

第 25 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2011 年 12 月 3 日 长春)

第 1 题 (13 分) 同族金属 A, B, C 具有优良的导热、导电性能, 若以 I 表示电离能, I_1 最低的是 B, $(I_1 + I_2)$ 最低的是 A, $(I_1 + I_2 + I_3)$ 最低的是 C。

1-1 同族元素 D, E, F (均为非放射性副族元素) 基态原子的价层电子组态符合同一个通式, 在元素周期表中, 位置在 A, B, C 所在族之前, 请给出 D, E, F 的元素符号及价层电子组态的通式。

1-2 元素 A 存在于动物的血蓝蛋白中, 人对 A 元素代谢紊乱可导致 Wilson 病。

1-2-1 A^{2+} 硫酸盐在碱性溶液中加入缩二脲 $\text{HN}(\text{CONH}_2)_2$ 会得到特征的紫色物质, 该物质为 -2 价的配位阴离子, 具有对称中心和不通过 A 的二重旋转轴, 无金属-金属键, 请画出该阴离子的结构 (A 必须写元素符号, 下同)。

1-2-2 通过 A^{2+} 与过量的丁二酮肟形成二聚配合物, 实现了 A^{2+} 的平面正方形配位向 A^{2+} 的四方锥形配位转化, 请画出该配合物的结构 (丁二酮肟用 $\overset{\curvearrowright}{\text{N}}-\text{N}$ 表示)。

1-3 用 B^+ 的标准溶液滴定 KCl 和 KSCN 的中性溶液, 得到电位滴定曲线, 其拐点依次位于 M、N、P 处。

1-3-1 请分别写出在 M、N、P 处达到滴定终点的离子反应方程式。

1-3-2 在 N 处的物质是无支链的聚合物, 请至少画出三个单元表示其结构。

1-4 元素 C 的单质与单一的无机酸不起作用, 但可溶于王水。C 与 O_2 和 F_2 作用制得化合物 X, 在 X 中 C 的质量分数为 57.43%, X 的结构与 1962 年 N. Bartlett 开创性工作的产物极为相似, 通过推演给出 X 的化学式。

第 2 题 (12 分) 化合物 A 为非放射性主族元素 M 与氧的化合物, 将 13.712 g A 与过量热稀硝酸充分反应后, 得到不溶物 B 和溶液 C, 将 B 洗净后与过量草酸混合, 加入过量稀硫酸并充分反应, 生成的气体全部通入过量的熟石灰溶液中, 得到 4.004 g 不溶物质。控制温度, M 的单质与氧反应, 生成具有较强氧化性的 D, D 含氧 10.38%。

