

第 34 届中国化学奥林匹克(初赛)试题和参考答案

第 1 题 (8 分)

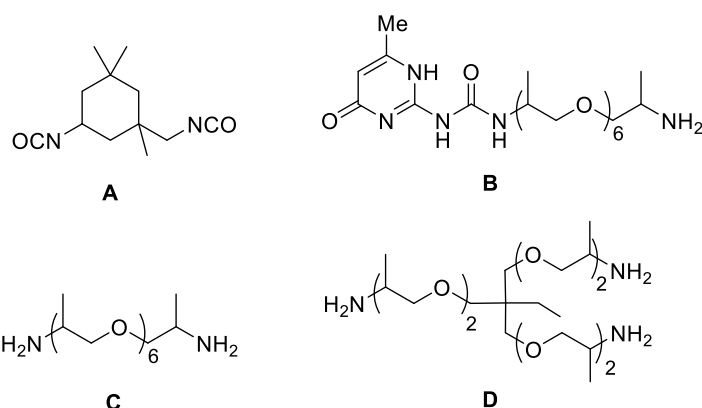
1-1 画出小分子 C_3F_4 的 Lewis 结构，标出三个碳原子成键时所采用的杂化轨道。

1-2 现有铝镁合金样品一份，称取 2.56 g 样品溶于 HCl，产生 2.80 L H_2 (101.325 kPa, $0^\circ C$)，通过计算，确定此合金组成。

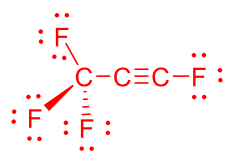
1-3 构筑可循环再生的聚合物材料是解决目前白色污染的有效途径之一。

1-3-1 通常单官能度的单体无法参与聚合反应中的链增长，但单体 **A** 可以与 **B** 发生反应形成聚合物，画出该聚合物的结构式。

1-3-2 单体 **A**、**C**、**D** 按物质的量比例 6:3:2 进行共聚合，得到的聚合物不能进行热加工和循环利用。但若在共聚合时加入一定量 (~10%) 的 **B**，得到的聚合物又具备了可热加工和循环利用的性能。简述原因。

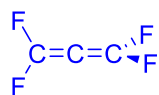


1-1



从左到右分别为 sp^3 、 sp 、 sp 杂化。

也可能是



此结构从左到右分别是 sp^2 、 sp 、 sp^2 杂化。

各 1 分，共 2 分

1-2

$$n(H_2) = pV/RT = 0.125 \text{ mol}$$

设铝的物质的量为 $x \text{ mol}$ ，镁的物质的量为 $y \text{ mol}$

$$\text{则 } 26.98x + 24.31y = 2.56$$

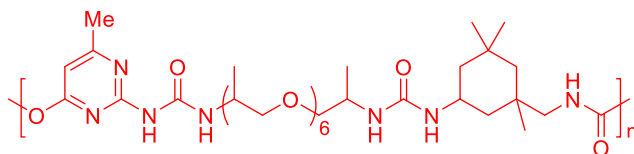
$$1. 5x + y = 0.125 \text{ mol}$$

$$\text{解得 } x = 1.36, y = 1.20$$

故该合金由 1.36 g 铝和 1.20 g Mg 组成

3 分

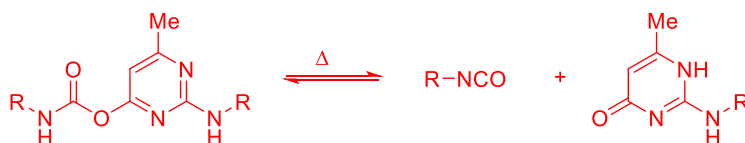
1-3-1



2分

1-3-2

加热条件下下述反应可逆，则加热时分子量变小，可融化。冷却时反应回去，分子量变大，凝固回去。



1分

第2题 (10分) 书写反应方程式 (提示: 要求系数为最简整数比; 2-1和2-2中自然条件复杂, 合理选择即可)

2-1 关于地球的演化, 目前主要的观点是, 原始地球上没有氧气, 在无氧或氧气含量很低时, 原核生物可利用自然存在的有机质 (用 CH_2O 表示) 和某些无机物反应获得能量, 例如, SO_4^{2-} 和 MnO_2 可分别作为上述过程的氧化剂, 前者生成黄色浑浊物, 二者均放出无色无味气体。

