

# 2022 年全国中学生化学竞赛春季联赛

2023 年 月 日

## 第一部分 无机化学

### 第 1 题 (10 分)

1-1 次磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_2$  及其盐类具有还原性，次磷酸钠盐为一水合物，在工业上被广泛用于表面镀镍过程。利用次磷酸钠和  $\text{NiSO}_4$  配成化学镀液，控制  $\text{pH} = 4\sim 6$ ，在金属表面镀镍时次磷酸盐被氧化成亚磷酸盐。

1-1-1 写出次磷酸钠盐的化学式。

1-1-2 写出化学镀镍反应的离子方程式。

1-2 向次磷酸中加入  $\text{CuSO}_4$  水溶液，加热到  $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ ，析出一种红棕色的难溶物 A，反应所得溶液中含有硫酸和磷酸，X 射线衍射证实 A 是一种类似于纤锌矿 ( $\text{ZnS}$ ) 的六方晶体。温度超过  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时，A 发生分解，生成铜和一种无色气体。

1-2-1 写出 A 的化学式。

1-2-2 写出次磷酸和  $\text{CuSO}_4$  水溶液反应的方程式。

1-2-3 写出 A 分解反应的方程式。

1-2-4 A 在氯气中会剧烈反应，写出该反应的方程式。

### 第 2 题 (24 分)

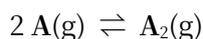
无机化合物 A 是白色固体，它不溶于水，是一个很强烈的爆炸物。当温度高于  $250\text{ }^\circ\text{C}$  时，它分解为固体 B 和气体 C (反应 1)， $300\text{ }^\circ\text{C}$  时发生剧烈爆炸。A 与溴反应迅速，生成物中也含有气体 C (反应 2)。固体 B 不溶于水或盐酸，但可以溶于热的稀硝酸，得到溶液 D 和无色气体 E (反应 3)。E 无色，遇空气变为红棕色，溶液 D 用盐酸处理时得一白色沉淀 F (反应 4)。气体 C 一般不发生化学反应，但与热的金属镁作用可生成白色固体 G (反应 5)，G 与水作用得到另一种白色沉淀 H 和气体 I (反应 6)，气体 I 可使湿润的 pH 试纸迅速变蓝。化合物 A 也可由一种弱酸 J 和溶液 D 制得，反应非常灵敏 (反应 7)。

2-1 写出 A~J 各物质的化学式。

2-2 写出反应 1~7 的方程式并配平。

### 第 3 题 (26 分)

将纯净的 NO 气体收集于带可控活塞的密闭容器中，起始压强为  $100\text{ kPa}$  并加热至  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，发现 NO 按如下方式反应且反应完全：3 分子 NO 转化为 2 分子三原子化合物，其中一种为顺磁性物质 A，另一种为抗磁性物质 B，将温度维持在  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，使体系压强保持  $100\text{ kPa}$ ，称为状态 I；之后保持体系的体积不变，自然冷却至  $25\text{ }^\circ\text{C}$  即到达状态 II。已知在上述过程中，B 不发生化学反应，而 A 在该温度区间有下述二聚平衡 (所有气体均按理想状态处理)：



3-1 写出 NO 转变的反应方程式。

3-2 计算 A 二聚反应在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  和  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时平衡常数 (设焓变与熵变不随温度改变)。

3-3 计算状态 I 体系中各气体的分压以及 A 的摩尔浓度。

3-4 计算体系在状态 I 的体积 ( $V_1$ ) 与起始体积 ( $V_0$ ) 的比。起始是指假设 NO 未反应时。

3-5 计算状态 II 体系的平均摩尔质量。

物种	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S_m^\ominus$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
A(g)	33.18	240.1
A <sub>2</sub> (g)	9.16	304.3

#### 第 4 题 (20 分)

正负离子半径相近时可联合进行密堆积。在光电、催化等领域都有重要应用的钙钛矿 ABO<sub>3</sub> 型材料中, 半径大的正离子 A 与氧离子联合作密堆积, 正离子 B 填氧离子形成的八面体空隙中。立方钙钛矿中 A—O 密置层作立方密堆积, 其中 BO<sub>6</sub> 八面体共顶点连接; 六方钙钛矿中 A—O 密置层作六方最密堆积, 其中 BO<sub>6</sub> 八面体共面连接, 高价正离子之间的距离很短, 对材料的电子结构和性能有显著影响, 该类结构的材料也是研究热点之一。

4-1 画出 A—O 联合密堆积层结构示意图并示出二维周期。

4-2 以 A 离子为原点, 写出立方钙钛矿结构中一个晶胞内所有原子的坐标。

4-3 以 A 离子为原点, 写出六方钙钛矿结构中一个晶胞内所有原子的坐标。

4-4 假设氧离子 (半径为 140 pm) 相互接触, 计算上述两种结构中 B 离子之间的距离。

#### 第 5 题 (16 分)

酸性介质中, 重铬酸钾 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 式量 294.18) 可以氧化一级醇, 使之变为酸, 该反应可用于酒中醇含量的测定。

重铬酸钾标准溶液配制与应用: 称取 0.7500 g 重铬酸钾溶解于 125 mL 蒸馏水, 缓慢加入 70 mL 浓硫酸, 搅拌均匀。冷却至室温后, 定量转移至 250 mL 容量瓶, 以蒸馏水稀释至刻度。取 25.00 mL 重铬酸钾溶液, 用硫酸亚铁铵溶液滴定, 消耗 25.20 mL (V<sub>0</sub>)。

为测定某酒中的乙醇含量, 移取 1.00 mL 酒至 100.0 mL 容量瓶, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。取 10.00 mL 上述溶液至具塞锥形瓶, 在冰水浴条件下缓慢加入 25.00 mL 所配重铬酸钾标准溶液。反应 30 分钟后, 以上述硫酸亚铁铵溶液滴定至终点, 消耗 10.40 mL (V<sub>1</sub>)。

5-1 写出重铬酸钾氧化乙醇的反应式并配平, 指出氧化反应前后溶液颜色的变化。

5-2 写出并配平亚铁离子与重铬酸钾的反应。

5-3 计算重铬酸钾标准溶液和硫酸亚铁铵溶液的浓度。

5-4 乙醇的密度为 0.789 g mL<sup>-1</sup>, 计算酒中醇 (以乙醇计) 的体积百分含量(V/V%)。

#### 第 6 题 (10 分)

葡萄酒制作中常加入二氧化硫, 以控制酵母菌的发酵, 从而获得不同类型的葡萄酒。二氧化硫也可控制杂菌, 以免破坏葡萄汁; 发酵过程结束后, 仍需二氧化硫去除残留酵母菌。但是, 过高含量的二氧化硫对人体有一定危害。欧盟规定红葡萄酒中二氧化硫的最高含量为 160 mg L<sup>-1</sup>, 可采用标准碘溶液滴定葡萄酒中的二氧化硫。移取 25.00 mL 0.01560 M 的硫代硫酸钠标准溶液于锥形瓶中, 加入 0.5 mL 淀粉指示剂, 以碘溶液滴定至淡蓝色, 消耗碘标准溶液 20.60 mL (V<sub>1</sub>)。

移取 25.00 mL 葡萄酒样品于碘量瓶中, 置冰水浴中, 加 0.5 mL 配制好的淀粉指示剂, 5 mL 硫酸溶液, 用标定好的碘标准溶液迅速滴定至淡蓝色, 消耗碘标准溶液的体积为 20.32 mL (V<sub>2</sub>)。以水替代样品, 操作同上, 消耗碘标准溶液 0.30 mL (V<sub>0</sub>)。

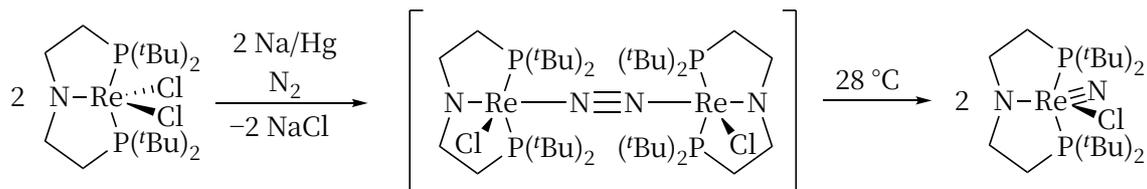
6-1 写出水溶液中二氧化硫与碘反应的方程式并配平。

6-2 计算碘溶液的浓度。

6-3 计算葡萄酒样品中游离二氧化硫的含量( $\text{mg L}^{-1}$ )。

### 第7题 (12分)

氮是生命不可或缺的元素之一，但是地球上氮主要以氮气的形态存在，氮气分子具有极高的稳定性，很难活化。天然的固氮酶可以在常温常压下将氮气转化为氨，而人工固氮则需要高温高压下才能迫使氮气与氢气反应得到氨。金属配合物能够通过和氮气配位来降低氮氮三键的键级，从而降低氮气活化的能垒，是当前的重点研究方向。活化氮气的关键步骤是氮氮三键的断裂，下面的反应即是一个例子(*t*-Bu 为叔丁基)：



7-1 写出  $\text{N}_2$  的分子轨道。

7-2 写出  $\text{N}_2$  分子最高已占轨道和最低未占轨道特点 ( $\sigma$ 或 $\pi$ 轨道? 是否有对称中心?)

7-3 写出上述反应中反应物、中间体和产物中 Re 的氧化态。

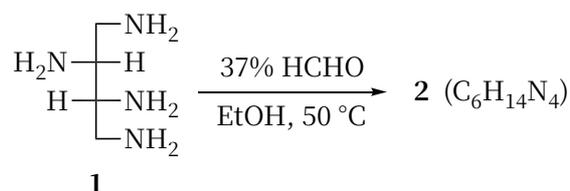
7-4 简要分析第二步反应的推动力，指出导致氮氮三键断裂的原因。

## 第二部分 有机化学

### 第1题 (13分)

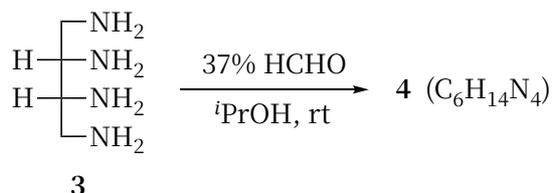
Aminals (缩醛中的两个氧原子被氮原子置换) 被认为是简便可得的、稳定的、实用的反应底物。依据所提供的相关信息，回答以下问题：

反应一：



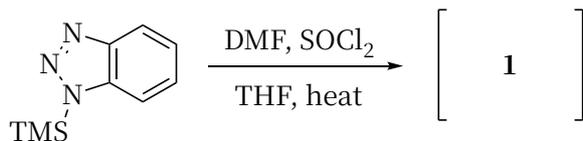
提示：将外消旋体或对映体纯的化合物 **1** (1.9 mmol)与甲醛(3.8 mmol)反应可以 45 %的产率转化为顺式二环产物 **2**。顺式产物 **2** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱 ( $\text{D}_2\text{O}$  为溶剂) 展现了 5 个信号峰，其化学位移  $\delta$  分别为 3.88, 3.49, 2.93, 2.83 以及 2.69；其积分比为 1:1:1:1:1，表明化合物 **2** 具有一定的对称性。

反应二：



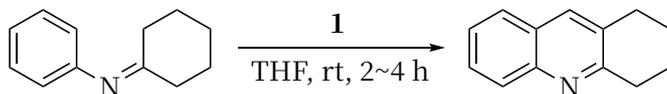
提示：将化合物 **3** (2.1 mmol)与甲醛(3.8 mmol)反应高产率转化为反式二环产物 **4**。反式产物 **4** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱 ( $\text{D}_2\text{O}$  为溶剂) 展现了 4 个信号峰，其化学位移  $\delta$  分别为 3.84, 3.46, 2.95 以及 2.42，其积分比为 1:1:1:2，表明化合物 **4** 具有高度的对称性。





画出中间体 **1** 的结构式，并画出其转换过程。

3-2 芳基亚胺与中间体 **1** 反应可以构建喹啉环：

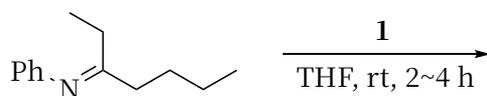


画出此转换过程中的关键中间体。

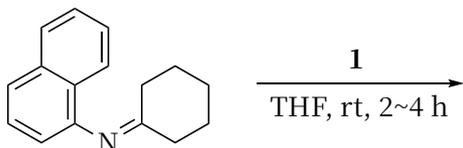
3-3 你认为此反应结束后应该在什么条件下进行后处理（酸性、碱性或中性）？

3-4 依据以上信息，画出以下反应的主要产物：

3-4-1

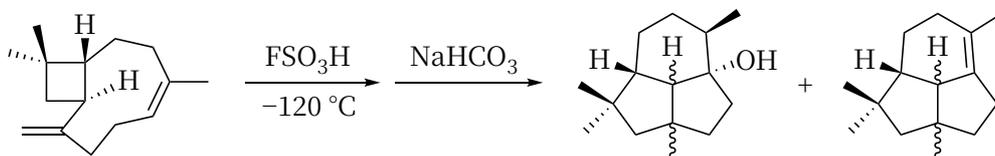


3-4-2



#### 第4题 (10分)

碳正离子重排反应一直是仿生合成天然产物的重要途径。

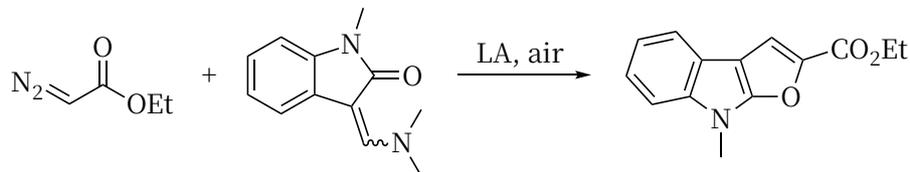


4-1 在不关注立体化学的情况下，请画出以上转换的关键中间体（两个产物共同的关键中间体只需要写一个）。

4-2 请判断两根折线键的立体化学。

#### 第5题 (15分)

铜催化的 $\alpha$ -重氮- $\beta$ -二酮与亚胺衍生物构建杂环的方法得到了快速的发展。最近，科学家报道了 Lewis 酸催化的、过量一倍的 $\alpha$ -重氮酯与吲哚-2-酮反应构筑五元杂环的反应：



5-1 研究人员研究了不同 Lewis 酸和溶剂对反应的影响，具体结果见下表：

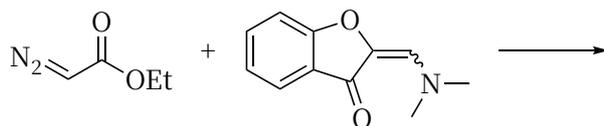
反应	Lewis 酸	溶剂	温度 °C	时间 h	产率%
1	InCl <sub>3</sub> (5 mol%)	甲苯	80	24	0
2	InBr <sub>3</sub> (5 mol%)	甲苯	80	24	0
3	In(OTf) <sub>3</sub> (5 mol%)	甲苯	80	24	0

4	In(OTf) <sub>3</sub> (5 mol%)	1,2-二氯乙烷	回流	6	86
5	In(OTf) <sub>3</sub> (5 mol%)	DMF	80	12	21
6	In(OTf) <sub>3</sub> (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	回流	6	79

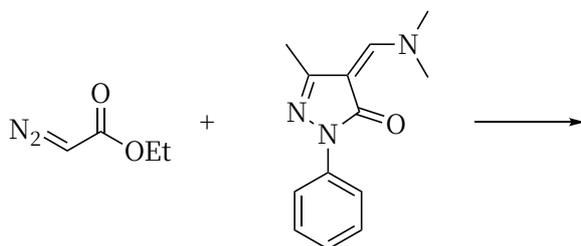
请问从以上实验结果中，你可以得出哪些结论？

5-2 依据以上信息，在以上反应的最佳条件下，完成下列反应式（只需画出主要产物）：

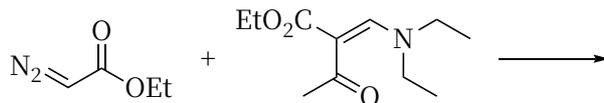
5-2-1



5-2-2



5-3 为了确认这个转换的反应过程，研究人员在相同的实验条件下进行了以下的验证实验：



实验结果表明，除了目标产物外，还分离得到了二乙胺。请画出此反应目标产物的结构式。

5-4 结合以上信息，请画出反应 5-1 的关键中间体。