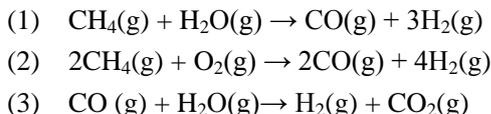


第 28 届中国化学奥林匹克初赛试题、答案和评分标准

第 1 题 (6 分) 合成氨原料气由天然气在高温下与水 and 空气反应而得。涉及的主要反应如下：



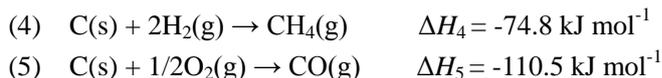
假设反应产生的 CO 全部转化为 CO₂, CO₂ 被碱液完全吸收, 剩余的 H₂O 通过冷凝干燥除去。进入合成氨反应塔的原料气为纯净的 N₂ 和 H₂。

1-1 为使原料气中 N₂ 和 H₂ 的体积比为 1 : 3, 推出起始气体中 CH₄ 和空气的比例。设空气中 O₂ 和 N₂ 的体积比为 1 : 4, 所有气体均按理想气体处理。

1-1

4 份 N₂, 需 12 份 H₂; 4 份 N₂ 由空气引入时, 同时引入 1 份 O₂. 1 分
 由反应(2)和(3), 1 份 O₂ 需 2 份 CH₄, 产生 6 份 H₂; 1 分
 另外的 6 份 H₂ 由反应(1)和(3)提供, 再需要 6/4 份 CH₄; 1 分
 因此, 起始体系中 CH₄ 和 O₂ 的比例为 3.5 : 1, 故 CH₄ 和空气的比例为 3.5 : 5 1 分
 推导合理, 结论正确, 得满分; 无推导过程, 即使 CH₄ 和空气的比例正确, 也不得分。

1-2 计算反应(2)的反应热。已知：



1-2

反应 (5) × 2 - 反应(4) × 2, 得反应(2), 1 分
 (2)的反应热: $\Delta H_2 = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1} \times 2 - (-74.8 \text{ kJ mol}^{-1} \times 2) = -71.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 1 分

第 2 题 (5 分) 连二亚硫酸钠是一种常用的还原剂。硫同位素交换和顺磁共振实验证实, 其水溶液中存在亚磺酰自由基负离子。

2-1 写出该自由基负离子的结构简式, 根据 VSEPR 理论推测其形状。

2-1 SO₂⁻, 角型(弯折型, V 型)或画出正确图形 共 2 分: 结构简式、形状各 1 分。

2-2 连二亚硫酸钠与 CF₃Br 反应得到三氟甲烷亚磺酸钠。文献报道, 反应过程主要包括自由基的产生、转移和湮灭(生成产物)三步, 写出三氟甲烷亚磺酸根形成的反应机理。

2-2 (1) 自由基的产生: $\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_2^- \rightarrow \text{O}_2\text{S}\cdot + \text{SO}_2^-$ 1 分

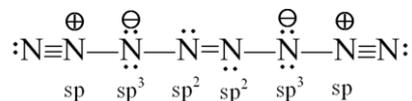
(2) 自由基的转移: $\text{CF}_3\text{Br} + \text{SO}_2^- \rightarrow \text{CF}_3 + \text{BrSO}_2^-$ 1 分
 或: $\text{CF}_3\text{Br} + \text{SO}_2^- \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CF}_3 + \text{Br}^-$ 也正确
 若还写出: $\text{CF}_3 + \text{O}_2\text{S}-\text{SO}_2^- \rightarrow \text{F}_3\text{CSO}_2^- + \text{SO}_2^-$ 也可以

(3) 自由基的湮灭(生成产物): $\text{O}_2\text{S}\cdot + \text{CF}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{CSO}_2^-$ 1 分
 若还写出: $\text{O}_2\text{S}\cdot + \text{SO}_2^- \rightarrow \text{O}_2\text{S}-\text{SO}_2^-$ 和 $\text{CF}_3 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_6$ 不扣分
 若自由基未标出单电子, 每种自由基扣 0.5 分, 不重复扣分。

第3题 (6分) 2013年,科学家通过计算预测了高压下固态氮的一种新结构: N_8 分子晶体。其中, N_8 分子呈首尾不分的链状结构;按价键理论,氮原子有4种成键方式;除端位以外,其他氮原子采用3种不同类型的杂化轨道。

3-1 画出 N_8 分子的 Lewis 结构并标出形式电荷。写出端位之外的 N 原子的杂化轨道类型。

3-1



共4分: Lewis 结构 2分;

形式电荷 1分(错1个扣0.5分,扣完为止;答案中未示出的4个N若标0,不扣分);

