

第 31 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

第 1 题（10 分）根据条件书写化学反应方程式。

1-1 工业上用碳酸氢铵和镁硼石 $[\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ 在水溶液中反应制备硼酸。

1-2 从乏燃料提取钚元素的过程中，利用亚硝酸钠在强酸溶液中将 Pu^{3+} 氧化为 Pu^{4+} ，放出笑气。

1-3 NaBH_4 与氯化镍（摩尔比 2:1）在水溶液中反应，可得到两种硼化物：硼化镍和硼酸（摩尔比 1:3）。

1-4 通过 KMnO_4 和 H_2O_2 在 KF-HF 介质中反应获得化学法制 F_2 的原料 K_2MnF_6 。

1-5 磷化氢与甲醛的硫酸溶液反应，产物仅为硫酸磷（盐）。

第 2 题（10 分）

2-1 氨晶体中，氨分子中的每个 H 均参与一个氢键的形成。N 原子邻接几个氢原子？1 摩尔固态氨中有几摩尔氢键？氨晶体融化时固态氨是下沉还是漂浮在液氨的液面上？

2-2 P_4S_5 是个多面体分子，结构中的多边形虽非平面状，但仍符合欧拉定律，两种原子成键后价层均满足 8 电子，S 的氧化数为 -2。画出该分子的结构图（用元素符号表示原子）。

2-3 水煤气转化反应 $[\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})]$ 是一个重要的化工过程。已知如下键能(BE)数据： $\text{BE}(\text{C}\equiv\text{O}) = 1072 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{BE}(\text{O}-\text{H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{BE}(\text{C}=\text{O}) = 799 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{BE}(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。估算反应热。该反应低温还是高温有利？简述理由。

2-4 硫粉和 S^{2-} 反应可以生成多硫离子。在 10 mL S^{2-} 溶液中加入 0.080 g 硫粉，控制条件使硫粉完全反应，检测到溶液中最大聚合度的多硫离子是 S_3^{2-} 且 S_n^{2-} ($n = 1, 2, 3, \dots$) 离子浓度之比符合等比数列 1, 10, \dots , 10^{n-1} 。若不考虑其他副反应，计算反应后溶液中 S^{2-} 的浓度 c_1 和其起始浓度 c_0 。

第 3 题（12 分）在金属离子 M^{3+} 的溶液中，加入酸 H_mX ，控制条件，可以得到不同沉淀。pH < 1，得到沉淀 A ($\text{M}_2\text{X}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $y < 10$)；pH > 7，得到沉淀 B [$\text{MX}(\text{OH})$]。A 在空气气氛中的热重分析显示，从 30 °C 升温至 100 °C 失重 11.1%，对应于失去 5 个结晶水（部分）；继续加热至 300 °C，再失重 31.2%，放出无色无味气体，残留物为氧化物 M_2O_3 。B 在氮气气氛中加热至 300 °C 总失重 29.6%。

3-1 通过计算，指出 M 是哪种金属，确定 A 的化学式。

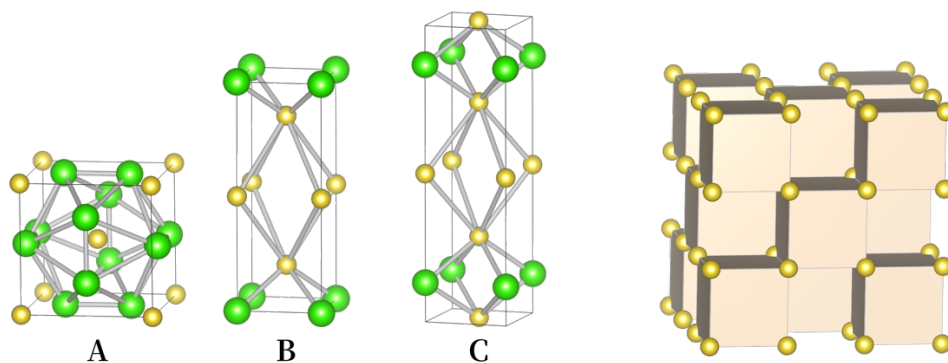
3-2 写出 A 在空气中热解的反应方程式。

3-3 通过计算，确定 B 在 N_2 气氛中失重后的产物及产物的定量组成（用摩尔分数表示）。

3-4 写出 B 在氮气气氛中分解的反应方程式。

第 4 题（10 分）随着科学的发展和大型实验装置（如同步辐射和中子源）的建成，高压技术在物质研究中发挥着越来越重要的作用。高压不仅会引发物质的相变，也会导致新类型化学键的形成。近年来就有多个关于超高压下新型晶体的形成与结构的研究报道。

