

第 35 届中国化学奥林匹克（初赛）试题（福建卷）

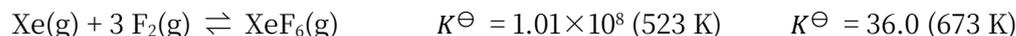
第 1 题（23 分）氟及其化合物

1-1 德国人斯瓦恩哈德是从事玻璃加工的一名工人。1670 年，他无意中将萤石与浓硫酸 1:1 混合在一起，结果产生了一种具有刺激性气味的烟雾，他发现这种气体能腐蚀玻璃，从而研究出一种不用金刚石或其他磨料也可以在玻璃上刻蚀图案的方法。利用这种方法，斯瓦恩哈德制成了许多玻璃艺术品，成为有名的玻璃雕刻艺术家。写出上述化学反应方程式。

1-2 单质氟的制备是化学史上一段悲壮的历史，有多位化学家中毒，甚至付出生命，但是化学家们不畏艰难、前仆后继。终于，1886 年法国化学家莫瓦桑在总结前人经验与教训的基础上，在低温下电解熔融的氟化氢钾制得单质氟，这距离氢氟酸的发现已经过去一百多年之久。写出电解制备单质氟的反应方程式。

1-3 又过了整整一百年，化学方法制取 F_2 获得成功。其步骤如下：在 HF、KF 存在下，用 $KMnO_4$ 氧化 H_2O_2 ； $SbCl_5$ 和 HF 反应； K_2MnF_6 和 SbF_5 反应。写出各步的化学反应方程式。

1-4 氟单质的反应性非常强，可与稀有气体氙发生反应。已知：



XeF_6 的立方晶型中有四聚体单元，Xe 与其中 5 个 F 的键长为 184 pm，与第 6 个 F 的键长为 223 pm。

1-4-1 在满足反应速率的前题下，应如何控制温度才有利于 XeF_6 的生成。

1-4-2 若在 523 K 下以 Xe 和 F_2 制取 XeF_6 ，并使产物中 $XeF_6/XeF_4 > 10$ ，计算说明 F_2 的平衡分压至少应保持在标准压力的多少倍（精确到小数点后第一位）？

1-4-3 指出 XeF_6 气体的分子构型。

1-4-4 说明 XeF_6 晶体中存在着什么样的离子？画出正离子的构型简图。

1-4-5 按照电子理论，将 XeO_2F_4 、 XeO_3F_2 、 XeF_6 酸性从大到小的顺序排列。

1-5 法国科学家盖·吕萨克也曾试图制备氢氟酸。1809 年，他把氟化钙与硼酸混和加热，但是却意外地制成了一种所谓的“氟酸气”A。气体 A 可与 ClF 发生反应，生成多卤阳离子 B 和一四面体阴离子 C，写出离子反应方程式，画出 B 的结构简图；将 A 通入碳酸钠溶液也可发生反应，写出离子反应方程式。

1-6 氟与硼可形成一系列硼的低卤化物，如：具有平面 D_{2h} 结构的 B_2F_4 、类似乙硼烷结构的 B_8F_{12} ，画出 B_2F_4 、 B_8F_{12} 的结构简图。

1-7 在 $FeCl_3$ 溶液中加入 NaF，然后再加入 $SnCl_2$ ，通过计算说明能否发生氧化还原反应。（已知 $\varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = +0.15 \text{ V}$ ， $K_f[FeF_6]^{3-} = 1.0 \times 10^{16}$ ，设有关物质的浓度都为 1.0 M）。

第 2 题（12 分）过渡金属配合物

2-1 1966 年首次报道了第一个四面体环戊二烯第一过渡金属羰基簇铁的化合物， $Cp_4Fe_4(CO)_4$ ($Cp = C_5H_5$)，为深绿色固体；该簇合物具有对称结构且符合 18 电子规则，红外光谱表明 CO 的振动频率特别的低，位于 1620 cm^{-1} 。