杂化轨道类型 1分(错1个扣0.5分,扣完为止)。

若 Lewis 结构错误,全题得零分。

3-2 画出 N_8 分子的构型异构体。

3-2 N_8 分子的构型异构体有顺式和反式两种:

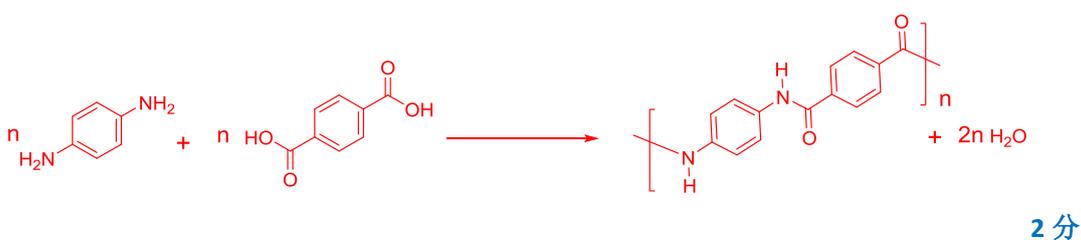


两种异构体中,若省略了孤对电子,不扣分。

第4题 (5分) 2014年6月18日,发明开夫拉(Kevlar)的波兰裔美国女化学家 Stephanie Kwolek 逝世,享年90岁。开夫拉的强度比钢丝高5倍,用于制防弹衣,也用于制从飞机、装甲车、帆船到手机的多种部件。开夫拉可由对苯二胺和对苯二甲酸缩合而成。

4-1 写出用结构简式表达的生成链状高分子的反应式。

4-1



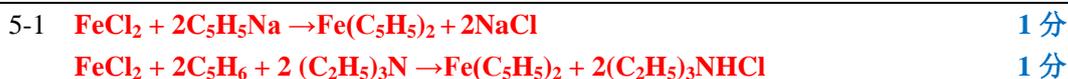
4-2 写出开夫拉高分子链间存在的3种主要分子间作用力。

4-2

氨基和羧基间的氢键,范德华力,芳环间相互作用(若芳环间相互作用写成 $\pi-\pi$ 作用或 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 作用,也可以)。
共3分:每种作用力1分

第5题 (7分) 环戊二烯钠与氯化亚铁在四氢呋喃中反应,或环戊二烯与氯化亚铁在三乙胺存在下反应,可制得稳定的双环戊二烯基合铁(二茂铁)。163.9 K 以上形成的晶体属于单斜晶系,晶胞参数 $a = 1044.35 \text{ pm}$, $b = 757.24 \text{ pm}$, $c = 582.44 \text{ pm}$, $\beta = 120.958^\circ$ 。密度 1.565 g cm^{-3} 。

5-1 写出上述制备二茂铁的两种反应的方程式。



分子式或化学式写错不得分；不平不不得分；用等号和单箭头皆可。(C₂H₅)₃N 写成 Et₃N 也可以, Et₃NHCl 写成 Et₃NH⁺Cl⁻也可以。

5-2 通常认为，二茂铁分子中铁原子的配位数为 6，如何算得的？

5-2 π 配体 (如共轭多烯)，中心原子的配位数按 π 电子对数计算。环戊二烯基负离子有 6 个 π 电子，两个环戊二烯基负离子共向 Fe 原子提供 6 对 π 电子。 1 分

5-3 二茂铁晶体属于哪种晶体类型？

5-3

分子晶体

1 分

5-4 计算二茂铁晶体的 1 个正当晶胞中的分子数。

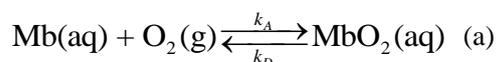
5-4

$$z = D V N_A / M = D \times abc \sin \beta \times N_A / M$$

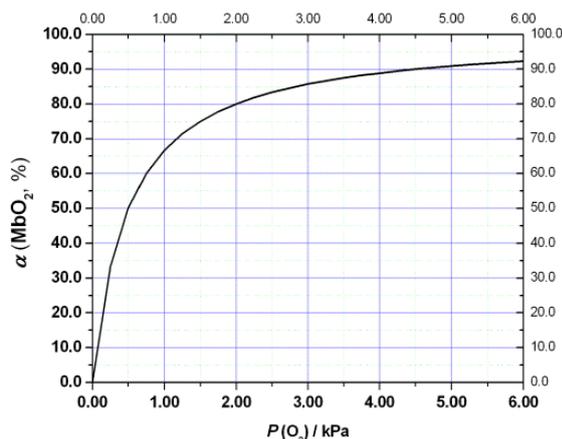
$$= (1.565 \text{ g cm}^{-3} \times 1044.35 \text{ pm} \times 757.24 \text{ pm} \times 582.44 \text{ pm} \times \sin 120.958^\circ \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \times \text{pm}^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / 186.04 \text{ g mol}^{-1} \approx 2.001$$

每个正当晶胞中含 2 个分子 共 3 分：计算 2 分，结果 1 分；无计算过程不得分。

第 6 题 (16 分) 肌红蛋白(Mb)是由肽链和血红素辅基组成的可结合氧的蛋白，广泛存在于肌肉中。肌红蛋白与氧气的结合度(α)与氧分压 P(O₂)密切相关，存在如下平衡：



其中，k_A和k_D分别是正向和逆向反应的速率常数。37 °C，反应达平衡时测得的一组实验数据如右图所示。



6-1 计算 37 °C 下反应(a)的平衡常数 K。

6-2 导出平衡时结合度(α)随氧分压变化的表达式。若空气中氧分压为 20.0 kPa，计算人正常呼吸时 Mb 与氧气的最大结合度。

6-3 研究发现，正向反应速率 v_正 = k_A(Mb) P(O₂)；逆向反应速率 v_逆 = k_D(MbO₂)。已知 k_D = 60 s⁻¹，计算速率常数 k_A。当保持氧分压为 20.0 kPa，计算结合度达 50%所需时间。(提示：对于 v_逆 = k_D(MbO₂)，MbO₂ 分解 50%所需时间为 t = 0.693 / k_D)

6-4 Mb 含有一个 Fe(II)，呈顺磁性，与 O₂ 结合后形成的 MbO₂ 为抗磁性的。MbO₂ 中的铁周围的配位场可近似为八面体场。

6-4-1 这一过程中 Fe(II)的价态是否发生改变？简述原因。

6-4-2 写出 MbO₂ 中铁离子在八面体场中的价电子排布。

6-4-3 结合 O₂ 前后铁离子的半径不变、变大还是变小？简述原因。

6-4-4 O₂ 分子呈顺磁性，它与 Mb 结合后，价电子排布是否发生变化？简述原因。

6-1 由图中数据可以读出：

$$P(\text{O}_2) = 2.00 \text{ kPa}, \quad \alpha = 80.0\%, \quad [\text{MbO}_2] = 0.800 c_t, \quad [\text{Mb}] = 0.200 c_t$$

1 分

$$c_t = [\text{Mb}] + [\text{MbO}_2]$$

$$\text{得：} K = (0.800 c_t) / \{(0.200 c_t) \times 2.00 \text{ kPa}\} = 2.00 \text{ kPa}^{-1}$$

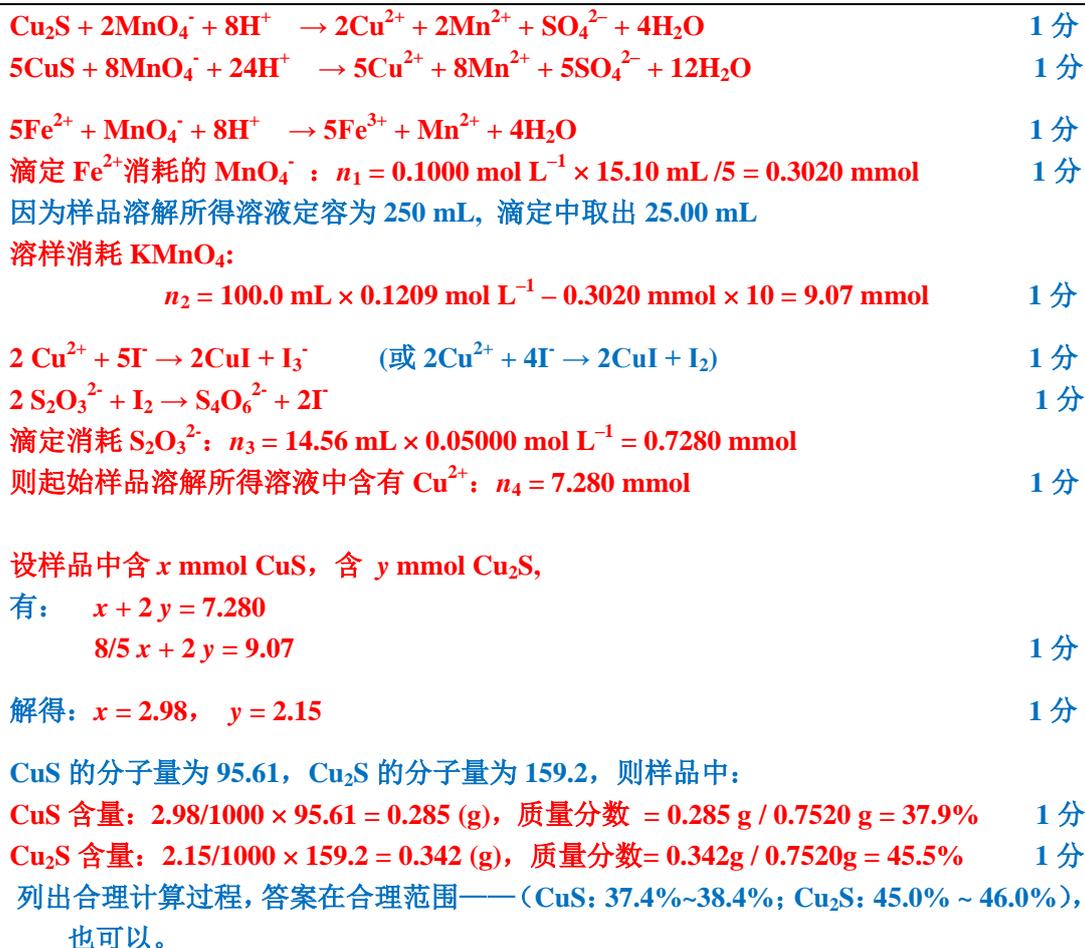
1 分

若采用标准平衡常数，得出：

<p>$K = ([\text{MbO}_2]/c_0) / \{([\text{Mb}]/c_0) (P(\text{O}_2)/P^0)\} = (0.800 c_t) / [(0.200 c_t) \times 0.0200] = 2.00 \times 10^2$ 亦得满分。</p> <p>只用一个数据点（在图上任选），有计算过程，得出合理的结果，亦得满分。</p> <p>例如：$P(\text{O}_2) = 4.50 \text{ kPa}$, $\alpha = 90.0\%$, $K = 0.900 c_t / (0.100 c_t \times 4.50 \text{ kPa}) = 2.00 \text{ kPa}^{-1}$ 或 $K = 0.900 / (0.100 \times 0.0450) = 2.00 \times 10^2$</p> <p>只要合理读取数据，计算结果平衡常数范围在 $1.90 \sim 2.10 \text{ kPa}^{-1}$ 之间，标准平衡常数在 $1.90 \times 10^2 - 2.10 \times 10^2$ 之间，均可</p>	
<p>6-2 根据平衡关系式：</p> <p>$K = [\text{MbO}_2] / \{[\text{Mb}] P(\text{O}_2)\}$, 得: $[\text{MbO}_2] / [\text{Mb}] = K P(\text{O}_2)$ 1分</p> <p>又知 $\alpha = [\text{MbO}_2] / ([\text{MbO}_2] + [\text{Mb}]) = 1 / (1 + [\text{Mb}]/[\text{MbO}_2])$ 1分</p> <p>得: $\alpha = K P(\text{O}_2) / \{1 + K P(\text{O}_2)\}$ 1分</p> <p>$P(\text{O}_2) = 20.0 \text{ kPa}$, $\alpha = 2.00 \times 20.0 / (1 + 2.00 \times 20.0) = 97.6\%$ 1分</p> <p>若采用标准平衡常数， $P(\text{O}_2) = 20.0 \text{ kPa} = 0.200 \text{ bar}$, $\alpha = 2.00 \times 10^2 \times 0.200 / (1 + 2.00 \times 10^2 \times 0.200) = 97.6\%$ 若采用自己的数据，算出相应的数值相对应，均可，应在 $97.4\% \sim 97.8\%$ 之间</p>	
<p>6-3 正向反应速率： $v_{\text{正}} = k_A (\text{Mb}) P(\text{O}_2)$； 逆向反应速率： $v_{\text{逆}} = k_D (\text{MbO}_2)$ ； 当反应达平衡，$v_{\text{正}} = k_A [\text{Mb}] [P(\text{O}_2)]$； 逆向反应速率： $v_{\text{逆}} = k_D [\text{MbO}_2]$， 此时正向和逆向反应速率相等，则 $K = k_A / k_D$ 1分</p> <p>$k_A = k_D K = 60 \text{ s}^{-1} \times 2.00 \text{ kPa}^{-1} = 1.2 \times 10^2 \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ 0.5分</p> <p>当保持氧分压为 20.0 kPa，该反应为准一级，$k_A' = k_A P(\text{O}_2) = 2.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 1分</p> <p>则结合度达 50% 所需时间：$t = 0.693 / (2.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}) = 2.9 \times 10^{-4} \text{ s}$ 0.5分</p> <p>若采用自己的数据，算出相应的数值，均可，应在 $2.8 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4} \text{ s}$ 之间</p>	
<p>6-4-1 Fe 的价态不发生变化。 1分</p> <p>原因在于，Fe(II)的电子构型为 $3d^6$，若在 MbO_2 中价态发生变化，则变为 Fe(III)，电子构型为 $3d^5$，存在单电子，必然显示顺磁性，但 MbO_2 为抗磁性的，不符合。 2分</p> <p>在八面体场中，6个电子成3对分布在3个 t_{2g} 轨道上，显抗磁性。</p>	
<p>6-4-2 MbO₂ 中 Fe(II)为低自旋态，在八面体场中的价电子排布，$t_{2g}^6 e_g^0$</p> <p>或者： <u> </u> <u> </u> <u> </u> e_g</p> <p style="text-align:center">$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow t_{2g}$ 1分</p> <p>若上述示意图中，未写 e_g 和 t_{2g}，或者用 d 轨道表示，t_{2g} 标为 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}，e_g 表示为 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$，也可以</p>	
<p>6-4-3 铁离子的半径变小，因为 Fe(II)由高自旋态变为低自旋态。 1分</p> <p>若回答错误（不变、变大），不得分；回答正确，解释错误，得 0.5分</p>	
<p>6-4-4 O₂ 的价电子排布发生变化。 1分</p> <p>配合物的磁矩不仅和中心原子有关，也和配体有关。因为配位前 O₂ 是顺磁性的，存在未成对电子，而 MbO₂ 为抗磁性的，其中的配体 O₂ 也应是抗磁性的，电子也应该配对。 1分</p>	

第7题 (12分) 在 $0.7520 \text{ g Cu}_2\text{S}$ 、 CuS 与惰性杂质的混合样品中加入 $100.0 \text{ mL } 0.1209 \text{ mol L}^{-1}$ 酸性 KMnO_4 溶液，加热，硫全部转化为 SO_4^{2-} ，滤去不溶杂质。收集滤液至 250 mL 容量瓶中，定容。取 25.00 mL 溶液，用 $0.1000 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ 溶液滴定，消耗 15.10 mL 。在滴定所

得溶液中滴加氨水至出现沉淀，再加入适量 NH_4HF_2 溶液(掩蔽 Fe^{3+} 和 Mn^{2+})，至沉淀溶解后，加入约 1 g KI 固体，轻摇使之溶解并反应。用 $0.05000 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，消耗 14.56 mL。写出硫化物溶于酸性高锰酸钾溶液的方程式，计算混合样品中 Cu_2S 和 CuS 的含量。



第 8 题 (14 分) 不同条件下， HgBr_2 溶液(必要时加 HgO)与氨反应可得不同产物。向 HgBr_2 溶液中加入氨性缓冲溶液，得到二氨合溴化汞 **A**。向浓度适中的 HgBr_2 溶液中加入氨水，得到白色沉淀 **B**，**B** 的化学式中汞离子、氨基和 Br^- 的比例为 1 : 1 : 1。将含 NH_4Br 的 HgBr_2 浓溶液与 HgO 混合，得到化合物 **C**，**C** 中汞离子、亚氨基和 Br^- 的比例为 2 : 1 : 2。 HgBr_2 的浓溶液在搅拌下加入稀氨水，得到浅黄色沉淀 **D**，**D** 是一水合溴氨化汞。

从 **A** 到 **D** 的结构中， Hg(II) 与 N 的结合随 N 上所连氢原子的数目而变化，N 均成 4 个键，N-Hg-N 键角为 180° 。**A** 中， Br^- 作简单立方堆积，两个立方体共用的面中心存在一个 Hg(II) ， NH_3 位于立方体的体心。**B** 中， Hg(II) 与氨基形成一维链。**C** 中存在 Hg(II) 与亚氨基形成的按六边形扩展的二维结构， Br^- 位于六边形中心。**D** 中， $(\text{Hg}_2\text{N})^+$ 形成具有类似 SiO_2 的三维结构。

8-1 写出生成 **C** 和 **D** 的方程式。

8-2 画出 **A** 的结构示意图 (NH_3 以 N 表示)

8-3 画出 **B** 中 Hg(II) 与氨基 (以 N 表示) 形成的一维链式结构示意图。

8-4 画出 **C** 中二维层的结构示意图，写出其组成式。层间还存在哪些物种？给出其比例。

8-5 画出 **D** 中 $(\text{Hg}_2\text{N})^+$ 的三维结构示意图 (示出 Hg 与 N 的连接方式即可)。

8-6 令人惊奇的是，组成为 HgNH_2F 的化合物并非与 HgNH_2X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 同构，而与 **D** 相似，存在三维结构的 $(\text{Hg}_2\text{N})^+$ 。写出表达 HgNH_2F 结构特点的结构简式。

8-1



1 分



也得分

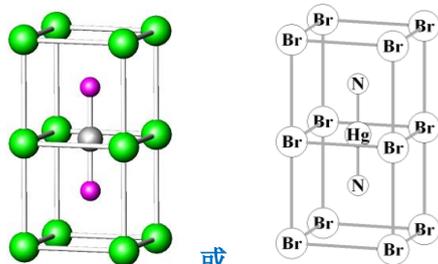


1 分



也得分

8-2 A 的结构示意图(NH_3 以 N 表示)



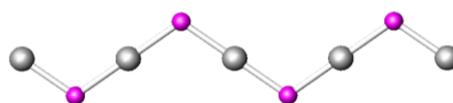
或

(绿色球: Br^- ; 粉色球: N, 灰色球: Hg(II))

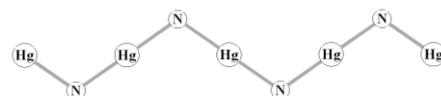
Br^- 之间连接用虚线亦可。 2 分

合理示出连接关系, 原子比例符合, 均得分

8-3 B 中的一维链:



(粉色球: N, 灰色球: Hg(II)) 或

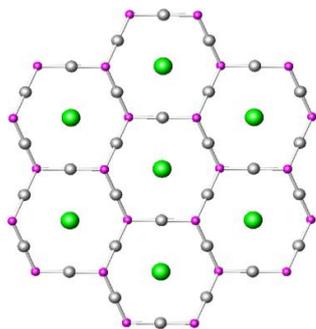


2 分

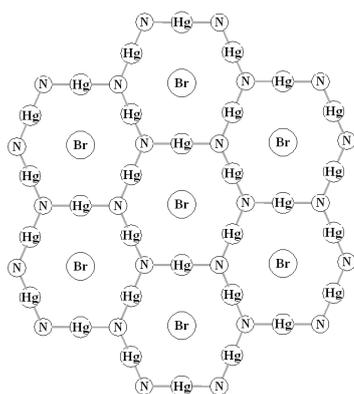
画成直线型, 得 0 分

N 写成 NH_2 , 或者画出 N-H 连接, 正确

8-4 C 中二维层的结构:



或



2 分

若只画出 1 个完整的六元环, 则必须表达出 1 个 N 原子连接 3 个 Hg 原子。

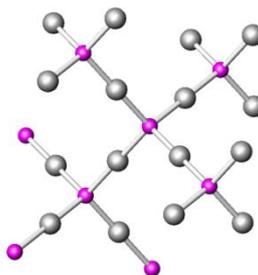
层组成: $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2\text{Br}]^+$, 1 分

存在 Hg^{2+} 和 Br^- , 0.5 分

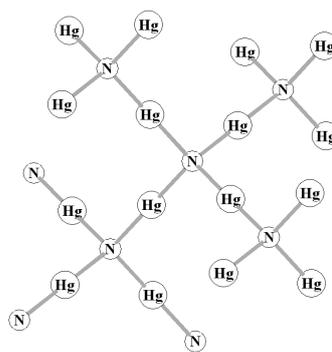
Hg^{2+} 和 Br^- 比例为 1: 3 0.5 分

若层间物种直接答存在 HgBr_3^- 基团, 得 1 分

8-5 D 的三维网络示意图 (示出 Hg 与 N 的连接方式即可)



或



2 分

必须表达出 1 个 N 原子连接 4 个 Hg 原子, 1 个 Hg 原子连接 2 个 N 原子。

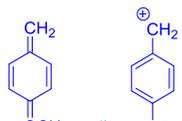
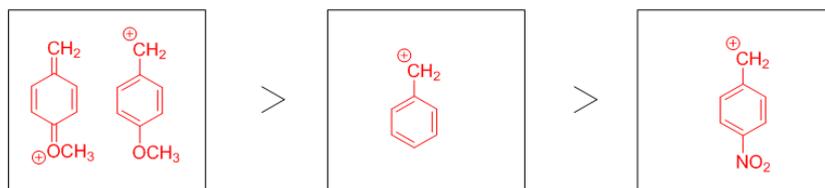
8-6



2 分

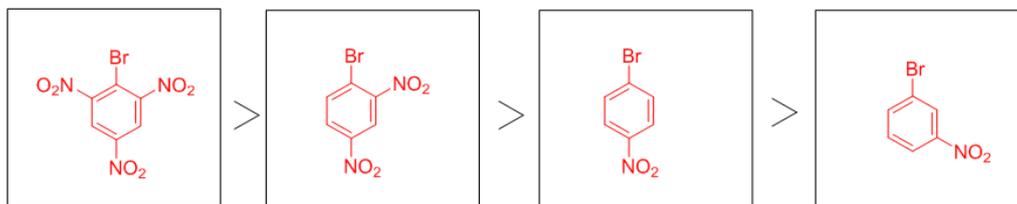
第 9 题 (7 分)