4-1 NaCl 晶体在 50~300 GPa 的高压下和 Na 或 Cl_2 反应，可以形成不同组成、不同结构的晶体。左图给出其中三种晶体的晶胞（大球为氯原子，小球为钠原子）。写出 A、B、C 的化学式。



4-2 在超高压(300GPa)下, 金属钠和氦可形成化合物。结构中, 钠离子按简单立方排布, 形成 Na_8 立方体空隙(如右图所示), 电子对($2e^-$)和氦原子交替分布填充在立方体的中心。

4-2-1 写出晶胞中的钠离子数。

4-2-2 写出体现该化合物结构特点的化学式。

4-2-3 若将氦原子放在晶胞顶点, 写出所有电子对($2e^-$)在晶胞中的位置。

4-2-4 晶胞边长 $a = 395 \text{ pm}$, 计算此结构中 $\text{Na}-\text{He}$ 的间距 d 和晶体的密度 ρ (单位: g cm^{-3})。

第5题 (10分) 由元素 X 和 Y 形成的化合物 A 是一种重要的化工产品, 可用于制备润滑剂、杀虫剂等。A 可由生产 X 单质的副产物 FeP_2 与黄铁矿反应制备, 同时得到另一个二元化合物 B。B 溶于稀硫酸放出气体 C, 而与浓硫酸反应放出二氧化硫。C 与大多数金属离子发生沉淀反应。纯净的 A 呈黄色, 对热稳定, 但遇潮湿空气极易分解而有臭鸡蛋味。A 在乙醇中发生醇解, 得到以 X 为单中心的二酯化合物 D 并放出气体 C, D 与 Cl_2 反应生成制备杀虫剂的原料 E、放出刺激性的酸性气体 F 并得到 Y 的单质(产物的摩尔比为 1:1:1)。A 与五氧化二磷混合加热, 可得到两种与 A 结构对称性相同的化合物 G1 和 G2。

5-1 写出 A、C 到 F 以及 G1 和 G2 的分子式。

5-2 写出由生产 X 单质的副产物 FeP_2 与黄铁矿反应制备 A 的方程式。

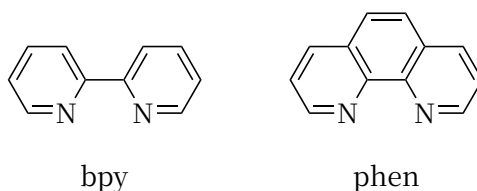
5-3 写出 B 与浓硫酸反应的方程式。

第6题 (12分) 钌的配合物在发光、光电、催化、生物等领域备受关注。

6-1 研究者制得一种含混合配体的 Ru(II)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_n(\text{phen})_{3-n}](\text{ClO}_4)_2$ (配体结构如下图)。元素分析结果给出 C、H、N 的质量分数分别为 48.38%、3.06%、10.54%。磁性测量表明该配合物呈抗磁性。

6-1-1 推算配合物化学式中的 n 值。

6-1-2 写出中心钌原子的杂化轨道类型。



6-2 利用显微镜观察生物样品时, 常用到一种被称为“钌红”的染色剂。钌红的化学式为

$[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6$, 由 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的氨水溶液暴露在空气中形成。钌红阳离子中三个钌原子均为 6 配位且无金属-金属键。

