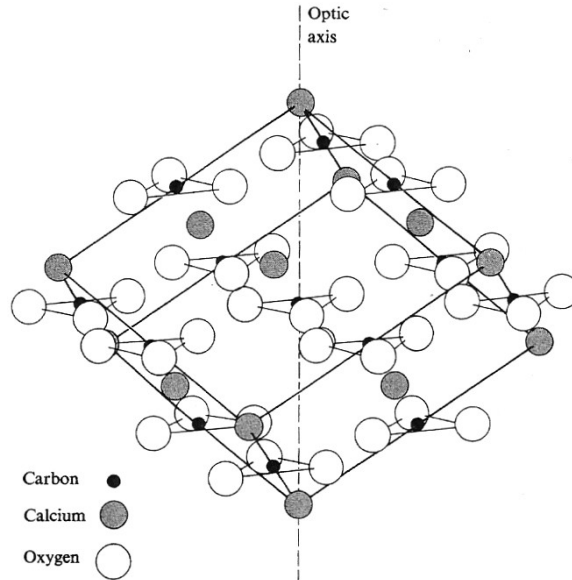
5-1 碱石灰管起什么作用？

5-2 写出计算皂化当量的公式。

5-3 样品中的游离羧酸将对分析结果有什么影响？如何消除影响？

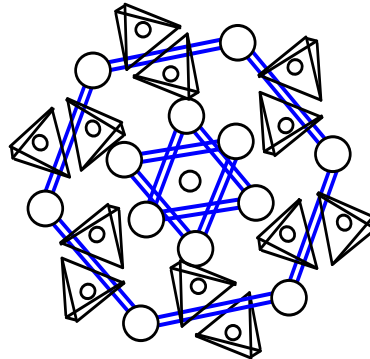
第 6 题 (10 分)

6-1 文献中常用下图表达方解石的晶体结构：



图中的平行六面体是不是方解石的一个晶胞？简述理由。

6-2 文献中常用下图表达六方晶体氟磷灰石的晶体结构：



该图是 c 轴投影图，位于图中心的球是氟，大球是钙，四面体是磷酸根（氧原子未画出）。试以此图为基础用粗线画出氟磷灰石晶胞的 c 轴投影图，设晶胞顶角为氟原子，其他原子可不补全。

6-3 某晶体的晶胞参数为： $a = 250.4 \text{ pm}$ ， $c = 666.1 \text{ pm}$ ， $\gamma = 120^\circ$ ；原子 A 的原子坐标为 $(0, 0, 1/2)$ 和 $(1/3, 2/3, 0)$ ，原子 B 的原子坐标为 $(1/3, 2/3, 1/2)$ 和 $(0, 0, 0)$ 。

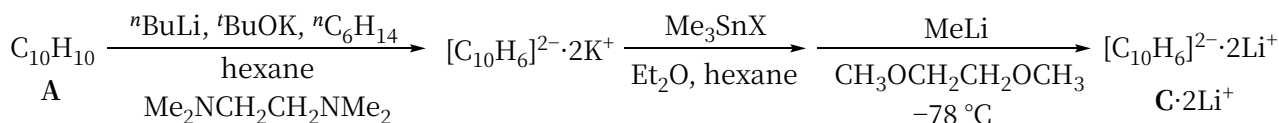
6-3-1 试画出该晶体的晶胞透视图（设晶胞底面即 ab 面垂直于纸面，A 原子用“○”表示，B 原子用“●”表示）。

6-3-2 计算上述晶体中 A 和 B 两原子间的最小核间距 $d(\text{AB})$ 。

6-3-3 共价晶体的导热是共价键的振动传递的。实验证实，该晶体垂直于 c 轴的导热性比平行于 c 轴的导热性高 20 倍。用上述计算结果说明该晶体的结构与导热性的关系。

第 7 题 (8 分) 1964 年，合成大师 Woodward 提出了利用化合物 A ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$) 作为前体合成一种特殊的化合物 B (C_{10}H_6)。化合物 A 有三种不同化学环境的氢，其数目比为 6:3:1；化合物 B 分子中所有氢的化学环境相同，

B 在质谱仪中的自由区场中寿命约为 1 微秒，在常温下不能分离得到。三十年后化学家们终于由 **A** 合成了第一个碗形芳香二价阴离子 **C**， $[\text{C}_{10}\text{H}_6]^{2-}$ 。化合物 **C** 中六个氢的化学环境相同，在一定条件下可以转化为 **B**。化合物 **A** 转化为 **C** 的过程如下所示：



7-1 **A** 的结构简式：

7-2 **B** 的结构简式：

7-3 **C** 的结构简式：

7-4 **B** 是否具有芳香性？为什么？

第 8 题 (16 分)

8-1 化合物 **A** 是一种重要化工产品，用于生产染料、光电材料和治疗疣的药物等。**A** 由第一、二周期元素组成，白色晶体，摩尔质量 $114.06 \text{ g mol}^{-1}$ ，熔点 293°C ，酸常数 $\text{p}K_{a1} = 1.5$ ， $\text{p}K_{a2} = 3.4$ ；酸根离子 A^{2-} 中同种化学键是等长的，存在一根四重旋转轴。

8-1-1 画出 **A** 的结构简式。

8-1-2 为什么 A^{2-} 离子中同种化学键是等长的？

8-1-3 A^{2-} 离子有几个镜面？

8-2 顺（反）丁烯二酸的四个酸常数为 1.17×10^{-2} ， 9.3×10^{-4} ， 2.9×10^{-5} 和 2.60×10^{-7} 。指出这些常数分别是哪个酸的几级酸常数，并从结构与性质的角度简述你做出判断的理由。