2-1-1 写出 SO_4^{2-} 参与的释能反应的离子方程式

2-1-2 写出 MnO_2 参与的释能反应的离子方程式

2-2 约 27 亿年前光合作用开始发生, 随着这一过程的进行, 地球上氧气不断积累, 经过漫长的演变重达到如今的含量。氧气的形成和积累, 导致地球上自然物质的分布发生变化。

2-2-1 溶解在海洋中的 Fe^{2+} 被氧化转变成针铁矿 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 而沉积, 写出离子方程式。

2-2-2 与铁的沉积不同, 陆地上的 MoS_2 被氧化而导致 Mo 溶于海洋并且析出单质硫, 写出离子方程式。

2-3 2020 年 8 月 4 日晚, 贝鲁特港口发生了举世震惊的大爆炸, 现场升起红棕色蘑菇云, 破坏力巨大。目前认定大爆炸为该港口存储的约 2750 吨硝酸铵的分解。

另外, 亚硝酸铵受热分解也发生分解甚至爆炸, 若小心控制则可用在需要充气的过程如乒乓球制造中。

2-3-1 写出硝酸铵分解出红棕色气体的反应方程式。

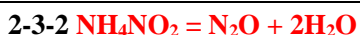
2-3-2 写出亚硝酸铵受热分解用于充气的反应方程式。



每个 1.5 分, 共 6 分



2分



2分

第3题 (8分)

X 是金属 **M** 的碱式碳酸盐，不含结晶水。称取质量相等的样品两份，分别进行处理；一份在 H_2 中充分处理 (反应 1)，收集得 0.994 g 水，剩余残渣为金属 **M** 的单质，重 2.356 g；另一份则在 CO 中处理 (反应 2)，完全反应后得 1.245 L CO_2 (101.325 kPa, $0^\circ C$)，剩余残渣和反应 1 的完全相同。

3-1 通过计算，推出 **X** 的化学式

3-2 写出 **X** 分别和 H_2 、 CO 反应的方程式 (要求系数为最简整数比)

3-1

不妨假设碳酸盐的化学式为 $M_x(OH)_y(CO_3)_z$ 样品的物质的量为 w

则根据写出的还原反应方程式易知如下关系：

$$w(y + z) = 0.994/18.02 = 0.0551$$

$$w(0.5y + 2z) = 1.245/22.4 = 0.0555$$

解得 $y : z = 2 : 1$

即化学式为 $M_x(OH)_2(CO_3)$

设金属原子量为 M_r

若 $x = 1$ ，则 $M_r = 3 \times 2.356/0.0551 = 128.1$ 没有合适的 4 价元素

若 $x = 2$ ，则 $M_r = 128.1/2 = 64.05$ ，易知为 **Cu**，化合价恰好为 +2，也合适。

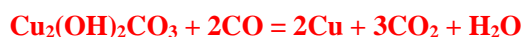
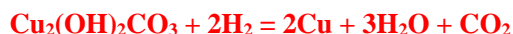
若 $x = 4$ ，则 $M_r = 128.1/4 = 32.03$ ，为 **S** 元素，不合题意。

故 $x = 2$ ，**M** 为 **Cu**

A 的化学式为 $Cu_2(OH)_2CO_3$

共 5 分

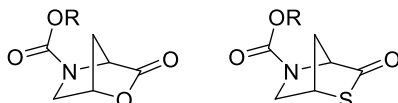
3-2



每个 1.5 分，共 3 分。

第4题 (7分)

A 和 **B** (如右图所示) 可有同一种氨基酸 (羟脯氨酸) 制得，通过这类单体的链式开环聚合，有望得到可降解的聚酯或聚硫酯 ($R =$ 叔丁基)。



4-1 比较 **A** 和 **B** 开环聚合时热力学驱动力的大小，简述原因

4-2 在有机弱碱的催化作用下，苄硫醇作为引发剂，**B** 在室温下可发生活性开环聚合，形成聚合产物，画出产物的结构式

4-3 聚合 ($B'_{n-1} \rightarrow B'_n$) 过程中，计算室温 (298 K) 下反应的平衡常数 K ，设反应达平衡时单体浓度 $[B]_{eq}/c$ 等于 $1/K$ ，若起始单体浓度为 $2.00 mol L^{-1}$ ，引发剂浓度为 $0.0100 mol L^{-1}$ 。计算达平衡时产物的平衡聚合度 n 。