9-1 在方框中按稳定性顺序分别画出由氯甲基苯、对甲氧基氯甲基苯以及对硝基氯甲基苯生成的稳定阳离子的结构简式。



每空 1 分，第一空画成 CH_2^+ 或 O^+CH_3 ，或二个均画，也得满分，结构简式画错的，不得分。

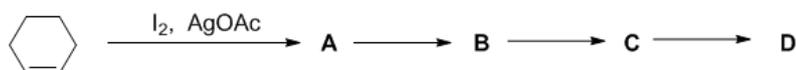
9-2 间硝基溴苯、2,4-二硝基溴苯、对硝基溴苯以及 2,4,6-三硝基溴苯在特定条件下均能与 HO^- 反应，在方框中按其反应活性顺序分别画出对应化合物的结构简式。



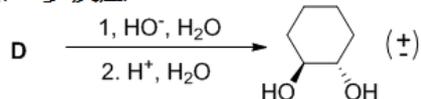
每空 1 分，结构简式画错的，不得分。

第 10 题 (12 分) 在有机反应中，反式邻二醇是一类重要原料，可以通过烯烃的氧化反应制备。下式给出了合成反式邻二醇的一种路线：

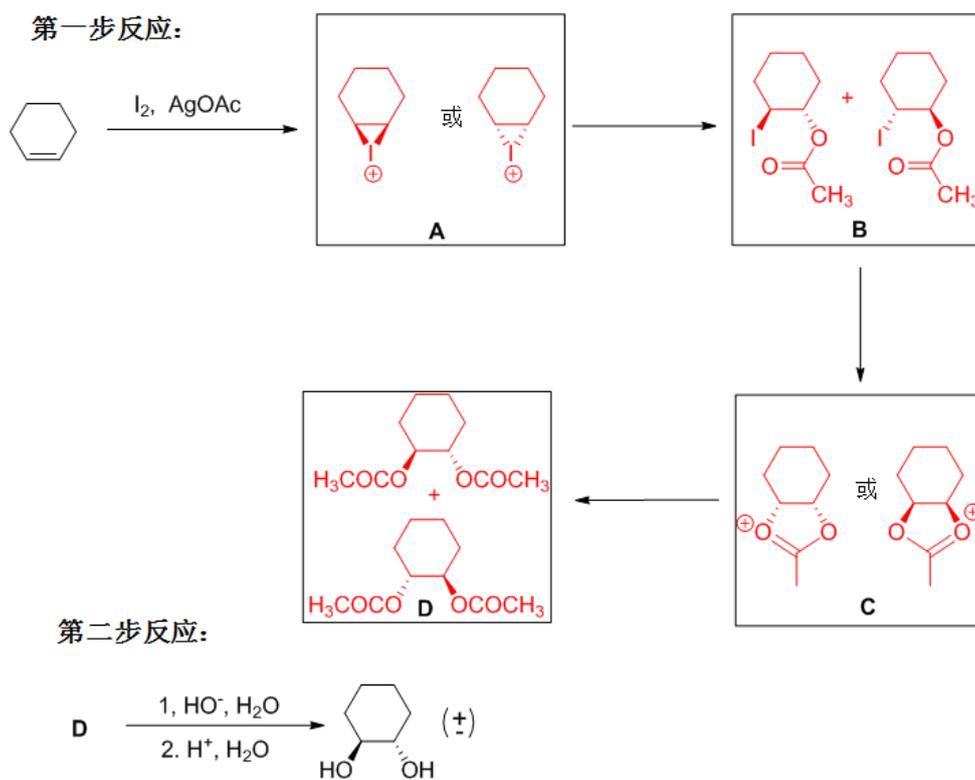
第一步反应：



第二步反应：

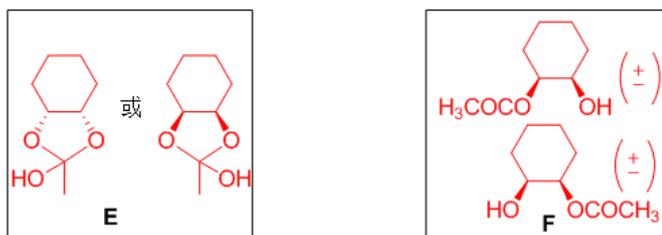


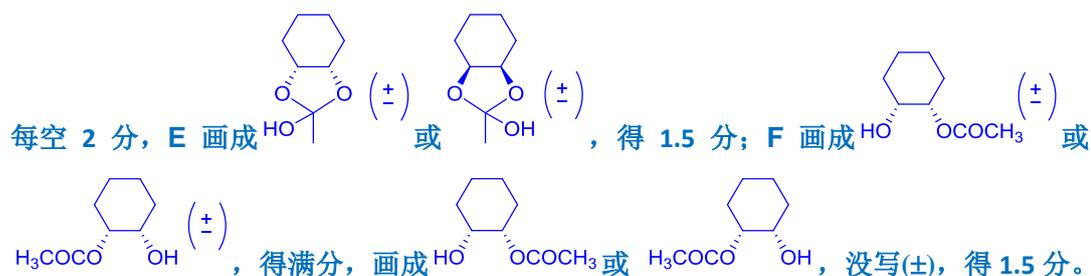
画出上述反应的 4 个关键中间体 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的结构简式。



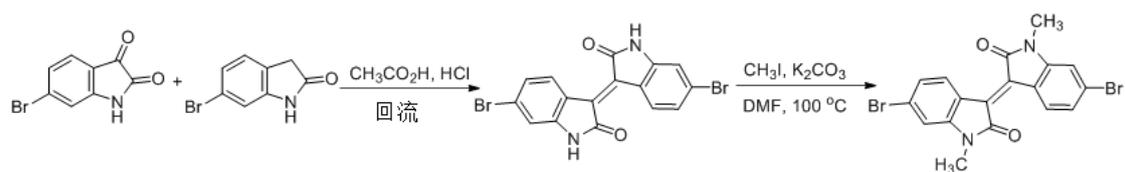