2-1 通过计算给出 D 的化学式。

2-2 通过计算给出 A 的化学式。

2-3 给出 B 在硫酸溶液中与草酸反应的离子方程式。

2-4 图 2 示出 M 的一种氧化物的晶体结构, 写出该氧化物的化学式, 简述推理过程。

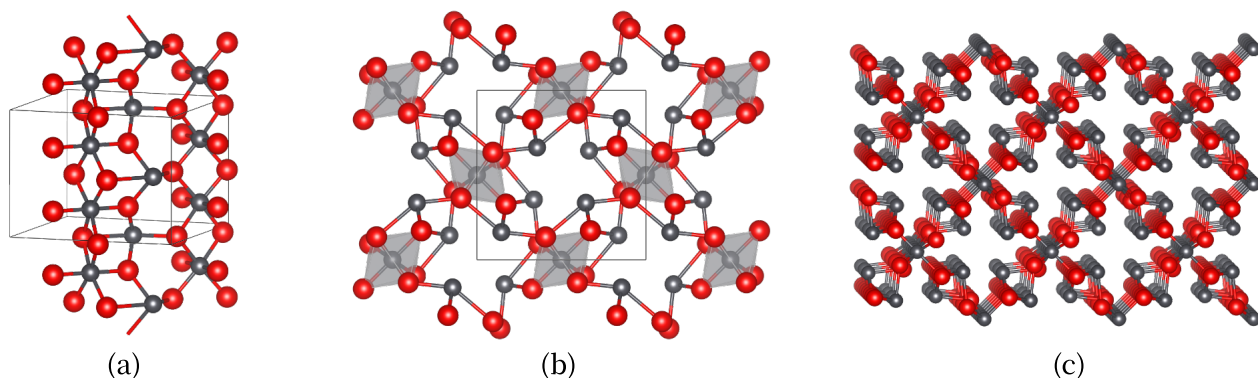


图 2 M 的一种氧化物的晶体结构

第 3 题 (10 分) 一容积可变的反应器, 如图 3 所示, 通过活塞维持其内部压力由于恒外压相等。

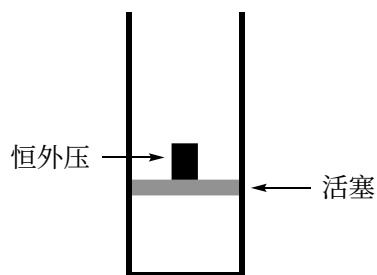
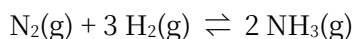


图3 容积可变的反应器示意图

在恒温、有催化剂条件下，反应器内进行如下反应



3-1 若平衡时，反应器的容积为 1.0 L，各物质的浓度如下：

物质	N_2	H_2	NH_3
$c/(\text{mol L}^{-1})$	0.11	0.14	0.75

现向平衡体系中注入 4.0 mol N_2 。试计算反应的平衡常数 K_c 和反应商 Q_c ，并由此判断反应将向什么方向进行。

3-2 若平衡时，反应器的容积为 V ，各物质的浓度分别为 $c(\text{N}_2)$ 、 $c(\text{H}_2)$ 和 $c(\text{NH}_3)$ ，现向平衡体系中注入体积为 xV 的 N_2 （同温同压）。设此条件下 1 mol 气体的体积为 V_0 ，试推导出 Q_c 的表达式，并判断反应方向。

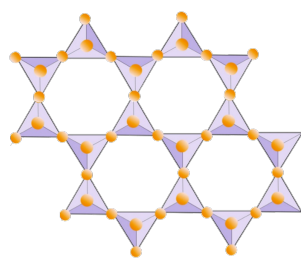
第4题 (13分)

4-1 硅酸根本结构单元是硅氧四面体(SiO_4)，可以用三角形表示硅氧四面体的平面投影图形，三角形的顶点代表一个 O 原子，中心是 Si 和一个顶角 O 的重叠。若干硅氧四面体可以连接成层型结构，如图 4-1(a)所示，两个硅氧四面体共用一个氧原子，又可以将其简单地表示为图 4-1(b)。

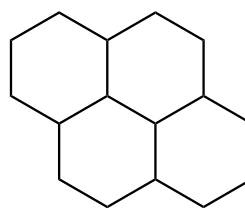
每一种层型结构可以用交于一点的 n 元环及环的数目来描述，例如图 4-1(b)可以描述为 6^3 。

图 4-1(c)至(h)给出在沸石分子筛中经常见到的二维三连接层结构，图 4-1(c)和图 4-1(d)可分别描述为 4.8^2 和 $(4.6.8)(6.8^2)$ 。

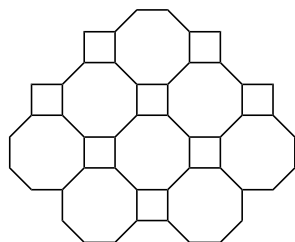
试将对图 4-1(e)至(h)的描述分别写答卷上。



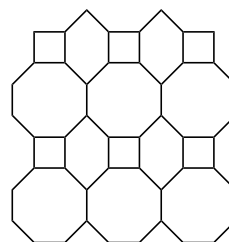
(a)



(b)



(c)



(d)

