

第 25 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

第 1 题 (15 分)

1-1 2011 年是国际化学年，是居里夫人获得诺贝尔化学奖 100 周年。居里夫人发现的两种化学元素的元素符号和中文名称分别是_____和_____。

1-2 向 TiOSO_4 水溶液中加入锌粒，反应后溶液变为紫色。在清夜中滴加适量的 CuCl_2 水溶液，产生白色沉淀。生成白色沉淀的离子方程式是_____；继续滴加 CuCl_2 水溶液，白色沉淀消失，其离子方程式是_____。

1-3 20 世纪 60 年代维也纳大学 V.Gutmann 研究小组报道，三原子分子 **A** 可由 SF_4 和 NH_3 反应合成；**A** 被 AgF_2 氧化得到沸点为 $27\text{ }^\circ\text{C}$ 的三元化合物 **B**。**A** 和 **B** 分子中的中心原子与同种端位原子的核间距几乎相等；**B** 分子有一根三重轴和 3 个镜面。画出 **A** 和 **B** 的结构式（明确示出单键和重键，不在纸面上的键用楔形键表示，非键合电子不必标出）。

1-4 画出 $\text{Al}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]_2$ 的结构简式。

1-5 已知 $E^\ominus(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = 2.20\text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0.72\text{ V}$ 。

1-5-1 写出氯气和三氯化铁反应形成高铁酸根的离子方程式。

1-5-2 写出高铁酸钾在酸性水溶液中分解的离子方程式。

1-5-3 用高铁酸钾与镁等组成碱性电池，写出该电池的电极反应。

第 2 题 (11 分)

2-1 画出 2,4-戊二酮的钠盐与 Mn^{3+} 形成的电中性配合物的结构式（配体用 $\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}$ 表示）。

2-2 已知该配合物的磁矩为 4.9 玻尔磁子，配合物中 Mn 的未成对电子数为_____。

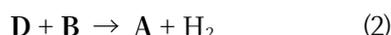
2-3 回答：该化合物有无手性？为什么？

2-4 画出 2,4-戊二酮负离子的结构简式（必须明确其共轭部分），写出其中离域 π 键的表示符号。

橙黄色固体配合物 **A** 的名称是三氯化六氨合钴(III)，是将二氯化钴、浓氨水、氯化铵和过氧化氢混合，以活性炭为催化剂合成的。机理研究发现，反应过程中首先得到 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 离子，随后发生配体取代反应，得到以新配体为桥键的双核离子 **B**⁴⁺，接着发生桥键断裂，同时 2 个中心原子分别将 1 个电子传递到均裂后的新配体上，得到 2 个 C^{2+} 离子，最后 C^{2+} 离子在活性炭表面上发生配体取代反应，并与氯离子结合形成固体配合物 **A**。

2-5 写出合成配合物 **A** 的总反应方程式；画出 **B**⁴⁺ 和 **C**²⁺ 离子的结构式。

第 3 题 (8 分) 近年来，某些轻元素的含氢化合物及其复合体系作为氢源受到广泛关注。化合物 **A** (XYH_2) 和 **B** (XH) 都是具有潜在应用价值的释氢材料。**A** 受热分解生成固体化合物 **C** 并放出刺激性气体 **D**，**D** 可使湿润的 pH 试纸变蓝。**A** 和 **B** 混合可优化放氢性能。研究发现，该混合体系的放氢反应分三步进行：



将 **A** 和 **B** 按 1:2 的摩尔（物质的量）比混合，在催化剂作用下，所含的氢全部以氢气放出，失重 10.4%。**A**、**C**、**E** 均能水解生成 **F** 和 **D**。**G** 是由 **X** 和 **Y** 组成的二元化合物，其阴离子是二氧化碳的等电子体，**G** 分解生成 **E** 和一种无色无味的气体 **I**。写出 **A**、**B**、**C**、**D**、**E**、**F**、**G** 和 **I** 的化学式。

第4题 (9分) 固溶体 $\text{BaIn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 是兼具电子导电性与离子导电性的功能材料, Co 的氧化数随组成和制备条件而变化, In 则保持+3 价不变。为测定化合物 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ 中 Co 的氧化数, 确定化合物中的氧含量, 进行了如下分析: 称取 0.2034 g 样品, 加入足量 KI 溶液和适量 HCl 溶液, 与样品反应使其溶解。以淀粉为指示剂, 用 0.05000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 消耗 10.85 mL。

