

第 30 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

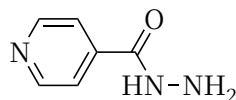
(2016 年 11 月 26 日 8:00-12:00 湖南长沙)

第 1 题 (13 分)

1-1 简要解释为什么水溶液中 HCN 是弱酸，而液态 HCN 的酸性相比其水溶液显著增强。

1-2 Hg^{2+} 离子具有亲硫性，可与二硫代氨基甲酸盐形成 $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 的二聚体，请画出该二聚体的立体结构，并指出中心原子的杂化方式。

异烟酰肼的结构如下：



它与 2-乙酰基吡啶反应生成一种配体 **L**。将一定量的四水醋酸镍、配体 **L** 以及 4,4'-联吡啶溶解在 1:1 的乙醇-水的混合溶剂中回流 2 小时，冷却至室温，析出物质经洗涤干燥后得到褐色片状晶体 **M**。分析结果表明，**M** 中 N 元素含量为 21.0%。

1-3 画出配体 **L** 的结构，请在图中用 * 号标出配位原子。

1-4 通过计算，写出配合物 **M** 符合 IUPAC 规则的分子式，画出 **M** 的所有几何异构体的结构，在每个几何异构体下面标注 I、II、III… 等，指出哪些几何异构体存在旋光异构现象？哪个几何异构体稳定性最高？请说明理由。

1-5 说明 4,4'-联吡啶的作用。

第 2 题 (10 分)

某白色固体 **A** 室温时不稳定，而在水中稳定。**A** 具有弱碱性和较显著的还原性，分子只有 1 个镜面，有顺式和反式异构体。在酸性条件下 **A** 分解为三种产物 **B**、**C** 和 **D**，其中 **B** 为二元化合物，与 CO_2 是等电子体。在中性溶液中，**A** 与亚硝酸作用可生成化合物 **E** 和 **C**。纯净的 **E** 是一种无色晶体，为二元酸 ($\text{p}K_{a1} = 6.9$, $\text{p}K_{a2} = 11.6$)。**E** 的阴离子有 C_2 轴和与此轴垂直的镜面，其钠盐 **F** 可通过金属钠与硝酸铵 1:1 反应而成，也可在乙醇介质中由 **A** 与 RONO 和乙醇钠反应而成。

2-1 写出以上两种方法合成 **F** 的反应方程式。

2-2 画出 **A** 的顺式和反式异构体的立体结构。

2-3 干燥的 **E** 晶体极易爆炸，水溶液中较稳定，但仍会逐渐分解，写出其分解反应方程式。

2-4 **E** 的异构体 **G** 是弱酸， $\text{p}K_a = 6.6$ ，画出 **G** 的路易斯结构。

2-5 用液态 N_2O_4 与 **F** 反应生成 **H**，此法得到的 **H** 为 β 构型，其中 Na 的百分含量为 37.69%。存在一个 O-O 键。推断 **H** 的化学式并画出其阴离子的结构（孤对电子不需标出）。

2-6 **H** 的 α 构型同分异构体（没有 O-O 键）可由 **A** 与 BuONO_2 和甲醇钠在甲醇介质中反应而成，写出 α -**H** 的制备反应方程式。

第 3 题 (11 分)

某金属 **M** 的氧化物 **A** 是易挥发的液体，有毒，微溶于水。在氯化氢气氛中蒸发 **A** 的盐酸溶液（含 1.000 g 的 **A**）得到 1.584 g 晶体 $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

3-1 假定转化反应按化学计量比进行，通过计算确定 **A** 的化学式，并写出金属 **M** 的价电子构型。

从精炼镍的阳极泥提取 **M** 的步骤为：

- (1) 用王水处理溶解 Pt、Pd 和 Au;
 - (2) 固体不溶物与碳酸铅共热, 然后用稀硝酸处理除去可溶物 B;
 - (3) 剩余固体不溶物与硫酸氢钠共熔, 用水浸取除去可溶物 C;
 - (4) 留下的固体不溶物与过氧化钠共熔, 用水浸取, 过滤。滤液中含有 M 的盐 D, D 为 Na_2SO_4 型电解质, 无水 D 中氧含量为 30.32%;
 - (5) 往 D 溶液中通入 Cl_2 , 加热, 收集 40-50 °C 的馏分, 得到 A。A 收集在盐酸中, 加热得到 E 的溶液, E 中 Cl 含量为 67.14%;
 - (6) 溶液 E 中加入适量 NH_4Cl 溶液得到沉淀 F, F 中 Cl 含量为 57.81%。F 在氢气中燃烧即得到金属 M。
- 已知 $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.957 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}([\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}) = 0.755 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}([\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-}) = 0.680 \text{ V}$, 所有离子活度系数为 1.00。

