

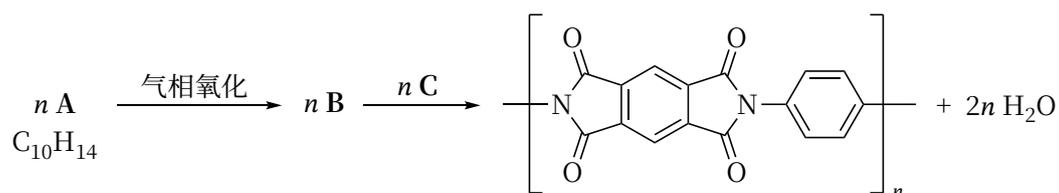
第 33 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

第 1 题 (10 分) 简要回答问题。

1-1 利用不同的催化剂，乙烯催化氧化可选择性地生成不同产物。产物 A 可使石灰水变浑浊。写出与 A 相对分子质量相等的其他所有产物的分子式和结构简式。

1-2 化合物 CsAuCl₃ 呈抗磁性。每个 Cs⁺ 周围有 12 个 Cl⁻ 离子，每个 Cl⁻ 离子周围有 5 个金属离子。金离子处在 Cl⁻ 围成的配位中心（也是对称中心）。写出该化合物中 Au 的氧化态及其对应的配位几何构型。

1-3 2019 年 1 月，嫦娥四号成功在月球着陆。探测器上的五星红旗由一类特殊的聚酰亚胺制成。以下为某种芳香族聚酰亚胺的合成路线：



画出 A、B、C 的结构简式。

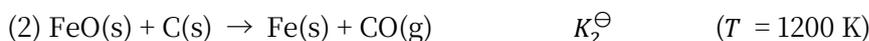
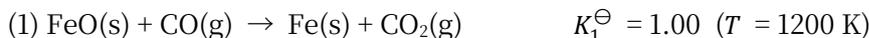
第 2 题 (6 分)

2-1 ⁴⁸Ca 轰击 ²⁴⁹Cf，生成第 118 号元素(Og)并放出 3 个中子。写出配平的核反应方程式。

2-2 推出二元氧化物（稳定物质）中含氧量最高的化合物。

2-3 9.413 g 未知二元气体化合物含有 0.003227 g 电子，推出该未知物，写出化学式。

第 3 题 (10 分) 高炉炼铁是重要的工业过程。冶炼过程中涉及如下反应：



气体常数 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ；相关的热力学数据(298 K)列入下表：

	FeO(s)	Fe(s)	C(s,石墨)	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-272.0	-	-	-110.5	-393.5
$S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	60.75	27.3	5.74	/	x

3-1 假设上述反应体系在密闭条件下达平衡时总压为 1200 kPa，计算各气体的分压。

3-2 计算 K_2^\ominus 。

3-3 计算 CO₂(g) 的标准熵 S_m^\ominus (单位: J mol⁻¹ K⁻¹)。设反应的焓变和熵变不随温度变化。

3-4 反应体系中，若 CO(g) 和 CO₂(g) 均保持标态，判断此条件下反应的自发性（填写对应的字母）：

3-4-1 反应(1): A. 自发 B. 不自发 C. 达平衡

3-4-2 反应(2): A. 自发 B. 不自发 C. 达平衡

3-5 若升高温度，指出反应平衡常数如何变化（填写对应的字母）。

3-5-1 反应(1): A. 增大 B. 不变化 C. 减小

3-5-2 反应(2): A. 增大 B. 不变化 C. 减小

第 4 题 (13 分) 黄铜矿及其转化：黄铜矿(CuFeS₂)是自然界中铜的主要存在形式。炼铜的传统方法主要是火法，即使黄铜矿和氧气在控制条件下逐步反应得到单质铜。随着铜矿的减少、矿物中黄铜矿含量的降低以及环