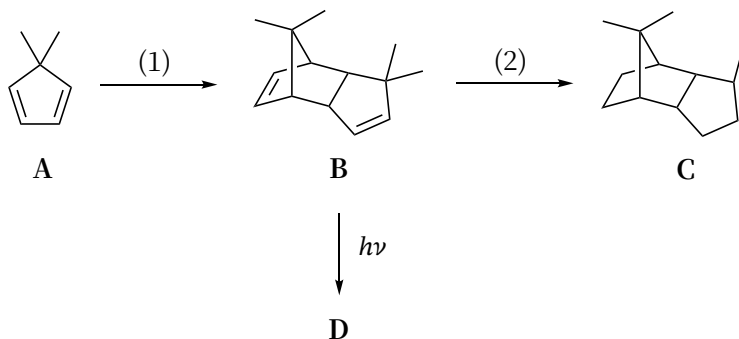
8-3 氨基磺酸是一种重要的无机酸，用途广泛，全球年产量逾 40 万吨，分子量为 97.09。晶体结构测定证实分子中有三种化学键，键长分别为 102、144 和 176 pm。氨基磺酸易溶于水，在水中的酸常数 $K_a = 1.01 \times 10^{-1}$ ，其酸根离子中也有三种键长，分别为 100、146 和 167 pm。

8-3-1 计算 0.10 M 氨基磺酸水溶液的 pH 值。

8-3-2 从结构与性质的关系解释为什么氨基磺酸是强酸？

8-3-3 氨基磺酸可用作游泳池消毒剂氯水的稳定剂，这是因为氨基磺酸与 Cl_2 的反应产物一氯代物能缓慢释放次氯酸。写出形成一氯代物以及一氯代物与水反应的方程式。

第 9 题 (8 分) 请根据以下转换填空：



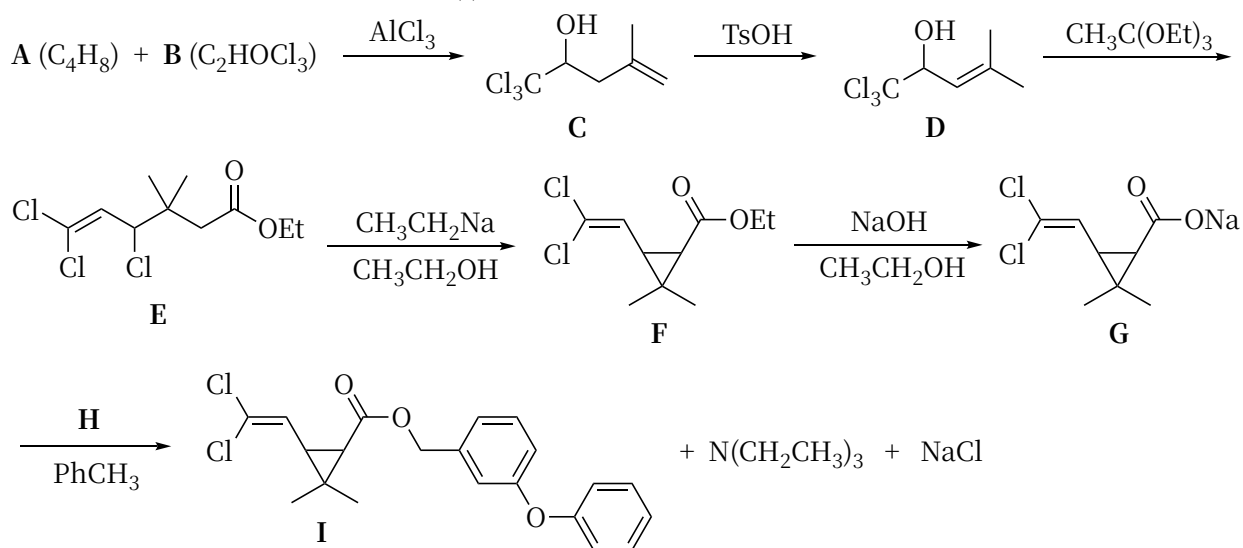
9-1 (1) 的反应条件是什么？(1) 的反应类别是什么？(2) 的反应类别是什么？

9-2 分子 **A** 中有 ___ 个一级碳原子，有 ___ 个二级碳原子，有 ___ 个三级碳原子，有 ___ 个四级碳原子，至少有 ___ 个氢原子共平面。

9-3 B 的同分异构体 D 的结构简式是:

9-4 E 是 A 的一种同分异构体, E 含有 sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化的碳原子, 分子中没有甲基, E 的结构简式是:

第 10 题 (15 分) 高效低毒杀虫剂氯菊酯(I)可通过下列合成路线制备:



10-1 化合物 A 能使溴的四氯化碳溶液褪色且不存在几何异构体。画出 A 和 B 的结构简式。

10-2 化合物 E 的系统名称是_____, 化合物 I 中官能团的名称是_____。

10-3 由化合物 E 生成化合物 F 经历了_____步反应。每步反应的反应类别分别是_____。

10-4 在化合物 E 转化成化合物 F 的反应中, 能否用 NaOH/C₂H₅OH 代替 C₂H₅ONa/C₂H₅OH 溶液? 为什么?

10-5 化合物 G 和 H 反应生成化合物 I、N(CH₂CH₃)₃ 和 NaCl, 由此可推断: H 的结构简式是_____, H 分子中氧原子至少与_____个原子共平面。

10-6 芳香化合物 J 比 F 少两个氢, J 中有三种不同化学环境的氢, 它们的数目比是 9:2:1, 则 J 可能的结构为 (用结构简式表示):