

## 第 26 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

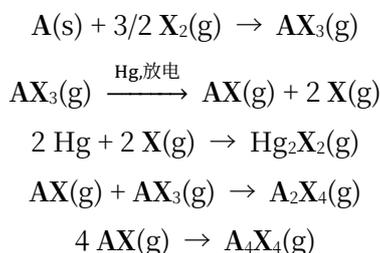
### 第 1 题（7 分）

1-1 向硫酸锌水溶液中滴加适当浓度的氨水至过量，发生两步主要反应。简述实验现象并写出两步主要反应的离子方程式。

1-2 化合物[Cu(Pydc)(amp)]·3H<sub>2</sub>O的组成为 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>，热重分析曲线表明，该化合物受热分解发生两步失重，第一个失重峰在 200~250 °C，失重的质量分数为 15.2%。第二个失重峰在 400~500 °C，失重后的固态残渣质量为原化合物质量的 20.0%。Pydc 和 amp 是含有芳环的有机配体。通过计算回答：

1. 第一步失重失去的组分。
2. 第二步失重后的固态残渣是什么，解释理由。

第 2 题（7 分）A 和 X 是两种常见的非金属元素，其核外电子数之和为 22，价电子数之和为 10。在一定条件下可生成 AX、AX<sub>3</sub>（常见的 Lewis 酸）、A<sub>2</sub>X<sub>4</sub>和 A<sub>4</sub>X<sub>4</sub>，反应如下：



- 2-1 指出 A 和 X 各是什么元素。
- 2-2 A<sub>4</sub>X<sub>4</sub>具有 4 个三重旋转轴，每个 A 原子周围都有 4 个原子，画出 A<sub>4</sub>X<sub>4</sub>的结构示意图。
- 2-3 写出 AX<sub>3</sub>与 CH<sub>3</sub>MgBr 按计量数比为 1:3 反应的方程式。
- 2-4 写出 A<sub>2</sub>X<sub>4</sub>与乙醇发生醇解反应的方程式。

第 3 题（10 分）CuSO<sub>4</sub>溶液与 K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液反应，得到一种蓝色晶体。通过下述实验确定该晶体的组成：

(a) 称取 0.2073 g 样品，放入锥形瓶，加入 40 mL 2 M 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，微热使样品溶解，加入 30 mL 水，加热近沸，用 0.02054 M KMnO<sub>4</sub>溶液滴定至终点，消耗 24.18 mL。

(b) 接着将溶液充分加热，使浅紫红色变为蓝色，冷却后加入 2 g KI 固体和适量 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，溶液变为棕色并生成沉淀。用 0.04826 M 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液滴定，近终点时加入淀粉指示剂，至终点，消耗 12.69 mL。

- 3-1 写出步骤 a 中滴定反应的方程式。
- 3-2 写出步骤 b 中溶液由淡紫色变为蓝色的过程中所发生反应的方程式。
- 3-3 用反应方程式表达 KI 在步骤 b 中的作用：写出 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>滴定反应的方程式。
- 3-4 通过计算写出蓝色晶体的化学式（原子数取整数）。

第 4 题（5 分）1976 年中子衍射实验证实：trans-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl·HCl·2H<sub>2</sub>O 晶体中只存在 3 种离子：X<sup>+</sup>、含钴的 A<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>。X<sup>+</sup>中所有原子共面，有对称中心和 3 个相互垂直的镜面。注：en 是乙二胺的缩写符号。

- 4-1 画出 A<sup>+</sup>及其立体异构体的结构简图。
- 4-2 画出 X<sup>+</sup>的结构图。

第 5 题（8 分）从尿素和草酸的水溶液中得到一种超分子晶体。X 射线衍射实验表明，该晶体属于单斜晶系，晶胞参数  $a = 505.8 \text{ pm}$ ， $b = 1240 \text{ pm}$ ， $c = 696.4 \text{ pm}$ ， $\beta = 98.13^\circ$ 。晶体中两种分子通过氢键形成二维分子结构，晶体密度  $d = 1.614 \text{ g cm}^{-3}$ 。

