

## 第 34 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

### 第 1 题 (8 分)

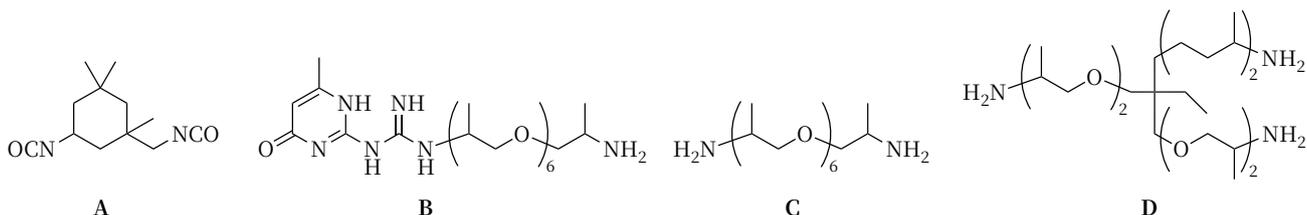
1-1 画出小分子  $C_3F_4$  可能的 Lewis 结构, 标出三个碳原子成键时所采用的杂化轨道。

1-2 现有铝镁合金样品一份, 称取 2.56 g 样品溶于  $HCl$ , 产生 2.80 L  $H_2$  (101.325 kPa, 0 °C), 通过计算, 确定此合金组成。

1-3 构筑可循环再生的聚合物材料是解决目前白色污染的有效途径之一。

1-3-1 通常单官能度的单体无法参与聚合反应中的链增长, 但单体 A 可以与 B 发生反应形成聚合物。画出该聚合物的结构式。

1-3-2 单体 A、C、D 按物质的量比例 6:3:2 进行共聚合, 得到的聚合物不能进行热加工和循环利用; 但若在共聚合时加入一定量 (~10%) 的 B, 得到的聚合物又具备了可热加工和循环利用的性能。简述原因。



第 2 题 (10 分) 书写反应方程式 (提示: 要求系数为最简整数比; 2-1 和 2-2 中自然条件复杂, 合理选择即可)。

2-1 关于地球的演化, 目前主要的观点是, 原始地球上没有氧气, 在无氧或氧气含量很低时, 原核生物可利用自然存在的有机质 (用  $CH_2O$  表示) 和某些无机物反应获得能量。例如,  $SO_4^{2-}$  和  $MnO_2$  可分别作为上述过程的氧化剂, 前者生成黄色浑浊物, 二者均放出无色无味气体。

2-1-1 写出  $SO_4^{2-}$  参与的释能反应的离子方程式。

2-1-2 写出  $MnO_2$  参与的释能反应的离子方程式。

2-2 约 27 亿年前光合作用开始发生, 随着这一过程的进行, 地球上氧气不断积累, 经过漫长的演变终达到如今的含量。氧气的形成和积累, 导致地球上自然物质的分布发生变化。

2-2-1 溶解在海洋中的  $Fe^{2+}$  被氧化转变成针铁矿  $\alpha-FeO(OH)$  而沉积, 写出离子方程式。

2-2-2 与铁的沉积不同, 陆地上的  $MoS_2$  被氧化而导致钼溶于海洋且析出单质硫, 写出离子方程式。

2-3 2020 年 8 月 4 日晚, 贝鲁特港口发生了举世震惊的大爆炸, 现场升起红棕色蘑菇云, 破坏力巨大。目前认定大爆炸为该港口存储的约 2750 吨硝酸铵的分解。

另外, 亚硝酸铵受热亦发生分解甚至爆炸, 若小心控制则可用在需要充气的过程如乒乓球制造之中。

2-3-1 写出硝酸铵分解出红棕色气体的反应方程式。

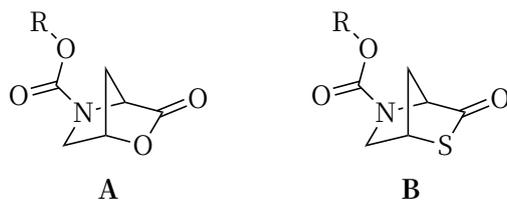
2-3-2 写出亚硝酸铵受热分解用于充气的反应方程式。

第 3 题 (8 分) X 是金属 M 的碱式碳酸盐, 不含结晶水。称取质量相等的样品两份, 分别进行处理: 一份在  $H_2$  中充分处理 (反应 1), 收集得 0.994 g 水, 剩余残渣为金属 M 的单质, 重 2.356 g; 另一份则在  $CO$  中处理 (反应 2), 完全反应后得 1.245 L  $CO_2$  (101.325 kPa, 0 °C), 剩余残渣和反应 1 的完全相同。

