

2021 年中学生化学金秋营试题 答案

2021 年 10 月 24 日上午 8:30-12:30 北京

第 1 题

1-1 氮的卤化物有着不同的性质。

1-1-1 为什么 NCl_3 常温下可以水解，但是 NF_3 不能？

1-1-2 $\text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3$ 轻轻的用羽毛触碰便会爆炸，释放紫色的碘蒸气，请写出爆炸性分解的方程式。

1-1-3 碘单质和浓氨水反应可以制得 $\text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3$ ，写出这个反应方程式。已知反应还生成了另一个化合物。

1-2 水的直接分解需要极高的温度，采用金属氧化物和氯化物可催化水的较低温分解，请补完下列方程式。已知这些反应涉及到了氧化还原，必要时会进行电解。补全下列两问的方程式。

1-2-1 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3 \text{FeO} + 1/2 \text{O}_2$
补全：_____

1-2-2 $2 \text{Cu} + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{CuCl} + \text{H}_2$
 $2 \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuCl}_2$ (电解)
补全：_____

$\text{Cu}_2\text{OCl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{CuCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$

1-3 Cr(III) 向 Cr(VI) 的转化是在碱性条件下用 H_2O_2 完成的，转化过程中生成了褐色中间体 CrO_8^{3-} 。写出该物种中 Cr 的氧化态和配体；而在酸性条件下 Cr(VI) 向 Cr(III) 的转化会生成一蓝色中间体，写出该中间体的化学式。

1-1-1 因为 N—F 键更稳定，N 没有 d 轨道能被进攻无法亲核水解，F 电负性太大无法亲电水解

1-1-2 $2 \text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3 \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3 \text{I}_2$

1-1-3 $3 \text{I}_2 + 5 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3 + 3 \text{NH}_4\text{I}$

1-2-1 $3 \text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$

1-2-2 $2 \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2 \text{HCl}$

1-3 Cr(V) ，配体均为过氧； CrO_5 或 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$

第 2 题

2-1 H_2^+ 是最简单的分子离子。它能不能稳定存在？并解释。

2-2 H 原子电离能 13.60 eV， H_2 的键能为 4.48 eV。请估算 H_2^+ 的电离能。

2-3 实际的电离能是 15.42 eV，与上一问计算有出入。请你解释最有可能造成误差的原因？

2-4 根据以上数据估算 H_2^+ 的解离能。

2-1 可以，有一个电子填入 σ 成键轨道，键级为 0.5

2-2 假设 H_2^+ 的键能为 H_2 键能的一半：

① $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}$ +13.60

② $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}$ +4.48

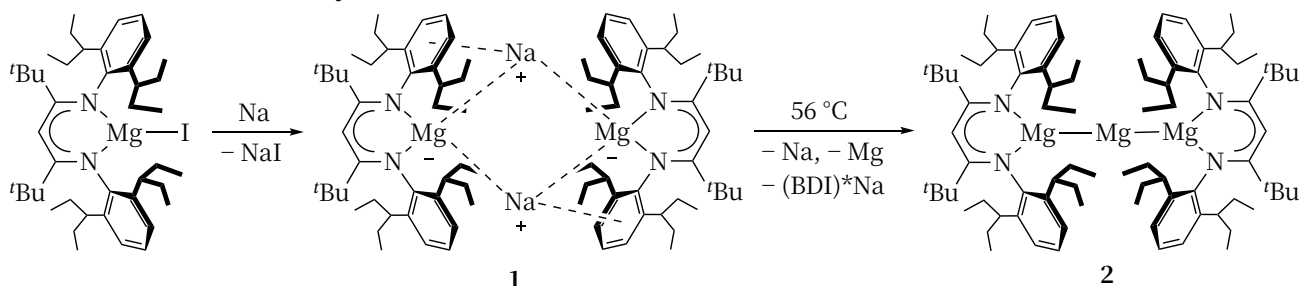
③ $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}$ +2.24

② - ③ + ① = 15.84 eV

2-3 H_2^+ 的键能（解离能）不等于 H_2 键能的一半

第3题

今年初，德国科学家 Sjoerd Harder 制备了如下的有趣的化合物：



3-1 请分别写出底物、产物 1、产物 2 中所有 Mg 和所有 Na 的氧化态。请写出 1 到 2 这个反应的方程式。

3-2 2 的稳定性大于 1。请从成键角度解释原因。

3-3 2 的反应活性远远大于块状金属镁(hcp)。请解释原因。

3-4 研究者使用正丁基碘和物质 2 反应，得到 1:1:1 的三个产物。已知所有的 Mg 均为+2 价，其中一个产物是格氏试剂。写出这个方程式。物质 2 可缩写为(BDI)Mg-Mg-Mg(BDI)。

