

第 30 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

第 1 题 (8 分)

1-1 离子化合物 A_2B 由四种元素组成，一种为氢，另三种为第二周期元素。正、负离子皆由两种原子构成且均呈正四面体构型。写出这种化合物的化学式。

1-2 对碱金属 Li、Na、K、Rb 和 Cs，随着原子序数增加以下哪种性质的递变不是单调的？简述原因。

(a) 熔沸点 (b) 原子半径 (c) 晶体密度 (d) 第一电离能

1-3 保险粉($Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$)是重要的化工产品，用途广泛，可用来除去废水($pH \approx 8$)中的 Cr(VI)，所得含硫产物中硫以 S(IV) 存在。写出反应的离子方程式。

1-4 化学合成的成果常需要一定的时间才得以应用于日常生活。例如，化合物 A 合成于 1929 年，至 1969 年才被用作牙膏的添加剂和补牙填充剂成分。A 是离子晶体，由 NaF 和 $NaPO_3$ 在熔融状态下反应得到。它易溶于水，阴离子水解产生氟离子和对人体无毒的另一种离子。

1-4-1 写出合成 A 的反应方程式。

1-4-2 写出 A 中阴离子水解反应的离子方程式。

第 2 题 (9 分) 鉴定 NO_3^- 离子的方法之一是利用“棕色环”现象：将含有 NO_3^- 的溶液放入试管，加入 $FeSO_4$ ，混匀，然后顺着管壁加入浓 H_2SO_4 ，在溶液的界面上出现“棕色环”。分离出棕色物质，研究发现其化学式为 $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$ 。该物质显顺磁性，磁矩为 $3.8 \mu_B$ (玻尔磁子)，未成对电子分布在中心离子周围。

2-1 写出形成“棕色环”的反应方程式。

2-2 推出中心离子的价电子组态、自旋态（高或低）和氧化态。

2-3 棕色物质中 NO 的键长与自由 NO 分子中 N—O 键长相比，变长还是变短？简述理由。

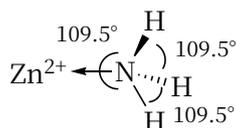
第 3 题 (13 分)

3-1 好奇心是科学发展的内在动力之一。 P_2O_3 和 P_2O_5 是两种经典的化合物，其分子结构已经确定。自然而然会有如下问题：是否存在磷氧原子比介于二者之间的化合物？由此出发，化学家合成并证实了这些中间化合物的存在。

3-1-1 写出这些中间化合物的分子式。

3-1-2 画出其中具有 2 重旋转轴的分子的结构图。根据键长不同，将 P—O 键分组并用阿拉伯数字标出（键长相同的用同一个数字标识）。比较键角 $\angle O-P(V)-O$ 和 $\angle O-P(III)-O$ 的大小。

3-2 NH_3 分子独立存在时 H—N—H 键角为 106.7° 。右图是 $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ 离子的部分结构以及 H—N—H 键角的测量值。解释配合物中 H—N—H 键角变为 109.5° 的原因。

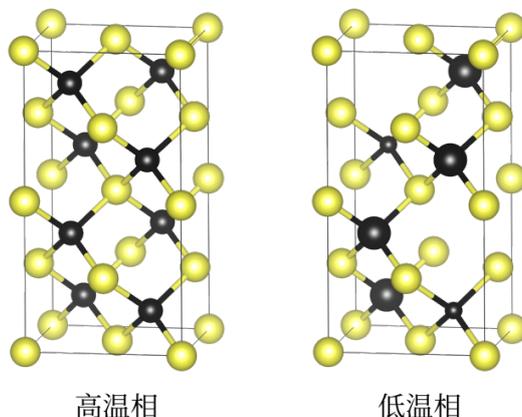


3-3 量子化学计算预测未知化合物是现代化学发展的途径之一。2016 年 2 月有人通过计算预言铁也存在四氧化物，其分子构型是四面体，但该分子中铁的氧化态是 +6 而不是 +8。

