

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

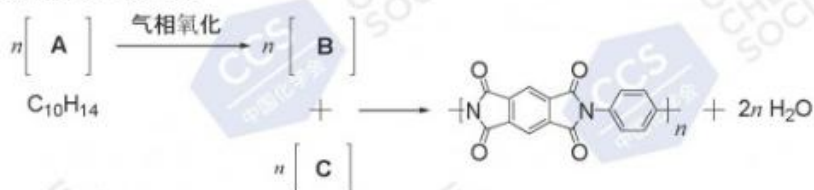
1-2 化合物  $CsAuCl_3$  呈抗磁性。每个 Cs<sup>+</sup> 周围有 12 个 Cl<sup>-</sup> 离子, 每个 Cl<sup>-</sup> 离子周围有 5 个金属离子。金离子处在 Cl<sup>-</sup> 围成的配位中心(也是对称中心)。写出该化合物中 Au 的氧化态及其对应的配位几何构型。

1-2

**+1 (或 I 价) 和 +3 (或 III 价)**


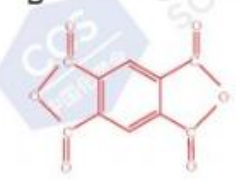

Au(I): **直线型**  
Au(III): **平面四边形**

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

<p><b>A</b></p> 	<p><b>B</b></p> 	<p><b>C</b></p> 
---	---	--

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。

2-1

$$^{48}_{20}\text{Ca} + ^{249}_{98}\text{Cf} \rightarrow ^{294}_{118}\text{Og} + 3\ ^1_0\text{n}$$

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,  $\text{H}_2\text{O}$

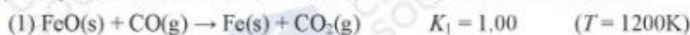
2-3 9.413 g 未知二元气体化合物含有 0.003227 g 电子, 推出该未知物, 写出化学式。

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

推得:  $n=10, M=16.00 \text{g mol}^{-1}, \text{CH}_4$

**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 <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-272.0	-	-	-110.5	-393.5
$S_m^\ominus$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	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 CO<sub>2</sub>(g) 的标准熵  $S_m^\ominus$  (单位: J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)。 (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 CO<sub>2</sub>(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	$K_2 = p(\text{CO}) / p^\ominus = 600 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa} = 6.00$	
3-3	$2\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow 2\text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \quad K_3 = 6.00$ $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$ $\Delta G_3^\ominus = -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1200 \text{ K} \times \ln 6.00 \times 10^{-3} = -17.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta H_3^\ominus = -393.5 - (-272.0 \times 2) = 150.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ $\Delta S_3^\ominus = x + 2 \times 27.3 - 5.73 - 2 \times 60.75 = x - 72.63 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$ $\Delta S_3^\ominus = (150.5 + 17.9) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (1200 \text{ K}) = 140.3 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$ $S_m^\ominus = 213.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
3-4	3-4-1	C
	3-4-2	A
3-5	3-5-1	C $\Delta H_1^\ominus = -393.5 - (-110.5 - 272.0) = -11.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ 放热反应, 随温度升高 $K$ 减小。
	3-5-2	A $\Delta H_2^\ominus = -110.5 - (-272.0) = 161.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ 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<sub>2</sub>)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Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]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 g·mol<sup>-1</sup>)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 <sub>2</sub> S	B: S
C: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	E: KFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
4-2	
铁钾矾E的摩尔质量: $M_E = 474.4 + 55.85 \times 2 - 26.98 = 503.3 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	
$D + K_2SO_4 \rightarrow n KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	
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: $KFe_x(SO_4)_y(OH)_z$	
$2x + y = 10$	
$39.10 + 3 \times 55.85 + x(32.01 + 16.00 \times 4) + (16.00 + 1.008)z = 500.8$	
$x = 2, y = 6$	
$KFe_2(SO_4)_6(OH)_6$	
4-3	
反应1: $CuFeS_2 + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2S$	
反应2: $CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S$	
反应3: $4CuFeS_2 + 4H^+ + 17O_2 \rightarrow 4Cu^{2+} + 4Fe^{3+} + 8SO_4^{2-} + 2H_2O$	
反应4: $6CuFeS_2 + 17ClO_3^- + 6H^+ \rightarrow 6Cu^{2+} + 6Fe^{3+} + 12SO_4^{2-} + 3H_2O + 17Cl^-$	
反应5: $3Fe^{2+} + K^+ + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+$	
反应6: $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 2K^+ + 6H^+ + 4SO_4^{2-} + 30H_2O \rightarrow 3KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	

