

第 29 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

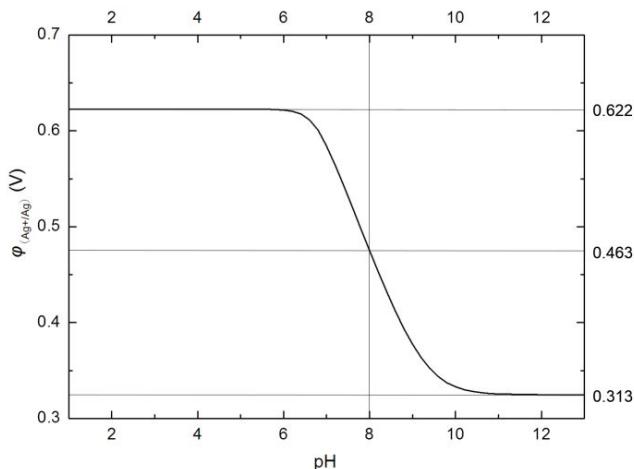
(2015 年 11 月 28 日 合肥)

第 1 题 (7 分)

- 1-1 CH_3SiCl_3 和金属钠在液氨中反应，得到组成为 $\text{Si}_6\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_{27}$ 的分子，此分子有一条三重旋转轴，所有 Si 原子不可区分，画出该分子的结构图（必须标明原子种类，H 原子可不标），并写出化学反应方程式。
- 1-2 金属钠和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}_2$ 在液氨中反应，生成物中有一种红色钠盐，写出化学反应方程式，解释红色产生的原因。
- 1-3 最新研究发现，高压下金属 Cs 可以形成单中心的 CsF_5 分子，试根据价层电子对互斥理论画出 CsF_5 的中心原子价电子对分布，并说明分子形状。

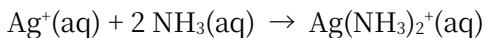
第 2 题 (11 分)

将银电极插入 298 K 的 $1.000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ 和 $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 混合溶液中，测得其电极电势 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 随溶液 pH 的变化如下图所示：



已知氨水的解离常数 $K_b = 1.780 \times 10^{-5}$ ，理想气体常数 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，法拉第常数 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ 。

- 2-1 计算 298 K 中银电极的标准电极电势 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus$ 。
2-2 计算银氨配合物离子的逐级稳定常数 K_1^\ominus 和 K_2^\ominus 。
2-3 利用银离子的配合反应设计一个原电池，其电池反应方程式为：



计算该原电池的标准电动势。若未能算出银氨配合物离子一、二级逐级标准稳定常数，可假设都是 1.00×10^3 。

第 3 题 (12 分)

CuO 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 以摩尔比 1:1 混合，加热溶解于稀硝酸中，将获得溶液进行喷雾冷冻成小颗粒，并低温干燥，干燥后物质移入铂坩埚中，在 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氧气中加热至 620°C ，并保温 18 小时，获得固体物质 A 和 B 的混合物，分离得到物质 A 和 B。

元素和结构分析表明，物质 A 由 Ba, Cu, O 三种元素组成，Cu 原子位于由 O 原子构成的四边形的中心，四边形通过共棱组成一维的铜氧链，Ba 位于链之间。将 1.00 克 A 与足量碘化钾混合，在氩气气氛下滴入 3 M 盐酸，直至固体完全溶解，得到溶液 S（反应式 1）。溶液 S 加水稀释，得到白色固体沉淀 C（反应式 2）。溶液 S 加入少量淀粉，得到蓝色溶液，用 0.100 M 硫代硫酸钠溶液滴定，消耗 44.54 mL（反应式 3）。若 A 先用盐酸

溶解（反应式 4），再滴入碘化钾溶液（反应式 5），直接得到含有沉淀 C 的溶液，该溶液用 0.100 M 硫代硫酸钠溶液滴定，消耗 26.72 mL。

物质 B 在 20% 氧气 + 80% 氮气混合气氛保护下缓慢加热至 820 °C，失重 9.45%（反应式 6），得到物质 D，而缓慢降温至 400 °C 后，又恢复到原重量。

原子量：Ba: 137.33, Cu: 63.55, O: 16.00

3-1 写出 A, B, C 和 D 的化学式。

3-2 写出反应的反应方程式（溶液中反应必须用离子方程式表示）。

3-3 在上述滴定实验中，用硫代硫酸钠溶液滴定到接近终点时，常加入少量 KSCN 以提高测定精确度，阐明原理及必须在接近终点时才加入 KSCN 的理由。

第 4 题 (14 分)

