

第 27 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2013 年 11 月 27 日 北京)

第 1 题 (7 分) 氮与其他元素可形成多种化合物, 如二元氮化物 Li_3N 、 GaN 、 Ge_3N_4 、 P_3N_4 , 叠氮化物 NaN_3 、 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 等。这些氮化物在发光、安全气囊等方面有重要应用。

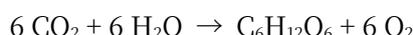
1-1 NaN_3 受热产生气体, 写出反应方程式。

1-2 在二元氮化物 Ca_3N_2 、 GaN 和 Ge_3N_4 结构中, 金属与氮采用四面体配位方式, N 原子只有一种化学环境, 写出这 3 种氮化物中 N 的配位数。

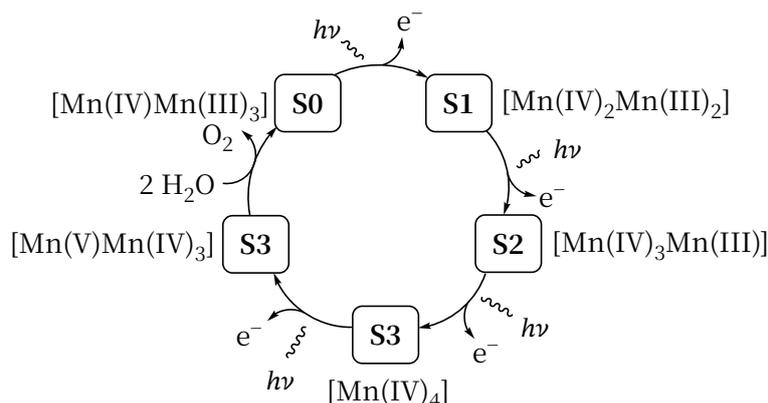
1-3 P_3N_5 晶体结构中, P 的配位数为 4, 指出 N 有几种配位方式、配位数和不同配位方式的 N 的比例。

1-4 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 中, Ca 与 N_3^- 中两端的 N 相连接, Ca 的配位数为 8, 指出 N_3^- 两端的 N 与几个 Ca 相连。

第 2 题 (9 分) 光合作用是自然界最重要的过程之一, 其总反应一般表示为



实际反应分多步进行。其中, 水的氧化过程是一个重要环节, 此过程在光系统 II (简称 PSII) 中发生, 使水氧化的活性中心是含有 4 个锰原子的配位簇 (称为锰氧簇)。初始状态的锰氧簇(S0)在光照下依次失去电子变为 S1、S2、S3 和 S4 氧化 H_2O 生成 O_2 。该过程简示如下:



2-1 光合作用中, 水的氧化是几个电子转移的过程?

2-2 25 °C, 标态下, 下列电极反应的电极电势分别为

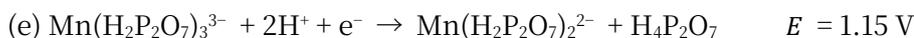


计算上述半反应在中性条件下的电极电势。假定 MnO_4^{3-} 和 Mn^{3+} 的浓度均为 0.10 mol L^{-1} , 氧分压等于其在空气中的分压。回答此条件下 MnO_4^{3-} 和 MnO_2 能否氧化水。

2-3 在模拟锰氧簇的人工光合作用研究中, 研究者注意到如下 Mn(III)/Mn(II) 体系(25 °C):



在 $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.40 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}] = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}]$ 的溶液中:



2-3-1 计算 e) 中的半反应的标准电极电势。($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的酸解离常数: $K_{a1} = 1.2 \times 10^{-1}$, $K_{a2} = 7.9 \times 10^{-3}$, $K_{a3} = 2.0 \times 10^{-7}$, $K_{a4} = 4.5 \times 10^{-10}$)

2-3-2 计算 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}$ 和 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}$ 的稳定常数之比。

认为脂肪酸在拐点浓度后的缔合胶体形成是热力学稳定的。当时的会议主席对此勃然大怒，没有等报告讲完就以“McBain，胡说！”，将 McBain 轰下讲台。

假设在脂肪酸盐拐点浓度前、后体系中水的结构性性质没有变化，结合基础热力学和熵的统计意义，简单说明会议主席认为 McBain 的观点“荒谬”的原因。

5-3 然而，大量研究结果证实了 McBain 的结论是正确的，原因是“在脂肪酸盐拐点浓度前、后水的结构性性质没有变化”，这一假设是错误的。如果认为“脂肪酸盐在拐点浓度前、后对溶剂水的结构会产生不同的影响”，那么请基于熵的统计意义，推测水的结构在拐点浓度前和拐点后哪个更有序，说明理由。

