

第 33 届中国化学奥林匹克(初赛)试题简答

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。

1-1 分子式: C_2H_4O

结构简式:



环氧乙烷

CH_3CHO

乙醛

1-2 化合物 $CsAuCl_3$ 呈抗磁性。每个 Cs^+ 周围有 12 个 Cl^- 离子, 每个 Cl^- 离子周围有 5 个金属离子。金离子处在 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。

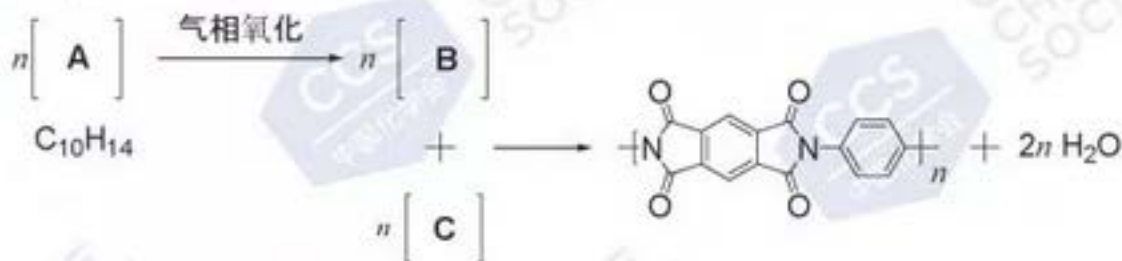
1-2

+1 (或 I 价) 和 +3 (或 III 价)

Au(I): 直线型

Au(III): 平面四边形

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。

1-3

A



B



C



第2题 (6分)

2-1 ^{48}Ca 轰击 ^{249}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。

2-1



2-2 推出二元氧化物(稳定物质)中含氧量最高的化合物。

2-2

设二元氧化物为 X_xO , 氧含量为: $16.0/(xM_x+16.0)$
只有 X 为 H 时, xM_x 最小, H_2O

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。

2-3

电子的摩尔数: $0.003227\text{g} / (9.109 \times 10^{-31} \times 10^{-3}\text{g} \times 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}) = 5.883\text{mol}$
未知物的摩尔质量:

$$M = 9.413\text{g} / 5.883\text{mol} = 1.600n\text{g mol}^{-1}$$

推得: $n=10$, $M = 16.00\text{g mol}^{-1}$, CH_4

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 ₂ (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 CO₂(g) 的标准熵 S_m° (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 CO(g) 和 CO₂(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

3-1	$p(\text{CO}) = p(\text{CO}_2) = 600 \text{ kPa}$	
3-2	$K_2 = p(\text{CO}) / p^\circ = 600 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa} = 6.00$	
3-3	$2\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow 2\text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \quad K_3 = 6.00$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ $\Delta G_3^\circ = -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1200 \text{ K} \times \ln 6.00 \times 10^{-3} = -17.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta H_3^\circ = -393.5 - (-272.0 \times 2) = 150.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ $\Delta S_3^\circ = x + 2 \times 27.3 - 5.73 - 2 \times 60.75 = x - 72.63 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ $\Delta S_3^\circ = (150.5 + 17.9) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (1200 \text{ K}) = 140.3 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ $S_m^\circ = 213.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
3-4	3-4-1	C
	3-4-2	A
3-5	3-5-1	C $\Delta H_1^\circ = -393.5 - (-110.5 - 272.0) = -11.0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 放热反应, 随温度升高 K 减小。
	3-5-2	A $\Delta H_2^\circ = -110.5 - (-272.0) = 161.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 吸热反应, 随温度升高 K 增大。

