

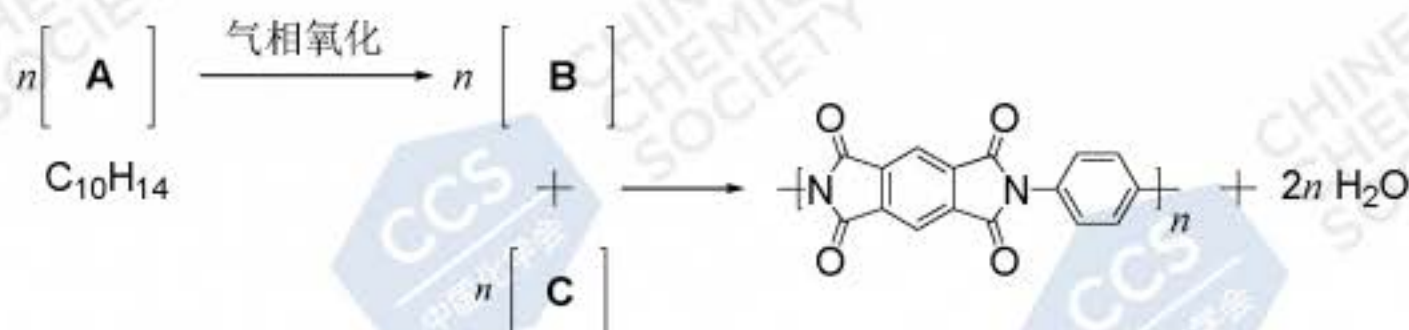
## 第 33 届中国化学奥林匹克(初赛)试题

### 第 1 题 (10 分) 简要回答问题。

1-1 利用不同的催化剂, 乙烯催化氧化可选择性地生成不同产物。产物 **A** 可使石灰水变混浊。写出与 **A** 摩尔质量相等的其他所有产物的分子式和结构简式。

1-2 化合物  $\text{CsAuCl}_3$  呈抗磁性。每个  $\text{Cs}^+$  周围有 12 个  $\text{Cl}^-$  离子, 每个  $\text{Cl}^-$  离子周围有 5 个金属离子。金离子处在  $\text{Cl}^-$  围成的配位中心(也是对称中心)。写出该化合物中 **Au** 的氧化态及其对应的配位几何构型。

1-3 2019 年 1 月, 嫦娥四号成功在月球着陆。探测器上的五星红旗由一类特殊的聚酰亚胺制成。以下为某种芳香族聚酰亚胺的合成路线:



画出 **A**、**B**、**C** 的结构简式。

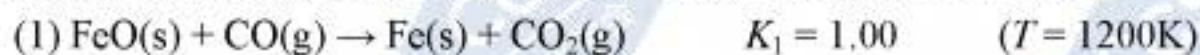
### 第 2 题 (6 分)

2-1  $^{48}\text{Ca}$  轰击  $^{249}\text{Cf}$ , 生成第 118 号元素(Og)并放出 3 个中子。写出配平的核反应方程式。

2-2 推出二元氧化物(稳定物质)中含氧量最高的化合物。

2-3 9.413 g 未知二元气体化合物含有 0.003227 g 电子, 推出该未知物, 写出化学式。

第 3 题 (10 分) 高炉炼铁是重要的工业过程。冶炼过程中涉及如下反应:



气体常数  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; 相关的热力学数据(298 K)列入下表:

	FeO(s)	Fe(s)	C(s) (石墨)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-272.0	-	-	-110.5	-393.5
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	60.75	27.3	5.74	/	x

3-1 假设上述反应体系在密闭条件下达平衡时总压为 1200 kPa, 计算各气体的分压。

3-2 计算  $K_2$ 。

3-3 计算  $\text{CO}_2(\text{g})$  的标准熵  $S_m^\circ$  (单位:  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。 (设反应的焓变和熵变不随温度变化)

3-4 反应体系中, 若  $\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  均保持标态, 判断此条件下反应的自发性 (填写对应的字母):