5-1 推求晶体中草酸分子和尿素分子的比例。

5-2 画出一个化学单位的结构，示出其中的氢键。

**第6题** (6分) 2,3-吡啶二羧酸，俗称喹啉酸，是一种中枢神经毒素，阿尔兹海默症、帕金森症等都与它有关。常温下喹啉酸呈固态，在 185~190 °C 下释放 CO<sub>2</sub> 转化为烟酸。

6-1 晶体中，喹啉酸采取能量最低的构型，画出此构型（碳原子上的氢原子以及孤对电子可不画）。

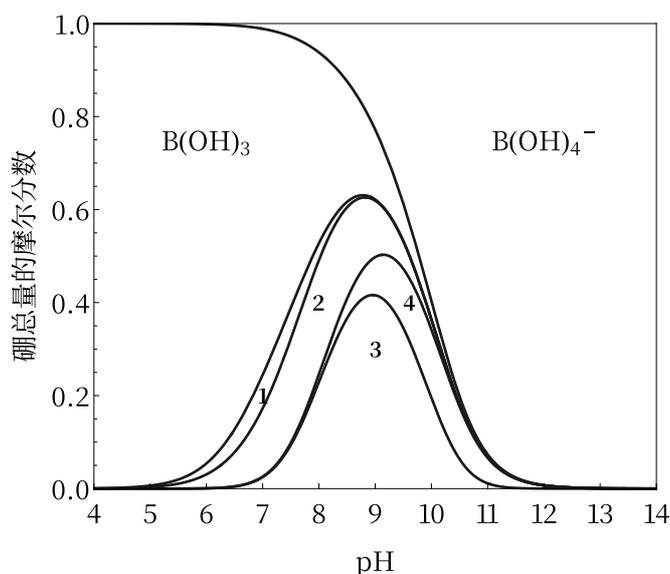
6-2 喹啉酸在水溶液中的  $pK_{a_1} = 2.41$ ，写出其一级电离的方程式（共轭酸碱用结构简式表示）。

6-3 画出烟酸的结构。

**第7题** (10分) 硼的总浓度  $\geq 0.4$  M 的硼酸及其盐的水溶液中不仅存在四硼酸根离子  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ，还存在电荷为-1的五硼酸根离子以及电荷为-1和-2的两种三硼酸根离子。这些多硼酸根离子和  $B(OH)_4$  缩合而成，结构中硼原子以 B—O—B 的方式连接成环。

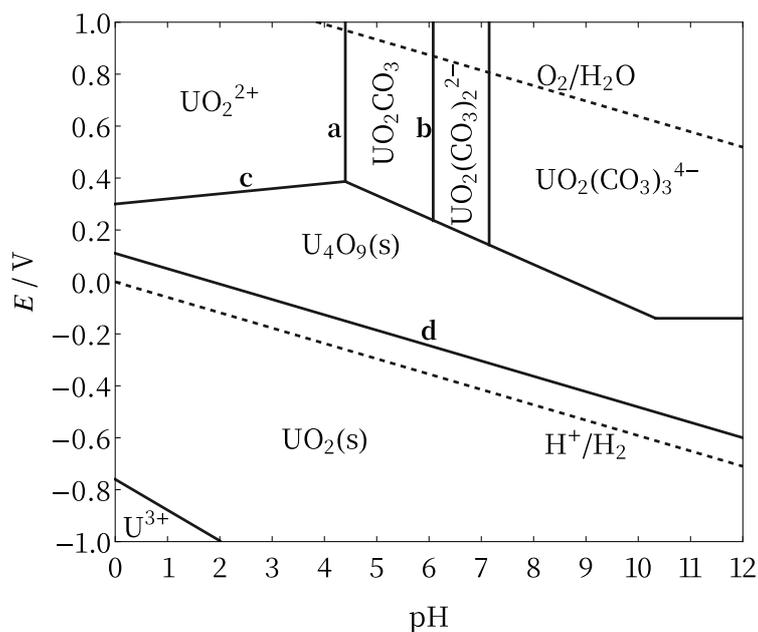
7-1 上述五硼酸根离子中，所有三配位硼原子的化学环境完全相同，画出其结构示意图（不画孤对电子，羟基用—OH 表达）

7-2 下图示出硼酸-硼酸盐体系在硼的总浓度为 0.4 M 时，其存在形式与 pH 的关系。1、2、3、4 分别为 4 种多硼酸根离子存在的区域。推出 1、2、3、4 分别对应的多硼酸根离子的化学式。



注：以  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  为范例，书写其他 3 种多硼酸根离子的化学式；形成这些物种的缩合反应速率几乎相同，其排列顺序不受反应速率制约；本体系中缩合反应不改变硼原子的配位数。

**第8题** (16分) 右图示出在碳酸-碳酸盐体系 ( $CO_3^{2-}$  的分析浓度为  $1.0 \times 10^{-2}$  M) 中，铀的存在物种及相关电极电势随 pH 的变化关系 (E-pH 图，以标准氢电极为参比电极)。作为比较，虚线示出  $H^+/H_2$  和  $O_2/H_2O$  两电对的 E-pH 关系。



8-1 计算在 pH 分别为 4.0 和 6.0 的条件下碳酸—碳酸盐体系中主要物种的浓度。

已知  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$

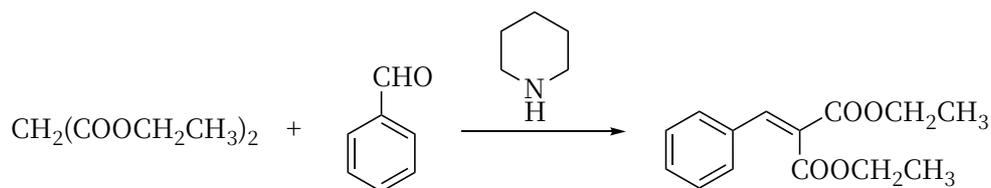
8-2 图中 a 和 b 分别是 pH = 4.4 和 6.1 的两条直线, 分别写出与 a 和 b 相对应的轴的物种发生转化的方程式。