第4题 (13分) 黄铜矿及其转化

黄铜矿(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)。

4-1	
A: H_2S	B: S
C: SO_4^{2-}	E: $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
4-2	
铁钾矾E的摩尔质量: $M_E = 474.4 + 55.85 - 26.98 = 503.3 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$	
$\text{D} + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow n \text{ KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
方程式中铁钾矾的计量系数为 $n = 3$,	
设D的摩尔质量为 M_D	
$(5.008 / M_D) : (15.10 / M_E) = 1 : 3$	
$M_D = M_E \times 3 \times 5.008 / 15.10 = 503.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3 \times 5.008 / 15.10 = 500.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
D的化学式可写为: $\text{KFe}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z$	
$2x + y = 10$	
$39.10 + 3 \times 55.85 + x(32.01 + 16.00 \times 4) + (16.00 + 1.008)z = 500.8$	
$x = 2, \quad y = 6$	
$\text{KFe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
4-3	
反应1: $\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$	
反应2: $\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}$	
反应3: $4\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ + 17\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3+} + 8\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	
反应4: $6\text{CuFeS}_2 + 17\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Cu}^{2+} + 6\text{Fe}^{3+} + 12\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 17\text{Cl}^-$	
反应5: $3\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	
反应6: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 2\text{K}^+ + 6\text{H}^+ + 4\text{SO}_4^{2-} + 30 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	

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)。

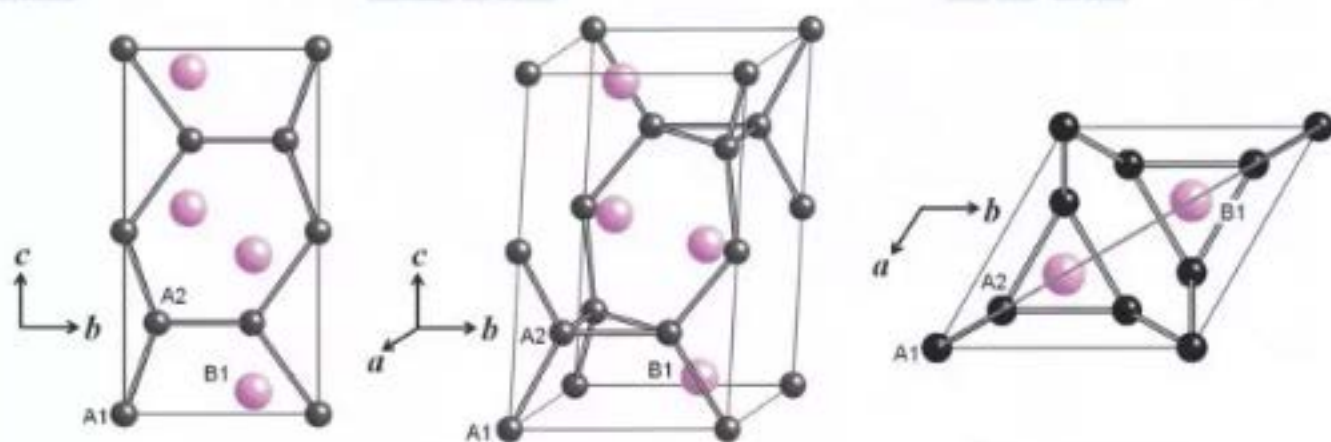
5-1 计算 **A** 的摩尔质量。

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。

5-1	<p>B 为 AgCl。</p> <p>将 A 写作 X^+Cl^-,</p> $X^+Cl^- + Ag^+ \rightarrow X^+ + AgCl$ <p>$0.4778 \text{ g} / 143.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.334 \times 10^{-3} \text{ mol}$</p> <p>A 的摩尔质量: $6.354 \text{ g} / (3.334 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 1905.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1906 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>
5-2	<p>A 中碳、氢、氧、氯原子数目之比为:</p> $(1905.8 \times 32.02\% / 12.02) : (1905.8 \times 6.17\% / 1.008) : (1905.8 \times 14.35\% / 16.00) : 1$ <p>$= 50.8 : 116.6 : 16.9 : 1 \sim 51 : 117 : 17 : 1$</p> <p>配合物中含 17 个异丙基醇负离子配体</p> <p>加热至 300°C 也不分解, 可知其中不含结晶水。</p> <p>稀土离子常见的稳定价态为 +3, 稀土离子数目为:</p> $(17 \times 1) / 3 = 6$ <p>稀土离子的原子量为 M_{RE}</p> $6 \times M_{RE} + 17 \times (12.01 \times 3 + 1.008 \times 7 + 16.00) + 35.45 = 1905.8$ <p>$M_{RE} = 144.7$, 可知稀土为钕 Nd</p> <p>A 的化学式: $[Nd_6(OC_3H_7)_{17}]Cl$</p>
5-3	端基氧 6 个、边桥基氧 9 个, 面桥基氧 2 个

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。

6-1	A₂B
6-2	(0, 0, 0) (0, 0, 1/2) A2 在 ab 面的投影位于平行四边形的长对角线上。 长对角线长度为 $0.4780 \text{ nm} \times 1.732 = 0.8279 \text{ nm}$ A1-A2 连线在 ab 面的投影长度: $0.8279 \text{ nm} \times 0.1700 = 0.1407 \text{ nm}$ A1-A2 距离: $[(0.1407)^2 + (0.7800/4)^2]^{1/2} \text{ nm} = 0.2405 \text{ nm}$
6-3	1/3, 2/3, 0.0630; 1/3, 2/3, 0.4370; 2/3, 1/3, 0.5630; 2/3, 1/3, 0.9370
6-4	A₃B₂C

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 $O_2^+[PtF_6]$ 的生成得到启发,推测可以形成 $Xe^+[PtF_6]$,于是尝试通过Xe和 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 $Xe^+[PtF_6]$, 而可能是 $XeF^+Pt_2F_{11}^-$ 。

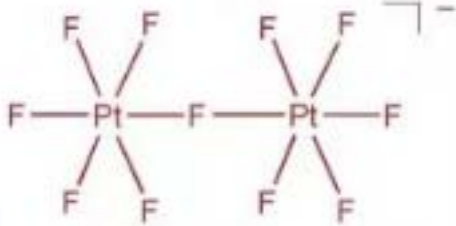
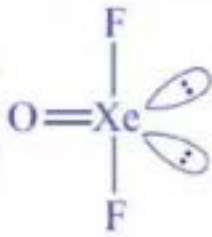
7-1-1 写出 $XeF^+Pt_2F_{11}^-$ 中 Xe 的氧化态。

7-1-2 在 $Pt_2F_{11}^-$ 结构中, 沿轴向有四次轴。画出 $Pt_2F_{11}^-$ 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 $XeOF_2$ 。根据价层电子对互斥理论(VSEPR), 写出 $XeOF_2$ 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: XeF_2 和 $HN(SO_2F)_2$ 在 $0^\circ C$ 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 $70^\circ C$ 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氟的氟化物。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 $Cs^+Xe^{II}Au_3$ 。若 $Cs^+Xe^{II}Au_3$ 采用钙钛矿类型的结构, 分别写出 Cs^+ 和 Xe^{II} 最近邻的金原子数。

7-1-1	+2 (II)
7-1-2	
7-2	T形, sp^3d
	
7-3	$Xe[N(SO_2F)_2]F$ $2 Xe[N(SO_2F)_2]F \rightarrow Xe + XeF_2 + [(N(SO_2F)_2)]_2$
7-4	Cs^+ 周围有 12 个 Au 原子 Xe^{II} 周围有 6 个 Au 原子

第8题 (共14分)

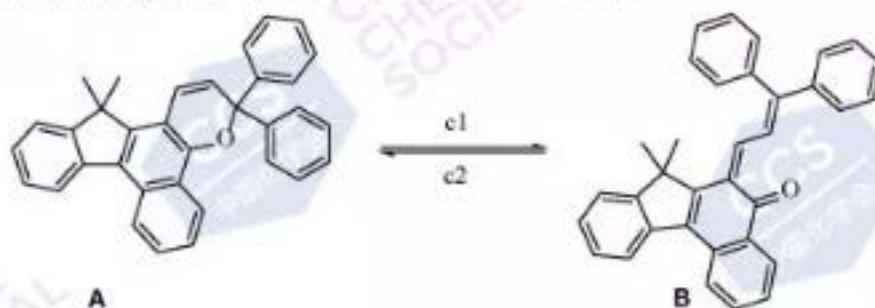
8-1 现有如下待完成的反应:



8-1-1 判断该反应物手性中心的构型。

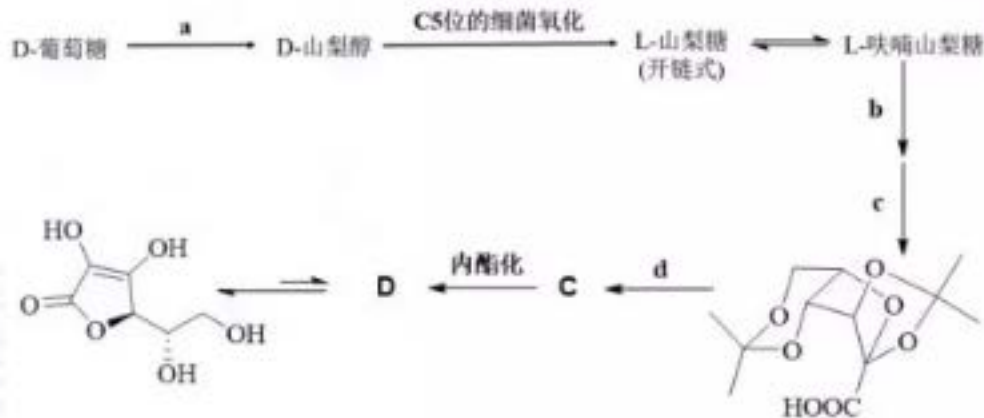
8-1-2 画出此单溴化反应所有产物的结构简式。

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：

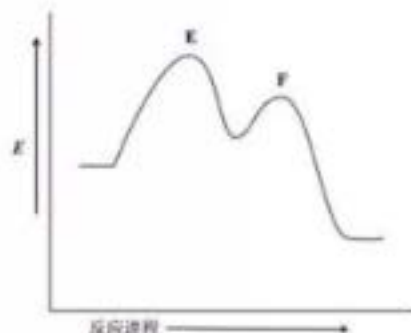


8-3-1 写出反应 a 和 b 的具体条件(可以不写溶剂)。

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：

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOCH}_3 \longrightarrow$
- (2) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HOCH}_3 \longrightarrow$
- (3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHI} + \text{KBr} \longrightarrow$
- (4) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \longrightarrow$



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。

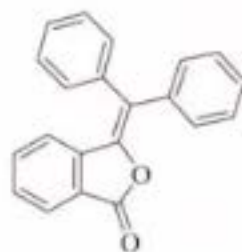
8-1		8-2	
1	S	周环反应中的电环化反应，显无色的应该是化合物 A ，深色的应该是化合物 B 。	
2		此反应为含氧的六元环的开环和关环的周环反应中的电环化反应 A 中 4π 体系的六元环在光照下开环形成 6π 的开环体系，此开环体系使得取代的两个苯环与稠环共轭，形成大共轭体系 B ，其可以吸收可见光；而 6π 的大共轭体系化合物 B 可以在长波长或可见光作用下转化为化合物 A ，此化合物共轭体系较小，只能吸收紫外光，因此为无色透明。	
8-3		8-4	
1	a: NaBH_4 , LiAlH_4 , H_2/Pt . b: CH_3COCH_3 , H^+ ; 或 H^+ ; 或 H^+ .	1	4
2	C L-山梨糖 	2	E F

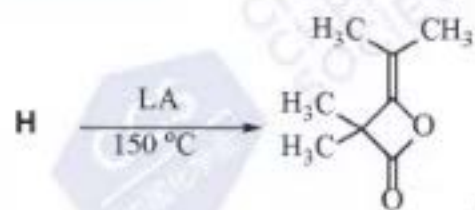
第9题 (11分) 某简单芳香三酮化合物在有机合成、生物化学以及分析化学中均具有重要的应用。它常以水合物的形式稳定存在，室温下此水合物在浓硫酸中与苯反应高产率地生成化合物 **G**。**G** 的核磁共振氢谱为： δ 7.27-7.34 (10H), 7.91 (2H), 8.10 (2H) ppm。

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：



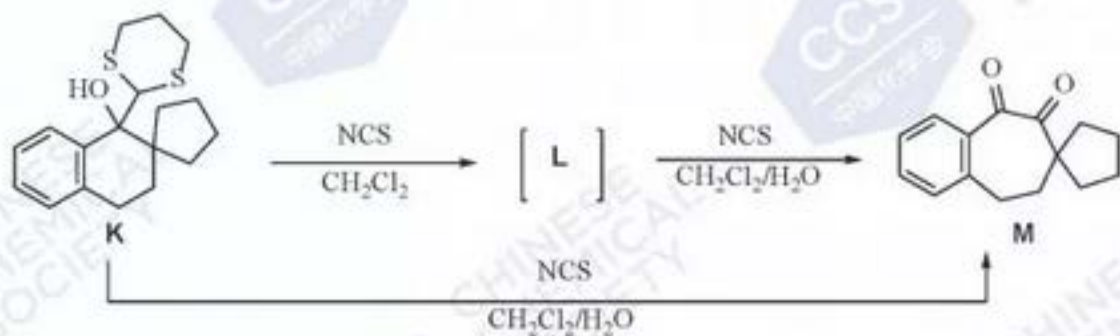


(说明: LA 为 Lewis 酸)

9-4 室温下五元环状化合物克酮酸(croconic acid, $C_5H_2O_5$)在浓硫酸的作用下先与等量的苯反应形成中间体 I ($C_{11}H_6O_4$); I 继续在苯中反应生成 J ($C_{23}H_{16}O_5$)。画出 I 和 J 的结构简式。

9-1	9-2
<p>G</p>	
9-3	9-4
<p>H</p>	<p>I</p>
	<p>J</p>

第10题 (7分) 化合物K在二氯甲烷和水中会与N-氯琥珀酰亚胺(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。

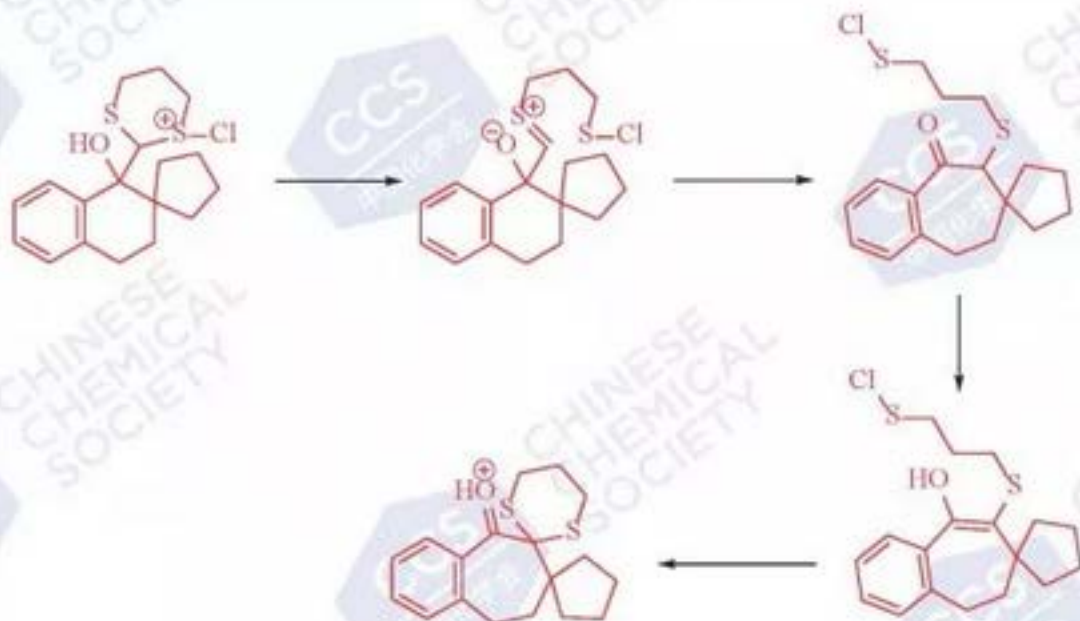


10-1 画出L的结构简式 (提示:L的核磁共振氢谱为: δ 1.01-1.07 (2H), 1.38-1.43 (4H), 1.90-2.21 (6H), 2.63-2.70 (2H), 2.95 (2H), 3.50 (2H), 7.10-7.33 (3H), 7.99 (1H) ppm)。

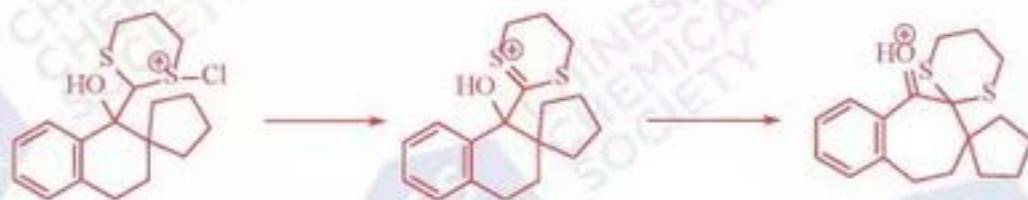
10-2 画出从K转换为L过程中所形成中间体的结构简式。(提示: 同一物种只需画出其中一个主要共振式。)

第10题 (7分)

10-1	
10-2	<p>如果10-1为</p> <p>第一种解答方案:</p> <p>或</p>



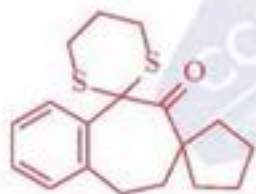
第二种解答方案:



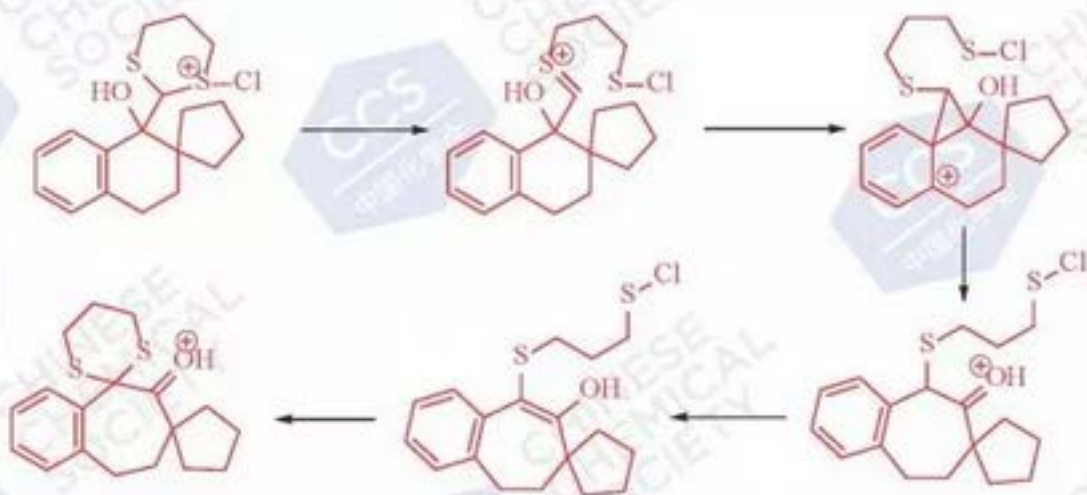
或



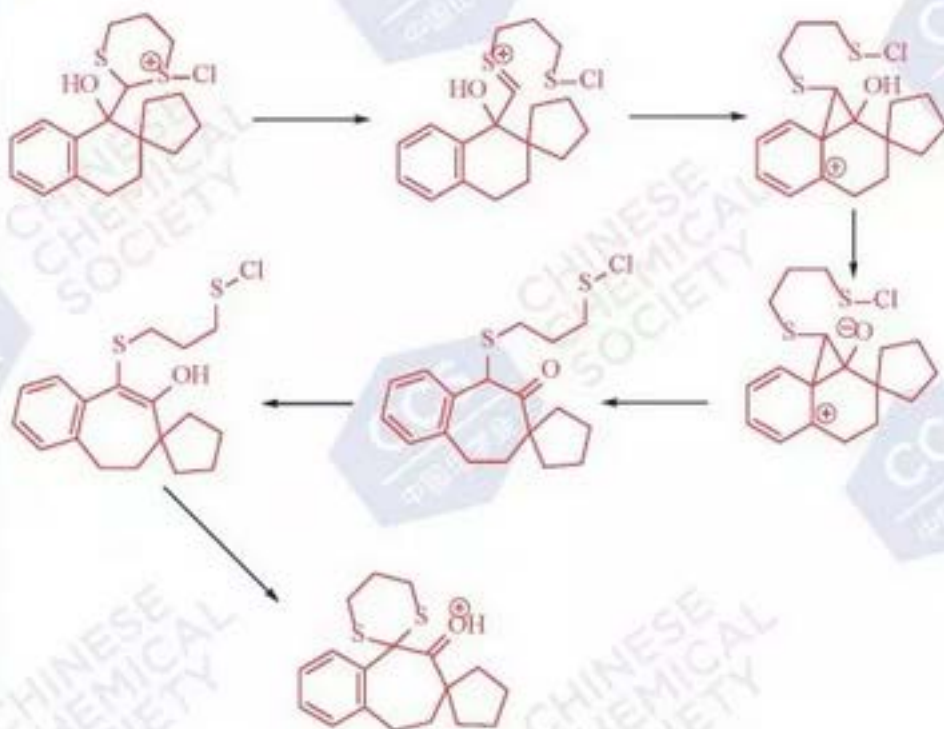
如果10-1的答案为:



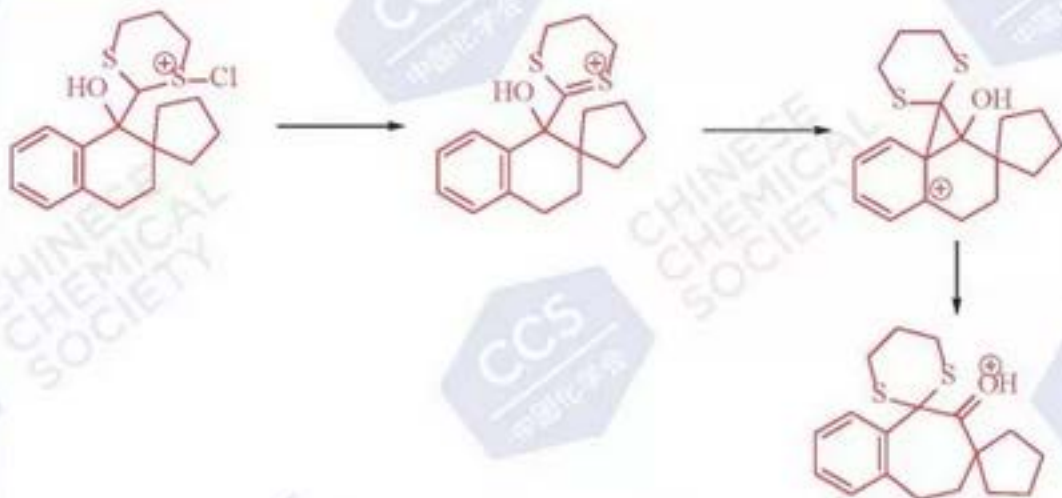
第三种解答方案:



或



第四种解答方案:



或