境保护的要求，湿法炼铜越来越受关注。该法的第一步也是关键的一步就是处理黄铜矿，使其中的铜尽可能转移到溶液中。

最简便的处理办法是无氧化剂存在的酸溶反应：向含黄铜矿的矿物中加入硫酸，控制浓度和温度，所得体系显蓝色且有臭鸡蛋味的气体(A)放出(反应1)；为避免气体A的产生，可采用三价铁盐如 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理黄铜矿，所得溶液和反应1的产物类似，但有浅黄色固体物质B生成(反应2)；浅黄色固体会阻碍黄铜矿的溶解，因此，办法之一是在类似反应1的体系中引入硫酸杆菌类微生物，同时通入空气，反应产物无气体，也无黄色浑浊物(反应3)，溶液中阴离子为C；但是，微生物对反应条件要求较为严格(如温度不能过高，酸度应适宜等)。采用合适的氧化剂如氯酸钾溶液(足量)，使之在硫酸溶液中与黄铜矿反应(反应4)，是一种更有效的处理方法。只是，后两种方法可能出现副反应(反应5)，生成黄钾铁矾(D)。D是一种碱式盐(无结晶水)，含两种阳离子且二者摩尔之比为1:3，它会沉积在黄铜矿上影响其溶解，应尽量避免。5.008 g D和足量硫酸钾在硫酸溶液中反应(反应6)，得到15.10 g铁钾矾E，E与明矾(相对分子质量为 474.4 g mol^{-1})同构。

4-1 写出A~C、E的化学式。

4-2 通过计算，写出D的化学式。

4-3 写出反应1~6的离子方程式(要求系数为最简整数比)。

第5题 (12分) 将某镧系元素的无水氯化物和异丙基醇钠在异丙醇中回流，得淡蓝色溶液。该溶液经蒸发浓缩、真空干燥，所得固体在甲苯中低温重结晶，析出淡蓝色针状晶体A，A为稀土离子的配合物，加热至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 也不分解。进一步分析表征结果如下：

(1) 溶液电导测定显示，A为1:1电离类型，只有一种外界离子。称取6.354 g晶体A，溶解后加入足量硝酸银溶液，得到0.4778 g乳白色沉淀B。

(2) A的元素分析结果为：C 32.02%；H 6.17%；O 14.35% (均为质量分数)。

(3) 单晶X射线衍射分析显示，A的结构中：氯仅有一种环境；稀土离子所处环境完全等同，它与配体结合形成多聚团簇，每个离子周围有5个氧原子；氧原子均参与配位且有三种类型(端基、边桥基和面桥基)。

5-1 计算A的相对分子质量。

5-2 通过计算，推出A的化学式。

5-3 写出配合物结构中端基氧、边桥基氧合面桥基氧的数目。

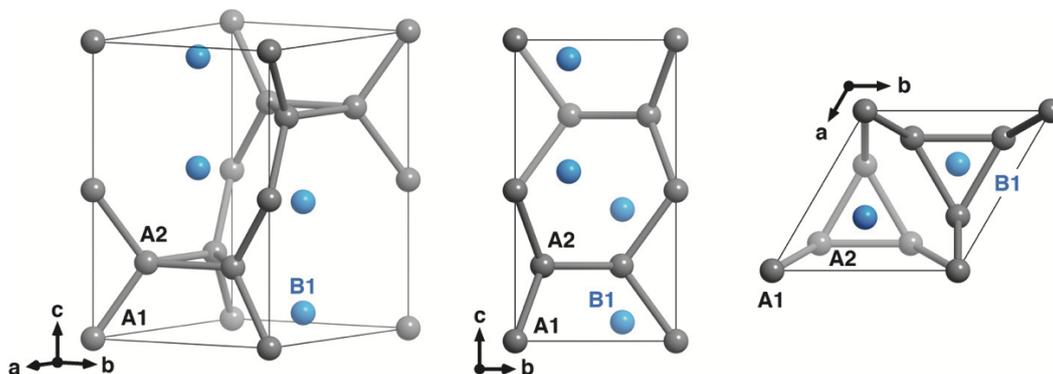
第6题 (9分) 某晶体属六方晶系，晶胞参数 $a = 0.4780 \text{ nm}$ ， $c = 0.7800 \text{ nm}$ 。晶胞沿不同方向投影图如下，其中灰色球代表A原子，蓝色球代表B原子(化学环境完全等同)。已知A2原子的坐标参数为(0.8300, 0.1700, 0.2500)，B1原子沿c方向原子坐标参数 $z = 0.0630$ 。

6-1 写出该晶体的化学式。

6-2 写出位于晶胞顶点和棱上的A原子的坐标参数；计算A1-A2距离。

6-3 出所有B原子的坐标参数。

6-4 若将晶胞中顶角和棱上的A用另一种原子C替换，写出所得晶体的化学式。



第7题 (8分) 1960年代,稀有气体化合物的合成是化学的重要突破之一。Bartlett从 $O_2^+[PtF_6]^-$ 的生成得到启发,推测可以形成 $Xe^+[PtF_6]^-$ 。于是尝试通过Xe与 PtF_6 反应合成相应的稀有气体化合物,这一工作具有深远的意义。