3-4-1 反应 (1)    A 自发                      B 不自发                      C 达平衡

3-4-2 反应 (2)    A 自发                      B 不自发                      C 达平衡

3-5 若升高温度, 指出反应平衡常数如何变化 (填写对应的字母)。计算反应焓变, 给出原因。

3-5-1 反应 (1)    A 增大                      B 不变化                      C 减小

3-5-2 反应 (2)    A 增大                      B 不变化                      C 减小

### 第 4 题 (13 分) 黄铜矿及其转化

黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ )是自然界中铜的主要存在形式。炼铜的传统方法主要是火法, 即使黄铜矿和氧气在控制条件下逐步反应得到单质铜。随着铜矿的减少、矿物中黄铜矿含量的降低以及环境保护的要求, 湿法炼铜越来越受关注。该法的第一步也是关键的一步就是处理黄铜矿, 使其中的铜尽可能转移到溶液中。

最简便的处理办法是无氧化剂存在的酸溶反应: 向含黄铜矿的矿物中加入硫酸, 控制浓度和温度, 所得体系显蓝色且有臭鸡蛋味的气体(**A**)放出(反应 1); 为避免气体 **A** 的产生, 可采用三价铁盐[如  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ]

溶液处理黄铜矿，所得溶液和反应 1 的产物类似，但有浅黄色固体物质(B)生成(反应 2)；浅黄色固体会阻碍黄铜矿的溶解，因此，办法之一是在类似反应 1 的体系中引入硫酸杆菌类微生物，同时通入空气，反应产物无气体，也无黄色浑浊物(反应 3)，溶液中阴离子为 C；但是，微生物对反应条件要求较为严格(如温度不能过高，酸度应适宜等)。采用合适的氧化剂如氯酸钾溶液(足量)，使之在硫酸溶液中与黄铜矿反应(反应 4)，是一种更有效的处理方法。只是，后两种方法均有可能出现副反应(反应 5)，生成黄钾铁矾(D)。D 是一种碱式盐(无结晶水)，含两种阳离子且二者之比为 1:3，它会沉积在黄铜矿上影响其溶解，应尽量避免。5.008 g D 和足量硫酸钾在硫酸溶液中反应(反应 6)，得到 15.10 g 铁钾矾 E，E 与明矾(摩尔质量为  $474.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )同构。

4-1 写出 A~C、E 的化学式。

4-2 通过计算，写出 D 的化学式。

4-3 写出反应 1~6 的离子方程式(要求系数为最简整数比)。

### 第 5 题 (12 分)

将某镧系元素的无水氯化物和异丙基醇钠在异丙醇中回流，得淡蓝色溶液。该溶液经蒸发浓缩、真空干燥，所得固体在甲苯中低温重结晶，析出淡蓝色针状晶体 A，A 为稀土离子的配合物，加热至  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  也不分解。进一步分析表征结果如下：

(1) 溶液电导测定显示，A 为 1:1 电离类型，只有一种外界离子。称取 6.354 g 晶体 A，溶解后加入足量硝酸银溶液，得到 0.4778 g 乳白色沉淀 B。