3-2 写出步骤 (1) 中除去 Pt 的化学反应方程式, 计算该反应在 298 K 下的 $K^{\ominus}$ 。

3-3 写出步骤 (2) 中除去银的化学反应方程式。

3-4 D、E、F 中均只有 1 个金属原子, 试通过计算确定 D、E、F 的化学式。

第 4 题 (8 分)

镍是钢中的重要元素之一, 镍的加入可以增加钢的硬度、弹性、延展性和抗腐蚀性。某实验室有两份含 Ni 钢样, 1 号钢样中 Ni 的质量分数为 0.362%, 2 号钢样 Ni 含量未知。实验人员用过二硫酸铵-丁二酮肟吸光光度法对钢样中 Ni 含量进行测定: 取一定质量的钢样在通风柜中加入适量硝酸, 加热溶解, 转移至 100 mL 容量瓶, 定容摇匀。移取 10.00 mL 试样溶液于 50 mL 容量瓶中, 依次加入酒石酸钠、NaOH、丁二酮肟和过二硫酸铵。丁二酮肟加入后有浑浊现象, 加入过二硫酸铵后溶解成酒红色溶液, 再加水定容。

4-1 请写出镍溶解及氧化过程中的离子方程式, 并说明酒石酸钠和 NaOH 的作用。

4-2 1 号钢样经上述分解步骤和显色反应后制备的溶液, 利用普通吸光光度法进行检测。使用 2 cm 吸收池于 530 nm 处 ($\epsilon = 6.60 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 测量, 欲使测量的相对误差最小, 称取 1 号钢样的质量应为多少?

4-3 请指出 4-2 中普通吸光光度法使用的参比溶液的组成, 为何使用该溶液作为参比溶液?

4-4 以示差吸光光度法测定 2 号钢样中 Ni 含量, 称取 0.382 g 2 号钢样, 经与测定 1 号钢样同样步骤配置的溶液, 使用 2 cm 吸收池, 波长选择 530 nm, 以 4-2 中配制的 1 号钢样显色反应后的溶液作参比液, 并以此调节透射比为 100%, 此时测得 2 号钢样显色后溶液的透射比为 $T = 31.4\%$, 计算 2 号钢样中 Ni 的质量分数。

第 5 题 (12 分)

近年来, 光电材料领域有一类有机/无机杂化材料获得突破, 某该类材料由三种离子组成, 其晶体的晶胞有 4 条沿体对角线的 C_3 轴, A 为显正一价的阳离子或基团, 其分数坐标为: (0, 0, 0); B 为金属 Pb^{2+} , Sn^{2+} 等阳离子, 其分数坐标为: (1/2, 1/2, 1/2); X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素离子, 分数坐标为: (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0)。

5-1 分别以 $\bullet$ 、 $\cdot$ 和 $\circ$ 代表 A、B 和 X 离子, 画出该晶体的正当晶胞。

5-2 写出 A 为 CH_3NH_3^+ 、B 为 Pb^{2+} 、X 为 I^- 形成晶体的化学式。

5-3 指出 A、B、X 的配位数, 并推断该晶体是否存在分离的配位离子。

5-4 某该类晶体材料的带隙 E_g 为 1.55 eV, 计算其吸收光的波长。

5-5 通过改变晶体中的阳离子和/或阴离子，可能对其光电性能进行调节，但是为了使该晶体结构保持稳定，离子尺寸受到限制，即要求填隙离子半径与空隙半径比 b 在一定范围。现有一同类晶体，B 位 Pb^{2+} 半径为 133 pm，X 位 I^- 半径为 203 pm，如 b 为 0.9–1.05，试估算 A 位阳离子的半径范围。

5-6 此类有机/无机杂化薄膜太阳能电池材料的优异特性源于其无机组分和有机组分特性的优异组合，请分别指出各自特性所起的作用。

第 6 题 (17 分)

甲醇既是重要的化工原料，又是一种很有发展前途的代用燃料，甲醇分解制氢已经成为制取氢气的重要途径，它具有投资省、流程短、操作简便、氢气成本相对较低等特点。我们可以根据 298 K 时的热力学数据（如下表）对于涉及甲醇的各种应用进行估算、分析和预判。

物质	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
$-\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	110.52	393.51	285.83	241.82	238.66	200.66
$S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	130.68	205.14	197.67	213.74	69.91	188.83	126.80	239.81