3-1 底物: Mg(II) 产物 1: Mg(I) Na(I) 产物 2: Mg(I, 0, I) 10.1038/s41586-021-03401-w



3-2 2 中存在金属键，而 1 依靠 Na^+ 与 Mg、苯环之间的分子间力结合。

3-3 2 中 Mg(0)的配位数为 2，hcp 中配位数为 12。所以 2 中的 Mg 更加活泼。



第4题

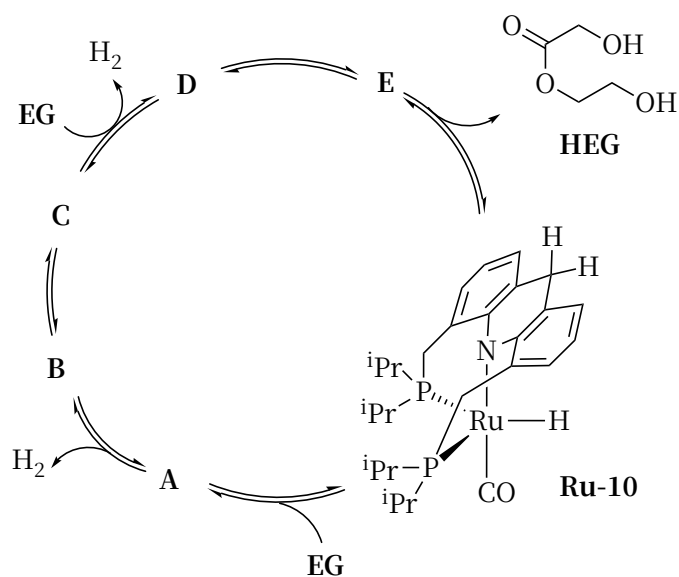
4-1 合金 M 可逆吸氢成为 MH。在 25 °C 下，MH 释放氢气，氢气分压 0.50 bar。为让氢气分压为 1.5 bar，需要加热到什么温度？提示：可以作出合理近似。已知 $S_m^\ominus(\text{H}_2) = 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

4-2 日本科学家发现一些甲苯和甲基环己烷可通过可逆放氢达到储氢效果。我国科学家发现，环己醇钠和环己醇也可有此类效果

4-2-1 请分别写出环己醇和环己醇钠脱氢反应方程式。

4-2-2 请从热化学方程式角度，判断上面哪个反应吸热更多。并解释原因。

4-3 某课题组通过 Ru-10 来实现甘醇（乙二醇，EG）脱氢聚合。循环图如下。



以下是关于这个循环的一些信息：

1. B 到 C 和 D 到 E 这两个过程有新的羰基生成。
2. 螯合配体和 CO 配体始终没有变。
3. B 和 D 中均有新的环系生成。并且，这两个环的大小不一样。
4. E 既可以脱掉酯，回到原物质；还可以进行异构化形成 A'（可再结合甘醇进入下一循环）。

4-3-1 请画出上图 A~E 的结构，以及 A' 的结构。在这些结构中，所有的 Ru 均为 6 配位。

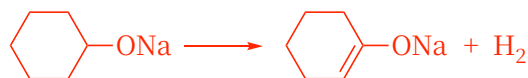
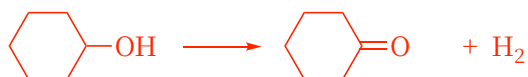
4-3-2 请写出 A 中，Ru 的价电子组态。A 视作正八面体。

4-1 对于反应： $2 \text{MH}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{M}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，固体的熵可忽略，所以 $\Delta S_m^\ominus = +130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

反应在 298 K 下 $K^\ominus = 0.5$ ， $\Delta G_m^\ominus = +1.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\Delta H_m^\ominus = +40.67 \text{ kJ mol}^{-1}$

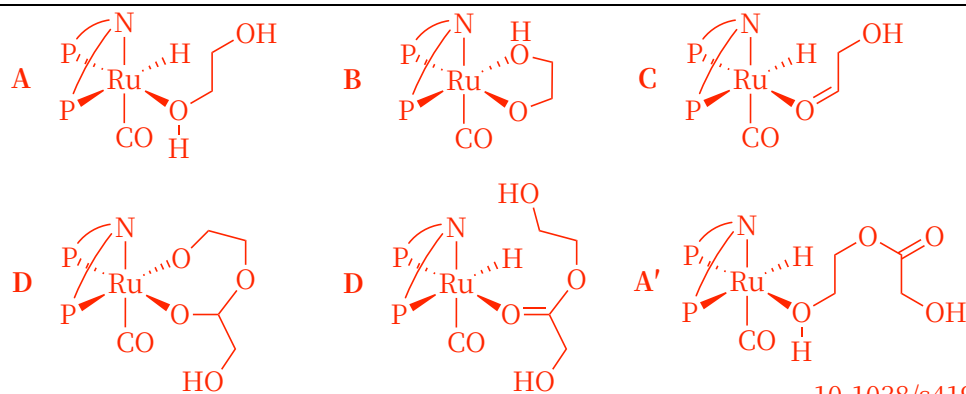
$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