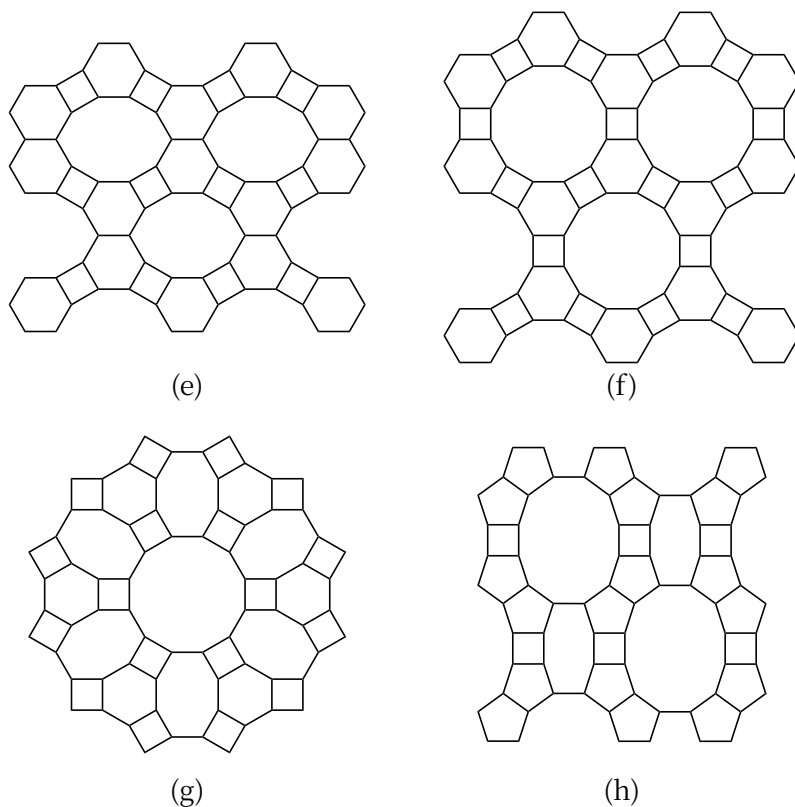
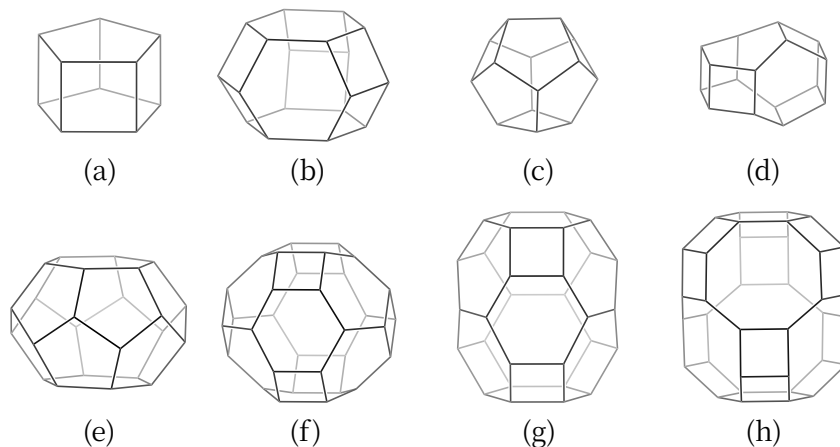


图 4-1 几种层状硅酸根结构的图示方法

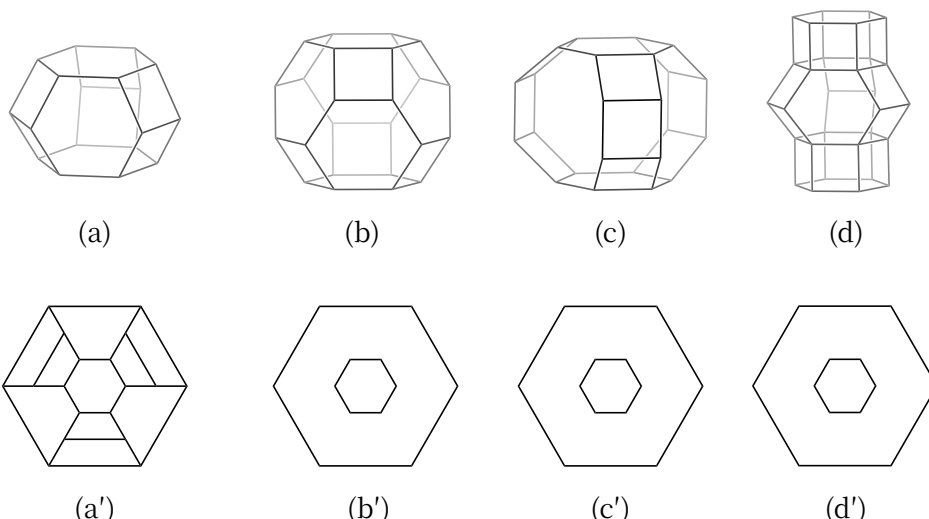
4-2 分子筛骨架中存在一些特征的笼型结构，见图 4-2。笼型结构是根据构成它们的多面体的各种 n 元环进行描述的。例如图 4-2(a)所示的笼可以描述为 $4^5.5^2$ ；而图 4-2(b)的笼可以描述为 $4^6.6^2.6^3$ 。