3-1 通过计算, 推出 X 的化学式。

3-2 写出 X 分别和  $H_2$ 、 $CO$  反应的方程式 (要求系数为最简整数比)。

**第4题** (7分) **A**和**B**可由同一种氨基酸(羟脯氨酸)制得,通过这类单体的链式开环聚合,有望得到可降解的聚酯或聚硫酯(R=叔丁基)。



4-1 比较**A**与**B**开环聚合时热力学驱动力的大小。简述原因。

4-2 在有机弱碱的催化作用下,苄硫醇作为引发剂,**B**在室温下可发生活性开环聚合,形成聚合产物。画出产物的结构式。

4-3 聚合( $B'_{n-1} \rightarrow B'_n$ )过程中,  $\Delta H^\ominus = -15.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ominus = -40.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。计算室温(298 K)下反应的平衡常数 $K^\ominus$ , 设反应达平衡时单体浓度 $[B]_{\text{eq}}/c^\ominus$ 等于 $1/K$ , 若起始单体浓度为  $2.00 \text{ mol L}^{-1}$ , 引发剂浓度为  $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ , 计算达平衡时产物的平均聚合度 $n$ 。

4-4 提高单体**B**开环聚合转化率的方法有:

- a) 升高温度; b) 降低温度; c) 增加**B**的起始浓度; d) 延长反应时间

**第5题** (10分) 25 °C, 银离子在溶液中与间苯二胺和对苯二胺定量发生如下反应:



氧化得到的偶联产物在 550 nm 波长处的摩尔消光系数为  $1.8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。利用这一反应, 通过分光光度法可测定起始溶液中的银离子浓度。

5-1 25 °C, 在纯水中配得乙酸银的饱和水溶液。取 1.00 mL 溶液, 按计量加入两种苯二胺, 至显色稳定后, 稀释定容至 1 L。用 1 cm 的比色皿, 测得溶液在 550 nm 处的吸光度为 0.225。计算乙酸银的溶度积 $K_{\text{sp}}$ 。(提示: 可合理忽略副反应。朗伯-比尔方程 $A = \epsilon lc$ ,  $A$ 吸光度;  $\epsilon$ 摩尔消光系数;  $l$ 光通过溶液的路径长;  $c$ 溶液浓度。)

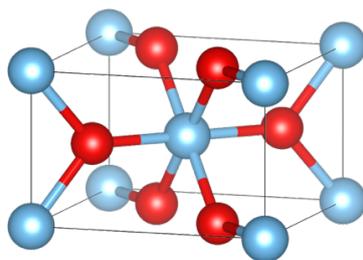
5-2 室温下将乙酸银与 4-三甲胺基苯硫醇的六氟磷酸盐( $\text{HL}^+$ )( $\text{PF}_6^-$ ) [ $\text{HL}^+ = [\text{HSC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ ]混合研磨, 两种固体发生反应, 得到一种淡黄色粉末。粉末用乙腈处理, 结晶出无色溶剂合物**A**, 化学式为

$[\text{Ag}_9\text{L}_8(\text{CH}_3\text{CN})_x](\text{PF}_6)_y \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ 。元素分析结果给出, **A**中 C, H, N, P 的含量(质量分数, %)分别为: C 27.40, H 3.35, N 6.24, P 6.90。室温下在真空中小心处理**A**, **A**可脱去外界的溶剂分子, 失重 2.0%。

5-2-1 通过计算, 确定**A**的化学式。(提示: 元素分析中, 氢含量测定误差常常较大)

5-2-2 写出两种固体发生反应生成淡黄色粉末的方程式(要求系数为最简整数比)。

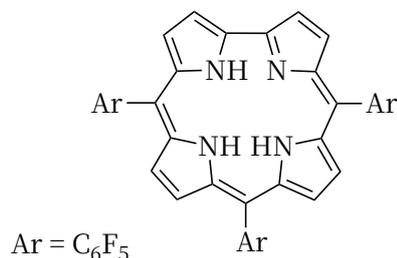
**第6题** (10分) 金属元素**A**的单质为面心立方结构, 晶胞参数 $a = 383.9 \text{ pm}$ , 密度为  $22.50 \text{ g cm}^{-3}$ 。**A**与氟气反应得到一种八面体构型的氟化物分子**B**。**B**与氢气按 2:1 计量关系反应, 得到分子**C**, **C**为四聚体, 其理想模型有四次旋转轴。**A**在空气中加热得氧化物**D**, **D**属四方晶系, 晶胞如下图所示。**B**与水反应亦可得到**D**。**C**与**A**的单质按 1:1 计量关系在 400 °C 下反应得化合物**E**。近期在质谱中捕捉到**A**的一种四面体型氧合正离子**F**。(阿佛加德罗常数  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )



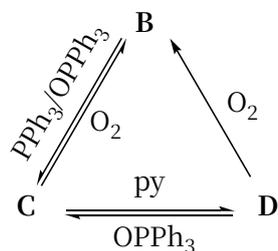
- 6-1 通过计算, 确定 A 是哪种元素。  
 6-2 写出 B~F 的分子式(或化学式)。  
 6-3 画出 C 分子的结构示意图。  
 6-4 写出如下反应方程式(要求系数为最简整数比)。(1) B 与水反应; (2) C 和 A 反应生成 E。

**第 7 题 (15 分) 卟咯(corrole)及其配合物**

作为人工合成的大环配体之一, 卟咯的合成及其与金属离子的配位化学备受关注。利用卟咯作为反应配体, 可实现过渡金属离子的非常规氧化态, 制备功能材料, 探索新型催化剂, 等等。下图(a)给出三(五氟苯基)卟咯分子(A)的示意图, 简称为  $H_3(tpfc)$ 。它与金属离子结合时四个氮原子均参与配位。室温下, 空气中,  $Cr(CO)_6$  和 A 在甲苯中回流得到深红色晶体 B (反应 1), B 显顺磁性, 有效磁矩为  $1.72 \mu_B$ , 其中金属离子的配位几何为四方锥; 在惰性气氛保护下, B 与三苯基膦( $PPh_3$ )和三苯基氧膦( $OPPh_3$ )按 1:1:1 在甲苯中反应得到绿色晶体 C (反应 2); 在氩气保护下,  $CrCl_2$  和 A 在吡啶(简称为 py) 中反应, 得到深绿色晶体 D (反应 3), D 中金属离子为八面体配位, 配位原子均为氮原子。在一定的条件下, B、C 和 D 之间可以发生转化(下图 b), 这一过程被认为有可能用于  $O_2$  的活化或消除。



(a)

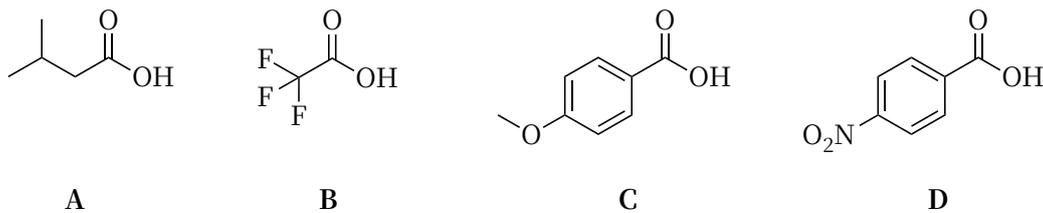


(b)

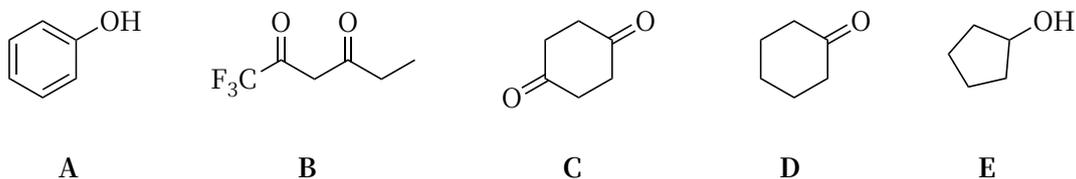
- 7-1 A 中的卟咯环是否有芳香性? 与之对应的  $\pi$  电子数是多少?  
 7-2 写出 B、C、D 的化学式(要求: 配体均用简写符号表示)。  
 7-3 写出 B、C、D 中金属离子的价电子组态(均用  $d^n$  方式表示)。  
 7-4 写出制备 B、C、D 的反应方程式(要求: 配体均用简写符号, 系数为最简整数比)。  
 7-5 利用电化学处理, B 可以得电子转化为  $B^-$ , 也可以失去电子转化  $B^+$ 。与预期的磁性相反,  $B^+$  依然显示顺磁性。进一步光谱分析发现, 与卟咯环配体相关的吸收峰位置发生显著了变化。推测金属离子的价电子组态(用  $d^n$  方式表示), 指出磁性与光谱变化的原因。