2-1-1 指出中心原子符合 18 电子规则的电子来源。

2-1-2 指出中心原子的杂化轨道。

2-1-3 写出该分子的配位化学式并画出该分子的空间结构

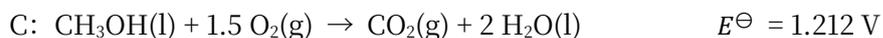
2-2 直到 1979 年才合成出第二个第一过渡金属的 $Cp_4V_4(CO)_4$ 衍生物，为黑色固体。

2-2-1 比较 $\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ 和 $\text{Cp}_4\text{V}_4(\text{CO})_4$ 的稳定性。

2-2-2 推测 $\text{Cp}_4\text{V}_4(\text{CO})_4$ 空间结构是否与 $\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ 相同, 给出理由。

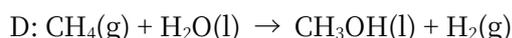
第3题 (8分) 燃料电池

$\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 均可作为燃料电池的燃料, 其反应式及 298.2 K 的标准电动势如下:



3-1 求上述三种燃料电池的比能量 (能量/质量)。作为人造卫星的电源, 哪一种燃料电池最理想?

3-2 有人拟利用天然气中的甲烷生产用于燃料电池的 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$, 其设想如下



3-2-1 请计算上述反应的 ΔG^\ominus 和 K^\ominus , 并对该反应工艺的可行性进行初步判断。

3-2-2 为提高反应物的转化率, 你可采用何种措施?

- (a) 提高温度 (b) 改变压力 (c) 加入惰性气体 (d) 采用高活性催化剂

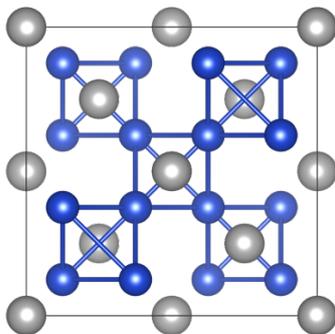
3-2-3 已知 $\Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_4(\text{g})] - \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})] > 0$, 则 $\Delta_c H_m^\ominus[\text{CH}_4(\text{g})] - \Delta_c H_m^\ominus[\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})]$:

- (a) 大于零 (b) 小于零 (c) 等于零 (d) 不能确定

3-3 设三个燃料电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$, 均不随温度变化, 则当温度升高相同的数值时, 对上述三种燃料电池的影响如何? 写出定量解析式及定性的排序。

第4题 (6分) 立方晶系二元合金

有一立方晶系二元合金, 单胞参数 $a = 703.4 \text{ pm}$ 。单胞中的金属 A 原子与金刚石中碳原子位置相同, 原子处于密堆积状态。在单胞中有若干金属 B 原子, 每 4 个 B 原子构成一个正四面体 (B_4), 已知晶胞中 B_4 的位置可看成填充于 A 原子堆积形成的四面体空隙中, 沿轴向的单胞投影示意图如图所示。



4-1 写出二元合金的化学式。

4-2 已知金属 A 和 B 的原子量分别为 24.31 和 53.55, 计算合金的理论密度。

4-3 晶胞的单位点阵型式。

4-4 实际上, 大部分该类结构二元合金的原子半径比 r_A/r_B 处于 1.1~1.4 之间, 假设沿单胞面对角线方向上的 B 原子在整个结构紧密接触, 计算金属 B 的原子半径和 r_A/r_B 值。

第5题 (6分) 环辛四烯及其双负离子

环辛四烯 (COT , C_8H_8) 最稳定的结构为船型, 与钾作用还原可得平面结构的环辛四烯双负离子 (COT^{2-})。

5-1 简要解释环辛四烯与其双负离子具有不同稳定构型的原因。

5-2 封闭的圆环中粒子的能级为

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m R^2}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

式中 n 为描述能级的量子数， R 是圆环的半径。 m 、 h 分别为电子的质量和 Planck 常数。若环辛四烯双负离子(COT^{2-})的离域 π 电子可近似描述为圆环中粒子，取 $R = 190 \text{ pm}$ ，试求其电子基态跃起到第一激发态所吸收光的波长。