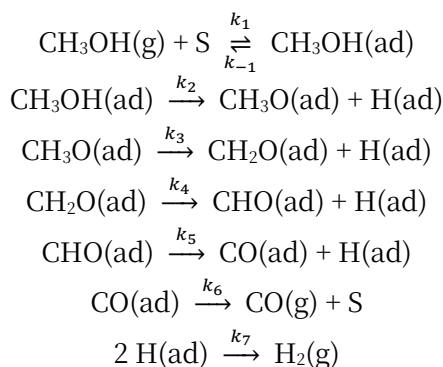
6-1 估算 400.0 K，总压为 100.0 kPa 时甲醇裂解制氢反应的平衡常数（设反应的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f S_m^\ominus$ 不随温度变化，下同）。

6-2 将 0.426 g 甲醇置于体积为 1.00 L 的抽真空刚性容器中，维持温度为 298 K 时，甲醇在气相与液相的质量比为多少？已知甲醇在大气中的沸点为 337.7 K。

6-3 由甲醇制氢的实际生产工艺通常是在催化剂的作用下利用水煤气转化反应与裂解反应耦合，以提高甲醇的平衡转化率。请写出耦合后的总反应方程式，并求总压为 100.0 kPa，甲醇与水蒸气体积进料比为 1:1 时，使甲醇平衡转化率达到 99.0% 所需的温度。

6-4 设想利用太阳能推动反应进行，可将甲醇裂解反应设计为光电化学电池，请写出电极反应，并指出需要解决的两个最关键的问题。

6-5 有研究者对甲醇在纳米 Pd 催化剂上的分解反应提出如下反应机理：

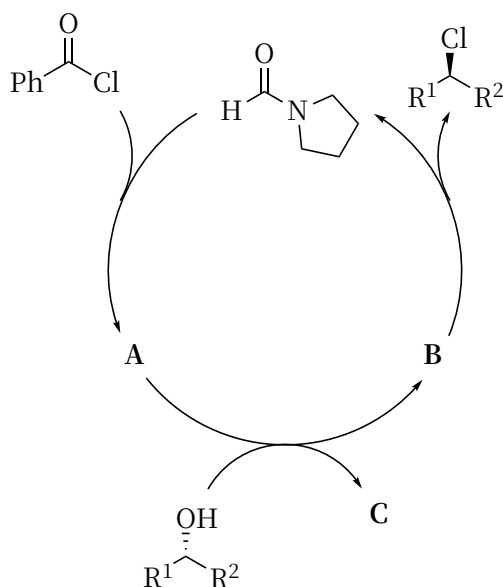


以上各式中“S”表示表面活性中心，“g”表示气态，“ad”表示吸附态。设 S 的浓度仅随甲醇吸附而变化，请根据以上机理用稳态近似推导反应速率方程，并对结果进行讨论。

6-6 金属催化剂的表面活性与表面原子的能量有关，假设表面为完整的二维结构，表面能量由原子的断键引起。请估算 Pd 金属 (110) 面（即与二重轴垂直的面）的单位表面能量。已知 Pd 为立方最密堆积，Pd 原子半径为 179 pm，原子化热为 $351.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

第 7 题 (8 分)

醇转化为相应的卤代烃，是一类重要的反应。下列由醇制备相应氯代烃的方法具有高的立体选择性。其反应机理可以用下图表示：

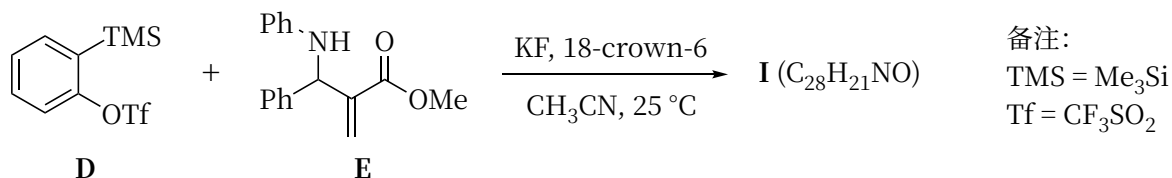


7-1 请给出活性中间体 A、B 及另一产物 C 的结构简式。标出电子的流向，并表明其立体化学。

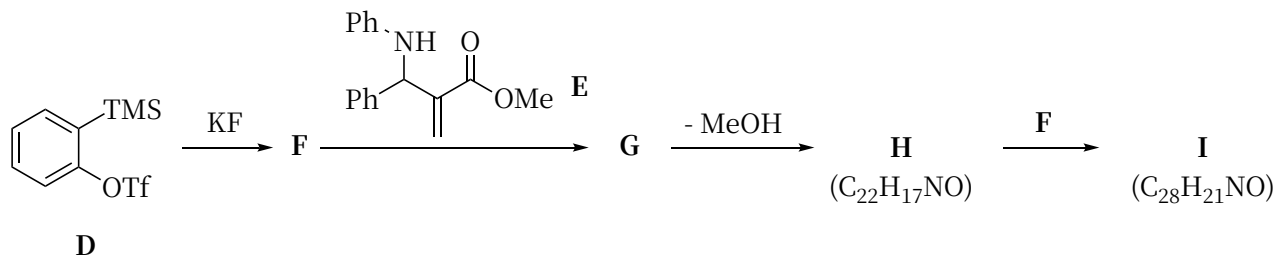
7-2 该反应的活性大小主要取决于____。如果用 $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ 代替 PhCOCl ，该反应的速率将____（增大/减小/不变）。