4-1 写出 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ 与 KI 和 HCl 反应的离子方程式。

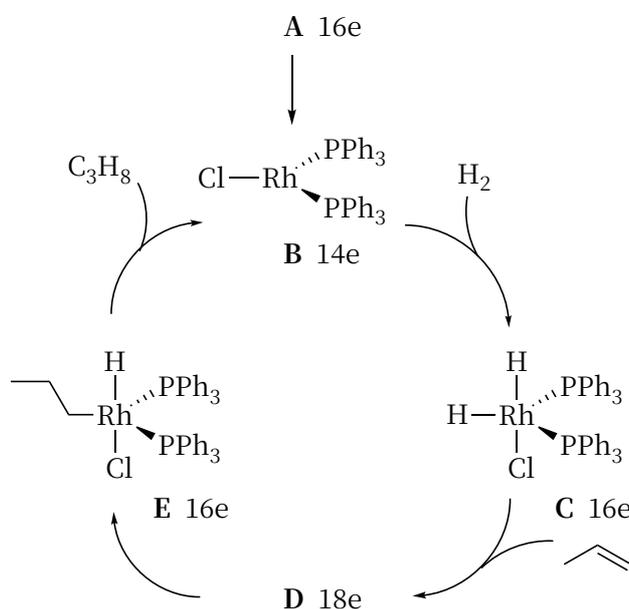
4-2 写出滴定反应的离子方程式。

4-3 计算 $\text{BaIn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ 样品中 Co 的氧化数 S_{Co} 和氧缺陷的量 δ (保留到小数点后两位)。

第5题 (10分) 1965 年合成了催化剂 A, 实现了温和条件下的烯烃加氢。

5-1 A 是紫红色晶体, 分子量 925.23, 抗磁性。它通过 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和过量三苯膦(PPh_3)的乙醇溶液回流制得。画出 A 的立体结构。

5-2 A 可能的催化机理如下图所示 (图中 16e 表示中心原子周围总共有 16 个电子) :



画出 D 的结构式。

5-3 确定图中所有配合物的中心原子的氧化态。

5-4 确定 A、C、D 和 E 的中心离子的杂化轨道类型。

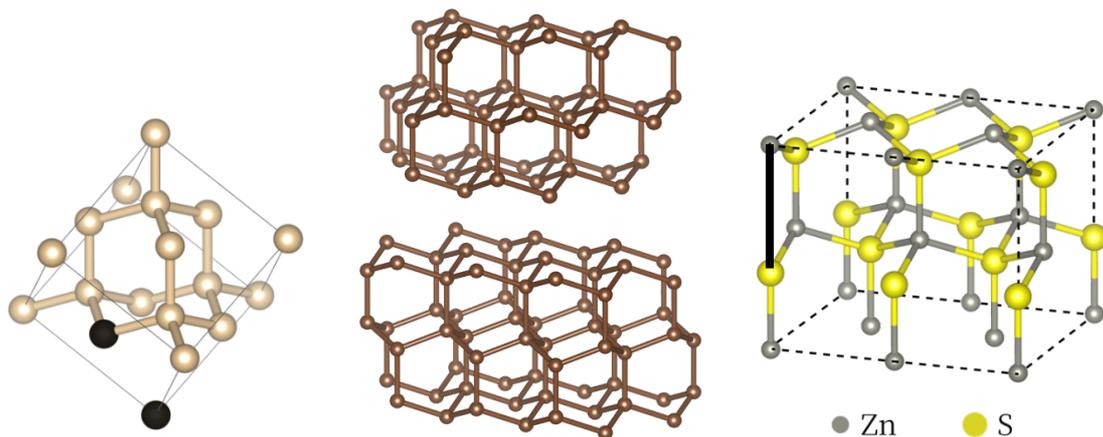
5-5 用配合物的价键理论推测 C 和 E 显顺磁性还是抗磁性, 说明理由。

第6题 (10分) NO_2 和 N_2O_4 混合气体的针管实验是高中化学的经典素材。理论估算和实测发现, 混合气体体积由 V 压缩为 $V/2$, 温度由 298 K 升至 311 K。已知这两个温度下 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的压力平衡常数 K_p 分别为 0.141 atm 和 0.363 atm。

6-1 通过计算回答, 混合气体经上述压缩后, NO_2 的浓度比压缩前增加了多少倍。

6-2 动力学实验证明, 上述混合气体几微秒内即可达成化学平衡。压缩后的混合气体在室温下放置, 颜色如何变化? 为什么?