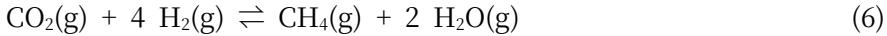
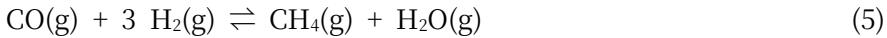
氢最有可能成为 21 世纪的主要能源，但氢气需要由其他物质来制备，制氢的方法之一是以煤的转化为基础。基本原理是用碳、水在气化炉中发生如下反应：



利用 CaO 吸收产物中的 CO₂：



产物中的 H₂ 与平衡体系中的 C, CO, CO₂ 发生反应，生成 CH₄：



将 2 mol C(s), 2 mol H₂O(g), 2 mol CaO(s) 放入气化炉，在 850 °C 下发生反应。

已知 850 °C 下相关物种的热力学参数：

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
C(s)	8.70	21.04
CO(g)	-93.65	229.22
CO ₂ (g)	-368.1	260.49
CaO(s)	-606.97	90.58
CaCO ₃ (s)	-1147.40	196.92
H ₂ (g)	16.21	161.08
H ₂ O(g)	-221.76	226.08
CH ₄ (g)	-46.94	236.16

4-1 计算气化炉总压为 $2.50 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时，H₂ 在平衡混合气中的摩尔分数。

4-2 计算 850 °C 从起始原料到平衡产物这一过程的热效应。

4-3 碳在高温下是一种优良的还原剂，可用于冶炼多种金属。试写出 600 °C 碳的可能氧化产物的化学式。从热力学角度说明原因（假设 600 °C 反应的熵变、焓变和 850 °C 下的熵变、焓变相同）

第 5 题 (14 分)

MAX (**M** 代表过渡金属元素, **A** 代表主族元素, **X** 代表碳或氮) 相是一类备受关注的新型陶瓷材料。由于独特的层状晶体结构, 其具有自润滑、高韧性、可导电等性能, 可作为高温结构材料、电极材料和化学防腐材料。某 **MAX** 相材料含有 Ti, Al, N 3 种原子, 属六方晶系, Ti 原子的堆积方式为···BACBBCABBACBBCAB···, 其中 A、B、C 都是密置单层。N 原子占据所有的正八面体空隙, 而 Al 原子占据一半的三棱柱空隙。如果 Ti 原子层上下同时接触 N 和 Al 原子, 则沿着晶胞 *c* 轴方向, Al 和 N 原子的投影重合。

5-1 写出该化合物的化学式, 及每个正当晶胞中的原子种类和个数。

5-2 沿着晶胞 *c* 轴方向, 画一条同时含有 Al 和 N 原子的直线, 标出直线上的原子排列 (无需考虑原子间距离, 直线上总原子数不少于 10 个。Al, Ti, N 分别用○, △, □表示)。

5-3 已知 Ti, N 原子之间的平均键长为 210.0 pm, Ti, Al 原子之间的平均键长为 281.8 pm, 估算晶体的理论密度 (原子量: Ti: 47.87, Al: 26.98, N: 14.01, $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)。

5-4 晶粒尺寸会影响上述材料的性质, 所以高温制备时一般通过延长保温时间来增加晶粒尺寸。判断常温下晶粒生长过程的熵变、焓变和自由能变化的正负, 并从化学热力学角度判断常温下该晶粒生长过程是否自发。

5-5 以上描述均针对完美晶体。一般情况下, 晶粒中会出现缺陷。从热力学角度证明: 对于足够大的晶体, 出现缺陷是自发的。

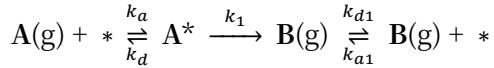
第 6 题 (12 分)

反应体系为气体、催化剂为固体的异相催化反应很普遍。设气体在均匀的固体催化剂表面发生单层吸附, 各吸附活性中心能量相同, 忽略吸附粒子间相互作用, 吸附平衡常数不随压力变化。

6-1 理想气体 X 在 180 K 和 $3.50 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下, 1 g 固体的吸附量为 1.242 cm^3 。在 240 K 达到相同的吸附量时, 需要将压力增加到 1.02 MPa。估算 X 在该固体表面的摩尔吸附焓变 (假设此温度范围内摩尔吸附焓变为定值)。

6-2 已知反应 $\text{A(g)} \xrightarrow{k_2} \text{B(g)}$ 的反应机理为: $\text{A(g)} + * \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} \text{A}^* \xrightarrow{k_1} \text{B(g)} + *$, 其中 * 表示固体催化剂表面的活性中心。每个活性中心只能吸附一个气态分子 A(g) , 形成吸附态分子 A^* 。 A^* 可直接转化生成气相产物 B , 该表面反应为决速步骤。吸附态 A^* 的浓度用表面覆盖度 (A^* 分子所占据的活性中心个数与表面活性中心总个数之比) 表示。在 298 K 测量 $\text{A(g)} \xrightarrow{k_2} \text{B(g)}$ 反应速率常数 k_2 , 高压下为 5 kPa s^{-1} , 低压下为 0.1 s^{-1} 。试计算气体 A 分压为 50 kPa 时, 由 A 生成 B 的反应速率。