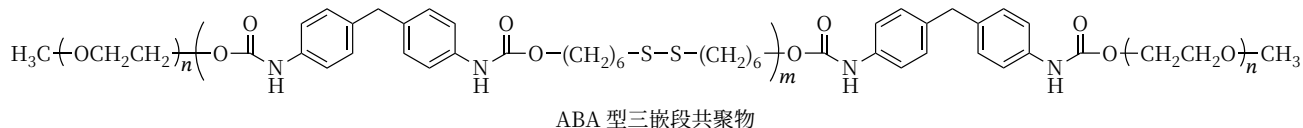
6-2-1 写出生成钌红阳离子的反应方程式。

6-2-2 画出钌红阳离子的结构式并标出每个钌的氧化态。

6-2-3 写出钌红阳离子中桥键原子的杂化轨道类型。

6-2-4 经测定，钉红阳离子中 Ru—O 键长为 187 pm，远小于其单键键长。对此，研究者解释为：在中心原子和桥键原子间形成了两套由 *d* 和 *p* 轨道重叠形成的多中心 π 键。画出多中心 π 键的原子轨道重叠示意图。

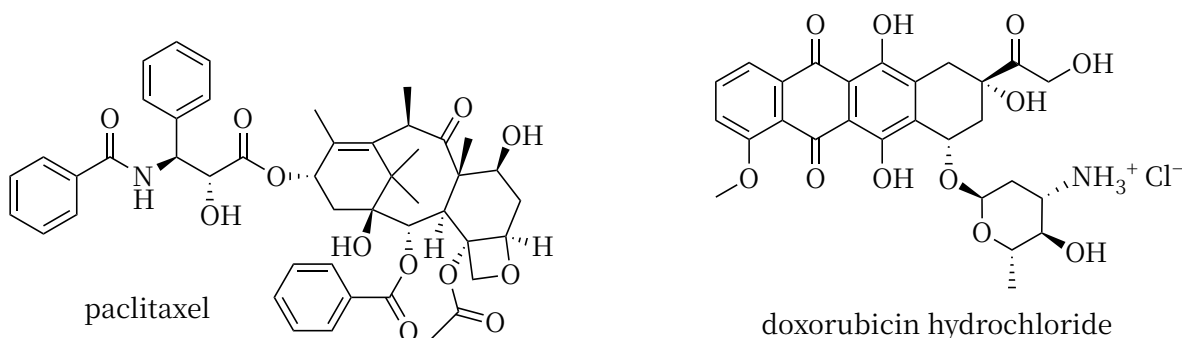
第 7 题 (6 分) 嵌段共聚物指由不同聚合物链段连接而成的聚合物。若其同时拥有亲水链段和疏水链段，会形成内部为疏水链段、外部为亲水链段的核-壳结构组装体(如胶束)。下图所示为一种 ABA 型嵌段共聚物，该嵌段共聚物在水中可以形成胶束并加载药物分子，在氧化或还原条件的刺激下，实现药物的可控释放。



7-1 该共聚物的合成方法如下：先使单体 X 与稍过量的单体 Y 在无水溶剂中进行加成聚合反应，形成中部的聚氨酯链段，随后加入过量聚乙二醇单甲醚 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 进行封端。写出单体 X 与 Y 的结构式。

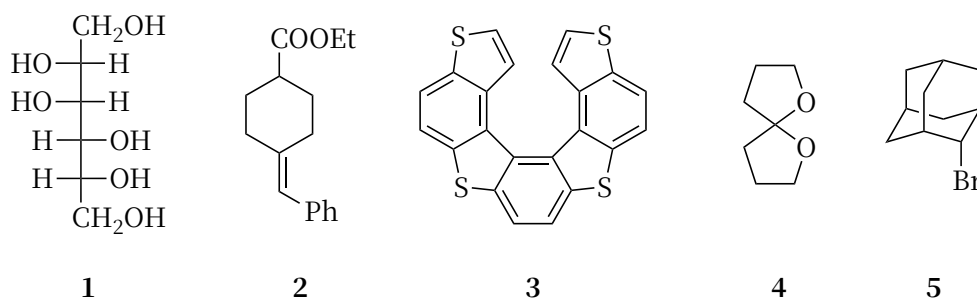
7-2 在氧化或还原条件下二硫键可发生断裂，采用 R—S—S—R 简式，写出其断键后的氧化产物 O 和还原产物 P。