因此在 319 K 下 $K^\ominus = 1.5$



4-2-1

4-2-2 第二个反应，因为醇的酸性强于酮，所以醇钠更稳定，醇钠变为烯醇钠更困难



4-3-1

4-3-2 $(t_{2g})^6(e_g)^0$

10.1038/s41929-019-0265-z

第5题

5-1 MoS_2 可在 Ar-H_2 混合气氛的作用下生成一种原子簇。这种原子簇可以抽象成立方体，我们称为“赝立方体”。立方体中，Mo 占据面心，S 占据顶点。写出这个原子簇的组成。写出制备的方程式。

5-2 对这个原子簇的晶体描述如下：三方晶系，R心六方点阵。 $a = b = 920 \text{ pm}$ ， $c = 1088 \text{ pm}$ 。过原点平行 c 轴有个 C_3 轴。 c 轴(0, 0, 0.500)有一个原子簇的对称中心。(0, 0, 0.217)有一个 S 原子。Mo—S 键长246 pm，对应的 Mo—S—Mo 键角是 69.0° 。

5-2-1 除了对称中心，这个原子簇还可能有什么对称元素？

5-2-2 求一个原子簇内，沿着 c 轴方向的 S-S 间距。

5-2-3 请直接写出 Mo—Mo 键长

5-3 原子簇内一部分 S 可以被 Te 取代，取代后的晶体具有低温超导特性。已知取代方式只能是 Te 取代赝立方体沿 c 轴的体对角线的两个 S。且 Te 在这些位置的分布概率为 60%。Te 取代前后晶体结构不受任何影响。

5-3-1 写出取代后，原子簇的组成化学式。

5-3-2 写出所有可能被 Te 取代的位置的坐标。

5-4 Mo-S 簇可以作为电极材料，这是因为 S 组成的相互连接的平行六面体空隙可放入金属离子。这个簇与 Zn 组成的电池中，有两个放电平台，请你解释原因。并判断 Zn 离子最大数量并解释原因。写出 Zn 离子数量最大时的化学式。已知此时 S 的氧化数为-2。

5-1 Mo_6S_8 ; $6 \text{ MoS}_2 + 4 \text{ H}_2 \rightarrow \text{Mo}_6\text{S}_8 + 4 \text{ H}_2\text{S}$

5-2-1 原子簇可近似看作 O_h 点群，可能有的对称元素包括：3 C_4 、4 C_3 、6 C_2 、6 σ_d 、3 σ_h

5-2-2 $(1-2 \times 0.217)c = 616 \text{ pm}$

5-2-3 $\sin(69^\circ \div 2) \times 246 \times 2 = 279 \text{ pm}$

5-3-1 $\text{Mo}_6\text{S}_{6.8}\text{Te}_{1.2}$

10.1021/acs.inorgchem.0c00017

5-3-2 (0, 0, 0.217)、(0, 0, 0.783)、(1/3, 2/3, 0.550)、(1/3, 2/3, 0.116)、(2/3, 1/3, 0.884)、(2/3, 1/3, 0.450)

5-4 因为有空隙相邻，可容纳两个 Zn^{2+} ，先填和后填电势不一样。最大数量为两个，再多金属价态低于+2。此时为 $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

10.1021/acs.inorgchem.5b02362

第6题

测定原油中硫含量最常用的方式是，取原油样品，放入高压氧瓶中完全燃烧，待反应停止后加入水吸收燃烧产物，转入瓶中。再洗涤燃烧瓶，洗涤液一并转入瓶中。得到大约 50 mL 溶液。然后加入 1.2 g mL^{-1} 的 KI 溶液约 0.2 mL 作为指示剂。但是，燃烧产物往往含有三价铁，这导致指示剂加入后液体会变黄。为了除去黄色，加入微量铝粉（大约 10 mg）使黄色消失。加入 100 mL 95% 乙醇溶液，然后用硝酸铅标准溶液进行滴定。到终点后，溶液体积约为 180 mL。

6-1 写出滴定反应方程式。

6-2 写出加入 KI 后变黄和加入铝粉后消除黄色这个过程中发生的所有反应的离子方程式。

6-3 请通过计算证明使用 KI 做指示剂（KI 式量 166）的合理性。已知： $K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2) = 6.5 \times 10^{-9}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = 1.7 \times 10^{-8}$ 。