第 6 题 (8 分) 矿石分析

$\text{MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 矿石难于被酸分解，通常采用熔融法分解试样。称取 2.002 g 此矿样，用 Na_2O_2 熔融后，加适量水浸取。浸取液经过煮沸，冷却后加硫酸酸化时会析出沉淀。待反应完全后，滤去沉淀物。滤液加入 50.00 mL 0.1000 M FeSO_4 溶液处理后，采用 0.01000 M KMnO_4 标准溶液滴定，消耗 18.04 mL。而沉淀物也在酸性条件下，用 10.00 mL 0.1000 M FeSO_4 溶液处理，再采用 0.01000 M KMnO_4 标准溶液滴定，消耗 8.24 mL。

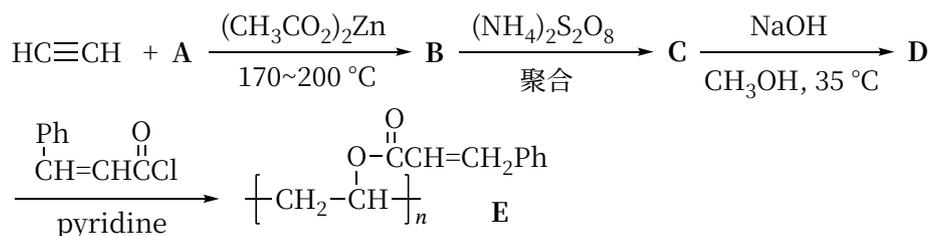
6-1 写出溶矿反应方程式，以及酸化时析出沉淀化合物分子式。

6-2 计算矿样中 MnO 和 Cr_2O_3 的质量分数。

6-3 若在沉淀物分析过程中，改用 HCl 代替 H_2SO_4 进行酸化，对分析结果是否有影响？为什么？

第 7 题 (5 分) 光刻胶

化合物 **E** 是一种负型光致抗蚀剂（又称光刻胶），大量用于印刷制版和电子工业的光刻技术中。其合成方法如下：

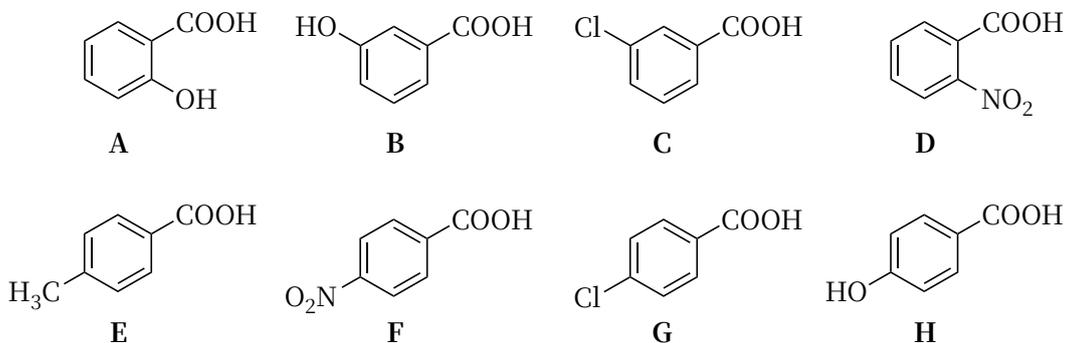


7-1 用结构简式表示 **A**、**B**、**C**、**D** 的结构。

7-2 光刻制版时，光刻胶 **E** 在紫外光照射下生成 **F**，溶解度下降。不见光的部分不反应，用溶剂溶解后得到影像。画出 **F** 的结构简式。