7-3 该嵌段共聚物所形成的胶束可以包载下图中哪种抗癌药物？简述理由。

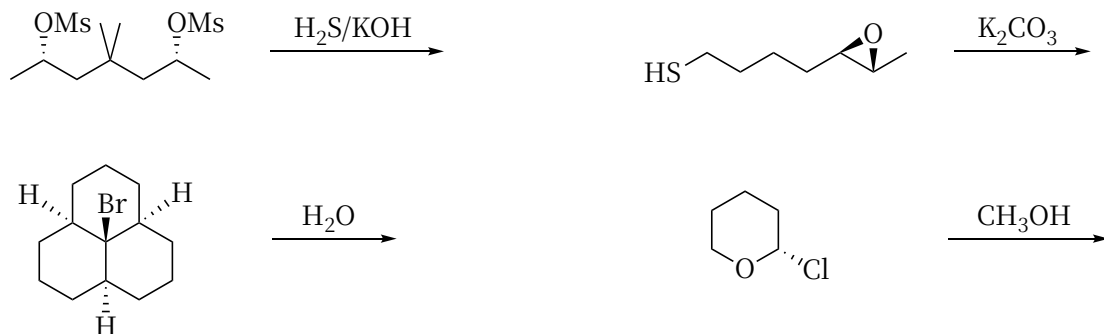


第 8 题 (13 分)

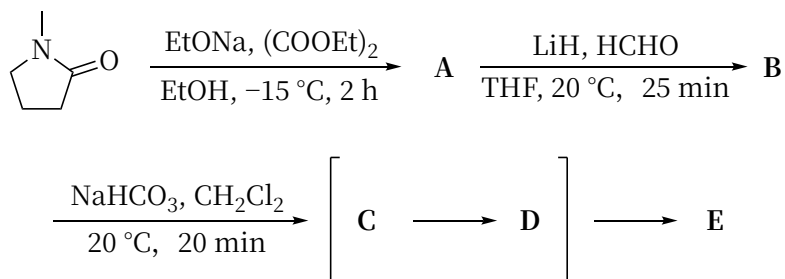
8-1 判断以下分子是否有手性。



8-2 画出以下反应所得产物的立体结构简式，并写出反应类型 ($\text{S}_{\text{N}}1$ 或 $\text{S}_{\text{N}}2$)。

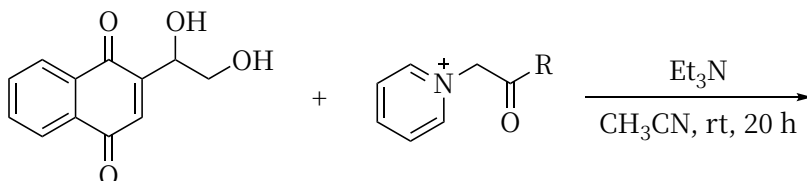


第 9 题 (10 分) 画出以下转换的中间体和产物(A~E)的结构简式。



元素分析结果表明化合物 **E** 含 C 64.84%、H 8.16%、N 12.60%。化合物 **B** 不含羟基。

第 10 题 (7 分) 影响有机反应的因素较多。例如, 反应底物中的取代基不同往往会使反应生成不同的产物。



10-1 当 R = CH₃ 时, 产物为 **A**, 分子式为 C₁₅H₁₂O₄。研究表明 **A** 不含羟基, 它的 ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 1.68 (3H), 2.73-2.88 (2H), 3.96-4.05 (2H), 5.57 (1H), 7.72-8.10 (4H)。画出 **A** 的结构简式。提示: δ 不同, 氢的化学环境不同。

10-2 当 R = Ph 时, 产物为 **B**, 分子式为 C₂₀H₁₄O₄。研究表明 **B** 含有一个羟基, 它的 ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 2.16 (1H), 3.79 (1H), 4.07 (1H), 5.87 (1H), 6.68 (1H), 7.41-7.77 (5H), 7.82-8.13 (4H)。画出 **B** 的结构简式; 解释生成 **B** 的原因。

10-3 当 R = OEt 时, 产物为 **C**, 分子式为 C₁₄H₁₀O₅。参照以上实验结果, 画出 **C** 的结构简式。