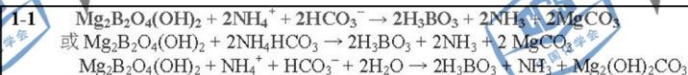


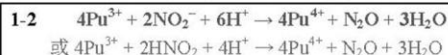
第31届中国化学奥林匹克(初赛)试题及解答

第1题 (10分) 根据条件书写化学反应方程式。

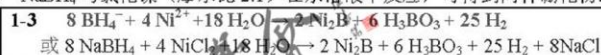
1-1 工业上用碳酸氢铵和镁硼石[Mg₂B₂O₄(OH)₂]在水溶液中反应制备硼酸。



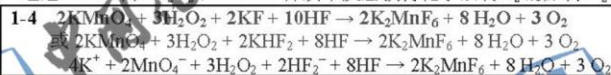
1-2 从乏燃料提取钚元素的过程中,利用亚硝酸钠在强酸溶液中将Pu³⁺氧化为Pu⁴⁺,放出笑气。



1-3 NaBH₄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KMnO₄和H₂O₂在KF·HF介质中反应获得化学法制F₂的原料K₂MnF₆。



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是下沉还是漂浮在液氨的液面上?

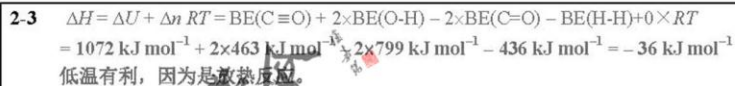
2-2 P₄S₅是个多面体分子,结构中的多边形虽非平面状,但仍符合欧拉定律,两种原子成键后价层均满足8电子, S的氧化数为-2。画出该分子的结构图(用元素符号表示原子)。

2-1
6
3摩尔
下沉。

2-2



2-3 水煤气转化反应 [CO(g) + H₂O(g) → H₂(g) + CO₂(g)]是一个重要的化工过程。已知如下键能(BE)数据: BE(C≡O)=1072 kJ mol⁻¹, BE(O-H)=463 kJ mol⁻¹, BE(C=O)=799 kJ mol⁻¹, BE(H-H)=436 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 10 mL S^{2-} 溶液中加入 0.080 g 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 S_n^{2-} ($n=1, 2, 3, \dots$) 离子浓度之比符合等比数列 $1, 10, \dots, 10^{n-1}$ 。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 。

$$\begin{aligned} 2-4 \\ c_1 + 10c_1 + 100c_1 &= c_0 \\ 10c_1 + 2 \times 100c_1 &= 0.080/32 \text{ mol} / 0.010 \text{ L} = 0.25 \text{ mol L}^{-1} \\ c_1 &= 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \\ c_0 &= 0.13 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

第 3 题 (12 分) 在金属离子 M^{3+} 的溶液中，加入酸 H_nX ，控制条件，可以得到不同沉淀。pH<1，得到沉淀 A ($M_2X_x \cdot yH_2O$, $y < 10$)；pH>7，得到沉淀 B [$MX(OH)_3$]。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。

$$\begin{aligned} 3-1 \\ M(A) &= 5 \times 18.0 / 11.1\% = 811 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \\ A \text{ 总失重 } &42.3\% \text{, } M_2O_3 \text{ 占 } 57.7\% \\ M_2O_3 \text{ 的摩尔质量: } &811 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \times 57.7\% = 468 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \\ M \text{ 的摩尔质量: } &(468 - 3 \times 16.0) / 2 = 210 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \\ M &\text{ 为 Bi} \\ X &\text{ 为二价阴离子, } x=3 \\ A \text{ 的化学式可写为 } &Bi_2X_3 \cdot (n+5)H_2O \\ 2 \times 209 + 3M(X) + 5 \times 18.0 + n \times 18.0 &= (209 \times 2 + 3 \times 16.0) / 0.577 = 808 \\ 3M(X) + n \times 18.0 &= 300 \\ n=2, M(X) &= 88.0 \\ CO_3^{2-} \text{ 的式量为 } 60; C_2O_4^{2-} \text{ 的式量为 } &88.02, \text{ 应该是草酸根, } n=2. \\ A \text{ 的化学式为: } &Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} 3-3 \quad B &\text{ 为 } Bi(C_2O_4)(OH), \text{ 摩尔质量 } 209.0 + 12.01 \times 2 + 16.00 \times 5 + 1.01 = 314.0 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \\ B &\text{ 在氮气气氛中总失重 } 29.6\%, \text{ 则必有 Bi 产生. 设失重后残留物总组成为 } BiO_x \\ 209.0 + 16.00x &= 314.0 \times (1 - 0.296) \\ x &= 0.754 \\ \text{产物由 Bi 和 } Bi_2O_3 &\text{ 组成, 设二者的摩尔比为 } y, \text{ 产物的总组成可以写为 "Bi}_{(2+y)}O_3" \\ 3/(2+y) &= 0.754, y = 1.98 \approx 2, \\ \text{故产物中 Bi 和 } Bi_2O_3 &\text{ 的摩尔分数分别为 } 0.66 \text{ 和 } 0.34 \end{aligned}$$



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 50~300 GPa 的高压下和 Na 或 Cl₂ 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。

4-1		
A	B	C
A NaCl ₃	B Na ₃ Cl	C Na ₂ Cl

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 Na₈ 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})。

4-2	4-2-2 Na ⁺ He(2e ⁻)
4-2-1 8	
4-2-3 (1/2, 0, 0) (0, 1/2, 0) (0, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 1/2)	
4-2-4 $d = 1/4 \times 1.732 \times 395 \text{ pm} = 171 \text{ pm}$ $\rho = (23.0 \times 8 + 4.00 \times 4) / (395^3 \times 10^{-30}) = 5.39 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	

