

## 第 35 届中国化学奥林匹克（初赛）试题（江苏卷）

### 第 1 题（10 分）书写反应方程式（要求系数为最简整数比）

- 1-1 钒铁(FeV)用  $\text{Cl}_2$  充分氯化。  
1-2  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{KClO}_3$  固体混合物高温下熔融，放出的气体均为黄绿色。  
1-3  $\text{TiCl}_3$  溶液与  $\text{CuCl}_2$  溶液反应。  
1-4 雌黄用  $\text{SnCl}_2$  的盐酸溶液还原为雄黄（已知雌黄和雄黄中砷含量分别为 60.91% 和 70.03%）。  
1-5  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  与足量水反应。

### 第 2 题（10 分）回答下列问题：

- 2-1 请解释为什么在 DNA 分子中，腺嘌呤与胸腺嘧啶含量相等，鸟嘌呤与胞嘧啶含量相等。

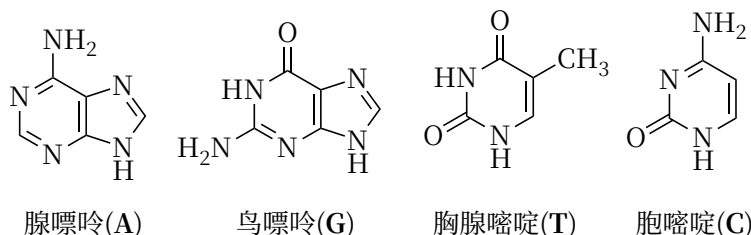


图1 碱基结构

- 2-2 钾氩定年法可用于分析火星矿物形成的年代。已知  $^{40}\text{K}$  衰变时，10.5% 为  $\beta^+$  衰变生成  $^{40}\text{Ar}$ ，89.5% 为  $\beta^-$  衰变生成  $^{40}\text{Ca}$ ， $^{40}\text{K}$  的半衰期为 12.5 亿年。试求  $^{40}\text{K}$  发生  $\beta^+$  衰变和  $\beta^-$  衰变的速率常数  $k_1$  和  $k_2$ 。  
2-3 写出与  $\text{N}_2\text{H}_4$  质子总数相同且含有非极性键的物质的分子式。  
2-4 画出分子式为  $\text{C}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  中所有 Cl 原子等价的物质的结构式。  
2-5 一般化学交联的聚合物难以进行二次利用，但如图 2 所示的 A、B、C 三种单体共聚后经紫外光照射可以形成交联聚合物，且该交联聚合物能够实现回收热塑加工。请简述该交联聚合物可热塑加工的基本原理。

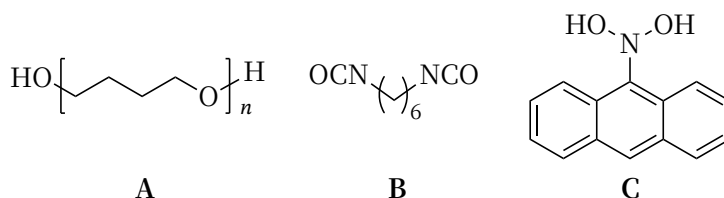


图2 三种单体结构

### 第 3 题（11 分）磷的混合卤化物

磷的混合卤化物在药物合成、阻燃等领域有广泛应用。某磷的混合卤化物 **M** 中磷的质量百分含量为 19.49%，其熔、沸点分别为 148.2 K 和 290.2 K，在  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的导电能力很弱。**M** 很容易转化为白色固体 **N**，**N** 是共价型离子化合物，在  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的导电能力很强，303 K 下升华并部分转化为 **M**。

- 3-1 通过计算和分析，确定 **M** 的化学式，并画出 **M** 的结构，在图上标注中心原子的杂化方式。  
3-2 画出 **N** 的结构，在图上标注中心原子的杂化方式。  
3-3 写出 **N** 的阳离子中所有的对称元素的种类和数量。

### 第 4 题（8 分）多金属氧酸盐

多金属氧酸盐(POMs)是由前过渡金属元素所形成的一类重要的无机功能化合物, 由于其阴离子的结构和尺寸具有可调性, 且具有表面氧原子丰富、热稳定性好等优点, 使其在光、电、磁材料及催化方面具有广阔的应用前景。