第7题 (9分) 12000 年前, 地球上发生过一次大灾变, 气温骤降, 导致猛犸灭绝, 北美 Clovis 文化消亡。有一种假说认为, 灾变缘起一颗碳质彗星撞击地球。2010 年几个研究小组发现, 在北美和格林兰该地质年代的地层中存在超乎寻常浓度的纳米六方金刚石, 被认为是该假设的证据。



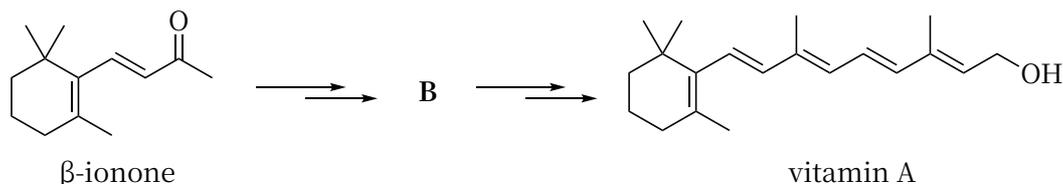
7-1 立方金刚石的晶胞如左图所示。画出以两个黑色碳原子为中心的 C—C 键及所连接的碳原子。

7-2 中间图上、下分别是立方金刚石和六方金刚石的碳架结构。它们的碳环构型有何不同？

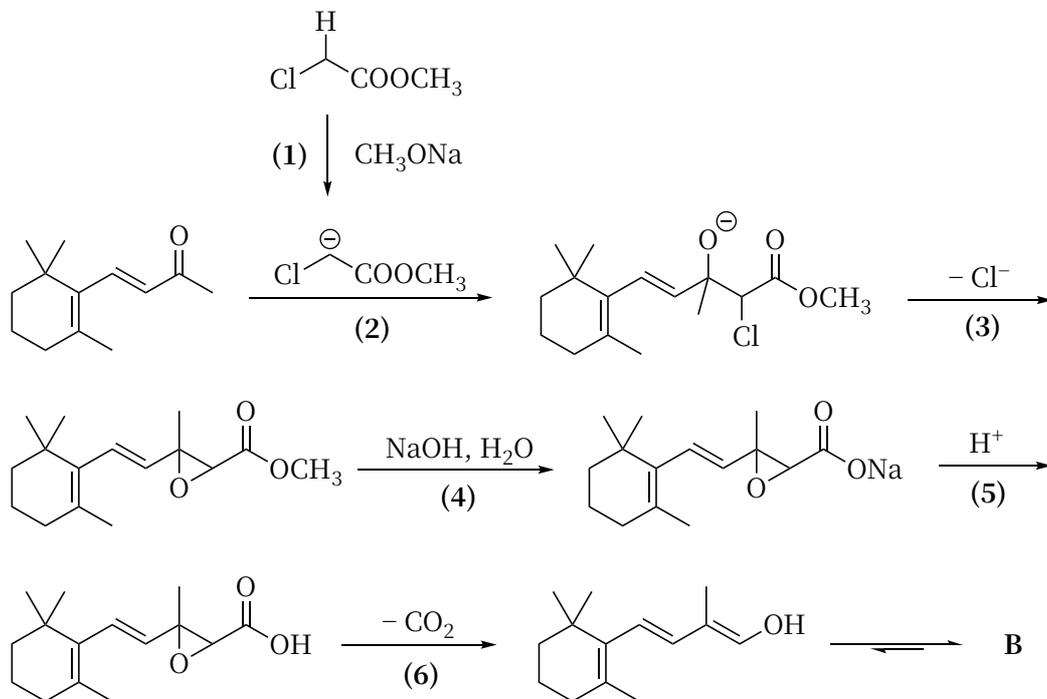
7-3 六方硫化锌的晶体结构如右图所示。用碳原子代替硫原子和锌原子，即为六方金刚石。请在该图内用粗线框出六方金刚石的一个晶胞，要求框线必须包含图中已有的一段粗线，且框出的晶胞体积最小。