4-4 提高单体 **B** 开环聚合转换率的方法有：

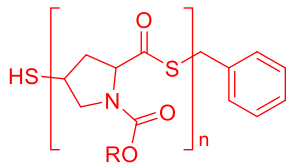
- a) 升高温度 b) 降低温度 c) 增加 **B** 的起始浓度 d) 延长反应时间

4-1

A 开环的驱动力更大。

因为 O 原子半径比 S 原子小，形成桥环酯的环张力更大，所以开环聚合的驱动力更大。
各 1 分，功 2 分。

4-2



2 分

4-3

$$\begin{aligned} \text{由 } \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \\ -15600 + 40.4 \times 298 &= -8.314 \times 298 \times \ln K^\ominus \\ K^\ominus &= 4.21 \end{aligned}$$

$$n = \frac{2.00 - \frac{1}{4.21}}{0.0100} = 176$$

2 分

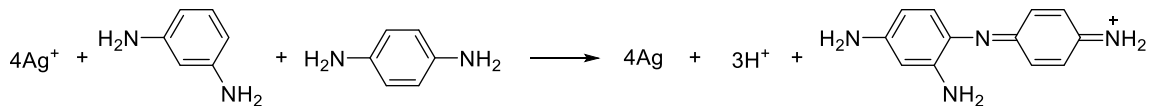
4-4

B

1 分

第 5 题 (10 分)

25 °C，银离子在溶液中与间苯二胺定量发生如下反应：



氧化得到的偶联产物在 550 nm 波长处的摩尔吸光系数为 $1.8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。利用这一反应，通过分光光度法可测定起始溶液中的银离子浓度。

5-1 25 °C，在纯水中配得乙酸银得饱和水溶液。取 1.00 ml 溶液，按计量加入两种苯二胺，至显色稳定后，稀释定容至 1 L。用 1 cm 的比色皿，测得溶液在 550 nm 处的吸光度为 0.225。计算乙酸银的溶度积 K_{sp} （提示：可合理忽略副反应）

朗伯-比尔方程 $A = \epsilon lc$ ， A 吸光度； ϵ 摩尔吸光系数； l 光通过溶液的路径长； c 溶液浓度。

5-2 室温下将乙酸银与 4-三甲胺基苯硫醇的六氟磷酸盐(HL^+)(PF_6^-){ $\text{HL}^+ = [\text{HSC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ }混合研磨，两种固体发生反应，得到一种淡黄色粉末。粉末用乙腈处理，结晶出无色溶剂合物 A，化学式为 $[\text{Ag}_9\text{L}_8(\text{CH}_3\text{CN})_x](\text{PF}_6)_y \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ 。元素分析结果给出，A 中 C，H，N，P 的含量（质量分数，%）分别为 C 27.40，H 3.35，N 6.24，P 6.90。室温下在真空中小心处理 A，A 可脱去外界的溶剂分子，失重 2.0%

5-2-1 通过计算，确定 A 的化学式。（提示：元素分析中，氢含量测定误差常常较大）

5-2-2 写出两种固体发生反应生成淡黄色粉末的方程式（要求系数比为最简整数比）

5-1

$$\begin{aligned} A = \epsilon lc, \quad 0.225 &= 1.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 1 \text{ cm} \times c / 4 \times 10^{-3}, \quad c = 0.05 \text{ mol/L} \\ \text{忽略醋酸根离子的水解, } K_{\text{sp}} &= c^2(\text{Ag}^+) = 2.5 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

3 分

5-2-1

$[\text{Ag}_9\text{L}_8(\text{CH}_3\text{CN})_x](\text{PF}_6)_y \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ 。Ag 为+1 价，L 为 0 价，则 $y = 9$ 。

$n(\text{N}):n(\text{P}) = 2:1$ ，则分子中有 9 个 P，18 个 N；

$n(\text{C}):n(\text{N}) = 5.12$ ，则 $n(\text{C}) \approx 92$ ， $x + n = 10$ ，则 $M(\text{A}) = 4025$ ， $n = M(\text{A}) \times 0.02/M(\text{CH}_3\text{CN}) = 2$ 。

则 A 化学式为 $[\text{Ag}_9\text{L}_8(\text{CH}_3\text{CN})_8](\text{PF}_6)_9 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 。

5 分

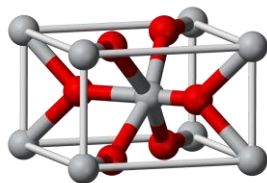
5-2-2

$9\text{CH}_3\text{COOAg} + 9(\text{HL})(\text{PF}_6) = \text{Ag}_9\text{L}_8(\text{PF}_6)_9 + 9\text{CH}_3\text{COOH} + \text{L}$

2 分

第 6 题 (10 分)

金属元素 A 的单质为面心立方结构，晶胞参数 $a=383.9 \text{ pm}$ ，密度为 $22.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。A 与氟气反应得到一种八面体构型的氟化物分子 B，B 与氢气按 2:1 计量关系反应，得到分子 C，C 为四聚体，其理想模型有四次旋转轴。A 在空气中加热得氧化物 D，D 属四方晶系，晶胞如下图所示。B 与水反应亦可得到 D。C 与 A 的单质按 1:1 计量关系在 400°C 下反应得化合物 E。近期在质谱中捕捉到 A 的一种四面体型氧合正离子 F。（阿伏伽德罗常数 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ）



6-1 通过计算，确定 A 是哪种元素。

6-2 写出 B ~ F 的分子式（或化学式）。

6-3 画出 C 分子的结构示意图。

6-4 写出如下反应方程式（要求系数为最简整数比）。

(1) B 与水反应； (2) C 和 A 反应生成 E

6-1

$$ZM = a^3 \rho N_A$$

面心立方 $Z = 4$ ，则 $M = 191.7$ ，故为 Ir

A: Ir

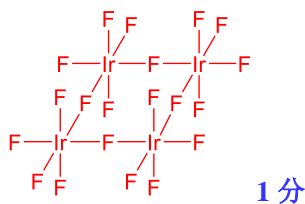
2 分

6-2

B. IrF_6 C. $(\text{IrF}_5)_4$ D. IrO_2 E. IrF_4 1 IrO_4^+

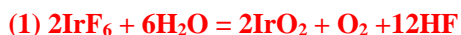
每个 1 分，共 5 分

6-3



1 分

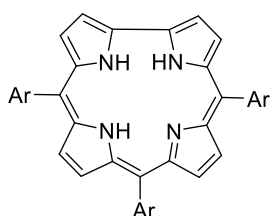
6-4



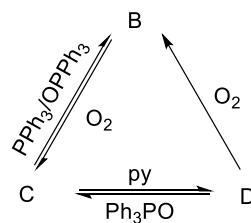
2分

第7题 卟咯 (corrole) 及其配合物 (15分)

作为人工合成的大环配体之一，卟咯的合成及其与金属离子的配位化学备受关注。利用卟咯作为反应配体，可实现过渡金属离子的非常规氧化态，制备功能材料，探索新型催化剂，等等。下图(a)给出三(五氟苯基)卟咯分子(A)的示意图，简称为 $\text{H}_3(\text{tpfc})$ 。它与金属离子结合时四个氮原子均参与配位。室温下，空气中， $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和A在甲苯中回流得到深红色晶体B(反应1)，B显顺磁性，有效磁矩为 $1.72 \mu_{\text{B}}$ ，其中金属离子的配位几何为四方锥；在惰性气氛保护下，B与三苯基膦(PPh_3)和三苯基氧膦(OPPh_3)在1:1:1在甲苯中反应得到绿色晶体C(反应2)；在氩气保护下， CrCl_2 和A在吡啶(简称为py)中反应，得到深绿色晶体D(反应3)，D中金属离子为八面体配位，配位原子均为氮原子。在一定条件下，B、C和D之间可以发生转化(下图b)，这一过程被人为有可能用于 O_2 的活化或消除。



(a)



(b)

7-1 A中的卟咯环是否有芳香性？与之对应的 π 电子数是多少？

7-2 写出B、C、D的化学式(要求：配体均用简写符号表示)。

7-3 写出B、C、D中金属离子的价电子组态(均用 d^n 方式表示)。

7-4 写出制备B、C、D的反应方程式(要求：配体均用简写符号，系数为最简整数比)。

7-5 利用电化学处理，B可以得到转化为 B^- ，也可以失去电子转化 B^+ 。与预期的磁性相反， B^+ 依然显示顺磁性。进一步光谱分析发现，与卟咯环配体相关的吸收峰位置发生显著了变化。推测金属离子的价电子组态(用 d^n 方式表示)，指出磁性与光谱变化的原因。

7-1

有芳香性 18 电子

各1分，共2分。

7-2

B: $\text{CrO}(\text{tpfc})$ C: $\text{Cr}(\text{tpfc})(\text{OPPh}_3)_2$ D: $\text{Cr}(\text{tpfc})(\text{py})_2$

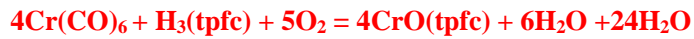
一个1分，共3分

7-3

B: d^1 C: d^3 D: d^3

1个1分，共3分。

7-4



3分

7-5

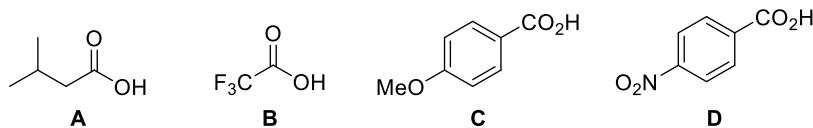
d^1

在电化学的处理 B 到 B^+ 的过程中，电子的失去并不是从 d^1 组态的 Cr 失去，而是从富电子的咪咯芳香环失去，所以 B^+ 仍具有磁性，并且因为电子的失去导致配体的吸收峰发生变化。

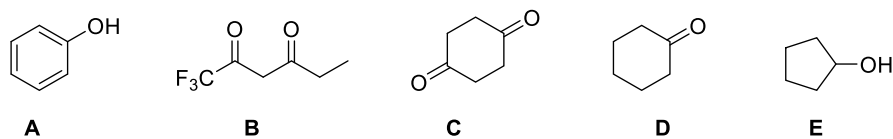
1+3 = 4分

第8题 (8分)

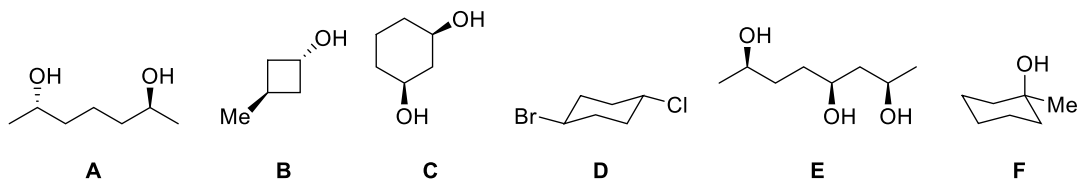
8-1 请按酸性从强到弱给以下化合物排序：



8-2 请按酸性从强到弱给以下化合物排序：



8-3 判断以下化合物哪些具有光活性（手性）、哪些没有光活性（手性）、哪些是内消旋体。



8-1

$\text{B} > \text{D} > \text{C} > \text{A}$

2分

8-2

$\text{B} > \text{A} > \text{E} > \text{C} > \text{D}$

3分

8-3

有光活性：A, E

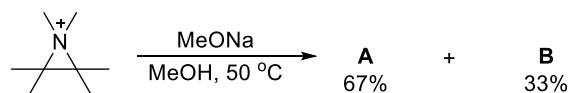
没有光活性：B, C, D, F

内消旋体：C

3分

第9题 (8分)

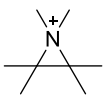
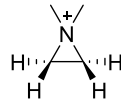
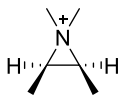
9-1 氮杂环丙烷正离子可以进行以下反应:



动力学研究表明, 以上反应为双分子反应。然而, 氮杂环丙烷正离子与甲醇反应只生成化合物 A。

9-1-1 画出化合物 A 和 B 的结构简式。

9-1-2 以下正离子与甲醇反应的转换速率依赖于其结构。请将下列正离子的相对反应速率进行排序。

正离子			
	C	D	E

9-2 Cannizzaro (康尼查罗) 反应是醛在强碱浓溶液中发生的歧化反应。以苯甲醛为底物, 根据所给条件和信息, 回答以下问题:

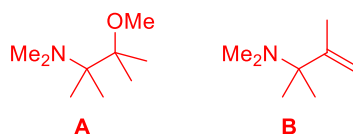
9-2-1 当反应在重水中进行, 产物苯甲醇是否含有氘?

9-2-2 当反应在 H_2^{18}O 中进行, 画出含 ^{18}O 产物的结构简式。

9-2-3 动力学研究发现, 该反应的速率方程可以表达为:

$$v = k_a(\text{PhCHO})^2(\text{OH}^-) + k_b(\text{PhCHO})^2(\text{OH}^-)^2. \text{ 解释此方程中出现这两项的原因。}$$

9-1-1



2分

9-1-2



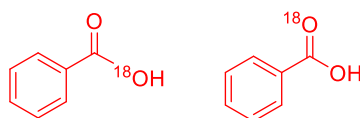
1分

9-2-1

含有氘
苯甲醇羟基氢是氘
亚甲基上不含氘

2分

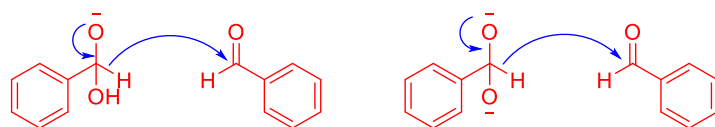
9-2-2



1分

9-2-3

反应存在如下两种机理

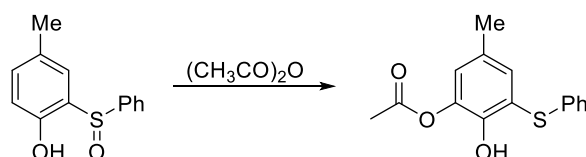


一种机理是两分子苯甲醛和一分子碱，另外一种机理是两分子苯甲醛和两分子碱。
两种机理同时进行，总反应速率等于两个反应的速率和。

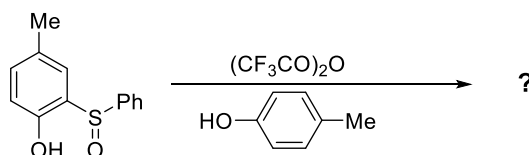
2分

第10题 (16分) 反应中间体和反应式

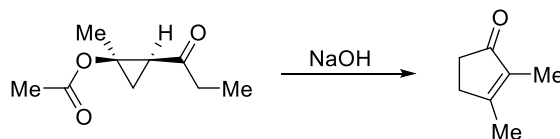
10-1 请为以下转换提供合理的中间体。



10-2 参照 10-1 中的转换方式，画出以下反应主要产物的结构简式。

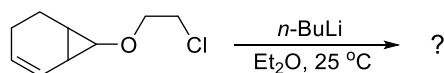


10-3 以下反应是天然产物顺式茉莉酮全合成中的一步：

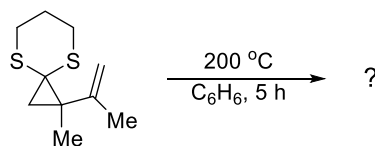


仔细分析这个反应转换过程三元环的作用，并在此基础上完成 10-3-1 和 10-3-2 中的反应，画出主要产物的结构简式（不考虑产物的立体化学）：

10-3-1

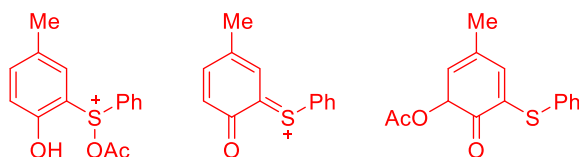


10-3-2



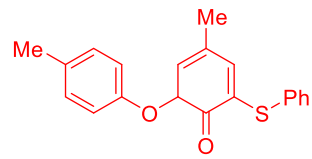
10-3-3 画出 10-3-1 转换中中间体的结构简式。

10-1



每个结构 1 分，共 3 分

10-2



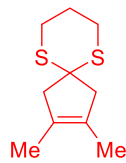
3分

10-3-1



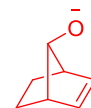
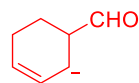
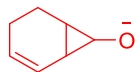
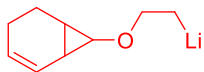
3分

10-3-2



3分

10-3-3



每个结构 1 分，共 4 分。