(2) A 的元素分析结果为：C，32.02%；H，6.17%；O，14.35%；均为质量分数。

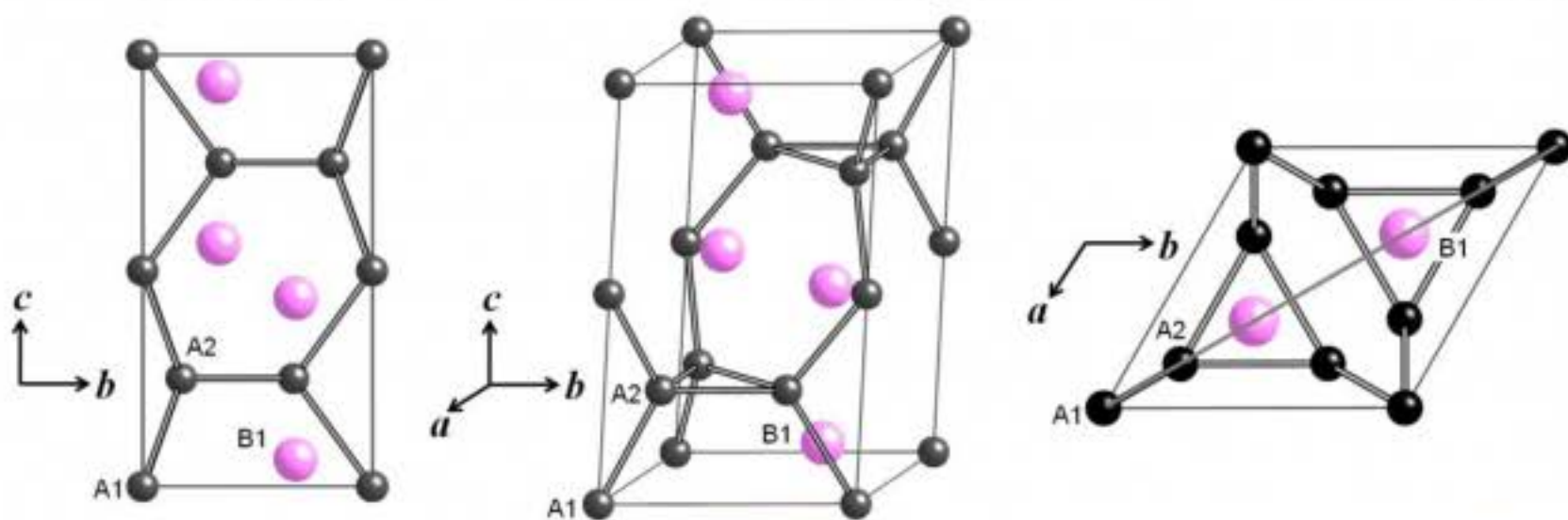
(3) 单晶 X 射线衍射分析显示，A 的结构中：氯仅有一种环境；稀土离子所处环境完全等同，它与配体结合形成多聚团簇，每个离子周围有 5 个氧原子；氧原子均参与配位且有 3 种类型(端基、边桥基和面桥基)。

5-1 计算 A 的摩尔质量。

5-2 通过计算，推出 A 的化学式。

5-3 写出配合物结构中端基氧、边桥基氧和面桥基氧的数目。

第 6 题 (9 分) 某晶体属六方晶系，晶胞参数  $a = 0.4780 \text{ nm}$ ， $c = 0.7800 \text{ nm}$ 。晶胞沿不同方向投影图如下，其中深色小球代表 A 原子，浅色大球代表 B 原子(化学环境完全等同)。已知 A2 原子的坐标参数为(0.8300, 0.1700, 0.2500)，B1 原子沿 c 方向原子坐标参数  $z = 0.0630$ 。



6-1 写出该晶体的化学式。

6-2 写出位于晶胞顶点和棱上的 A 原子的坐标参数；计算 A1-A2 距离。

6-3 写出所有 B 原子的坐标参数。

6-4 若将晶胞中顶角和棱上的 A 被另一种原子 C 替换，写出所得晶体的化学式。

第 7 题 (8 分) 1960 年代，稀有气体化合物的合成是化学的重要突破之一。Bartlett 从  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6^-]$  的生成得到启发，推测可以形成  $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6^-]$ 。于是尝试通过 Xe 和  $\text{PtF}_6$  反应合成相应的稀有气体化合物，这一工作具有

深远的意义。

7-1 后续研究发现, Bartlett 当时得到的并非  $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ , 而可能是  $\text{XeF}^+\text{Pt}_2\text{F}_{11}^-$ 。

7-1-1 写出  $\text{XeF}^+\text{Pt}_2\text{F}_{11}^-$  中 Xe 的氧化态。

7-1-2 在  $\text{Pt}_2\text{F}_{11}^-$  结构中, 沿轴向有四次轴。画出  $\text{Pt}_2\text{F}_{11}^-$  的结构。

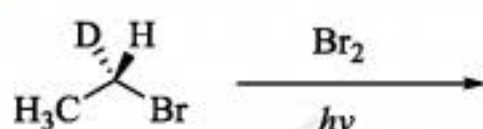
7-2 后来, 大量含 Xe-F 和 Xe-O 键的化合物被合成出来, 如  $\text{XeOF}_2$ 。根据价层电子对互斥理论(VSEPR), 写出  $\text{XeOF}_2$  的几何构型及中心原子所用杂化轨道类型。