6-4 滴定过程如下：

1. 标定硝酸铅：取一些硝酸铅样品配置成溶液。准确移取 25.00 mL 0.1020 M 硫酸标准溶液滴定硝酸铅溶液，指示剂为 KI。以硝酸铅溶液滴定，至终点消耗 22.60 mL。求硝酸铅溶液浓度。

2. 取 1.4500 g 原油样品，以题干步骤进行滴定。至终点消耗硝酸铅标准溶液 28.20 mL。求原油中硫的质量分数。



6-3 在终点时， $[\text{I}^-] = 8.0 \text{ mM}$ ，当 PbI_2 开始沉淀， $[\text{Pb}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。未沉淀的 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.69 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。假设滴定体积为 25 mL，滴定剂浓度为 0.1 M，终点时 $[\text{PbSO}_4] = 0.014 \text{ M}$ 。终点误差大约为 -5%，可以接受。



第 7 题

7-1 某 6.500 g 聚丙烯样品的“分子数量-聚合度”如下表所示，求这个样品的数均分子量和重均分子量。（已知聚丙烯单体式量 42.08）

聚合度	44	46	48	50	52	54	56
分子数 $\times 10^{16}$	5	19	32	40	31	20	4

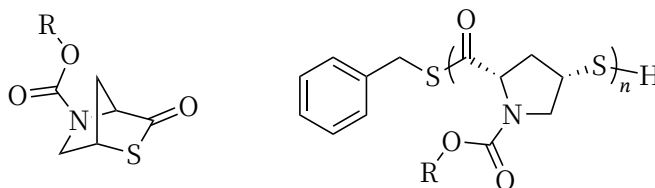
7-2 亚克力又叫有机玻璃，其化学名为聚- α -甲基丙烯酸甲酯。

7-2-1 标出亚克力中的手性中心。只标一个聚合片段的即可。

7-2-2 设一条链的聚合度为 1000。聚合物单体式量 100。求这条链的立体异构体数。

7-2-3 已知在近 20 年，世界年平均亚克力板产量 100 万吨。假设所有链聚合度全是 1000，请问在不对立体构型作出任何控制的条件下，这 20 年间的产品是否能涵盖上一问中所有种类的立体异构体？通过计算说明。

7-3 下图中左侧的物质为单体，其可以聚合得到右侧中的聚合物。

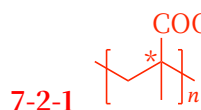


7-3-1 研究人员使用 PhSH 为链引发剂，三乙胺作碱。写出链引发方程式。写出链增长方程式（写出一个即可）。

7-3-2 一般而言，这种反应由于硫酯容易发生硫酯交换反应而导致链转移，从而导致反应十分不可控。然而这个反应却有较高的可控性，请解释原因。

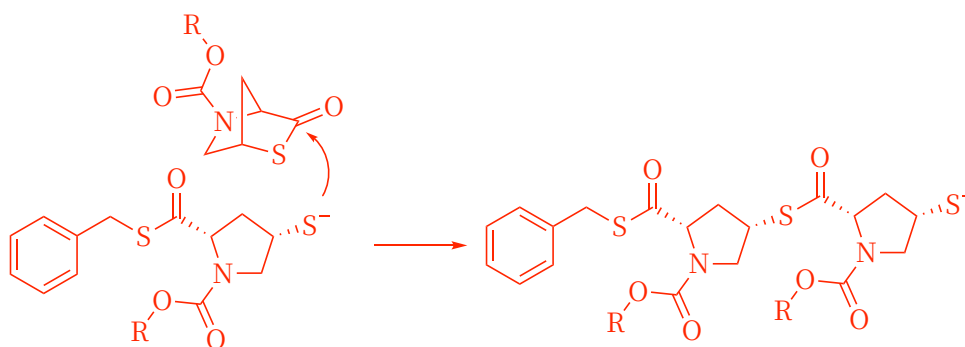
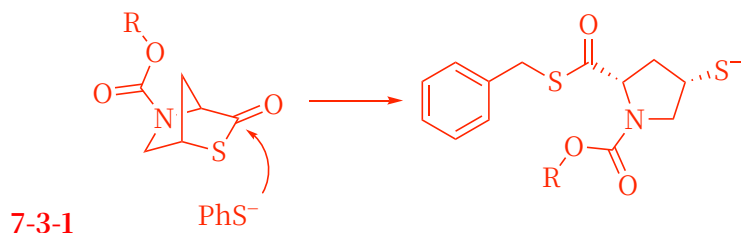
7-1 数均分子量 = $\frac{\sum nM}{\sum n} = 2103$