每空 2 分, A 画成 或 , 得 1.5 分; B 画成 或 得
 满分, 只写 1 个结构简式, 没写(\pm), 得 1.5 分; C 画成 或 ,
 得满分; D 画成 或 , 得满分; 只画 1 个结构简式,
 没写(\pm), 得 1.5 分。

如在第一步反应过程中, 当碘完全消耗后, 立即加入适量的水, 反应的主要产物则为顺式邻二醇。画出生成顺式邻二醇的两个主要中间体 **E** 和 **F** 的结构简式。



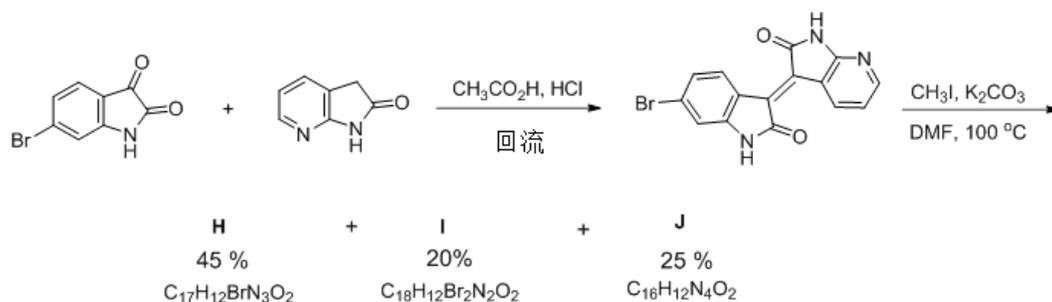


第 11 题 (10 分) 异靛蓝及其衍生物是一类具有生理活性的染料, 目前在有机半导体材料中有重要的应用。其合成路线如下:

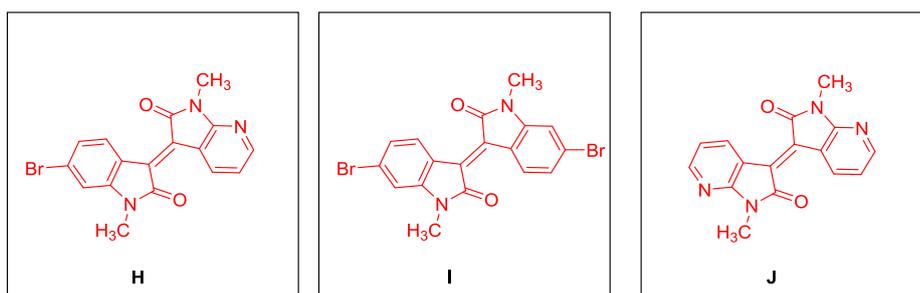


画出第一步反应的关键中间体 **G** (电中性) 的结构简式和说明此反应的类型(将这 2 个答案写在 "生成 I 和 J 的反应过程" 的框中)。

但在合成非对称的异靛蓝衍生物时, 却得到 3 个化合物。



画出产物 **H**、**I** 及 **J** 的结构简式, 并画出生成 **I** 和 **J** 的反应过程。



每空 1 分, 结构简式画错的, 不得分。

生成 **I** 和 **J** 的反应过程



G 1 分;

羟醛缩合反应, 1 分, 写成缩合反应也得满分