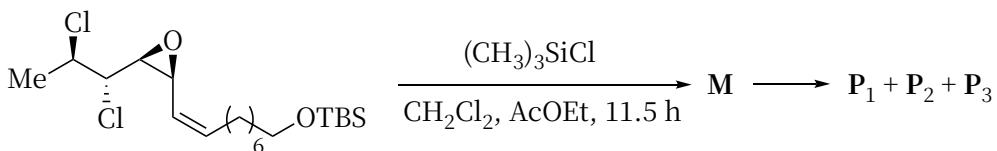
6-3 假如产物 B 也发生表面吸附, 反应机理变为:



其中由 A^* 生成 B^* 的表面反应为决速步骤。假设 k_a , k_d , k_1 都和问题 6-2 中的相同。当产物 B 的分压 p_B 远大于 p_A 时, $\text{A(g)} \xrightarrow{k_3} \text{B(g)}$ 的反应对于 A 来说是一级反应, 且速率常数 k_3 可表达为 p_B 的函数: $k_3 = \frac{10}{p_B} \text{ kPa s}^{-1}$ 。求 B(g) 在催化剂上的吸附平衡常数 $K_B = k_{a1}/k_{d1}$ 。

第 7 题 (9 分)

海洋生物体内蕴含着丰富的生物活性物质, 误食某些海鲜食品会导致严重的食物中毒。细胞毒素 chlorosulpholipid 是从某海洋生物体中分离得到的一种天然产物, 其全合成研究表明, 该分子内含有的多氯代结构对其生物活性具有重要意义。在该分子合成路线中, 氯原子的引入涉及如下所示的环氧开环反应 (TBS = *t*-Bu(CH₃)₂Si) :



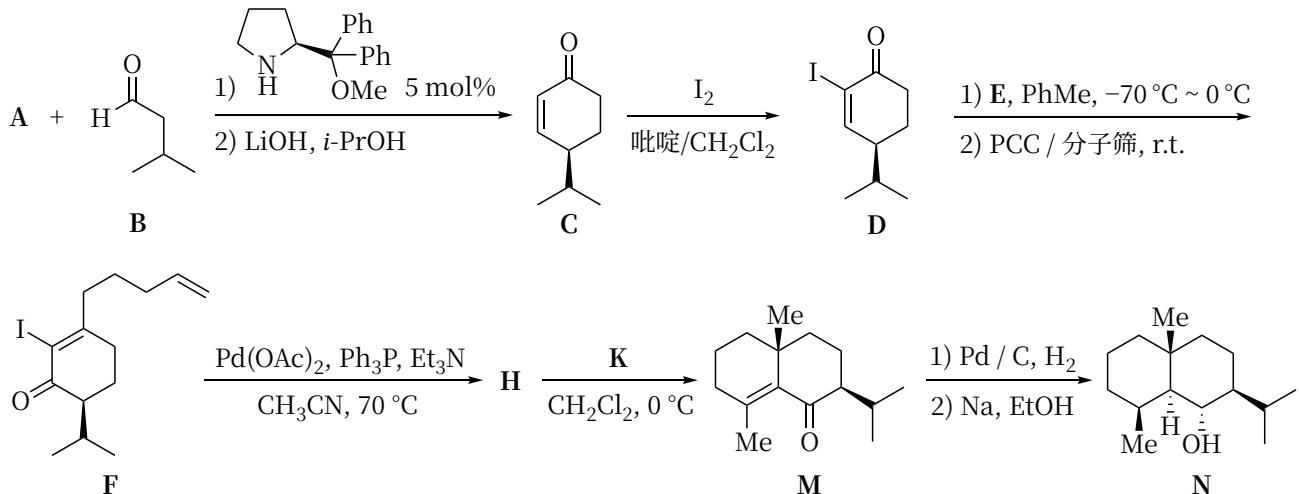
以二氯甲烷与乙酸乙酯为溶剂，得到3种开环产物**P**₁、**P**₂和**P**₃。

7-1 给出中间体**M**的结构简式。

7-2 给出**P**₁、**P**₂和**P**₃的结构简式，以及由**M**得到相应产物的生成机理。

第8题 (11分)

从简单易得的化合物出发，合成复杂天然产物是合成化学家们追求的目标。复杂天然产物的人工合成挑战着合成化学家的智慧。如下所示为天然产物萜类化合物 eudesmane 合成路线的片段（反应条件中 "r.t." 表示室温，PCC 为 CrO₃ / 吡啶 / 盐酸）