5-4 除脂肪酸盐外还有很多物质具有类似的变化规律。这些物质（表面活性剂）的分子结构具有一个共同的特点，都有亲水头基和疏水尾链（如下图所示）。请给出表面活性剂在水中形成的“缔合胶体”的结构示意图。若表面活性剂的分子长度为 1.0 nm，估算“缔合胶体”在刚过拐点浓度时的最大尺寸。



第 6 题 (9 分) 将 1 mol 水在 100 °C, 101.3 kPa 下全部蒸发为水蒸气，再沿着 $p/V = a$ (常数) 的可逆过程，终态压力为 152.0 kPa。设水蒸气为理想气体，在此过程温度范围内，它的摩尔等压热容 $C_{p,m} = 33.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。水的气化热为 $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ (假设一定温度范围内水的气化热不变)。

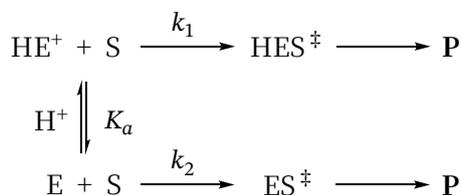
6-1 计算整个过程终态的热力学温度 T_2 。

6-2 通过计算，判断终态时体系中是否存在液态水，若存在，液态水的量是多少。

6-3 计算整个过程发生后，体系的焓变 ΔH 。

6-4 若整个过程的熵变为 132.5 J K^{-1} ，推算可逆过程的熵变 ΔS 。

第 7 题 (5 分) 某酸碱催化反应 (E 和 S 是反应物，P 是产物) 机理如下：



$k_1 = 1.0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, $k_2 = 1.0 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, $\text{p}K_a = 5.0$, 反应决速步骤为中间物 HES^\ddagger 和 ES^\ddagger 之生成。

7-1 推导表观反应速率常数 k_{exp} 的表达式，式中只能含有基元反应的速率常数 k_1 和 k_2 以及氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 和 E 的电离平衡常数 K_a 。

7-2 推断上述反应属于酸催化还是碱催化。若控制此反应缓慢进行，通过计算，判断 pH 在什么范围， k_{exp} 基本不随 pH 发生变化 (在 1% 以内)。

第 8 题 (11 分) 金属氢化物是储氢及超导领域的一个研究热点，在 70 GPa 下钷的氢化物可形成四方晶系晶体：晶胞参数 $a = 305.2 \text{ pm}$, $b = 305.2 \text{ pm}$, $c = 383.1 \text{ pm}$ ；通过晶胞顶点有 4 次旋转轴，通过顶点垂直于 a , b , c 方向均有镜面；在晶胞顶点处有 Ba^{2+} 离子，在 (0.500, 0.500, 0.237) 处有 H 离子，在 (0.132, 0.500, 0.500) 处有 H 原子。

8-1 写出一个正当晶胞中各离子 (原子) 的坐标及结构基元 (须指明具体的原子或离子种类及数目)。

8-2 画出一个正当晶胞沿 a 方向的投影图，标出坐标方向。

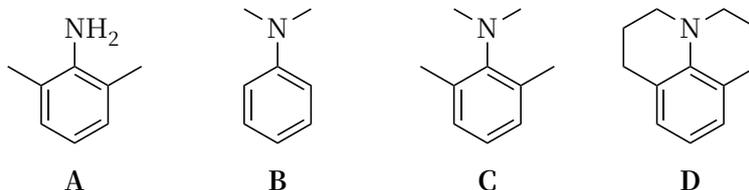
8-3 计算该晶体中 H 原子之间的最短距离。

8-4 该晶体可看作由 H₂ 分子填入 Ba²⁺ 离子和 H⁻ 离子组成的多面体中心而形成，说明此多面体的连接方式。

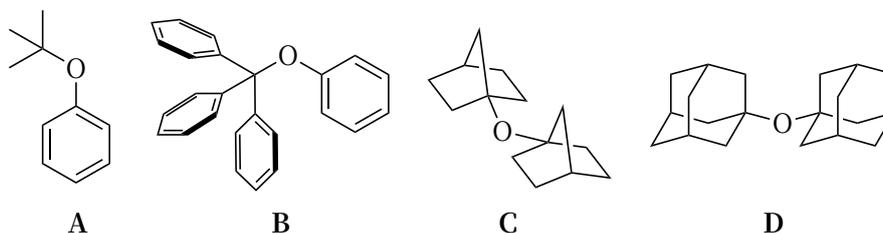
8-5 假设常压脱氢后氯化物的骨架不变，计算最大储氢密度。

第 9 题 (6 分)