4-1 当钼酸盐水溶液酸化到 pH 小于 6 时, 可得到一种七聚的同钼酸盐, 其结构如图 3 所示。

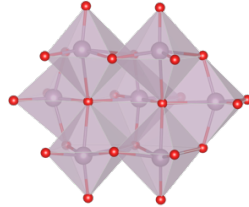


图 3 七聚同钼酸根的结构

4-1-1 写出四水七钼酸铵的化学式。

4-1-2 四水七钼酸铵的阴离子结构中有多少个端基氧原子 (只以双键连接 1 个金属原子)。

4-1-3 用方程式表示  $\text{MoO}_4^{2-}$  离子酸化得到七钼酸根离子的过程。

4-2 以四水七钼酸铵、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  等为原料, 发生非氧化还原反应可得到夹心型混合价锑的多酸阴离子簇  $[(\text{Sb}^{\text{III}}_3\text{O}_3)(\text{Sb}^{\text{V}}\text{Mo}_6\text{O}_{24})_2]^{11-}$ 。该多酸阴离子簇由 2 个  $[\text{SbMo}_6\text{O}_{24}]$  亚单元包裹 1 个  $[\text{Sb}_3\text{O}_3]$  片段形成夹心结构,  $[\text{SbMo}_6\text{O}_{24}]$  亚单元是由 6 个  $\text{MoO}_6$  八面体通过共棱相连形成闭合的环, Sb 原子位于空腔的中心并通过 6 个  $\mu_3\text{-O}$  键与周围的 6 个 Mo 原子相连。  $[\text{Sb}_3\text{O}_3]$  片段中 Sb 原子与 O 原子交替形成六元环。

4-2-1 5 个 Sb 原子总共连接了多少个 O 原子?

4-2-2 已知  $\text{Sb}^{\text{III}}$  的配位数为 4,  $\text{Sb}^{\text{V}}$  的配位数为 6, 请画出 5 个 Sb 原子与 O 原子形成的笼状簇的空间构型 (不需要画出电荷)。

4-2-3 为什么制备该多酸阴离子簇合物时需要严格控制 pH 范围在 5.4~5.7?

### 第 5 题 (10 分) 金属氮化物晶体结构

金属氮化物材料具有高硬度、高熔点、高热稳定性特点。最近, 科学家研究的某三元氮化物表现出特殊导电性质。该晶体结构如图 4 所示。每一层氮原子都是密置层, 且层间距相等。铁原子和钨原子相间填充在两层氮原子之间, 钨原子填充在氮原子形成的三棱柱配位体中心, 铁原子填充在氮原子形成的八面配位体中心。

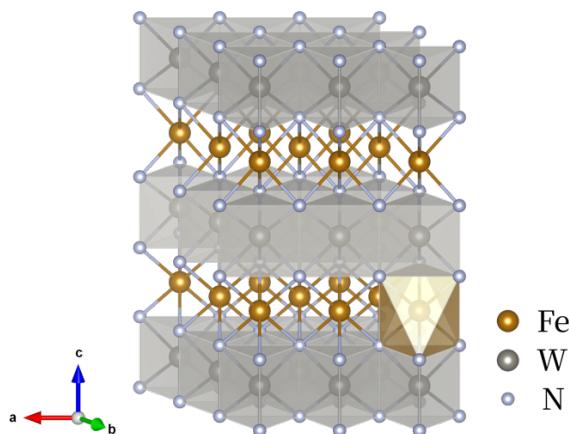


图 4 三元氮化物结构

5-1 请根据晶体结构画出一个晶胞 (N 放在顶点位置, 以  $\bullet$  表示 N 原子, 以  $\circ$  表示 Fe 原子, 以  $\otimes$  表示 W 原子), 并写出晶胞中金属原子的分数坐标。

5-2 分别用 A/B/C 表示氮原子, a/b/c 表示铁原子, a'/b'/c' 表示钨原子的堆积位置, 请表示出沿 *c* 轴方向原子的堆积方式 (如 AcBa'CbA)。

5-3 已知晶胞参数  $a = 0.2876 \text{ nm}$ ,  $c = 1.093 \text{ nm}$ 。

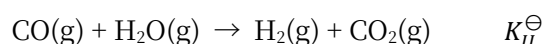
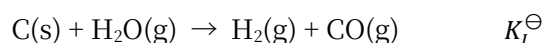
5-3-1 计算该晶体的密度  $d$ 。

5-3-2 计算该晶体中 W 原子与 N 原子的最短核间距  $L$ 。

5-4 该晶体中金属原子与氮原子之间的作用力有明显的共价成分, 表现出各向异性的金属导电性, 请指出晶体的导电方向, 并简要说明理由。

### 第 6 题 (8 分) 水煤气制备过程的化学平衡

水煤气制备过程会发生如下两个反应:



已知所涉及物质在 298 K 时的热力学数据如下表:

物质	C(s)	H <sub>2</sub> (g)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	-110.5	-393.5	-241.8
$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	5.74	130.7	197.7	213.7	188.9

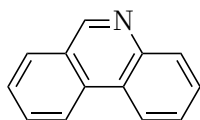
请作适当的近似处理, 回答以下问题。

6-1 求算以上两个反应在 1300K 时的平衡常数  $K_I^\ominus$  和  $K_{II}^\ominus$ 。

6-2 设 1 mol H<sub>2</sub>O 与过量的 C(s) 在 1300 K, 100 kPa 条件下反应达到平衡, 求各气体物质的摩尔分数 (若 6-1 问没能求算出结果, 可取  $K_I^\ominus = 50$ ,  $K_{II}^\ominus = 0.20$ )。

### 第 7 题 (9 分) 功能配合物的结构

菲啶(Phend)形成的铜配合物因在太阳能转化、发光二极管、荧光探针和抗癌荧光等光伏领域的应用而受到研究人员的重视。某实验将 0.089 g 菲啶(Phend)和 0.131 g PPh<sub>3</sub> 的 25 mL 甲醇溶液室温下搅拌 10 分钟, 然后加入含 0.049 g 氯化亚铜的 25 mL 甲醇溶液, 室温搅拌 3 小时得到黄绿色沉淀。过滤, 滤液室温下放置 10 天, 随着溶剂的缓慢蒸发, 得到 0.253 g 黄色晶体 A。晶体 A 的元素分析结果为(%): C 68.74 (68.89), H 4.53 (4.47), N 2.27 (2.60), 括号内为理论值。晶体结构表明 Cu 的配位数为 4。菲啶的结构见图 5。



Phend

图5 菲啶结构

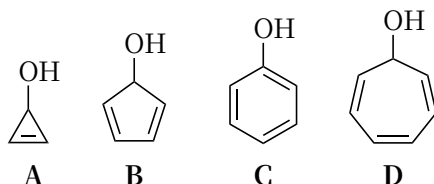
7-1 请通过计算和分析, 写出黄色晶体 A 的化学式。

7-2 画出 A 的结构, 写出形成体的价电子构型和杂化方式。

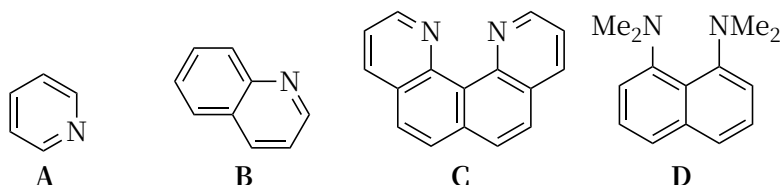
7-3 画出 A 可能的异构体结构。

### 第 8 题 (7 分) 有机化合物性质比较

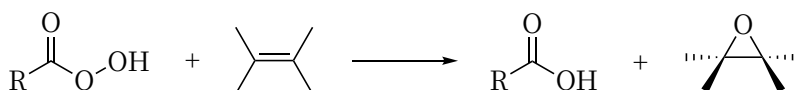
8-1 在酸性条件下, 请按失水从易到难给以下化合物排序:



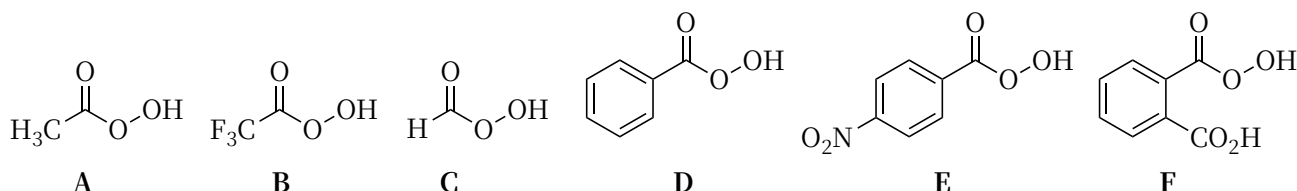
8-2 请按碱性由强到弱给以下化合物排序:



8-3 已知

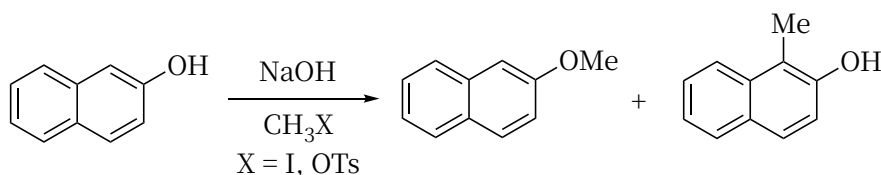


在相同条件下, 请按反应速率从快到慢给以下化合物排序:

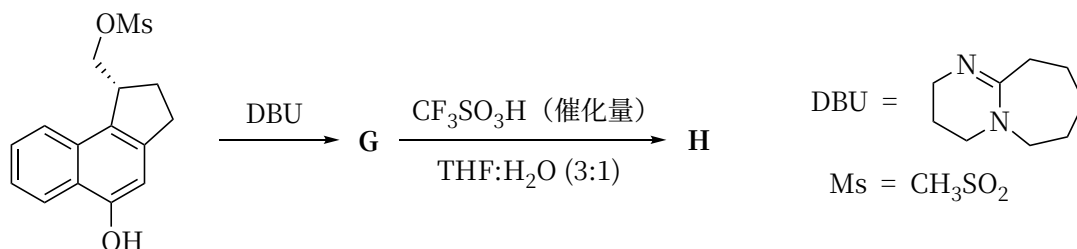


### 第9题 (12分)

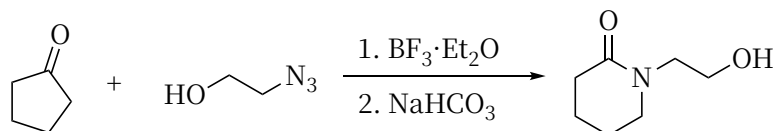
9-1-1 已知 2-萘酚与碘甲烷和对甲苯磺酸甲酯在碱性条件下反应情况如下, 请分析原因。



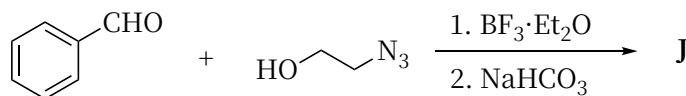
9-1-2 请画出以下反应中 G 和 H 的结构简式 (需画出产物的立体结构)。



9-2-1 环戊酮与 2-叠氮基乙醇能够发生如下的反应, 而环戊酮与 2-甲氧基乙基叠氮化物却不发生反应, 请画出以下转化过程中必定经过的四个关键中间体。

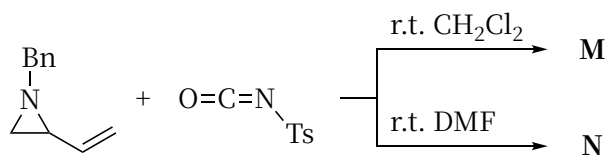


9-2-2 参照上述转化, 画出以下反应主要产物 J 的结构简式。



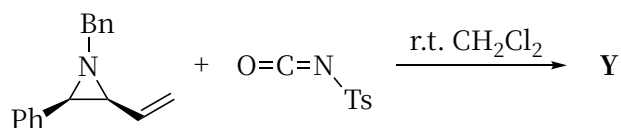
### 第10题 (13分)

10-1-1 反应溶剂可以影响氮杂环丙烷环化反应的产物。在不同的溶剂中，1-苄基-2-乙烯基氮杂环丙烷与对甲苯磺酰异氰酸酯反应选择性地得到五元环或七元环的产物。

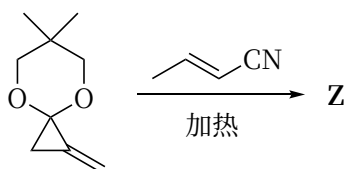


画出 M、N 的结构简式，并画出生成 N 的过程中必定经过的两个关键中间体。

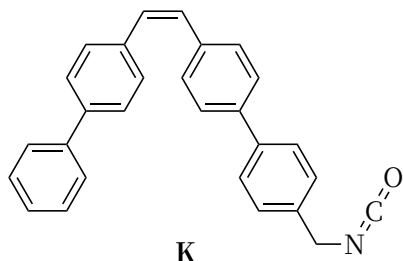
10-1-2 氮杂环丙烷上的取代基可以影响反应的产率和环化产物。(顺)-1-苄基-2-苯基-3-乙烯基氮杂环丙烷与对甲苯磺酰异氰酸酯只能得到较低产率的五元环产物。请画出该环化产物 Y 及该转化过程中必定经过的两个关键中间体的结构简式（须画出产物及中间体的立体结构，并标明 Y 手性中心的立体结构）。



10-2 请画出以下反应主要产物 Z 的结构简式。



10-3 化合物 K 是一种高效的清除溶液中有机胺类化合物的试剂。将其加入到溶有苄胺的四氢呋喃溶液中充分反应，没有明显沉淀产生，然后在 350 nm 紫外光的照射下，有白色固体析出。通过检测，溶液中已无苄胺。请画出该白色固体的结构简式，并解释白色固体析出的原因。



题目中缩写符号说明：Me：甲基；Et：乙基；Ph：苯基；Ts：对甲苯磺酰基；Bn：苄基；DMF：二甲基甲酰胺；r.t.：室温。理想气体常数  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。