8-3 分别写出与直线 c 和 d 相对应的电极反应, 说明其斜率为正或负的原因。

8-4 在 pH = 4.0 的缓冲体系中加入  $\text{UCl}_3$ , 写出反应方程式。

8-5 在 pH = 8.0~12 之间, 体系中  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  和  $\text{U}_4\text{O}_9(\text{s})$  能否共存? 说明理由;  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  和  $\text{UO}_2(\text{s})$  能否共存? 说明理由。

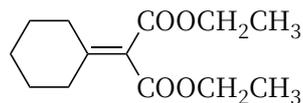
第 9 题 (12 分) Knoevenagel 反应是一类有用的缩合反应。如下图所示, 丙二酸二乙酯与苯甲醛在六氢吡啶催化下生成 2-苯亚甲基丙二酸二乙酯。



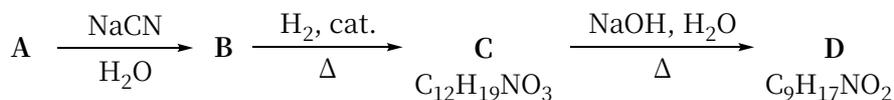
9-1 指出该反应中的亲核试剂。

9-2 简述催化剂六氢吡啶在反应中的具体作用。

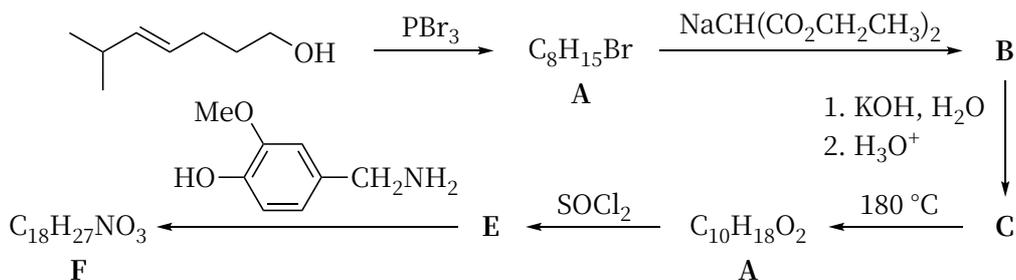
9-3 化合物 A 是合成抗痉挛药物 D (gabapentin) 的前体。根据上述反应式, 写出合成 A 的 2 个起始原料的结构简式。



9-4 画出由 A 制备 D 过程中中间体 B、C 和产物 D 的结构简式。



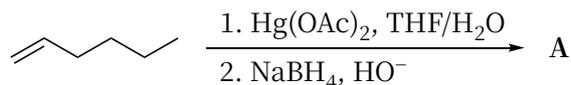
第 10 题 (6 分) 辣椒的味道主要来自辣椒素类化合物。辣椒素 F 的合成路线如下:



画出化合物 A、B、C、D、E 和 F 的结构简式。

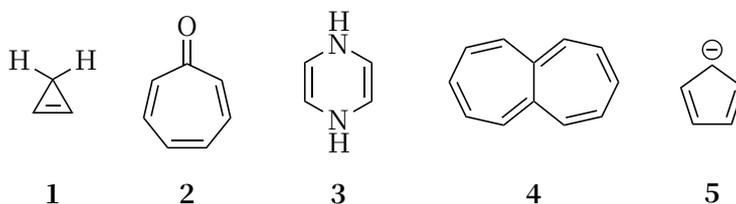
### 第 11 题 (12 分)

11-1 烯烃羟汞化反应的过程与烯烃的溴化相似。现有如下两个反应：

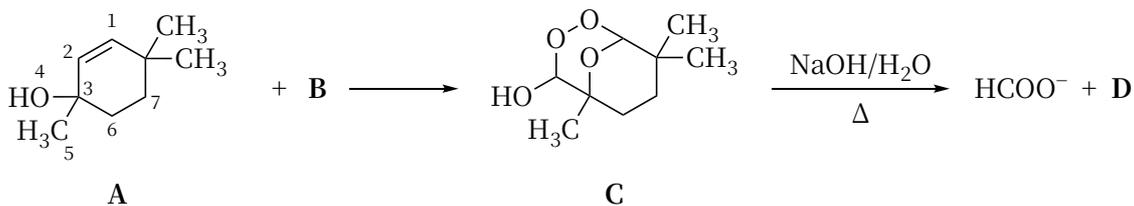


4-戊烯-1-醇在相同条件下反应的主要产物为 B。画出化合物 A 和 B 的结构简式。

11-2 下列有机化合物中具有芳香性的是：

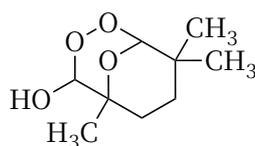


化合物 A 经过如下两步反应后生成化合物 D，回答如下问题：



11-3 写出物质 B 的名称。

11-4 圈出 C 中来自原料 A 中的氧原子。



11-5 画出物质 D 的结构简式。