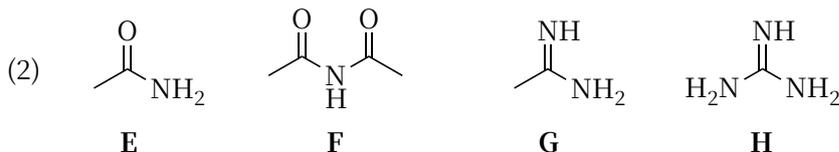
第 8 题 (8 分) 酸碱性与结构

8-1 请按酸性从强到弱给以下化合物排序：

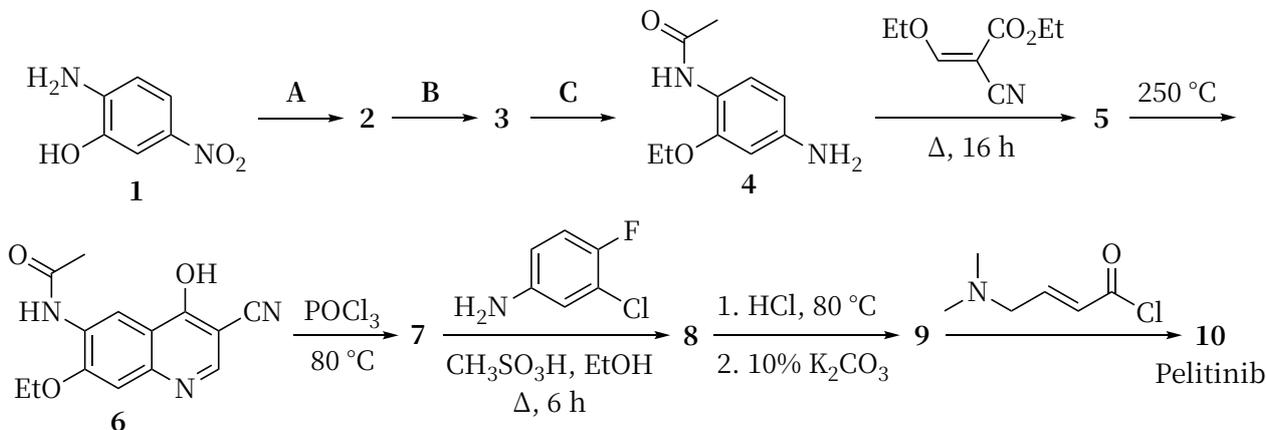


8-2 请分别按碱性从强到弱给下列两组化合物排序：



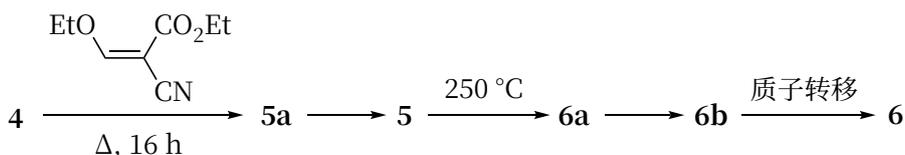


第9题 (14分) 抗肿瘤药 Pelitinib 的合成



9-1 写出上述各步合成反应产物 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10 的结构简式、步骤 A, B, C 所需的试剂及必要的反应条件。

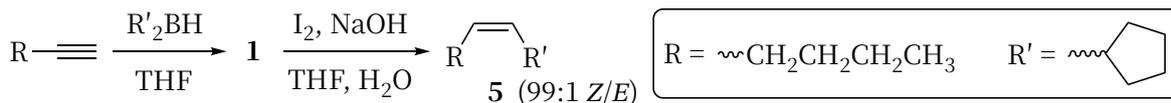
9-2 化合物 4 在加热回流条件下与 2-氰基-3-乙氧基丙烯酸乙酯反应经中间体 5a 转化为 5, 化合物 5 在 250 °C 条件下经 6a, 6b 中间体得到 6:



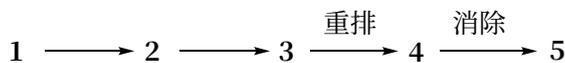
画出中间体 5a, 6a, 6b 的结构简式。

第10题 (10分)

以炔烃为原料经下列反应可制备烯烃:



10-1 化合物 1 与 I₂/NaOH 反应经历如下过程生成 5, 其中 2、3 为中间体。画出 1~4 的结构式, 并解释 Z-型烯烃为主要产物的原因。



10-2 画出下列反应中 6~11 的结构式。