重均分子量 = $\frac{\sum nM^2}{\sum nM} = 2110$



7-2-2 2^{1999}

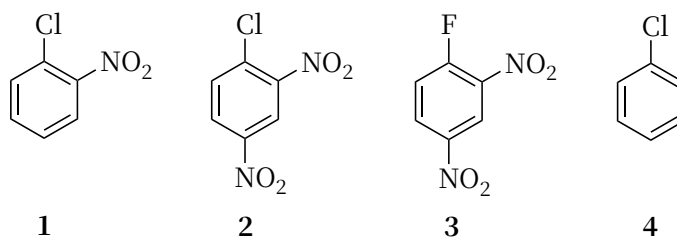
7-2-3 分子数量为 10^7 ，比 2^{1999} 小，不可以



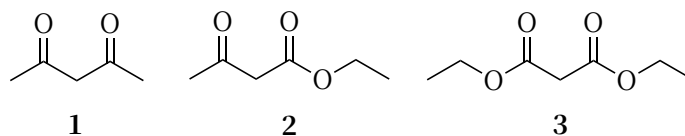
7-3-2 因为双环体系开环取代速度快很多，副反应速率不够影响到主反应。

第 8 题 (注：每一问均只写最强<快>的和最弱<慢>的)

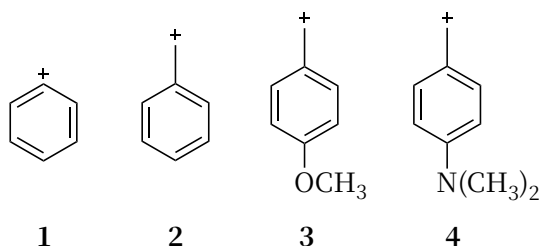
8-1 对以下四个物质亲核取代速率作出排序：



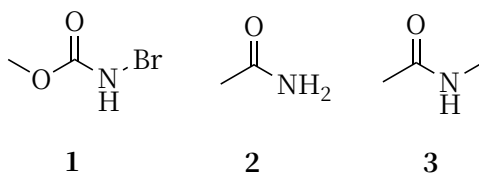
8-2 比较下列三个物质酸性：



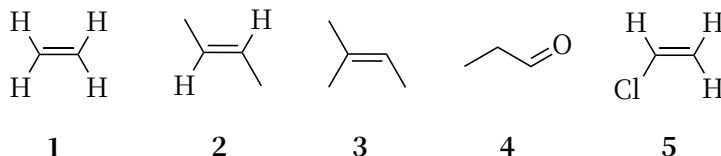
8-3 比较下列碳正离子稳定性：



8-4 比较下列物质的酸性:



8-5 比较下列物质与 HBr 加成速率:



8-1 3 >> 4

8-2 1 >> 3

8-3 4 >> 1

8-4 1 >> 3

8-5 4 >> 1

第9题 解释下列现象原因。(可通过反应式表示)

9-1 (S)-2-溴丙酸在氢氧化钠水溶液中反应得到了构型保持的(S)-乳酸。

9-2 苯甲酸环辛醇酯在 HAc/NaAc 溶液中反应得到醋酸环辛醇酯。

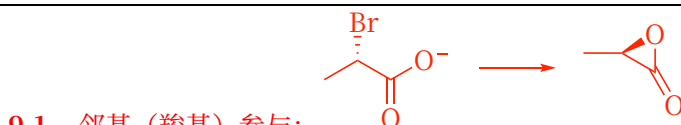
苯甲酸-5-氧杂环辛醇酯在 HAc/NaAc 溶液中反应, 反应速率是上个反应的 48000 倍, 并且产物不但有醋酸-5-氧杂环辛醇酯, 并且有醋酸-3-(1-环丁醚基)丙醇酯的生成。(两者比例 7:3)

9-3 在对甲基苯磺酸(2-苯基)-乙醇酯中醇部分苯基的对位取代一个 R 基, 将该物质放在醋酸中进行反应, 发生乙酰氧基对-OTs 的取代。产率和 R 基的关系如下所示:

-NO₂: 0 -CF₃: 0 -Cl: 0 -H: 37% -Me: 70% -OMe: 94%

请解释之。

9-4 2-甲基-2-戊烯发生硼氢化-氧化反应。使用的硼烷为乙硼烷。该反应 25 °C 下得到 2-甲基-3-戊醇, 160 °C 下得到 4-甲基戊醇。解释这个现象。



9-1 邻基 (羧基) 参与:



9-2 存在中间体:

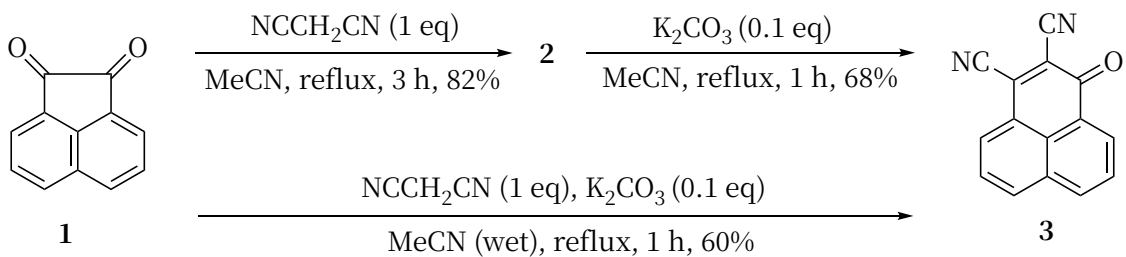


9-3 存在中间体:

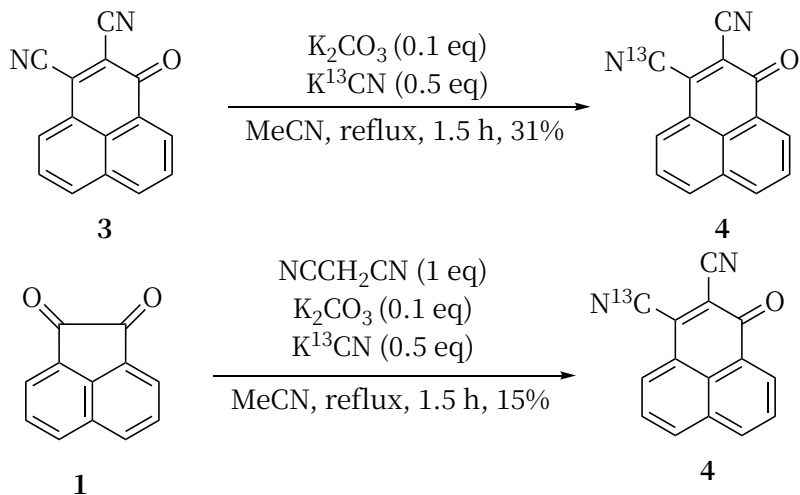
9-4 低温得到正常产物, 高温下 B-H 对烯烃加成可逆, 最终得到位阻最小的末端产物

第10题

研究人员用以下反应构造稠环化合物。



为了研究这个反应机理，研究人员进行了下面的反应。



10-1 画出空缺的中间体 2。

10-2 画出中间体 2 经过反应得到产物 3 的反应过程。要求画出 4 个关键中间体。

10-3 产物 3 与正丁基胺发生反应，请在产物 3 中标识反应位点，判断哪个位点是更主要的反应。

10-4-1 底物 1 和对硝基苯乙腈反应，画出这个反应的产物。

10-4-2 底物 1 和氰基乙酸乙酯反应，画出产物。

10-1

10.1021/jo5016932

10-2

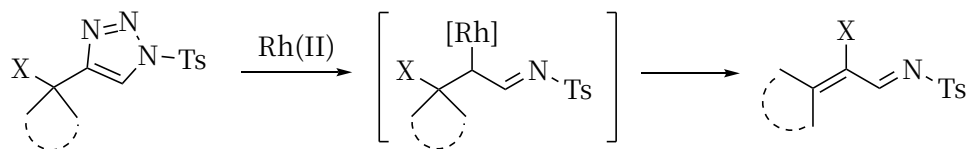
10-3

，用标记的为更主要的 S_NArH 反应位点

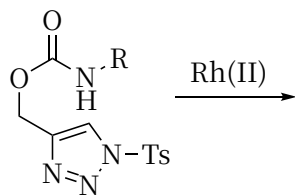


第 11 题

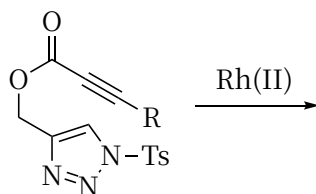
研究人员用以下反应将三氮唑变成铑卡宾:



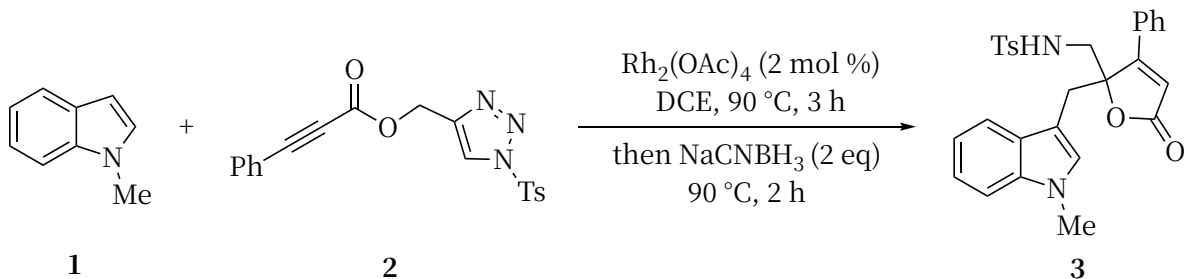
11-1 画出以下反应的产物。

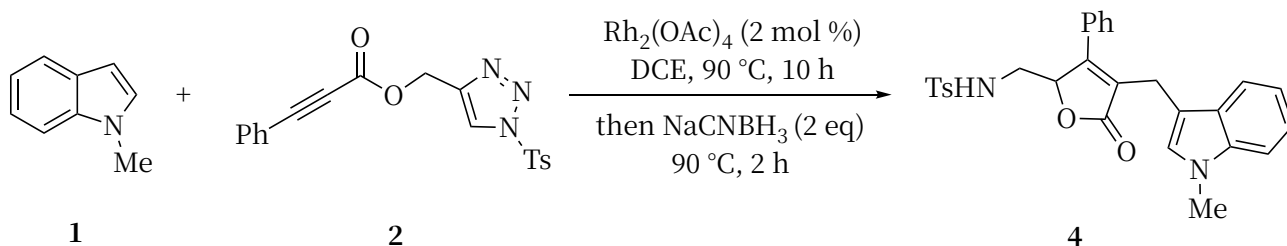


11-2 请画出这个反应的产物与乙基乙烯基醚的反应产物: (已知 R = Ph)



11-3 研究人员进行了以下反应:

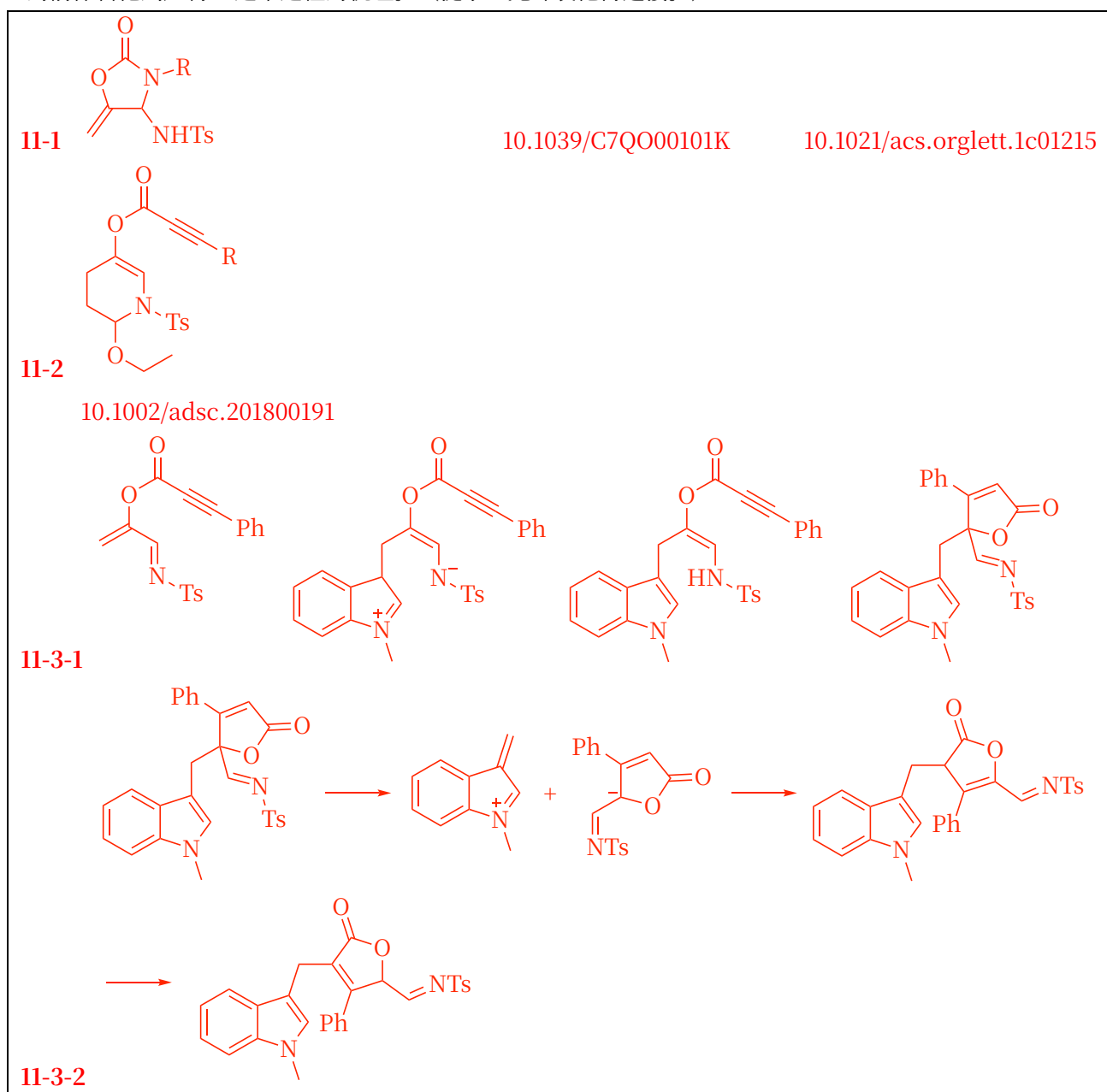




已知氰基硼氢化钠只用于还原产物中的 C=N 为 C-N。

11-3-1 请画出得到产物 3 的机理。

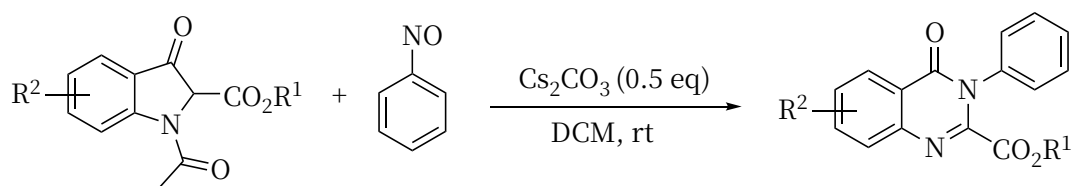
11-3-2 在加入氰基硼氢化钠之前延长反应时间至 10 h，再加入氰基硼氢化钠，得到了另一个产物 5。写出产物 5 的前体转化到产物 5 这个过程的机理。（提示：先碎裂化再连接。）



第 12 题

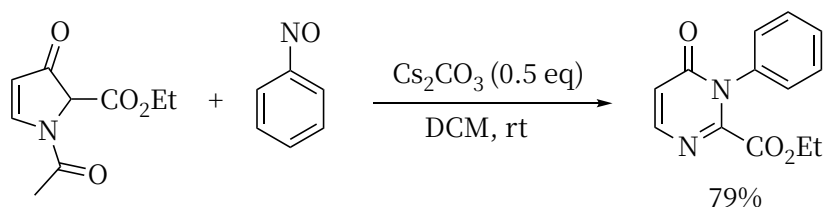
研究者做了如下反应得到喹唑啉酮：

反应 1:

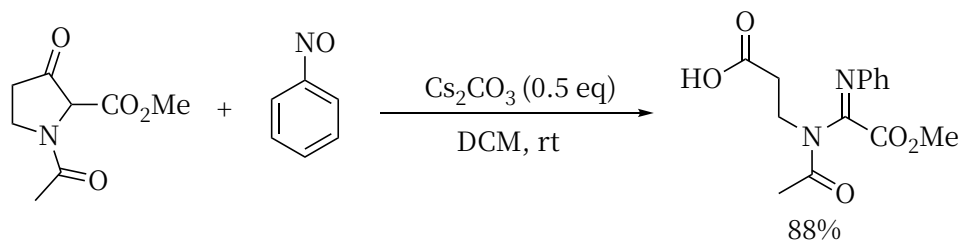


为了探索这个反应的机理，研究者又做了如下两个反应:

反应 2:



反应 3:



12-1 写出反应 3 的机理。反应经过一个四元环中间体。

12-2 写出反应 1 的机理。与 12-1 重复的过程可以直接省略。

12-3 N 上连有乙酰基时产率最高，而连 H 时只能检测到痕量产物，连甲基检测不到产物。请解释原因。

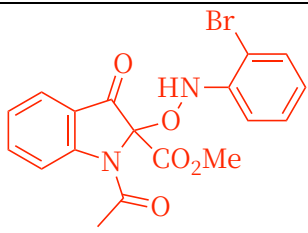
12-4 当反应 1 中亚硝基苯的邻对位有吸电子基团取代时，反应会得到一个无法转化为喹唑啉酮的副产物。请以邻溴亚硝基苯为例，画出反应得到的这个副产物，并解释为什么会生成这个产物。

12-1

10.1021/acs.orglett.1c01235

12-2

12-3 吡啶环需要保护防止被亚硝基苯氧化，甲基保护能力不足



12-4

，因为拉电子基团使碳负可以进攻亚硝基的 O，得到被稳定的 N 负离子