7-4 立方金刚石中周期性重复的最小单位包含_____个碳原子。

第 8 题 (10 分) 化合物 B 是以 β -紫罗兰酮为起始原料制备维生素 A 的中间体。



由 β -紫罗兰酮生成 B 的过程如下所示：



8-1 维生素 A 分子的不饱和度为_____。

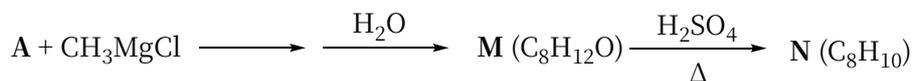
8-2 芳香化合物 C 是 β -紫罗兰酮的同分异构体，C 经催化氢解生成芳香化合物 D，D 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中只有一个单峰。画出 C 的结构简式。

8-3 画出中间体 **B** 的结构简式。

8-4 以上由 β -紫罗兰酮合成中间体 **B** 的过程中, (2)、(3)、(4)、(6)步反应分别属于什么反应类型 (反应类型表述须具体, 例如取代反应必须指明是亲电取代、亲核取代还是自由基取代)。

第9题 (10分) 化合物 **A**、**B** 和 **C** 的分子式均为 $C_7H_8O_2$ 。它们分别在催化剂作用和一定反应条件下加足量的氢, 均生成化合物 **D** ($C_7H_{12}O_2$)。 **D** 在 NaOH 溶液中加热反应后在酸化生成 **E** ($C_6H_{10}O_2$) 和 **F** (CH_4O)。

A 能发生如下转化:



生成物 **N** 分子中只有 3 种不同化学环境的氢, 它们的数目比为 1:1:3。

9-1 画出化合物 **A**、**B**、**C**、**D**、**E**、**M** 和 **N** 的结构简式。

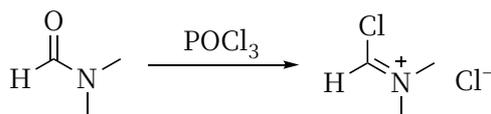
9-2 **A**、**B** 和 **C** 互为哪种异构体? (在正确选项的标号前打钩)

- ① 碳架异构体 ② 位置异构体 ③ 官能团异构体 ④ 顺反异构体

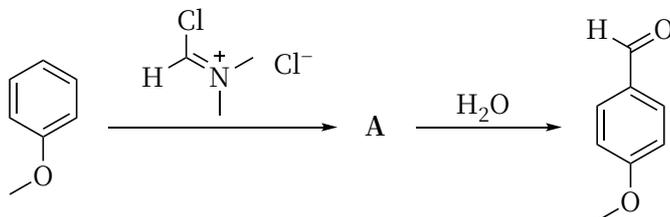
9-3 **A** 能自发转化为 **B** 和 **C**, 为什么?

9-4 **B** 和 **C** 在室温下反应可得到一组旋光异构体 **L**, 每个旋光异构体中有 _____ 个不对称碳原子。

第10题 (8分) 威斯迈尔反应是在富电子芳环上引入甲酰基的有效方法。其过程首先是 *N,N*-二甲基甲酰胺与 $POCl_3$ 反应生成威斯迈尔试剂:



接着威斯迈尔试剂与富电子芳环反应, 经水解后在芳环上引入甲酰基。例如:

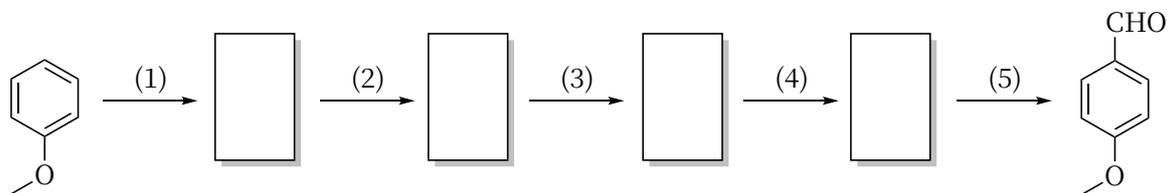


10-1 用共振式表示威斯迈尔试剂正离子。

10-2 由甲氧基苯转化为对甲氧基苯甲醛的过程中, 需经历以下步骤:

- (1) 芳香亲电取代 (2) 分子内亲核取代 (3) 亲核加成 (4) 质子转移 (5) 消除

画出所有中间体的结构简式。



10-3 完成下列反应:

