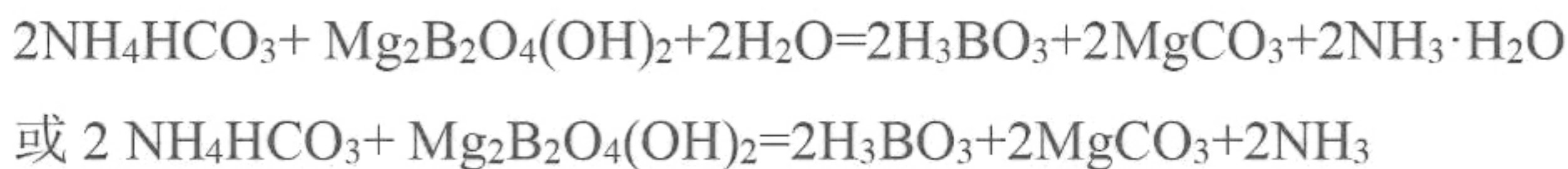


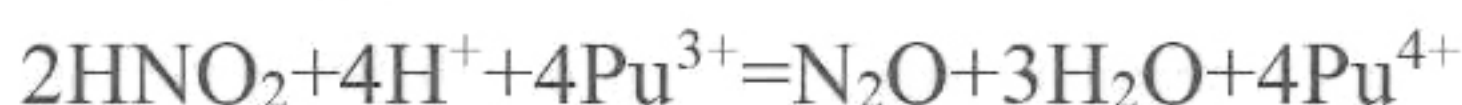
# 第 31 届中国化学奥林匹克(初赛)试题参考答案

第 1 题(10 分) 根据条件书写化学反应方程式。

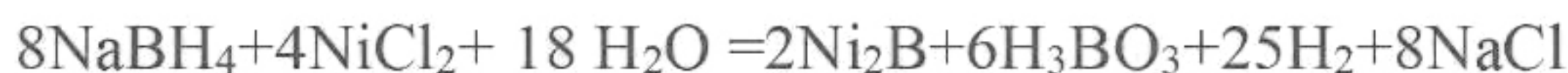
1-1 工业上用碳酸氢铵和镁硼石[MgB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]在水溶液中反应制备硼酸。



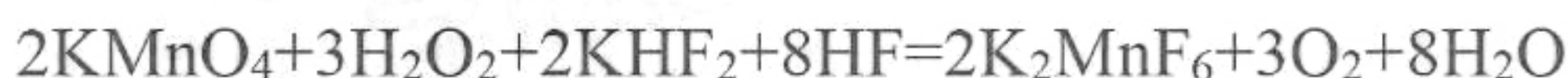
1-2 从乏燃料提取钚元素的过程中, 利用亚硝酸钠在强酸溶液中将 Pu<sup>3+</sup>氧化为 Pu<sup>4+</sup>, 放出笑气。



1-3 NaBH<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 KF-HF 介质中反应获得化学法制 F<sub>2</sub> 的原料 K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>。



注: KHF<sub>2</sub> 写成 KF-HF 也可

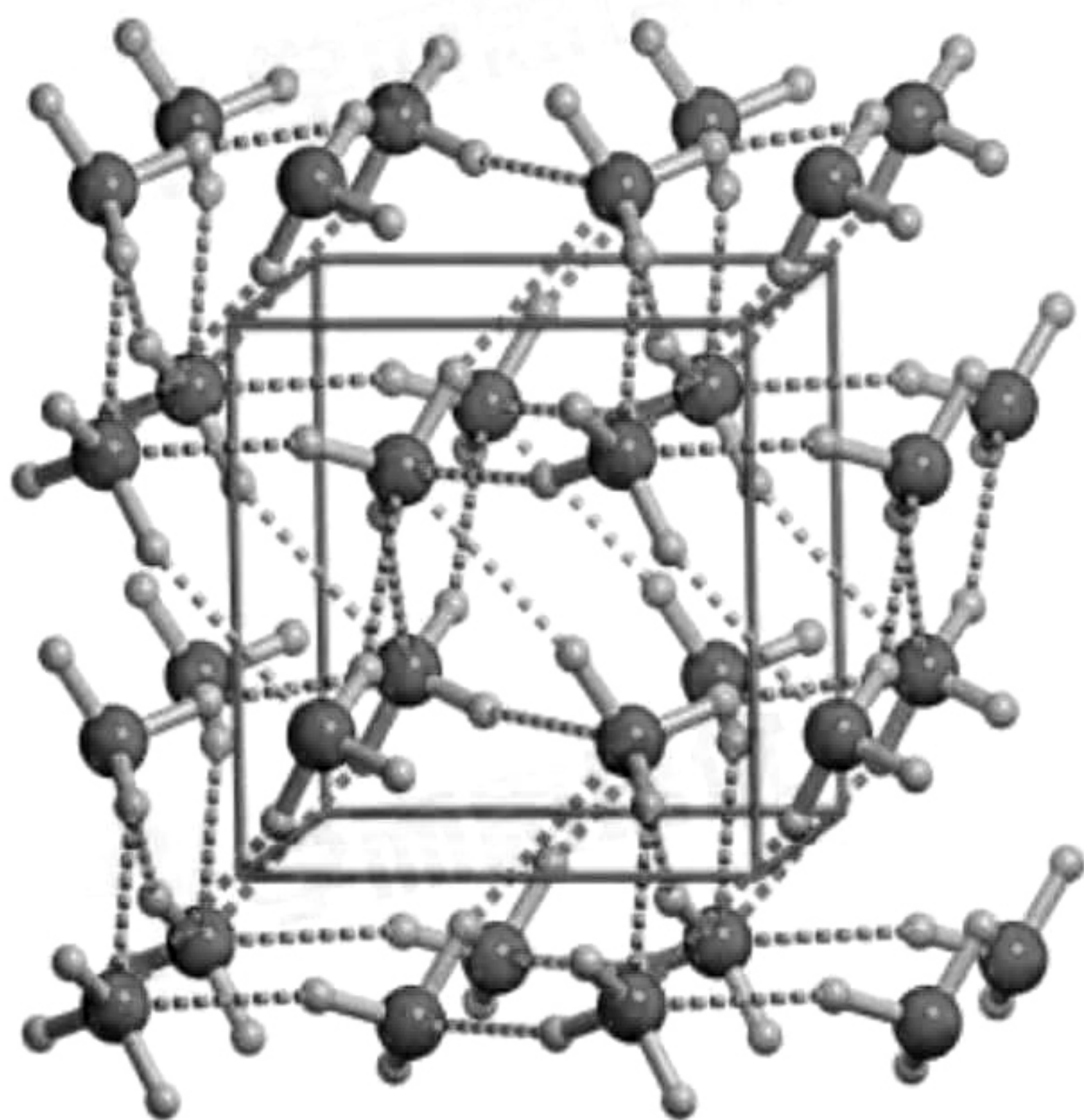
1-5 磷化氢与甲醛的硫酸溶液反应, 产物仅为硫酸磷(盐)。



第 2 题(10 分)

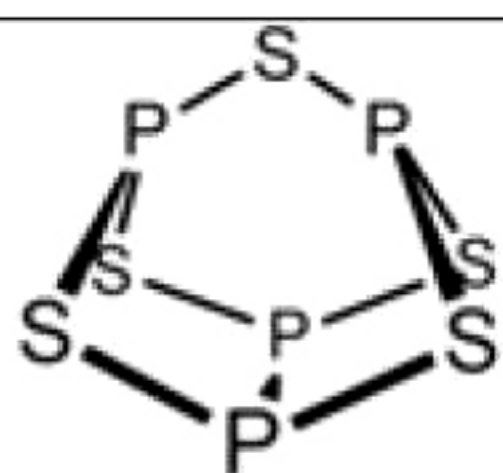
2-1 氨晶体中, 氨分子中的每个 H 均参与一个氢键的形成。N 原子邻接几个氢原子? 1 摩尔固态氨中有几摩尔氢键? 氨晶体融化时固体氨下沉还是漂浮在液氨的液面上?

一共连接 6 个 H 原子; 1 mol 固态氨中含有 3 mol 氢键; 下沉



NH<sub>3</sub> 固体的晶体结构

**2-2** P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> 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[CO(g)+H<sub>2</sub>O(g)=H<sub>2</sub>(g)+CO<sub>2</sub>(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<sup>-1</sup>；BE(O-H)=463 kJ mol<sup>-1</sup>；BE(C=O)=799 kJ mol<sup>-1</sup>；BE(H-H)=436 kJ mol<sup>-1</sup>。估算反应热。该反应低温还是高温有利？简述理由。

生成新键放热，打破原来的键需要吸热，

$$\begin{aligned} \text{故： } \Delta H &\approx -2BE(\text{C}=\text{O}) - BE(\text{H}-\text{H}) + BE(\text{C}\equiv\text{O}) + 2BE(\text{O}-\text{H}) \\ &= -36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

该反应的  $\Delta H < 0$ ，温度升高正反应平衡常数减小，故反应低温有利。

**2-4** 硫粉和 S<sup>2-</sup> 反应可以生成多硫离子。在 10 mL S<sup>2-</sup> 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<sub>3</sub><sup>2-</sup> 且 S<sub>n</sub><sup>2-</sup>

( $n=1,2,3,\dots$ )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  $c_0$ 。

溶液中只有三种含硫离子  $S^{2-}$ ,  $S_2^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$

反应后溶液中  $S^{2-}$  的浓度  $c_1$

则  $S_2^{2-}$  的浓度为  $10 c_1$ ,  $S_3^{2-}$  浓度为  $100 c_1$

零价 S 守恒:

$$(10 c_1 + 2 \times 100 c_1) \times 10 \text{ mL} = n(S) = 0.080 \text{ g} / 32.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.49 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

因而  $c_1 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c_0 = c_1 + 10 c_1 + 100 c_1 = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**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  $A(M_2X_x \cdot yH_2O, y < 10)$ ;  $\text{pH} > 7$ , 得到沉淀  $B[MX(OH)]$ 。

**A** 在空气气氛中的热重分析显示, 从  $30^\circ\text{C}$  升温至  $100^\circ\text{C}$  失重 11.1%, 对应失去 5 个结晶水(部分); 继续加热至  $300^\circ\text{C}$ , 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  $300^\circ\text{C}$  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。

根据第一步失去 5 个结晶水可以确定其分子量为  $811.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

则  $M_2O_3$  的相对分子质量为

$$811.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1 - 11.1\% - 31.2\%) = 468.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则  $M$  的相对原子质量为

$$(468.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 16.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3) \div 2 = 210.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

结合  $M$  离子为正三价, 可得到  $M$  为  $\text{Bi}$

根据 **B** 的化学式  $MX(OH)$  可知  $X$  为负二价

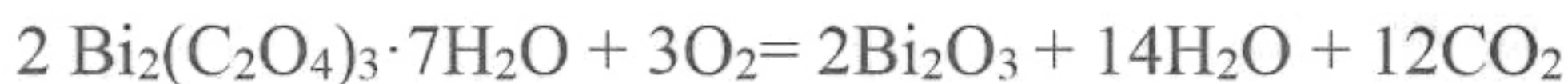
根据第二步失重放出无色无味气体, 推测为  $\text{CO}_2$

若  $X$  为  $\text{CO}_3^{2-}$ , 则无合理答案,

当  $X$  为  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  时计算可得,  $x=3, y=7$

因而 **A** 的化学式为:  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

**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)。

$$\begin{aligned} M_r(\text{残留物}) &= (209.0 + 12.01 \times 2 + 16.00 \times 5 + 1.008) \times (1 - 0.296) \\ &= 221.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由加热 A 残留物为氧化物, 推测加热 **B** 后残留物化学式为  $BiO_x$

计算得到  $x=0.75$

所以产物为  $Bi(66.7\%) + Bi_2O_3(33.3\%)$

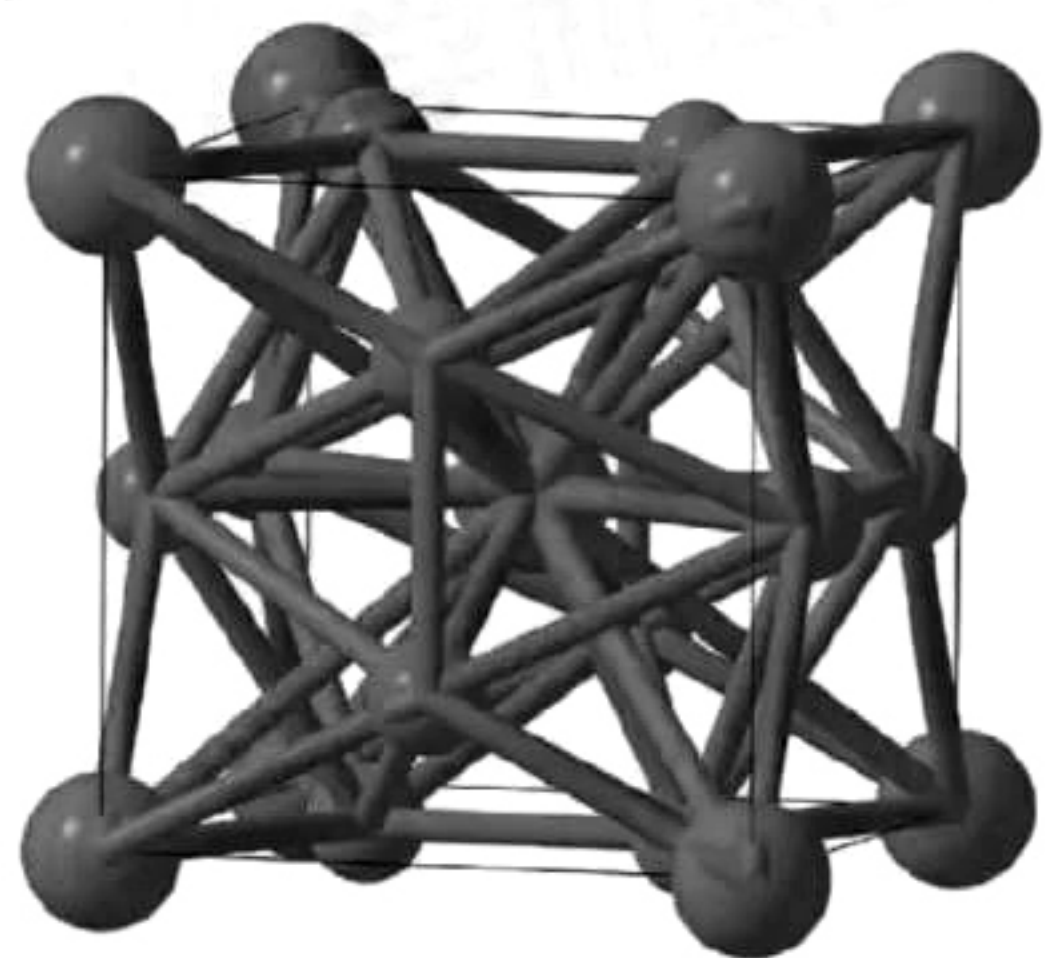
3-4 写出 **B** 在氮气气氛中分解的反应方程式。



**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  $50 \sim 300 \text{ GPa}$  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(大球为氯原子, 小球为钠原子)。写出

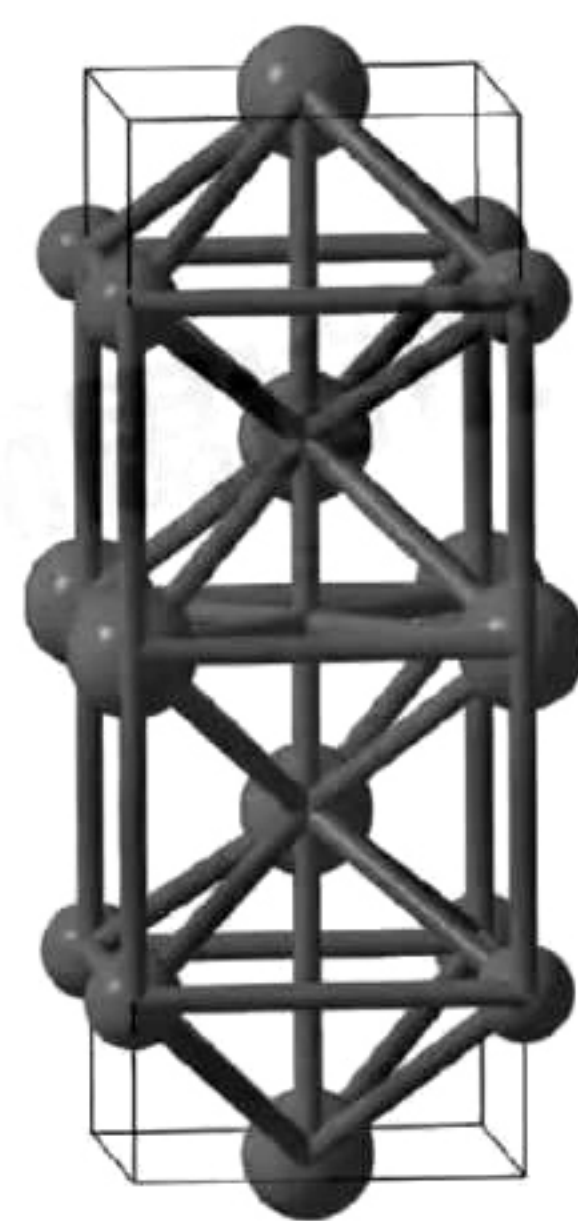
**A、B、C** 的化学式。



**A**



**B**

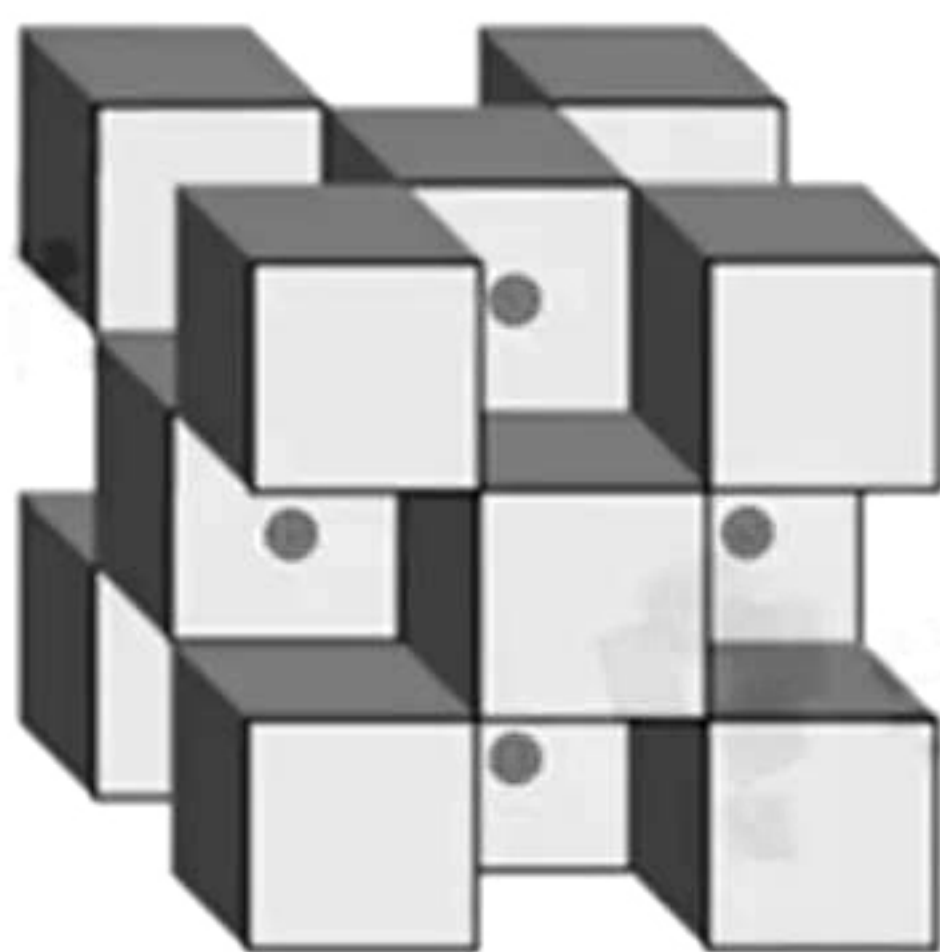


**C**

绿球:  $Cl$  紫球:  $Na$

A:NaCl<sub>3</sub>    B:Na<sub>3</sub>Cl    C:Na<sub>2</sub>Cl

**4-2** 在超高压下(300GPa), 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<sub>8</sub> 立方体空隙(如下图所示), 电子对(2e<sup>-</sup>)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。

8

**4-2-2** 写出体现该化合物结构特点的化学式。

Na<sub>2</sub>(e<sub>2</sub>)He

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

体心、棱心

**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  $\rho$ (单位:  $\text{g/cm}^3$ )。

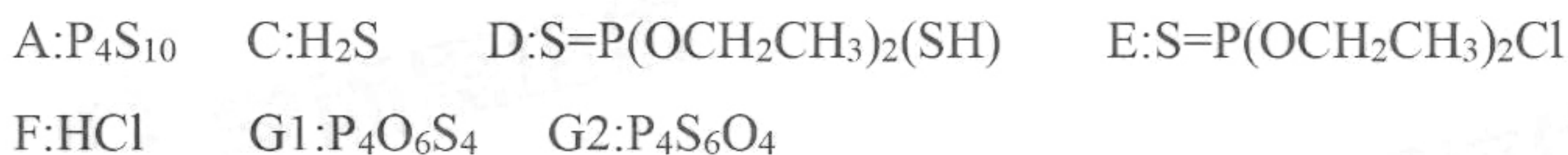
$$d = \frac{\sqrt{3}a}{4} = 171 \text{ pm}$$

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} = 5.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

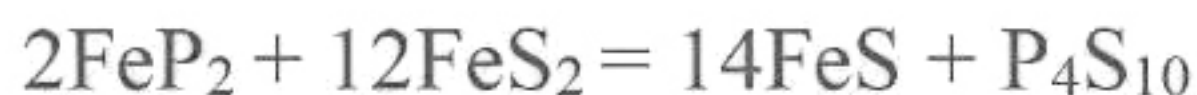
**第 5 题 (10 分)** 由元素 **X** 和 **Y** 形成的化合物 **A** 是一种重要的化工产品, 可用于制备润滑剂、杀虫剂等。**A** 可由生产 **X** 单质的副产物 FeP<sub>2</sub> 与黄铁矿反应制备, 同时得到另一个二元化合物 **B**。**B** 溶于稀硫酸放出气体 **C**, 而与浓硫酸反应放出二氧化硫。**C** 与大多数金属离子发生沉淀反应, 纯净的 **A** 呈黄色, 对热稳定, 但

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<sub>2</sub> 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 对称性相同的化合物 G1 和 G2。

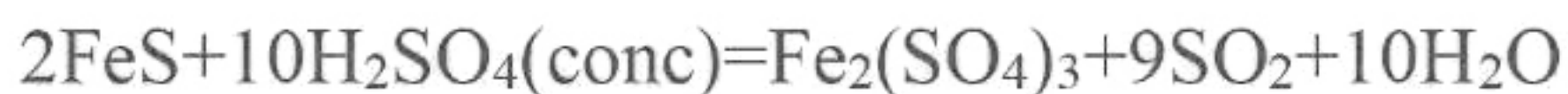
5-1 写出 A、C 到 F 以及 G1 和 G2 的分子式。



5-2 写出由生产 X 单质的副产物 FeP<sub>2</sub> 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。



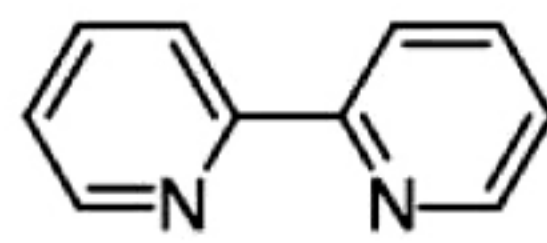
第 6 题（12 分） 钌的配合物在发光、光电、催化、生物等领域备受关注。

6-1 研究者制得一种含混合配体的 Ru(II)配合物[Ru(bpy)<sub>n</sub>(phen)<sub>3-n</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>（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。

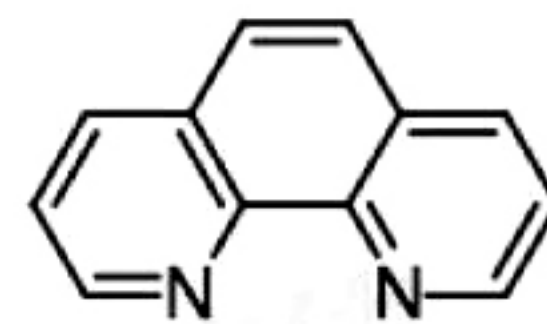
6-1-1 推算配合物化学式中的 n 值。

根据元素分析结果可知

$$n=2$$

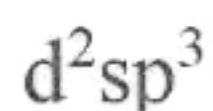


bpy



phen

6-1-2 写出中心钌原子的杂化轨道类型。



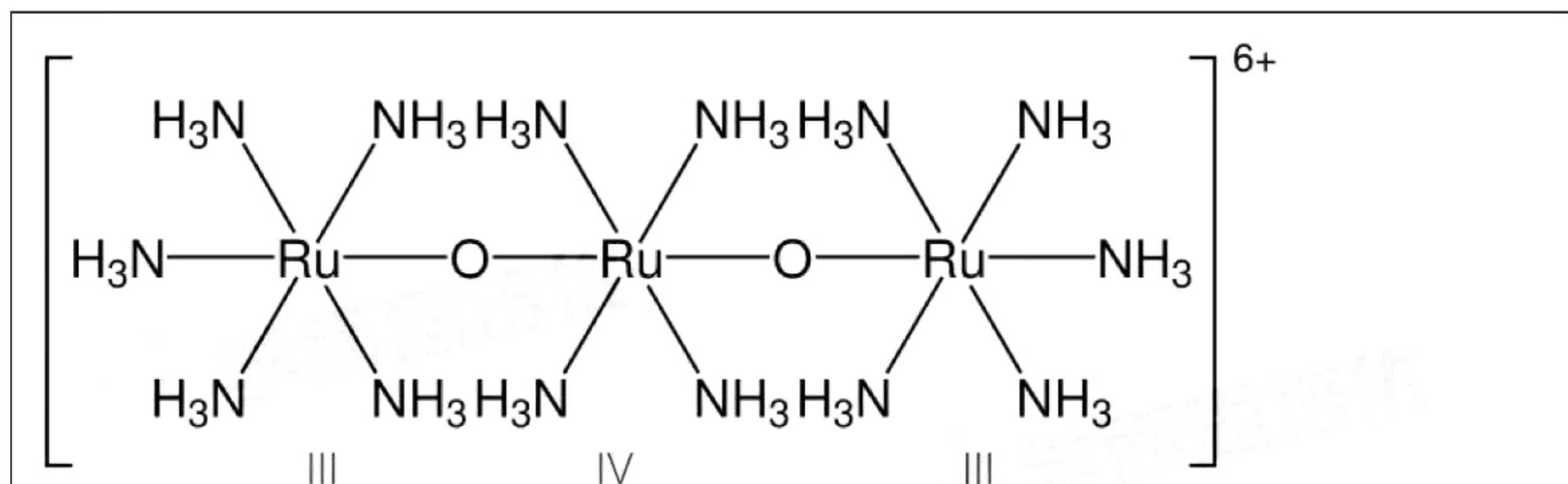
6-2 利用显微镜观察生物样品时，常用到一种被称为“钌红”的染色剂。钌红的化学式为[Ru<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>]Cl<sub>6</sub>，由[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>的氨水溶液暴露在空气中形成。

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 写出生成钉红阳离子的反应方程式



6-2-2 画出钉红阳离子的结构式并标出每个钉的氧化态。



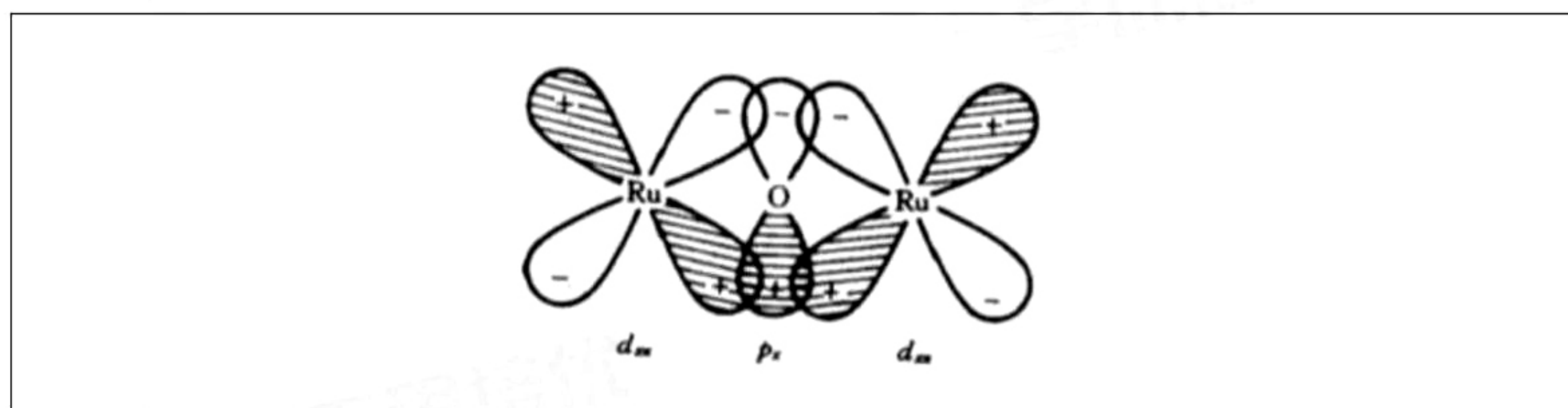
6-2-3 写出钉红阳离子中桥键原子的杂化类型。

sp 杂化

6-2-4 经测定，钉红阳离子中 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  $\pi$  键。画出多中心  $\pi$  键的原子轨道重叠示意图。

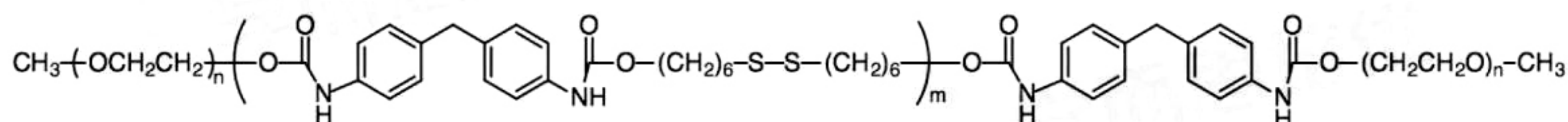


第 7 题 (6 分) 嵌段共聚物指由不同聚合物链段连接而成的聚合物。若其同时

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

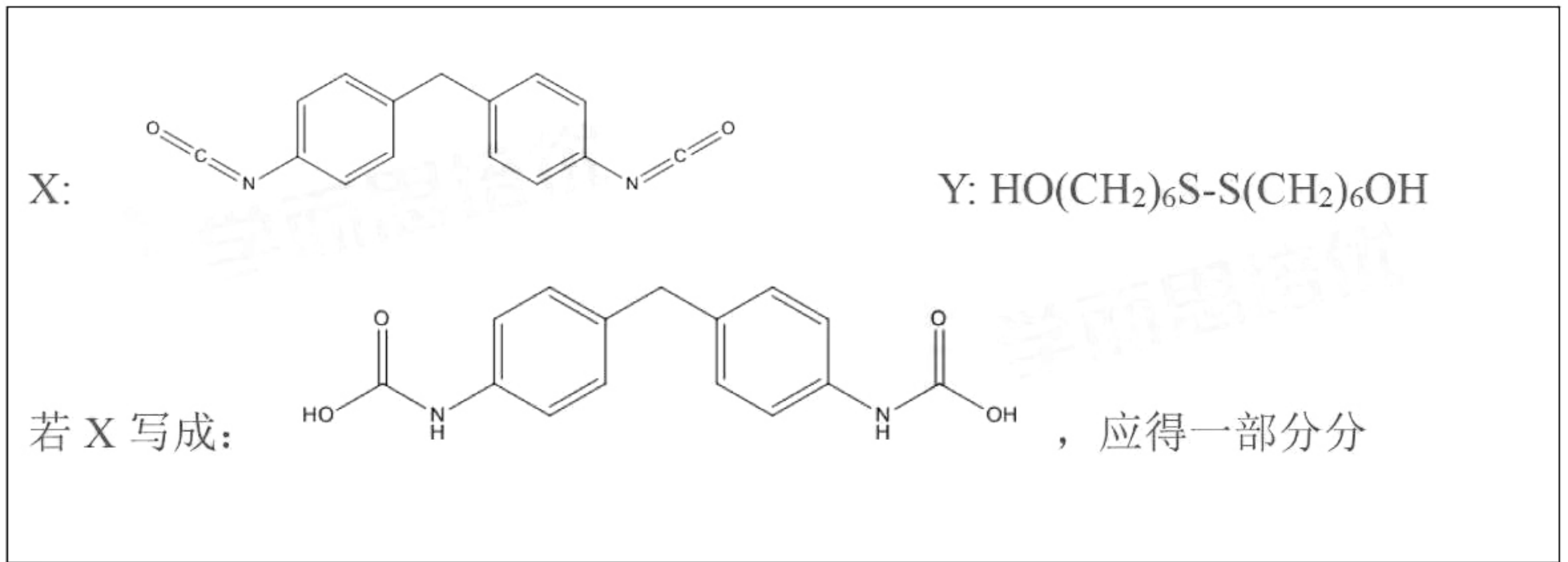
装体（如胶束）。下图所示为一种 ABA 型嵌段共聚物，该嵌段共聚物在水中可以

形成胶束并包载药物分子，在氧化或还原条件的刺激下，实线药物的可控释放。



## ABA 型三嵌段共聚物

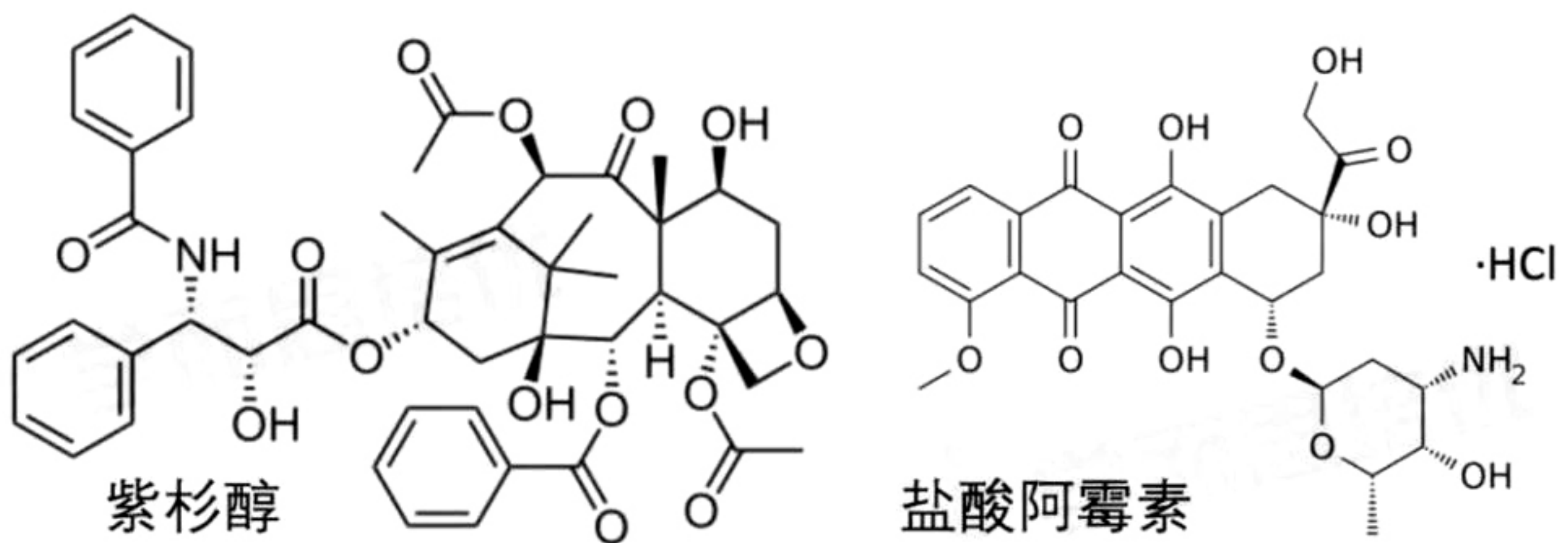
**7-1** 该共聚物的合成方法如下：先使单体 **X** 与稍过量的单体 **Y** 在无水溶剂中进行加成聚合反应，形成中部的聚氨酯链段，随后加入过量的聚乙二醇单甲醚  $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  进行封端。写出单体 **X** 与单体 **Y** 的结构式。



**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**。

**O:**  $\text{RSO}_3\text{H}$     **P:**  $\text{RSH}$

**7-3** 该嵌段共聚物所形成的胶束可以包载下图中的哪种抗癌药物？简述理由。



紫杉醇；

由题设可知盐酸阿霉素为离子型化合物，水溶性较高，不易包含于内部疏水的胶束。紫杉醇相对更易包含于胶束的疏水内部。



### 第 8 题 (13 分)

8-1 判断以下分子是否有手性。

1	2	3	4	5

有

有

有

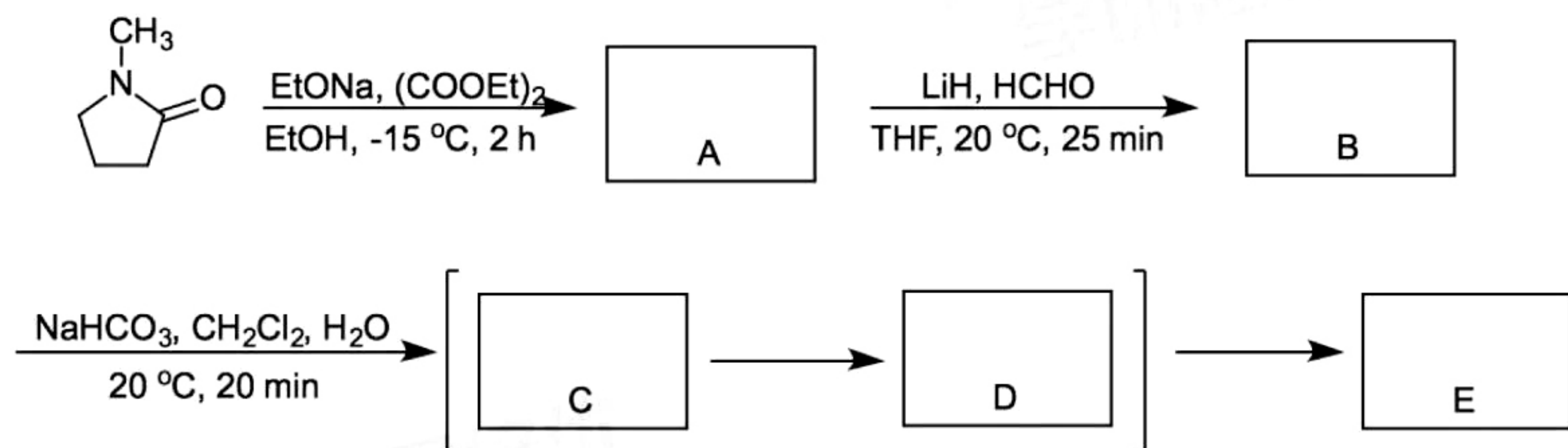
有

无

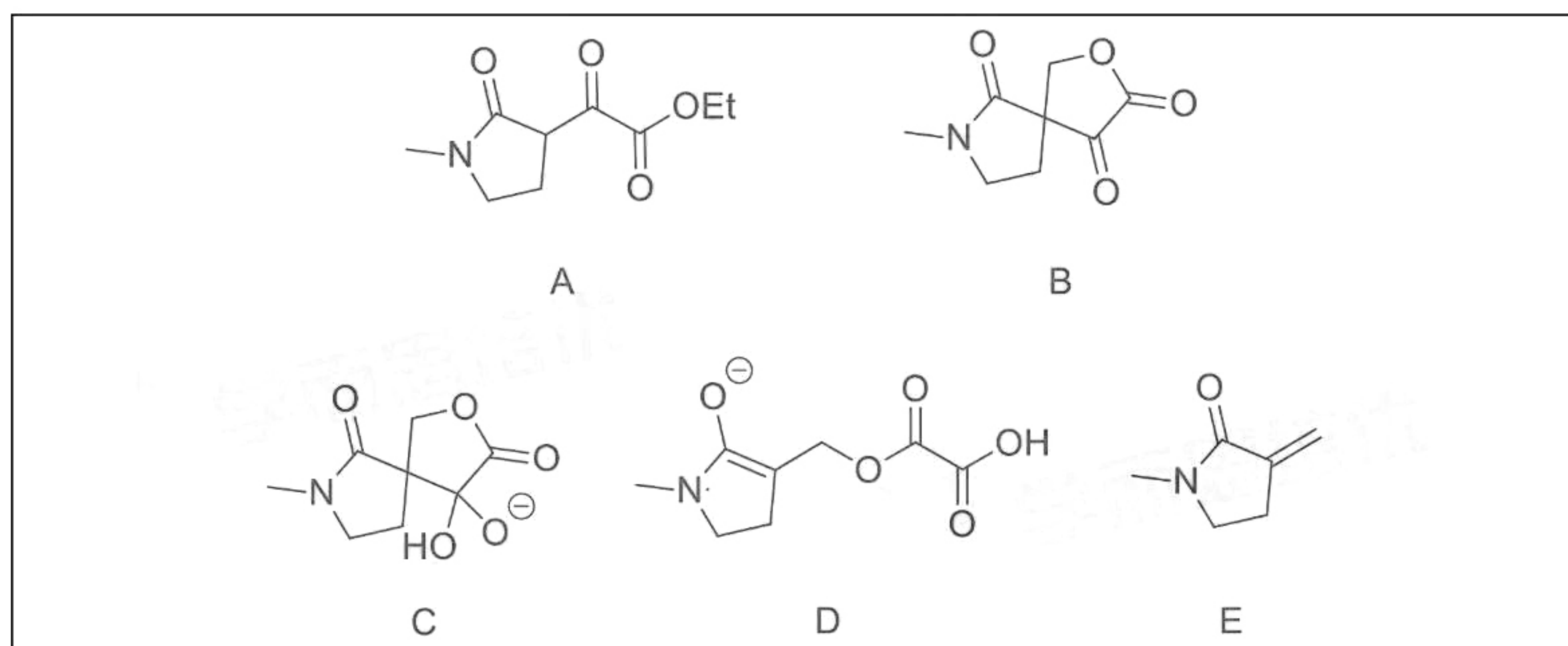
8-2 画出以下反应所得产物的立体结构简式，并写出反应类型(S<sub>N</sub>1 或 S<sub>N</sub>2)。

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

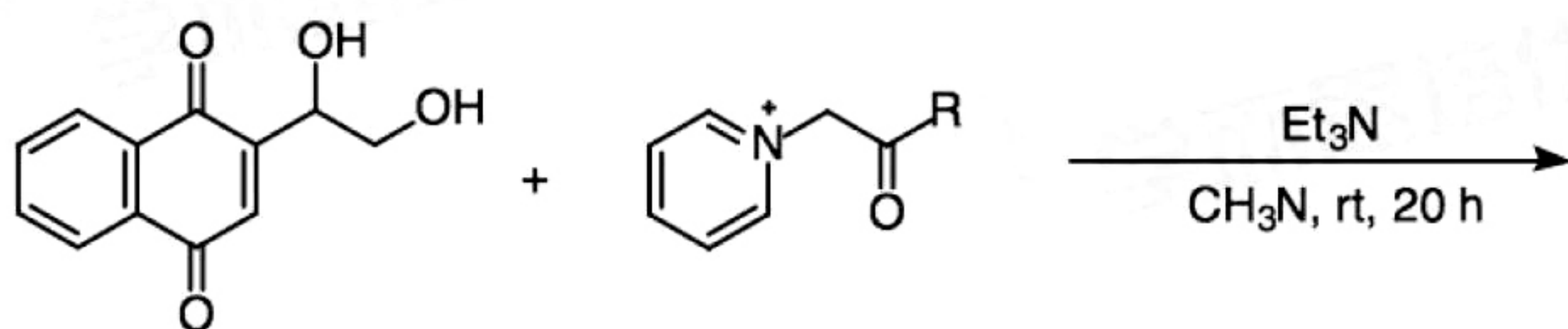
第9题 (10分) 画一下转换的中间体和产物(A~E)的结构简式



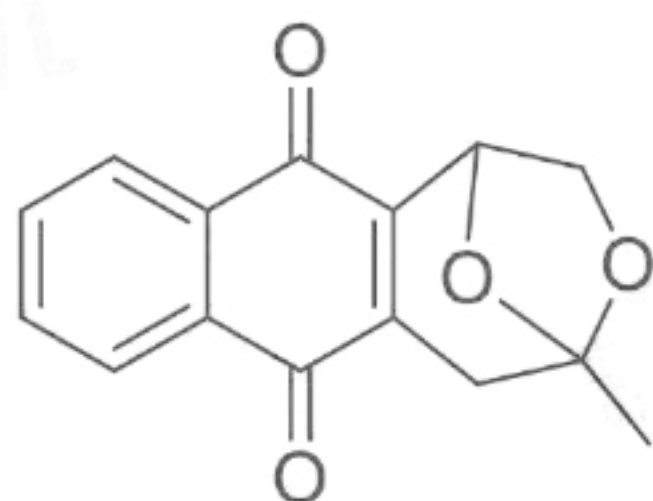
元素分析结果表明化合物 E 含 C, 64.84%; H, 8.16%; N, 12.60%。化合物 B 不含羟基。



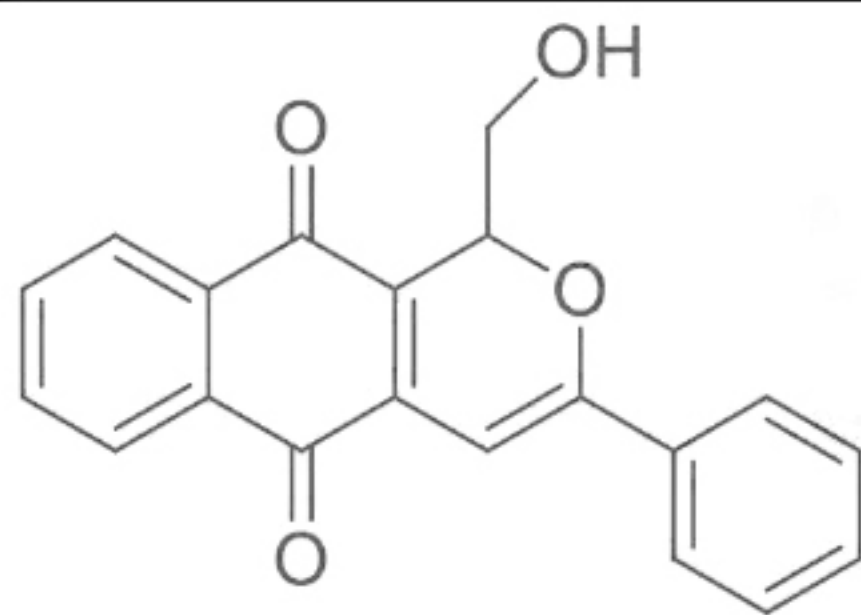
第10题 (7分) 影响有机反应的因素较多。例如, 反应底物中的取代基不同往往会使反应生成不同的产物。



10-1 当 R=CH<sub>3</sub> 时, 产物为 A, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>。研究表明 A 不含羟基, 它的 <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.68(3H), 2.73-2.88(2H), 5.57(1H), 7.72-8.10(4H)。画出 A 的结构简式。提示: δ 不同, H 的化学环境不同。

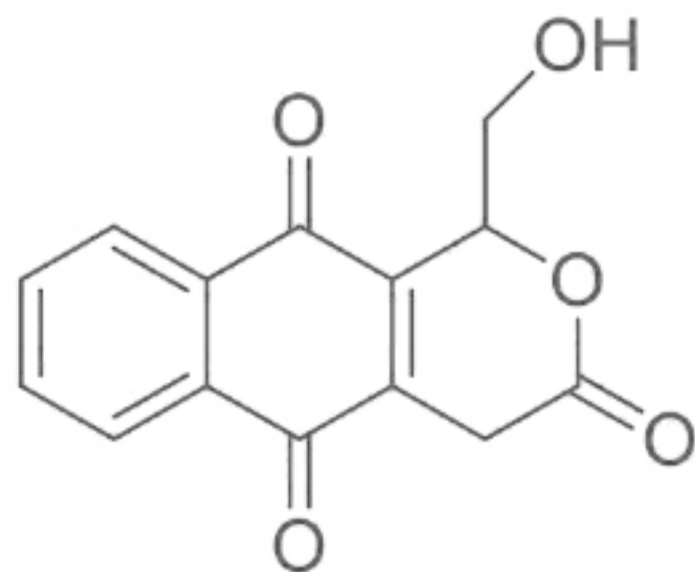


**10-2** 当 R=Ph 时, 产物为 **B**, 分子式为  $C_{20}H_{14}O_4$ 。研究表明 **B** 含有一个羟基, 它的  $^1H$ NMR( $CDCl_3$ , ppm): $\delta$  2.16(1H),3.79(1H),4.07(1H),5.87(1H),6.68(1H), 7.41-7.77(5H),7.82-8.13(1H)。画出 **B** 的结构简式:解释生成 **B** 的原因。



形成了更大的共轭体系

**10-3** 当 R=OEt 时, 产物为 **C**, 分子式为  $C_{14}H_{10}O_5$ 。参照以上实验结果, 画出 **C** 的结构简式。



以上答案仅供参考, 一切以中国化学会发布的最终答案为准。