3-3-1 写出该分子中铁的价电子组态。

3-3-2 画出该分子结构的示意图（用元素符号表示原子，用短线表示原子间的化学键）。

第4题 (10分) 固体电解质以其在电池、传感器等装置中的广泛应用而备受关注。现有一种由正离子 A^{n+} 、 B^{m+} 和负离子 X^- 组成的无机固体电解质，该物质 $50.7\text{ }^\circ\text{C}$ 以上形成无序结构(高温相)， $50.7\text{ }^\circ\text{C}$ 以下变为有序结构(低温相)，二者结构示意图如下图。图中，浅色球为负离子；高温相中的深色球为正离子或空位；低温相中的大深色球为 A^{n+} 离子，小深色球为 B^{m+} 离子。



- 4-1 推出这种电解质的化学式，写出 n 和 m 的值。
 4-2 温度变化会导致晶体在立方晶系和四方晶系之间转换，上述哪种晶相属于立方晶系？
 4-3 写出负离子的堆积方式及形成的空隙类型。指出正离子占据的空隙类型及占有率。
 4-4 高温相具有良好的离子导电性，这源于哪种离子的迁移？简述导电性与结构的关系。

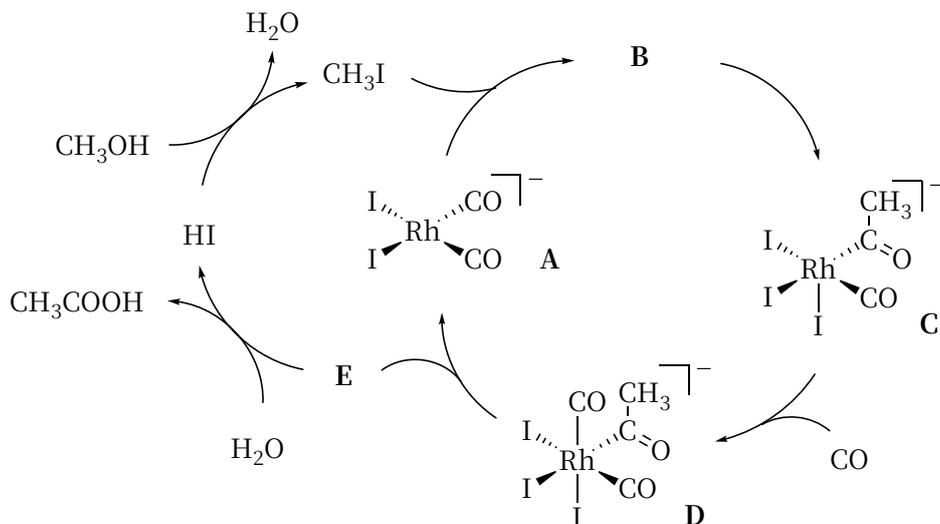
第5题 (8分) 化学式为 MO_xCl_y 的物质有氧化性， M 为过渡金属元素， x 和 y 均为正整数。将 2.905 g 样品溶于水，定容至 100 mL 。移取 20.00 mL 溶液，加入稀硝酸和足量 $AgNO_3$ ，分离得到白色沉淀 1.436 g 。移取溶液 20.00 mL ，加入适量硫酸，以 N -邻苯基氨基苯甲酸作指示剂，用标准硫酸亚铁铵溶液滴至终点，消耗 3.350 mmol 。已知其中阳离子以 MO_x^{y+} 存在，推出该物质的化学式，指出 M 是哪种元素。写出硫酸亚铁铵溶液滴定 MO_x^{y+} 的离子反应方程式。

第6题 (14分) N_2O_4 和 NO_2 的相互转化 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 是讨论化学平衡问题的常用体系。已知该反应在 295 K 和 315 K 温度下平衡常数 K^\ominus 分别为 0.100 和 0.400 。将一定量的气体充入一个带活塞的特制容器，通过活塞移动使体系总压恒为 1 bar ($1\text{ bar} = 100\text{ kPa}$)。

- 6-1 计算 295 K 下体系达平衡时 N_2O_4 和 NO_2 的分压。
 6-2 将上述体系温度升至 315 K ，计算达平衡时 N_2O_4 和 NO_2 的分压。
 6-3 计算恒压下体系分别在 315 K 和 295 K 达平衡时的体积比及物质的量之比。
 6-4 保持恒压条件下，不断升高温度，体系中 NO_2 分压最大值的理论趋近值是多少(不考虑其他反应)? 根据平衡关系式给出证明。
 6-5 上述体系在保持恒外压的条件下，温度从 295 K 升至 315 K ，下列说法正确的是：
 (a) 平衡向左移动 (b) 平衡不移动 (c) 平衡向右移动 (d) 三者均有可能
 6-6 与体系在恒容条件下温度从 295 K 升至 315 K 的变化相比，恒压下体系温度升高，下列说法正确的是(简述理由，不要求计算)：
 (a) 平衡移动程度更大 (b) 平衡移动程度更小 (c) 平衡移动程度不变 (d) 三者均有可能