试将对图 4-2(c)至图 4-2(h)的描述写在答卷上。

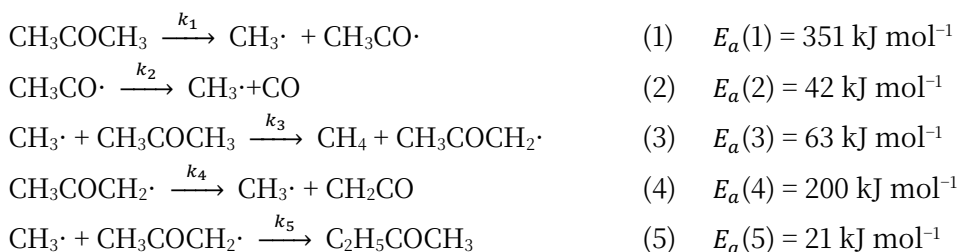


4-3 分子筛骨架中的笼型结构可以采用下述方法画出：将最上一层放在平面图的最内圈，下一层放在次内圈，依此类推，直到最底层放在平面图的最外圈。图中各原子之间的连接关系、各种环及其位置当然要与笼型结构中保持一致。例如图 4-3(a)所示的笼，可以表示为图 4-3(a')。

图 4-3(b)至图 4-3(d)结构不完整地图示在图 4-3(b')至图 4-3(d')，即只给出了结构的最上层和最下层的图示，试在答卷上画出完整的平面图。



第5题 (14分) 高温条件下反应机理的研究一直是化学反应动力学的基本课题, 1956年的诺贝尔化学奖获得者在该领域做出过杰出的贡献。科研工作者研究了1000 K下丙酮的热分解反应并提出了如下反应历程:



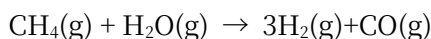
5-1 上述历程是根据两个平行反应而提出的, 请写出反应方程式。

5-2 实验测得1000 K下热分解反应对丙酮为一级反应, 试推出反应的速率方程。

提示: ①消耗丙酮的主要基元步骤是反应(3); ②可忽略各基元反应指前因子的影响。

5-3 根据5-2推出的速率方程, 计算表观活化能。

5-4 分解产物中 CH_4 可以和水蒸气反应制备 H_2 :



试根据下表数据计算该反应在298 K时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数 K^\ominus , 并指出平衡常数随温度的变化趋势。

相关物质热力学数据(298 K)

物质	$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.4	186.3
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.8
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.7
$\text{CO}(\text{g})$	-110.5	197.7
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8	69.9

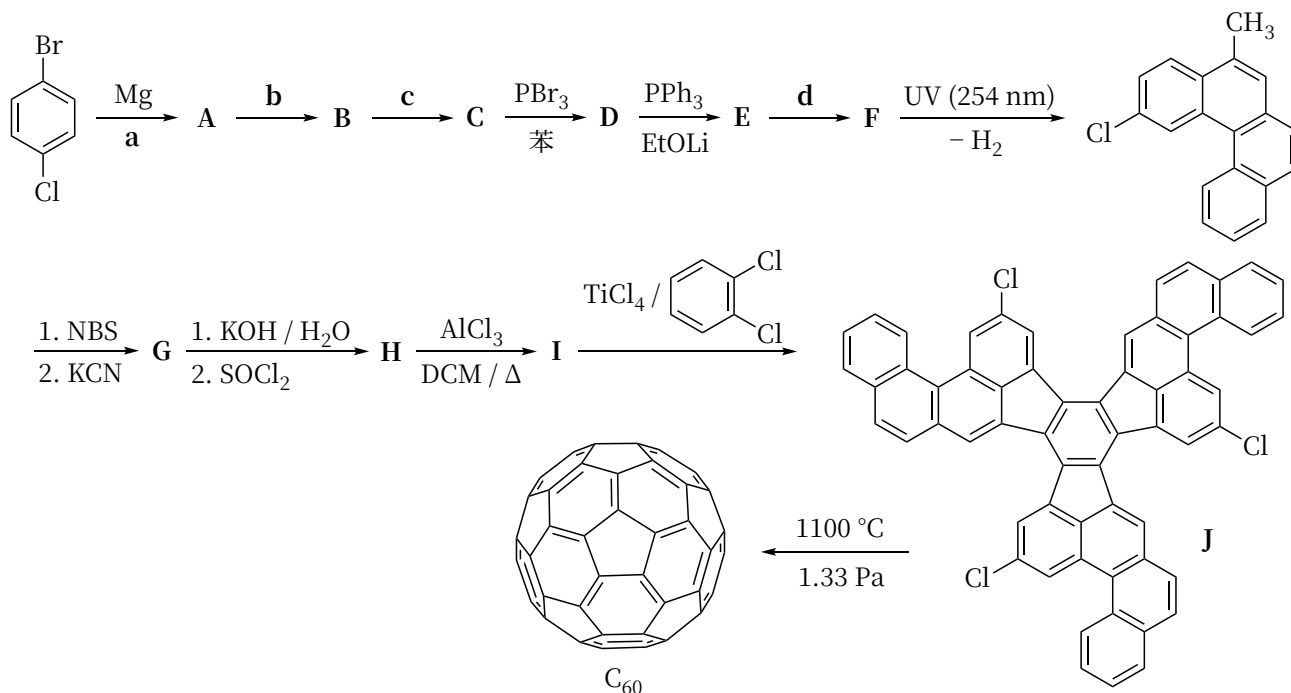
第6题 (8分) 甲酸和乙酸都是重要的化工原料。移取20.00 mL甲酸和乙酸的混合溶液, 以0.1000 mol L⁻¹ NaOH标准溶液滴定至终点, 消耗25.00 mL。另取20.00 mL上述混合溶液, 加入50.00 mL 0.02500 mol L⁻¹ KMnO₄强碱性溶液, 反应完全后, 调节至酸性, 加入40.00 mL 0.2000 mol L⁻¹ Fe²⁺标准溶液, 用上述KMnO₄标准溶液滴定至终点, 消耗24.00 mL。