7-3 1974 年合成了第一例含 Xe-N 键的化合物:  $\text{XeF}_2$  和  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  在  $0^\circ\text{C}$  的二氯二氟甲烷溶剂中按 1:1 的计量关系反应, 放出 HF 得到白色固体产物 A。A 受热至  $70^\circ\text{C}$  分解, A 中的 Xe 一半以 Xe 气放出, 其他两种产物与 Xe 具有相同的计量系数且其中一种是常见的氙的氟化物。写出 A 的化学式及其分解的反应方程式。

7-4 1989 年, 随着超高压下 Xe 单质固体由立方密堆积变为六方密堆积结构并显示出金属性, Xe 的惰性帽子被彻底摘掉。理论预测, 高压下 Xe 可以参与形成更复杂的化合物, 如  $\text{Cs}^I\text{Xe}^{II}\text{Au}_3$ 。若  $\text{Cs}^I\text{Xe}^{II}\text{Au}_3$  采用钙钛矿类型的结构, 分别写出  $\text{Cs}^I$  和  $\text{Xe}^{II}$  最近邻的金原子数。

### 第 8 题 (共 14 分)

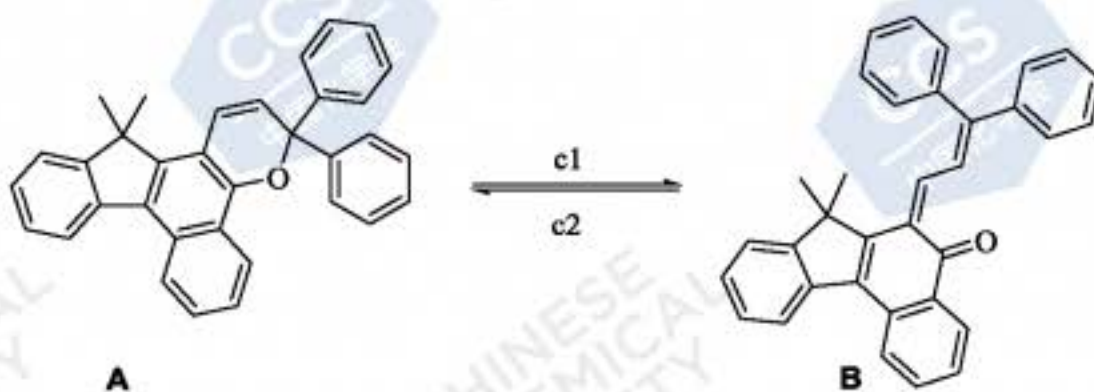
8-1 现有如下待完成的反应:



8-1-1 判断该反应物手性中心的构型。

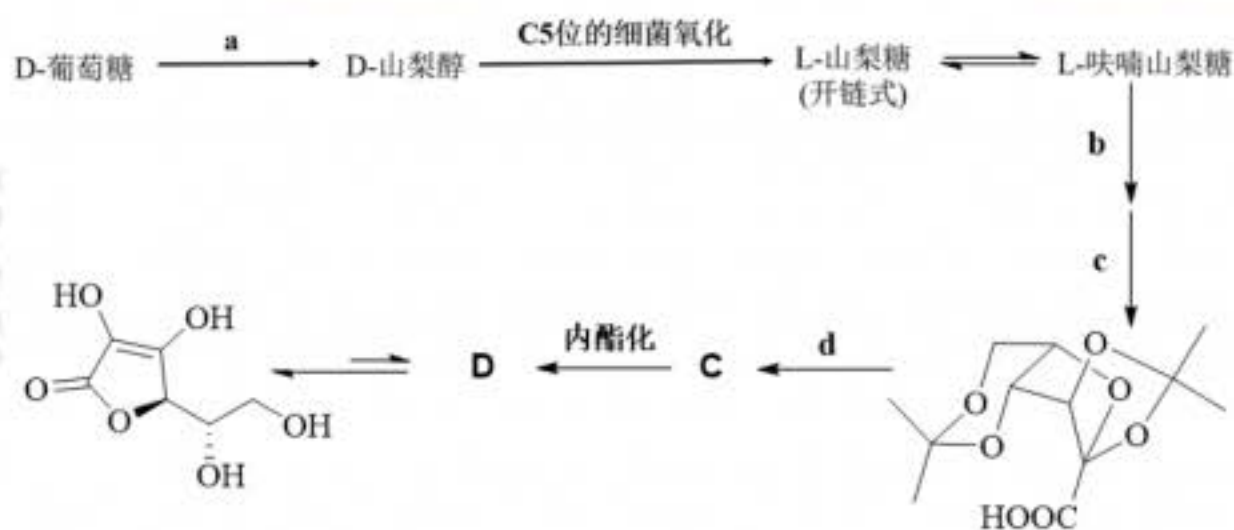
8-1-2 画出此单溴化反应所有产物的结构简式。

8-2 变色眼镜片在阳光下显深色, 从而保护人的眼睛; 当人进入室内后, 镜片逐步转变为无色透明, 有利于在弱光下观察周边事物。目前流行的一种变色眼镜的变色原理如下:



判断上述变色过程中反应条件 c1 和 c2, 简述理由。

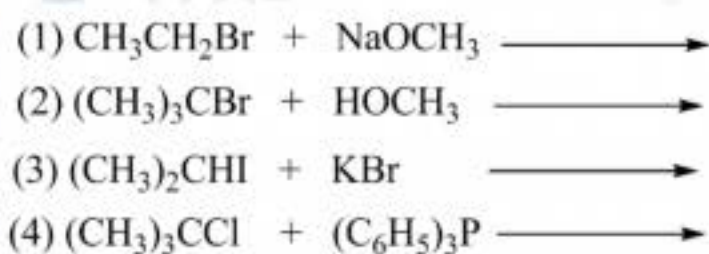
8-3 维生素 C 普遍存在于动植物中, 在动物肝脏中以葡萄糖为原料经四步反应合成; 工业生产的方式也是以葡萄糖为原料经以下过程合成的:



8-3-1 写出反应 a 和 b 的具体条件(可以不写溶剂)。

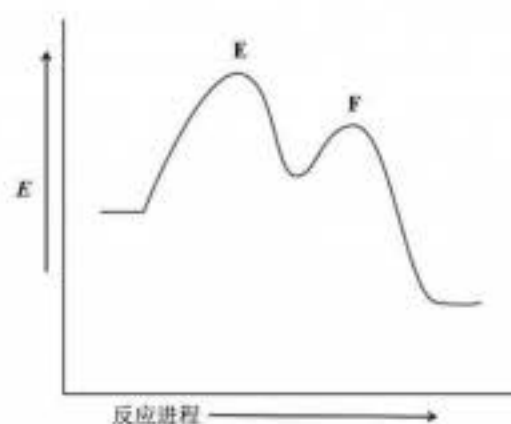
8-3-2 画出 L-山梨糖和化合物 C 的 Fischer 投影式。

8-4 以下给出四个取代反应, 右侧是其中某一反应的反应势能图:



8-4-1 指出哪个反应与此反应势能图相符。

8-4-2 画出过渡态 E 和 F 的结构式。



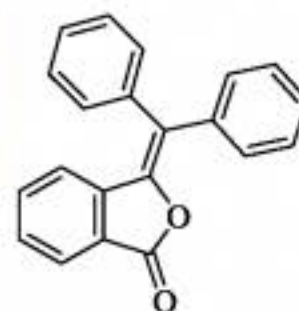
第9题 (11分) 某简单芳香三酮化合物在有机合成、生物化学以及分析化学中均具有重要的应用。它常以水合物的形式稳定存在，室温下此水合物在浓硫酸中与苯反应高产率地生成化合物 G。G 的核磁共振氢谱为： $\delta$  7.27-7.34 (10H), 7.91 (2H), 8.10 (2H) ppm。