8-1 给出产物**N**的稳定构象。

8-2 给出试剂**E**、**K**及中间产物**H**的结构简式。

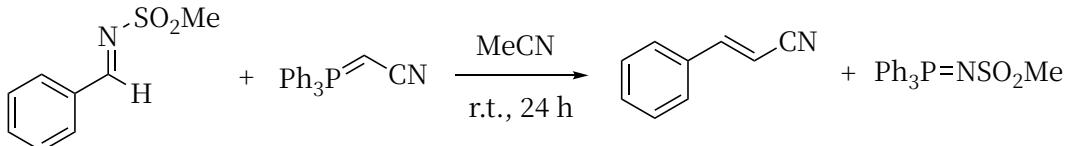
8-3 给出由**M**到**N**转换的中间产物的结构简式。

8-4 给出中间产物**C**的逆合成分析（不考虑立体化学），据此给出反应物**A**的结构简式。

8-5 通过反应过程中关键中间体结构的形成，简述形成**C**的过程中的立体控制机制。

第9题 (10分)

Wittig于1953年报道了磷叶立德(Phosphoniumylide, 又称Wittig试剂)与醛、酮反应，将羰基直接转化为碳碳双键，同时生成副产物三苯氧膦，称之为Wittig反应，是构建碳碳双键的重要方法。有关改进和拓展Wittig反应的研究得到了广泛的重视和发展，文献报道了如下所示的类似Wittig反应的研究：



9-1 给出反应物中C=N双键的构型(Z或E)。

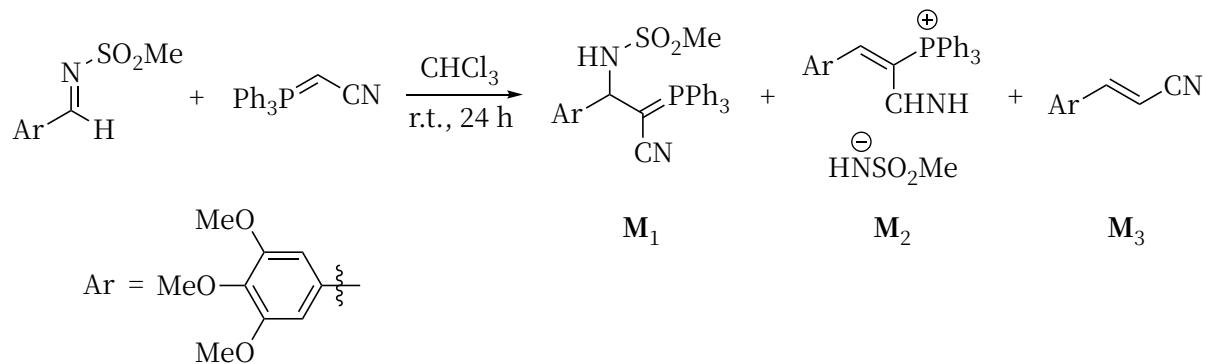
9-2 画出反应物 $\text{Ph}_3\text{P=CHCN}$ 的共振结构式。

9-3 指出下列哪一种¹H NMR谱信息可用来测定反应物C=N双键构型。

- I. 化学位移
- II. 磁各向异性
- III. 屏蔽效应
- IV. NOE效应

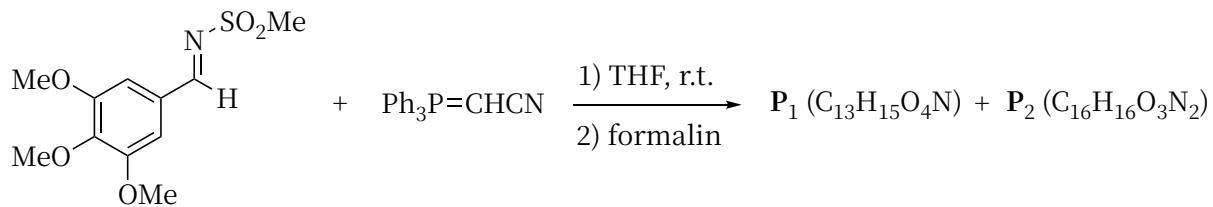
9-4 说明反应物结构中的 $-\text{SO}_2\text{Me}$ 基团对该反应的作用。

9-5 研究上述反应机理时，发现如下反应：



分别给出生成 M_2 和 M_3 的反应机理。

9-6 在 9-5 反应中，以四氢呋喃 (THF) 为溶剂，室温下反应后，再用福尔马林 (formalin) 泽灭反应，得到如下实验结果：



写出 P_1 、 P_2 的结构简式。

9-7 Wittig 反应一般是在非质子极性溶剂中进行，但在 9-6 反应中，用福尔马林 (formalin) 泽灭反应得到了产物 P_1 和 P_2 ，写出 P_2 形成过程中关键中间体的结构简式。