6-1 计算混合溶液中甲酸和乙酸的总量。

6-2 写出氧化还原滴定反应的化学方程式。

6-3 计算混合酸溶液中甲酸和乙酸的浓度。

第7题 (18分) 2002年, Scott等人首次完成了C₆₀化学全合成, 该成果为今后合成更多和更丰富的C₆₀衍生物带来了可能。下面是其全合成的路线(无机产物及副产物已略去)。



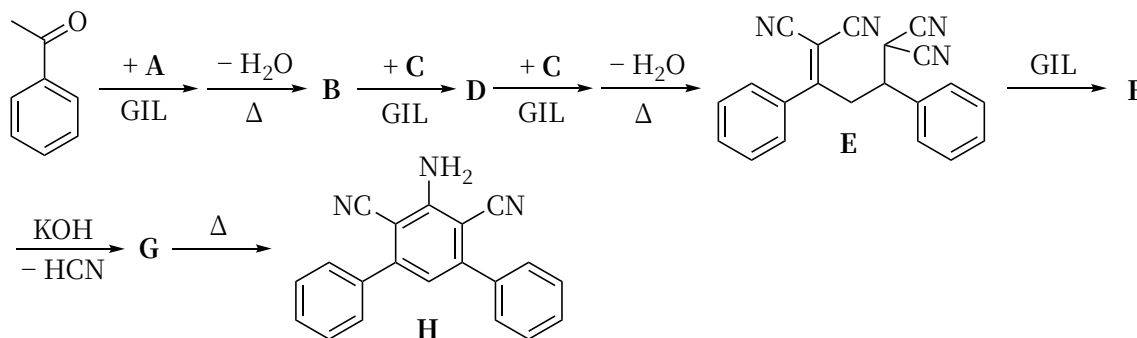
7-1 写出上述合成路线中 a、b、c 和 d 所对应的试剂或反应条件。

7-2 画出上述合成路线中中间体 A~I 的结构简式。

7-3 写出中间体 J 的对称元素。

7-4 给出从中间体 I 到 J 的反应机理。

第8题 (12分) 最近的研究表明, 某种新型的胍盐离子液体(GIL)对 Michael 加成反应有很好的催化活性, 进一步的研究表明 GIL 还具有一定的碱性。以下是某研究小组利用 GIL 为催化剂, 合成多官能团化合物 H 的路线:



8-1 画出 A 和 C 的结构简式。

8-2 画出 B、D、F 和 G 的结构简式。

8-3 给出从中间体 E 到 F 的反应机理。

8-4 从周环反应的角度看, 反应中间体 G 转化为目标产物需经过一次_____迁移, 其驱动力为_____。