9-1 画出 G 的结构简式；

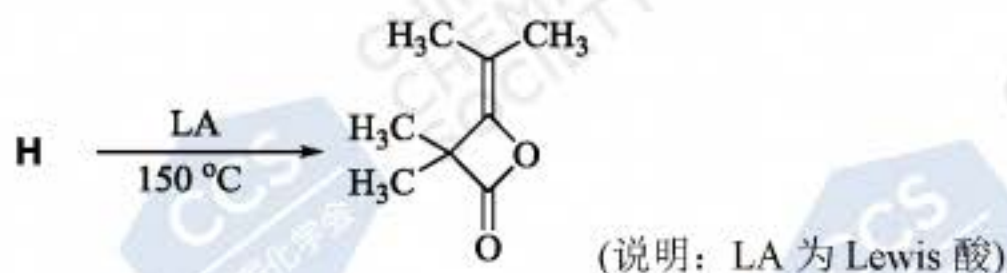
9-2 研究发现，当使用超酸三氟甲磺酸代替浓硫酸后，反应的产物如右图所示；

实验还表明，化合物 G 在三氟甲磺酸作用下也可以转化为右图中的化合物。

画出化合物 G 转化为此产物过程中所形成的中间体 (提示：同一物种只需画出其中一个主要共振式)。

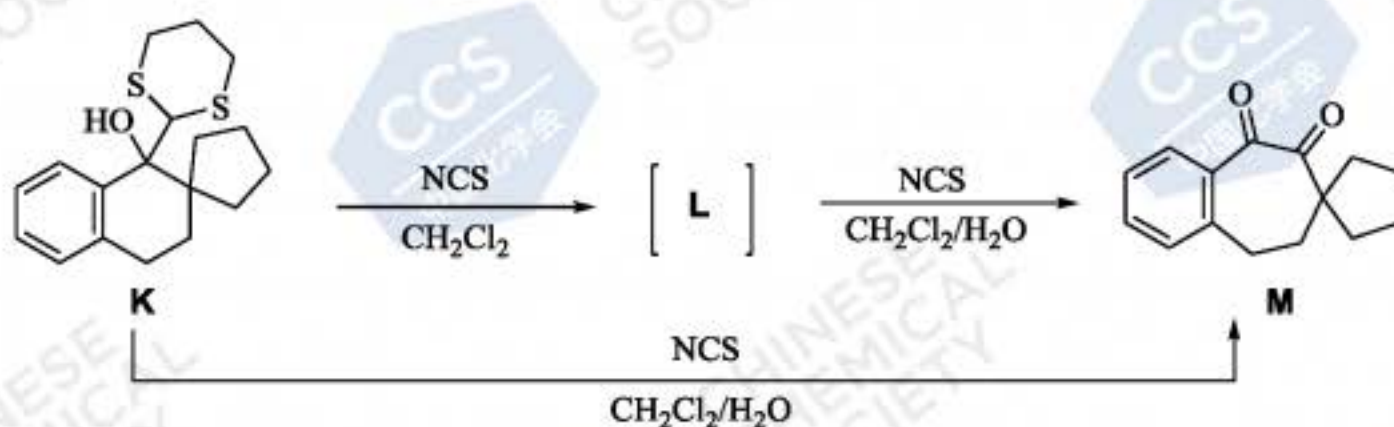


9-3 参照以上实验结果，如果希望制备以下内酯，画出所用原料 H 的结构简式：



9-4 室温下五元环状化合物克酮酸(croconic acid,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ )在浓硫酸的作用下先与等量的苯反应形成中间体 I ( $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4$ )；I 继续在苯中反应生成 J ( $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3$ )。画出 I 和 J 的结构简式。

第10题 (7分) 化合物 K 在二氯甲烷和水中会与 N-氯代琥珀酰亚胺(NCS)迅速反应，继续搅拌反应 2 h 后，最终高产率地转化为 M。如果 K 在无水二氯甲烷中与 NCS 反应，可转化为 L；L 在二氯甲烷和水中与 NCS 反应定量转化为 M。



10-1 画出 L 的结构简式 (提示：L 的核磁共振氢谱为： $\delta$  1.01-1.07 (2H), 1.38-1.43 (4H), 1.90-2.21 (6H), 2.63-2.70 (2H), 2.95 (2H), 3.50 (2H), 7.10-7.33 (3H), 7.99 (1H) ppm)。

10-2 画出从 K 转换为 L 过程中所形成中间体的结构简式。(提示：同一物种只需画出其中一个主要共振式。)

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。本试卷和相应答案将分别于 2019 年 9 月 7 日 14:00 和 9 月 14 日 14:00 在 [www.chemsoc.org.cn](http://www.chemsoc.org.cn) 网站上公布。