第 8 题 (9 分)

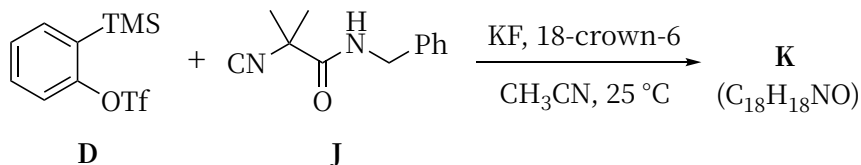
串联反应，也称多米诺 (domino) 反应，即多步合成反应结合在一种合成操作中完成，无需额外的试剂或反应条件变化；中间体无需分离，随后转化为能量较低的物种。化合物 I 是许多药物及具有生物活性的天然产物，具有降糖、抗癌、抗病毒、抗肿瘤、抗疟药、抑制 HIV-1 活性等功效，其制备方法如下：



原料 D 形成活性中间体 F；F 与 E 通过下列串联反应，形成化合物 I：



如果用异腈 J 代替 E，则得到产物 K：

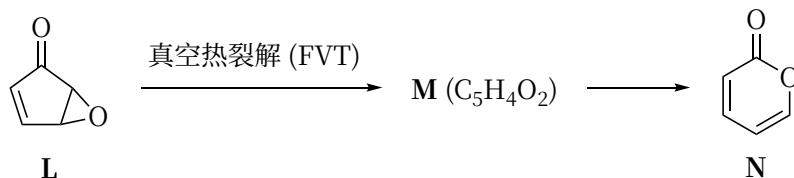


8-1 请写出 F、G、H、I 及 K 的结构简式。

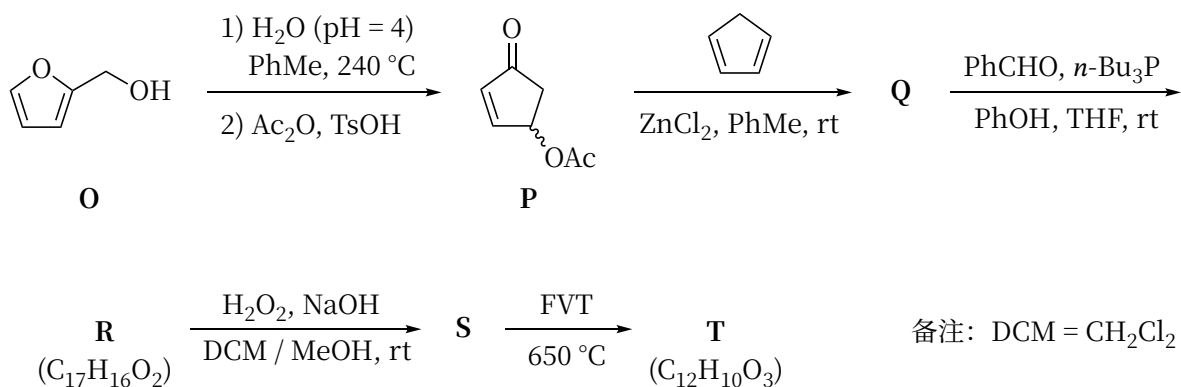
8-2 给出 $D \rightarrow F$, $F \rightarrow G$, $G \rightarrow H$ 及 $H \rightarrow I$ 的具体反应类型。

第9题 (12分)

2-吡喃酮(N)的衍生物广泛存在于自然界, 有强心、抑菌等作用。化合物 **L** 真空热裂解, 经中间体 **M** 转化为 **N**。**M** 是具有一定稳定性和强反应活性的非环状分子。



利用该反应原理, 起始原料 **O** 通过系列反应, 成功合成 2-吡喃酮衍生物 **T**。 $Q \rightarrow R$ 的反应具有很好的立体选择性。



9-1 请写出 **M** 及 **Q**、**R**、**S**、**T** 的结构简式 (如为立体选择性反应产物, 需表明立体化学结构)。

9-2 判断化合物 **N** 有无芳香性, 并简述理由。

9-3 请比较化合物 **N** 及 1,3-环己二烯作为双烯体发生 Diels-Alder 反应的相对活性大小, 并简述理由。

9-4 请指出在 $Q \rightarrow R$ 反应中, $PhOH$ 的作用。