

第31届中国化学奥林匹克(初赛)试题

第1题 (10分) 根据条件书写化学反应方程式。

1-1 工业上用碳酸氢铵和镁硼石 $[\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ 在水溶液中反应制备硼酸。

1-2 从乏燃料提取铀元素的过程中, 利用亚硝酸钠在强酸溶液中将 Pu^{3+} 氧化为 Pu^{4+} , 放出笑气。

1-3 NaBH_4 与氯化镍(摩尔比2:1)在水溶液中反应, 可得到两种硼化物: 硼化镍和硼酸(摩尔比1:3)。

1-4 通过 KMnO_4 和 H_2O_2 在 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ 介质中反应获得化学法制 F_2 的原料 K_2MnF_6 。

1-5 磷化氢与甲醛的硫酸溶液反应, 产物仅为硫酸磷(盐)。

第2题 (10分)

2-1 氨晶体中, 氨分子中的每个H均参与一个氢键的形成。N原子邻接几个氢原子? 1摩尔固态氨中有几摩尔氢键? 氨晶体融化时固态氨下沉还是漂浮在液氨的液面上?

2-2 P_4S_5 是个多面体分子, 结构中的多边形虽非平面状, 但仍符合欧拉定律, 两种原子成键后价层均满足8电子, S的氧化数为-2。画出该分子的结构图(用元素符号表示原子)。

2-3 水煤气转化反应 $[\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})]$ 是一个重要的化工过程。已知如下键能(BE)数据: $\text{BE}(\text{C}\equiv\text{O}) = 1072 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{BE}(\text{O}-\text{H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{BE}(\text{C}=\text{O}) = 799 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{BE}(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。估算反应热。该反应低温还是高温有利? 简述理由。

2-4 硫粉和 S^{2-} 反应可以生成多硫离子。在10mL S^{2-} 溶液中加入0.080g硫粉, 控制条件使硫粉完全反应, 检测到溶液中最大聚合度的多硫离子是 S_3^{2-} 且 $\text{S}_n^{2-}(n=1, 2, 3, \dots)$ 离子浓度之比符合等比数列1, 10, ..., 10^{n-1} 。若不考虑其他副反应, 计算反应后溶液中 S^{2-} 的浓度 c_1 和其起始浓度 c_0 。

第3题(12分) 在金属离子 M^{3+} 的溶液中, 加入酸 H_mX , 控制条件, 可以得到不同沉淀。 $\text{pH} < 1$, 得到沉淀 $\text{A}(\text{M}_2\text{X}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}, y < 10)$; $\text{pH} > 7$, 得到沉淀 $\text{B}[\text{MX}(\text{OH})]$ 。 A 在空气气氛中的热重分析显示, 从 30°C 升温至 100°C 失重11.1%, 对应于失去5个结晶水(部分); 继续加热至 300°C , 再失重31.2%, 放出无色无味气体, 残留物为氧化物 M_2O_3 。 B 在氮气气氛中加热至 300°C 总失重29.6%。

3-1 通过计算, 指出M是哪种金属, 确定 A 的化学式。

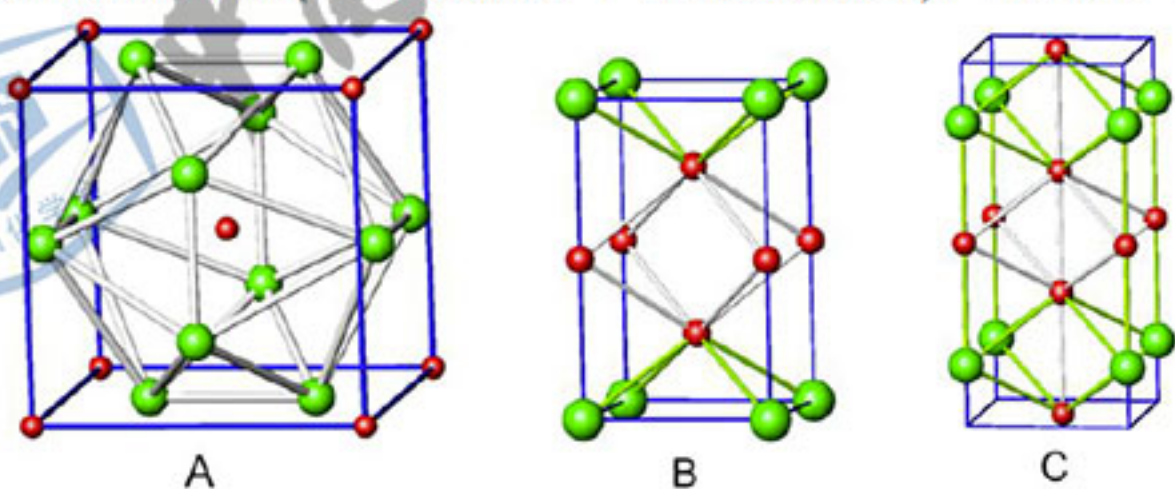
3-2 写出 A 在空气中热解的反应方程式。

3-3 通过计算, 确定 B 在 N_2 气氛中失重后的产物及产物的定量组成(用摩尔分数表示)。

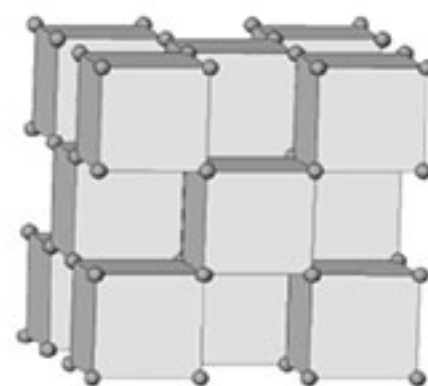
3-4 写出 B 在氮气气氛中分解的反应方程式。

第4题 (10分) 随着科学的发展和大型实验装置(如同步辐射和中子源)的建成, 高压技术在物质研究中发挥着越来越重要的作用。高压不仅会引发物质的相变, 也会导致新类型化学键的形成。近年来就有多个关于超高压下新型晶体的形成与结构的研究报道。

4-1 NaCl 晶体在50~300GPa的高压下和Na或 Cl_2 反应, 可以形成不同组成、不同结构的晶体。下图给出其中三种晶体的晶胞(大球为氯原子, 小球为钠原子)。写出 A 、 B 、 C 的化学式。



4-2 在超高压(300GPa)下, 金属钠和氦可形成化合物。结构中, 钠离子按简单立方排布, 形成 Na_8 立方体空隙(如右图所示), 电子对($2e^-$)和氦原子交替分布填充在立方体的中心。



4-2-1 写出晶胞中的钠离子数。

4-2-2 写出体现该化合物结构特点的化学式。

4-2-3 若将氦原子放在晶胞顶点, 写出所有电子对($2e^-$)在晶胞中的位置。

4-2-4 晶胞边长 $a = 395 \text{ pm}$, 计算此结构中 Na-He 的间距 d 和晶体的密度 ρ (单位: g cm^{-3})。

第5题 (10分) 由元素 **X** 和 **Y** 形成的化合物 **A** 是一种重要的化工产品, 可用于制备润滑剂、杀虫剂等。 **A** 可由生产 **X** 单质的副产物 FeP_2 与黄铁矿反应制备, 同时得到另一个二元化合物 **B**。 **B** 溶于稀硫酸放出气体 **C**, 而与浓硫酸反应放出二氧化硫。 **C** 与大多数金属离子发生沉淀反应。纯净的 **A** 呈黄色, 对热稳定, 但遇潮湿空气极易分解而有臭鸡蛋味。 **A** 在乙醇中发生醇解, 得到以 **X** 为单中心的二酯化合物 **D** 并放出气体 **C**, **D** 与 Cl_2 反应生成制备杀虫剂的原料 **E**、放出刺激性的酸性气体 **F** 并得到 **Y** 的单质(产物的摩尔比为 1:1:1)。 **A** 与五氧化二磷混合加热, 可得到两种与 **A** 结构对称性相同的化合物 **G1** 和 **G2**。

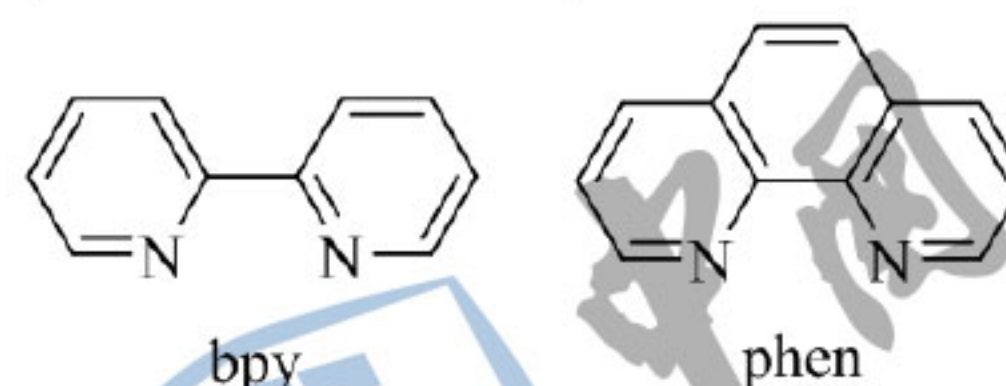
5-1 写出 **A**、**C** 到 **F** 以及 **G1** 和 **G2** 的分子式。

5-2 写出由生产 **X** 单质的副产物 FeP_2 与黄铁矿反应制备 **A** 的方程式。

5-3 写出 **B** 与浓硫酸反应的方程式。

第6题(12分) 钌的配合物在发光、光电、催化、生物等领域备受关注。

6-1 研究者制得一种含混合配体的 Ru(II) 配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_n(\text{phen})_{3-n}](\text{ClO}_4)_2$ (配体结构如下图)。元素分析结果给出 C、H、N 的质量分数分别为 48.38%、3.06%、10.54%。磁性测量表明该配合物呈抗磁性。



6-1-1 推算配合物化学式中的 n 值。

6-1-2 写出中心钌原子的杂化轨道类型。

6-2 利用显微镜观察生物样品时, 常用到一种被称为“钌红”的染色剂。钌红的化学式为 $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6$, 由 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的氨水溶液暴露在空气中形成。钌红阳离子中三个钌原子均为 6 配位且无金属-金属键。

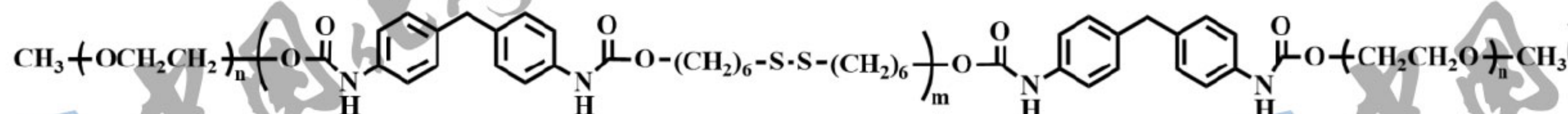
6-2-1 写出生成钌红阳离子的反应方程式。

6-2-2 画出钌红阳离子的结构式并标出每个钌的氧化态。

6-2-3 写出钌红阳离子中桥键原子的杂化轨道类型。

6-2-4 经测定, 钌红阳离子中 Ru-O 键长为 187 pm , 远小于其单键键长。对此, 研究者解释为: 在中心原子和桥键原子间形成了两套由 d 和 p 轨道重叠形成的多中心 π 键。画出多中心 π 键的原子轨道重叠示意图。

第 7 题(6 分) 嵌段共聚物指由不同聚合物链段连接而成的聚合物。若其同时拥有亲水链段和疏水链段, 会形成内部为疏水链段、外部为亲水链段的核-壳结构组装体(如胶束)。下图所示为一种 ABA 型嵌段共聚物, 该嵌段共聚物在水中可以形成胶束并包载药物分子, 在氧化或还原条件的刺激下, 实现药物的可控释放。

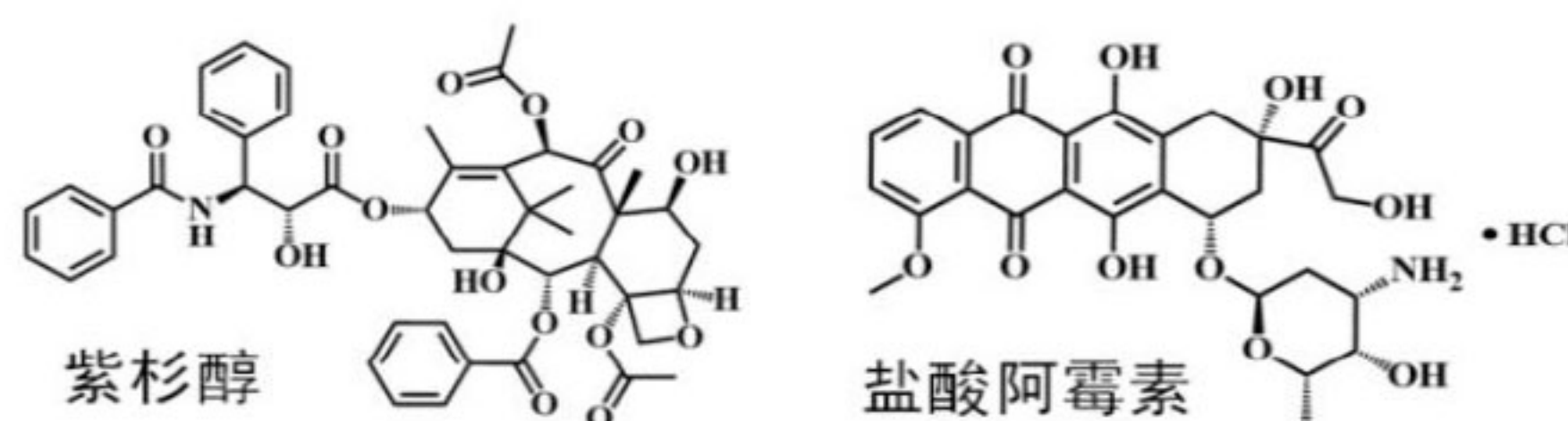


ABA 型三嵌段共聚物

7-1 该共聚物的合成方法如下: 先使单体 **X** 与稍过量的单体 **Y** 在无水溶剂中进行加成聚合反应, 形成中部的聚氨酯链段, 随后加入过量聚乙二醇单甲醚 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 进行封端。写出单体 **X** 与 **Y** 的结构式。

7-2 在氧化或还原条件下二硫键可发生断裂, 采用 R-S-S-R 简式, 写出其断键后的氧化产物 **O** 和还原产物 **P**。

7-3 该嵌段共聚物所形成的胶束可以包载右图中哪种抗癌药物? 简述理由。



第 8 题 (13 分)

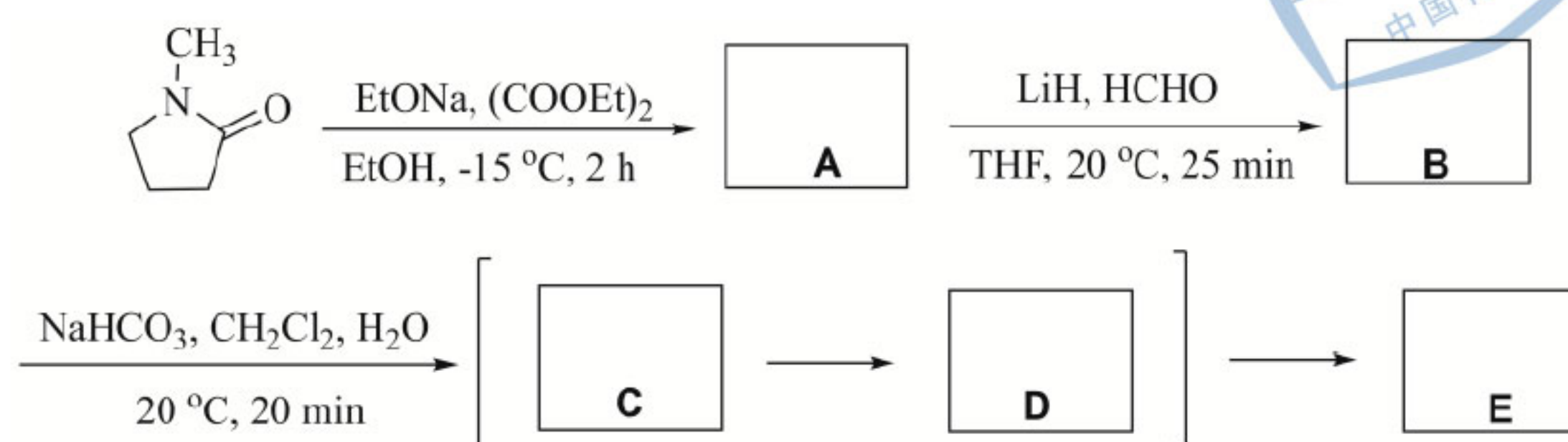
8-1 判断以下分子是否有手性。

1	2	3	4	5

8-2 画出以下反应所得产物的立体结构简式，并写出反应类型(S_N1 或 S_N2)。

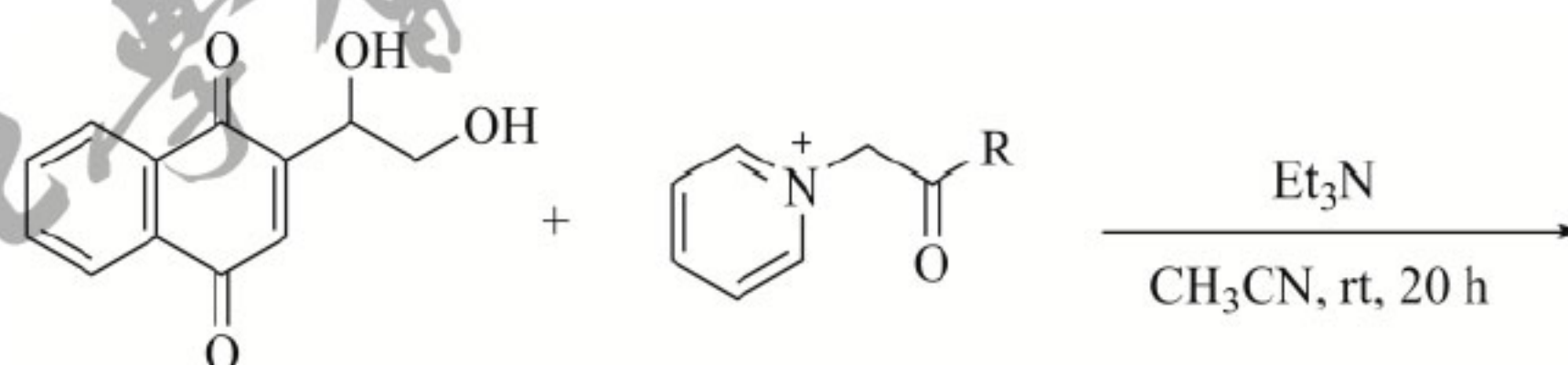
反应	原料	反应试剂	产物	反应类型
1		H ₂ S/KOH		
2		K ₂ CO ₃		
3		H ₂ O		
4		CH ₃ OH		

第9题 (10分) 画出以下转换的中间体和产物(A~E)的结构简式。



元素分析结果表明化合物 **E** 含 C, 64.84%; H, 8.16%; N, 12.60%。化合物 **B** 不含羟基。

第10题 (7分) 影响有机反应的因素较多。例如，反应底物中的取代基不同往往会使反应生成不同的产物。



10-1 当 R = CH₃ 时，产物为 **A**，分子式为 C₁₅H₁₂O₄。研究表明 **A** 不含羟基，它的 ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 1.68 (3H), 2.73-2.88 (2H), 3.96-4.05 (2H), 5.57 (1H), 7.72-8.10 (4H)。画出 **A** 的结构简式。提示：δ 不同，氢的化学环境不同。

10-2 当 R = Ph 时，产物为 **B**，分子式为 C₂₀H₁₄O₄。研究表明 **B** 含有一个羟基，它的 ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 2.16 (1H), 3.79 (1H), 4.07 (1H), 5.87 (1H), 6.68 (1H), 7.41-7.77 (5H), 7.82-8.13 (4H)。画出 **B** 的结构简式；解释生成 **B** 的原因。

10-3 当 R = OEt 时，产物为 **C**，分子式为 C₁₄H₁₀O₅。参照以上实验结果，画出 **C** 的结构简式。

郑重声明：本试题及答案版权属中国化学会所有，未经中国化学会化学竞赛负责人授权，任何人不得翻印，不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、赢利，违者必究。本试题和相应答案将分别于 2017 年 8 月 27 日 14:00 和 9 月 3 日 14:00 在 www.chemsoc.org.cn 网站上公布。