7-1 后续研究发现, Bartlett当时得到的并非 $Xe^+[PtF_6]^-$,而可能是 $XeF^+[Pt_2F_{11}]^-$ 。

7-1-1 写出 $XeF^+[Pt_2F_{11}]^-$ 中Xe的氧化数。

7-1-2 在 $[Pt_2F_{11}]^-$ 结构中,沿轴向有四次轴。画出 $[Pt_2F_{11}]^-$ 的结构。

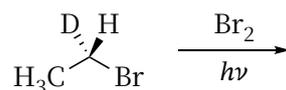
7-2 后来,大量含Xe—F和Xe—O键的化合物被合成出来,如 $XeOF_2$ 。根据价层电子对互斥理论(VSEPR),写出 $XeOF_2$ 的几何构型及中心原子所用杂化轨道类型。

7-3 1974年合成了第一例含Xe—N键的化合物: XeF_2 和 $HN(SO_2F)_2$ 在 $0^\circ C$ 的二氟二氯甲烷溶剂中按1:1的计量关系反应,放出HF得到白色固体产物A。A受热至 $70^\circ C$ 分解,A中的Xe一半以Xe气放出,其他两种产物与Xe具有相同的计量系数且其中一种是常见的氙的氟化物。写出A的化学式及其分解的反应方程式。

7-4 1989年,随着超高压下Xe单质固体由立方密堆积变为六方密堆积结构并显示出金属性,Xe的“惰性”帽子被彻底摘掉。理论预测,高压下Xe可以参与形成更复杂的化合物,如 $Cs^I Xe^{II} Au_3$ 。若 $Cs^I Xe^{II} Au_3$ 采用钙钛矿类型的结构,分别写出 Cs^I 和 Xe^{II} 最近邻的金原子数。

第8题 (14分)

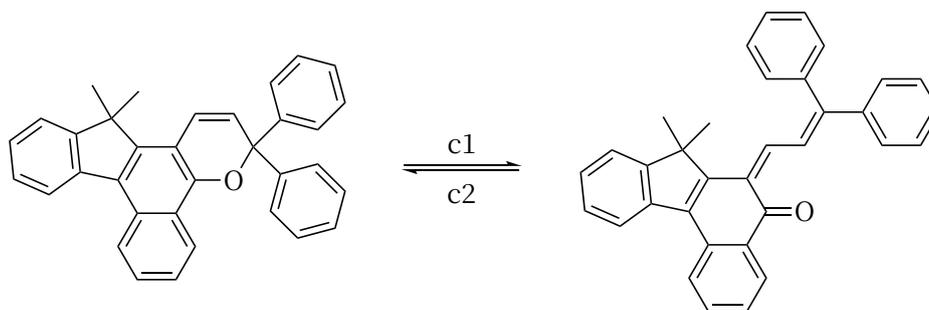
8-1 现有如下待完成的反应:



8-1-1 判断该反应物手性中心的构型。

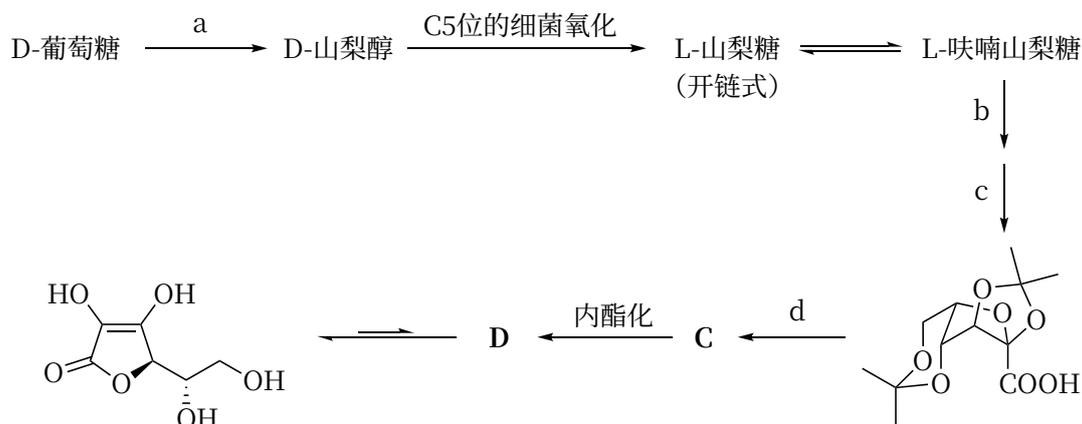
8-1-2 画出此单溴化反应所有产物的结构简式。

8-2 变色眼镜片在阳光下显深色,从而保护人的眼睛;当人进入室内后,镜片逐步转变为无色透明,有利于在弱光下观察周边事物。目前流行的一种变色眼镜的变色原理如下:



判断上述变色过程中反应条件c1和c2,简述理由。

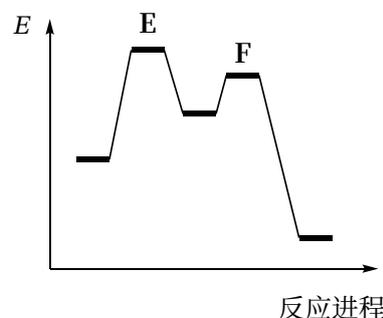
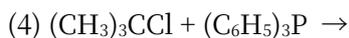
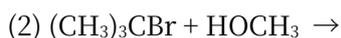
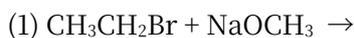
8-3 维生素 C 普遍存在于动植物中，在动物肝脏中以葡萄糖为原料经四步反应合成；工业生产的方式也是以葡萄糖经以下过程合成的：



8-3-1 写出反应 a 和 b 的具体条件（可以不写溶剂）。

8-3-2 画出 L-山梨糖和化合物 C 的 Fischer 投影式。

8-4 以下给出四个取代反应，右图为其中某一反应的反应势能图：



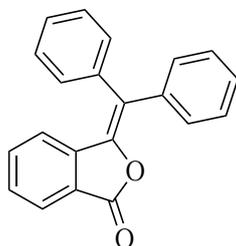
8-4-1 指出哪个反应与此反应势能图相符。

8-4-2 画出过渡态 E 和 F 的结构式。

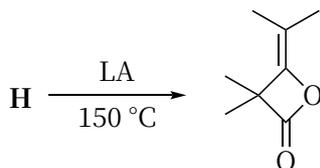
第 9 题 (11 分) 某简单芳香三酮化合物在有机合成、生物化学以及分析化学中均具有重要的应用。它常以水合物的形式稳定存在，室温下此水合物在浓硫酸中与苯反应高产率地生成化合物 G。G 的核磁共振氢谱为： δ 7.27~7.34 (10H), 7.91 (2H), 8.10 (2H) ppm。

9-1 画出 G 的结构简式。

9-2 研究发现，当使用超酸三氟甲磺酸代替浓硫酸后，反应的产物如下图左所示。研究还表明，化合物 G 在三氟甲磺酸作用下也可以转化为该化合物。画出化合物 G 转化为此产物过程中所形成的中间体。提示：同一物种只须画出其中一个主要共振式。

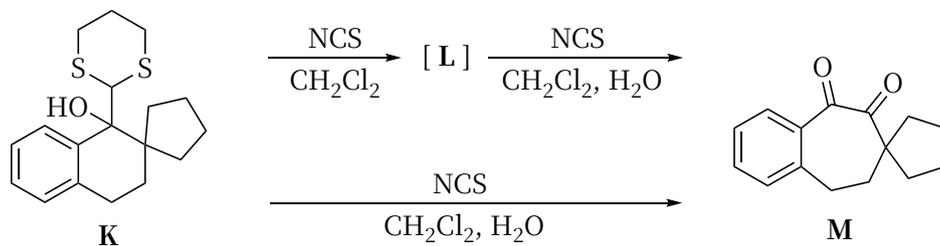


9-3 参照以上实验结果，如果希望制备以下内酯，画出所用原料 H 的结构简式（说明：LA 即 Lewis 酸）：



9-4 室温下五元环状化合物克酮酸(croconic acid, $C_5H_2O_5$)在浓硫酸的作用下先与等量的苯反应形成中间体 **I** ($C_{11}H_6O_4$); **I** 继续在苯中反应生成 **J** ($C_{23}H_{16}O_3$)。画出 **I** 和 **J** 的结构简式。

第10题 (7分) 化合物 **K** 在二氯甲烷和水中会与 N-氯代琥珀酰亚胺(NCS)迅速反应, 继续搅拌反应 2 h 后, 最终高产率地转化为 **M**。如果 **K** 在无水二氯甲烷中与 NCS 反应, 可转化为 **L**; **L** 在二氯甲烷和水中与 NCS 反应定量转化为 **M**。



10-1 画出 **L** 的结构简式。提示: **L** 的核磁共振氢谱为: δ 1.01~1.07 (2H), 1.38~1.43 (4H), 1.90~2.21 (6H), 2.63~2.70 (2H), 2.95 (2H), 3.50 (2H), 7.10~7.33 (3H), 7.99 (1H) ppm。

10-2 画出从 **K** 转换为 **L** 过程中所形成中间体的结构简式。提示: 同一物种只需画出其中一个主要共振式。