第7题 (8分) 乙醇在醋酸菌作用下被空气氧化是制造醋酸的有效方法，然而这一传统过程远远不能满足工业的需求。目前工业上多采用甲醇和一氧化碳反应制备醋酸： $CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$ 。第9族元素(Co ，

Rh, Ir)的一些配合物是上述反应良好的催化剂。以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 为催化剂、以碘甲烷为助催化剂合成乙酸 (Monsanto 法) 的示意图如下:



7-1 在催化循环中, A 和碘甲烷发生氧化加成反应, 变为 B。画出 B 及其几何异构体 B1 的结构示意图。

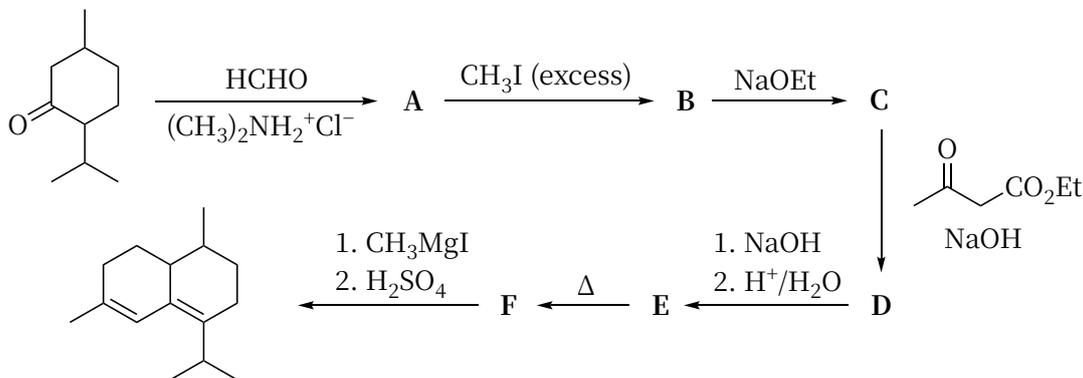
7-2 分别写出化合物 A 和 D 中铑的氧化态及其周围的电子数。

7-3 写出由 E 生成醋酸的反应式 (E 须用结构简式表示)。

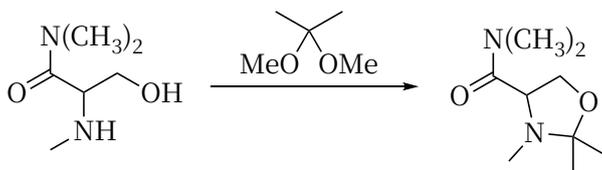
7-4 当将上述醋酸合成过程的催化剂改为 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, 被称作 Cativa 法。Cativa 法催化循环过程与 Monsanto 法类似, 但中间体 C 和 D (中心离子均为 Ir) 有差别, 原因在于: 由 B (中心离子为 Ir) 变为 C, 发生的是 CO 取代 I 的反应; 由 C 到 D 过程中则发生甲基迁移。画出 C 的面式结构示意图。

第 8 题 (10 分)

8-1 画出以下反应过程中化合物 A-F 的结构简式。



8-2 某同学设计了以下反应, 希望能同时保护氨基和羟基。

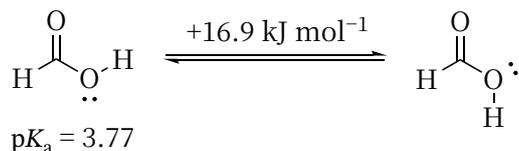


请选择最有利于实现该反应的实验条件:

- 反应在浓盐酸与乙醇(1:3)的混合溶剂中加热进行。
- 反应在过量三乙胺中加热进行。
- 催化量的三氟化硼作用下, 反应在无水乙醚中进行。

d) 反应在回流的甲苯中进行。

8-3 理论计算表明，甲酸的Z和E-型两种异构体存在一定的能量差别。

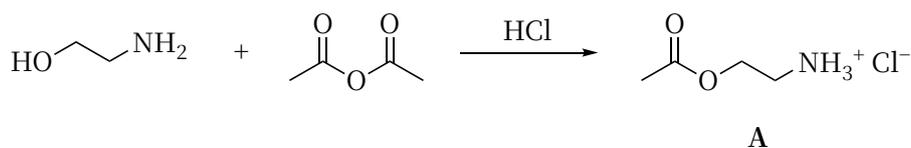


已知Z-型异构体的 $\text{p}K_{\text{a}} = 3.77$ ，判断E-型异构体的 $\text{p}K_{\text{a}}$ ：

a) > 3.77 ； b) < 3.77 ； c) 无法判断。

第9题 (12分)

9-1 氨基乙醇在盐酸中与乙酸酐反应如下：



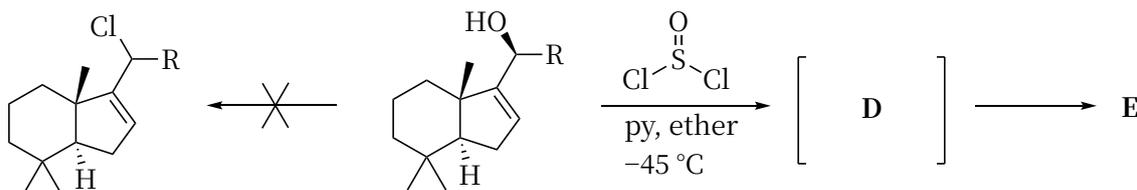
当此反应在 K_2CO_3 中进行，得到了另一个非环状的产物 **B**；化合物 **A** 在 K_2CO_3 作用下也转化为化合物 **B**。

9-1-1 画出化合物 **B** 的结构简式；

9-1-2 为什么在 HCl 作用下，氨基乙醇与乙酸酐反应生成化合物 **A**；而在 K_2CO_3 作用下，却生成化合物 **B**？

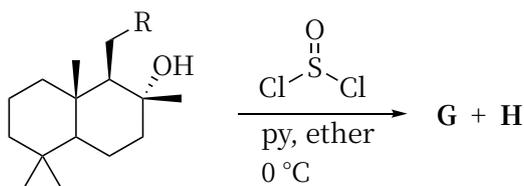
9-1-3 为什么化合物 **A** 在 K_2CO_3 作用下转化为化合物 **B**？

9-2 某同学设计如下反应条件，欲制备化合物 **C**。但反应后实际得到其同分异构体 **E**。



9-2-1 画出重要反应中间体 **D** 及产物 **E** 的结构简式。

在下面的反应中，化合物 **F** 与二氯亚砷在吡啶-乙醚溶液中发生反应时未能得到氯代产物，而是得到了两种含有碳碳双键的同分异构体 **G** 和 **H**；没有得到另一个同分异构体 **J**。

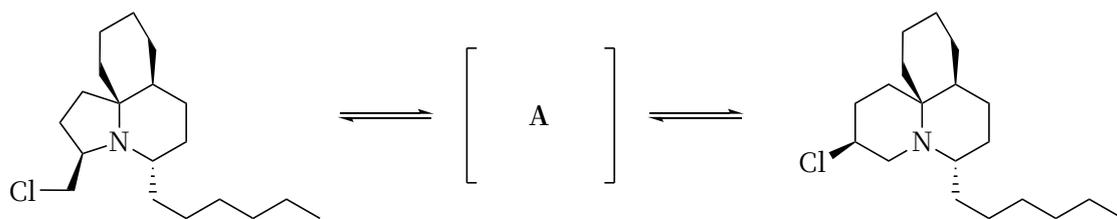


9-2-2 画出 **G**、**H** 以及 **J** 的结构简式。

9-2-3 解释上述反应中得不到产物 **J** 的原因。

第10题 (8分)

10-1 以下两种生物碱可以在室温下相互转化，在达到平衡态时，两者的比例为 3:2。画出它们互相转化时中间体 **A** 的立体结构简式。



10-2 画出下面反应过程中合理的关键反应中间体的结构简式 (3 个)。