**第 8 题 (8 分)**

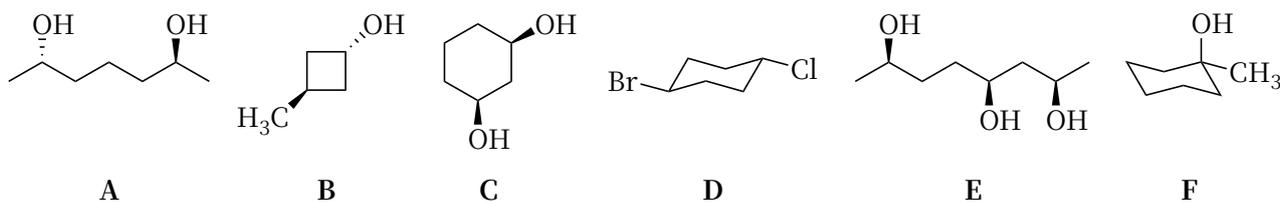
- 8-1 请按酸性从强到弱给以下化合物排序:



8-2 请按酸性从强到弱给以下化合物排序:

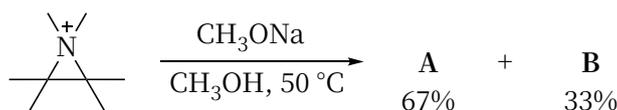


8-3 判断以下化合物哪些具有光活性(手性)、哪些没有光活性(非手性)、哪些是内消旋体。



第9题 (8分)

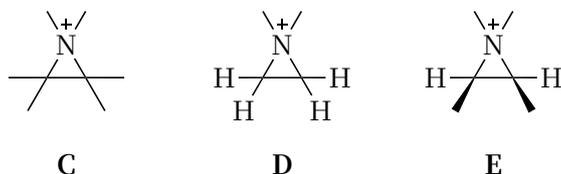
9-1 氮杂环丙烷正离子可以进行以下反应:



动力学研究表明, 以上反应为双分子反应。然而, 氮杂环丙烷正离子与甲醇反应只生成化合物 A。

9-1-1 画出化合物 A 和 B 的结构简式。

9-1-2 以下正离子与甲醇反应的转换速率依赖于其结构。请将下列正离子的相对反应速率进行排序。



9-2 Cannizzaro (康尼查罗) 反应是醛在强碱浓溶液中发生的歧化反应。以苯甲醛为底物, 根据所给条件和信息, 回答以下问题:

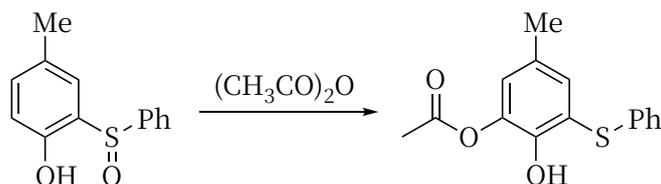
9-2-1 当反应在重水中进行, 产物苯甲醇是否含有氘?

9-2-2 当反应在  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  中进行, 画出含  $^{18}\text{O}$  产物的结构简式。

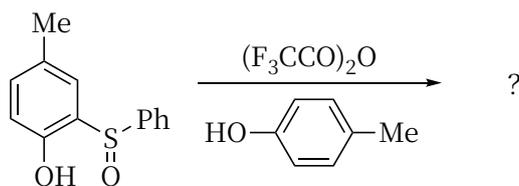
9-2-3 动力学研究发现, 该反应的速率方程可以表达为:  $v = k_a[\text{PhCHO}]^2[\text{OH}^-] + k_b[\text{PhCHO}][\text{OH}^-]^2$ 。解释此方程中出现这两项的原因。

第10题 (16分) 反应中间体和反应式

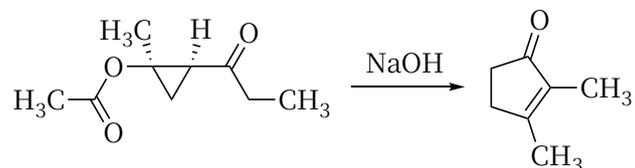
10-1 请为以下转换提供合理的中间体



10-2 参照 10-1 中的转换方式，画出以下反应主要产物的结构简式。

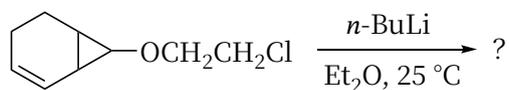


10-3 以下反应是天然产物顺式茉莉酮全合成中的一步：

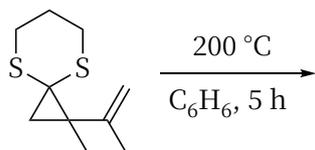


仔细分析这个反应转换过程三元环的作用，并在此基础上完成 10-3-1 和 10-3-2 中的反应，画出主要产物的结构简式（不考虑产物的立体化学）：

10-3-1



10-3-2



10-3-3 画出 10-3-1 转换中中间体的结构简式。