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。

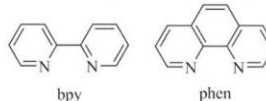
5-1		
A P_4S_{10}	C H_2S	D $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SH}$
E $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	F HCl	G1和G2 $\text{P}_4\text{S}_6\text{O}_4, \text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$
5-2 $2\text{FeP}_2 + 12\text{FeS}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{S}_{10} + 14\text{FeS}$		
5-3 $2\text{FeS} + 10\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{SO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$		

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。



6-1-1

当 $n=1$ 时, C:H:N=34:24:6, 当 $n=2$ 时, C:H:N=32:24:6

元素分析结果: C:H:N=48.38:(2.01):(10.54÷14.01)

$\approx 32:24:6, n=2$

6-1-2

d^2sp^3

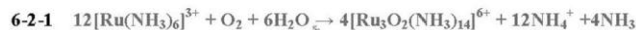
6-2 利用显微镜观察生物样品时,常用到一种被称为“钌红”的染色剂。钌红的化学式为 $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6$,由 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的氨水溶液暴露在空气中形成。钌红阳离子中三个钌原子均为6配位且无金属-金属键。

6-2-1 写出生成钌红阳离子的反应方程式。

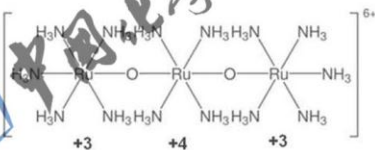
6-2-2 画出钌红阳离子的结构式并标出每个钌的氧化态。

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。



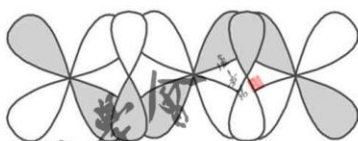
6-2-2



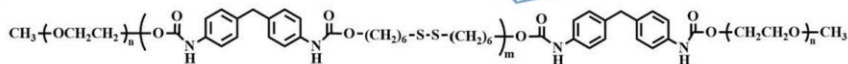
6-2-3

sp

6-4



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。

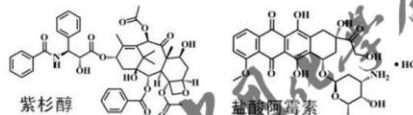


ABA 型三嵌段共聚物

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。



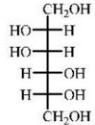
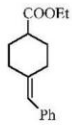
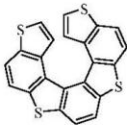


7-1		
X	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	Y
7-2		
O	R-SO ₂ H	P R-SH

7-3

紫杉醇。紫杉醇为疏水分子

第8题 (13分)


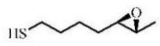


8-1 判断以下分子是否有手性。

1	2	3	4	5
				

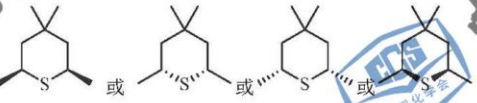
8-1

1	2	3	4	5
有	有	有	有	无

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)。

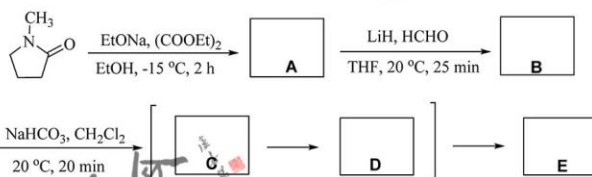
反应	原料	反应试剂	产物	反应类型
1		H ₂ S/KOH		
2		K ₂ CO ₃		
3		H ₂ O		
4		CH ₃ OH		

8-2

反应	产物	反应类型
1		S _N 2

2		S_N2
3	 (此构型产物少)	S_N1
4		S_N1

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。

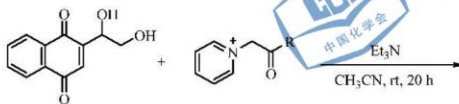


元素分析结果表明化合物 E 含 C, 64.84%; H, 8.16%; N, 12.60%。化合物 B 不含羟基。

 A	 B	 E
	 或	



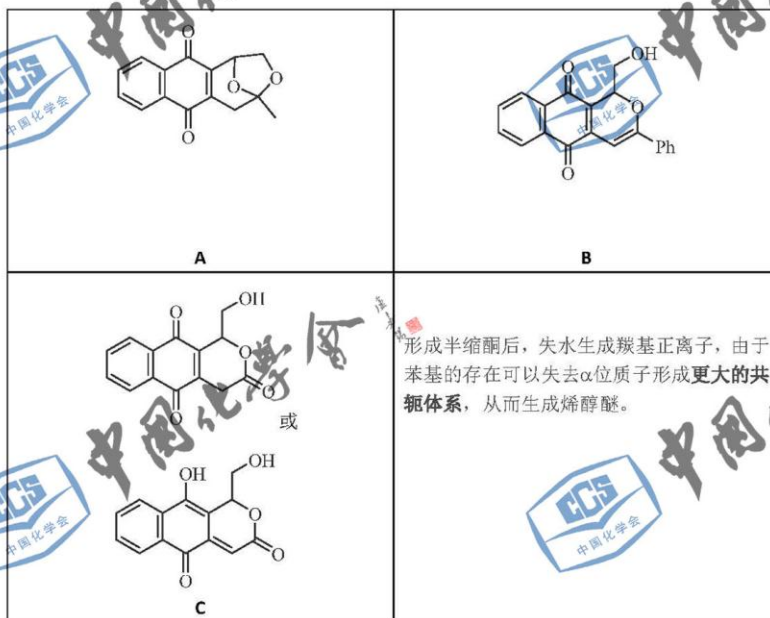
第10题 (7分) 影响有机反应的因素较多。例如, 反应底物中的取代基不同往往会使反应生成不同的产物。



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。