9-1 下列化合物中碱性最强的是



9-2 下列化合物在酸性条件下最难发生水解的是



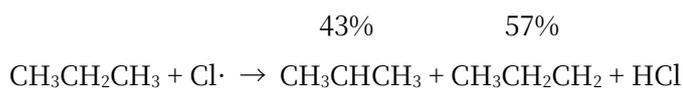
9-3 部分丙烷与卤素自由基发生的反应其相应的反应焓变如下：



当反应温度升高，上述反应的速率将

- A. 都降低 B. 都升高 C. 反应(1)和(2)降低，反应(3)升高 D. 反应(1)和(2)升高，反应(3)降低

9-4 25 °C，下列反应两种产物的比例已经给出

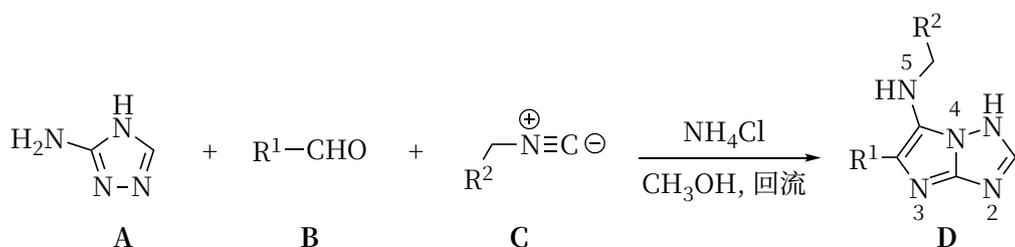


结合 9-3 题中给出的信息，预测当反应温度升高而其他反应条件不变时，1 级自由基产物的比例将

- A. 降低 B. 升高 C. 不变 D. 无法判断

第 10 题 (10 分) 根据下列化学反应回答问题

10-1 在下列化学反应中

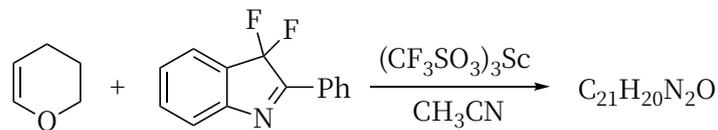
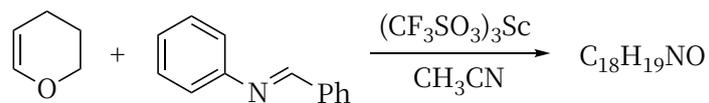


10-1-1 试剂 NH₄Cl 在反应中的作用是_____。

10-1-2 画出产物 D 的稳定的互变异构体结构简式。

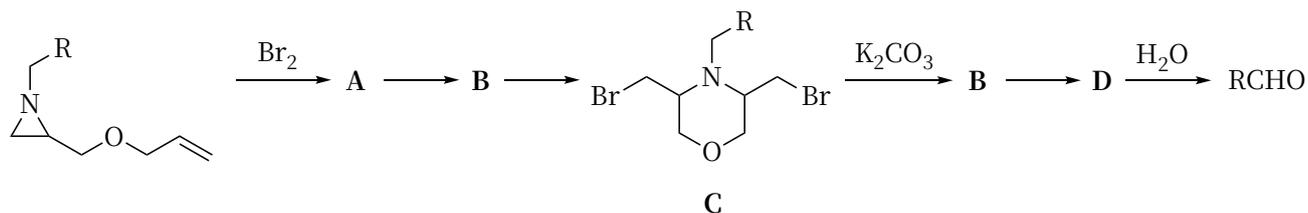
10-1-3 产物 D 中碱性最强的氮原子是_____。

10-2 下列两个反应在相同条件下发生，分别画出两个反应的产物的结构简式。



第11题 (13分)

11-1 画出下列反应的中间体结构简式。



11-2 画出下列两个反应的所有产物的结构简式。