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℃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)。

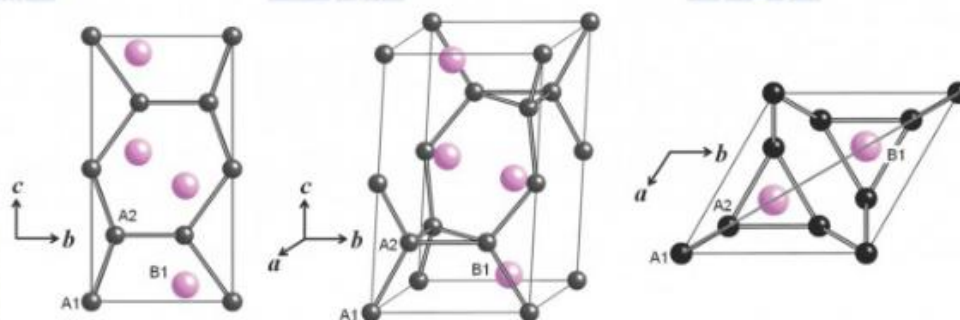
5-1 计算 **A** 的摩尔质量。

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>B</b> 为 <math>\text{AgCl}</math>。</p> <p>将 <b>A</b> 写作 <math>\text{X}^+\text{Cl}^-</math>,</p> $\text{X}^+\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{X}^+ + \text{AgCl}$ $0.4778 \text{ g} / 143.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.334 \times 10^{-3} \text{ mol}$ <p><b>A</b> 的摩尔质量: <math>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}</math></p>
5-2	<p><b>A</b> 中碳、氢、氧、氯原子数目之比为:</p> $(1905.8 \times 32.02\% / 12.02) : (1905.8 \times 6.17\% / 1.008) : (1905.8 \times 14.35\% / 16.00) : 1$ $= 50.8 : 116.6 : 16.9 : 1 \sim 51 : 117 : 17 : 1$ <p>配合物中含 17 个异丙基醇负离子配体</p> <p>加热至 <math>300^\circ\text{C}</math> 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> $(17+1)/3 = 6$ <p>稀土离子的原子量为 <math>M_{\text{RE}}</math></p> $6 \times M_{\text{RE}} + 17 \times (12.01 \times 3 + 1.008 \times 7 + 16.00) + 35.45 = 1905.8$ $M_{\text{RE}} = 144.7, \text{ 可知稀土为钕 Nd}$ <p><b>A</b> 的化学式: <math>[\text{Nd}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_7]\text{Cl}</math></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	<b>A<sub>2</sub>B</b>
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	<b>A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C</b>

**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 $XeF^+Pt_2F_{11}^-$ 。

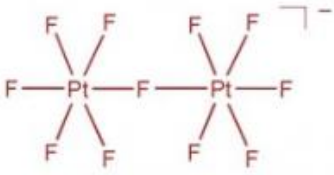
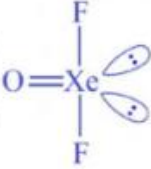
7-1-1 写出 $XeF^+Pt_2F_{11}^-$ 中Xe的氧化态。

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。

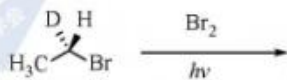
7-3 1974年合成了第一例含Xe-N键的化合物: $XeF_2$ 和 $HN(SO_2F)_2$ 在 $0^\circ C$ 的二氯二氟甲烷溶剂中按1:1的计量关系反应,放出HF得到白色固体产物A。A受热至 $70^\circ C$ 分解,A中的Xe一半以Xe气放出,其他两种产物与Xe具有相同的计量系数且其中一种是常见的氮的氟化物。写出A的化学式及其分解的反应方程式。

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 $Cs^I Xe^{II} Au_3$ 。若 $Cs^I Xe^{II} Au_3$ 采用钙钛矿类型的结构,分别写出 $Cs^I$ 和 $Xe^{II}$ 最近邻的金原子数。

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

第8题 (共14分)

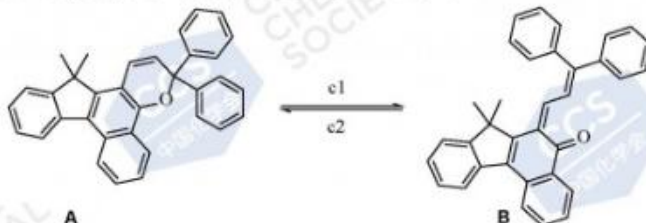
8-1 现有如下待完成的反应:



8-1-1 判断该反应物手性中心的构型。

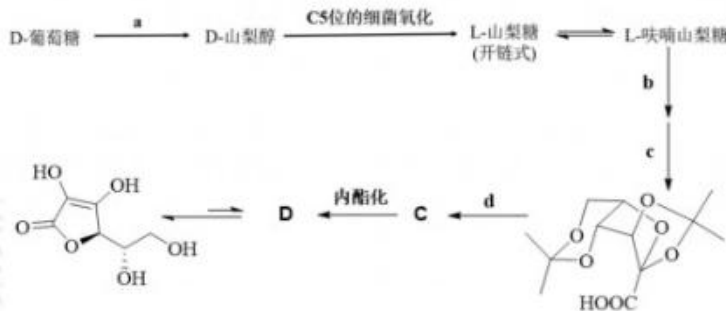
8-1-2 画出此单溴化反应所有产物的结构简式。

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:

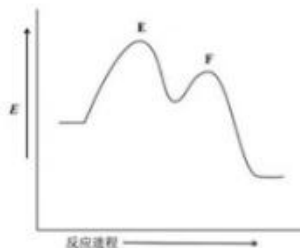


8-3-1 写出反应 a 和 b 的具体条件(可以不写溶剂)。

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	1	周环反应中的电环化反应，显无色的应该是化合物 <b>A</b> ，深色的应该是化合物 <b>B</b> 。 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 $4\pi$ 体系的六元环在光照下开环形成 $6\pi$ 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>B</b> ，其可以吸收可见光；而 $6\pi$ 的大共轭体系化合物 <b>B</b> 可以在长波长或可见光作用下转化为化合物 <b>A</b> ，此化合物共轭体系较小，只能吸收紫外光，因此为无色透明。
2		2	
8-3		8-4	
1	a: $\text{NaBH}_4$ , $\text{LiAlH}_4$ , $\text{H}_2/\text{Pt}$ . b: $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , $\text{H}^+$ ; 或 $\text{H}^+$ ; 或 $\text{H}^+$ .	1	+
2	<b>C</b> L-山梨糖 	2	<b>E</b>  <b>F</b> 

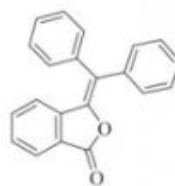
第9题 (11分) 某简单芳香三酮化合物在有机合成、生物化学以及分析化学中均具有重要的应用。它常以水合物的形式稳定存在，室温下此水合物在浓硫酸中与苯反应高产率地生成化合物 **G**。**G** 的核磁共振氢谱为： $\delta$  7.27-7.34 (10H), 7.91 (2H), 8.10 (2H) ppm。

9-1 画出 **G** 的结构简式；

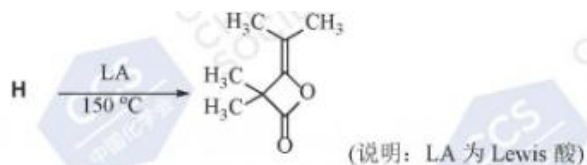
9-2 研究发现，当使用超酸三氟甲磺酸代替浓硫酸后，反应的产物如右图所示：

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：



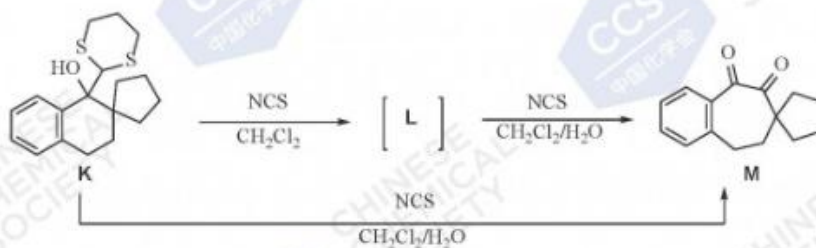




9-4 室温下五元环状化合物克酮酸(croconic acid,  $C_5H_2O_5$ )在浓硫酸的作用下先与等量的苯反应形成中间体 I ( $C_{11}H_6O_4$ ): I 继续在苯中反应生成 J ( $C_{23}H_{16}O_3$ )。画出 I 和 J 的结构简式。

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

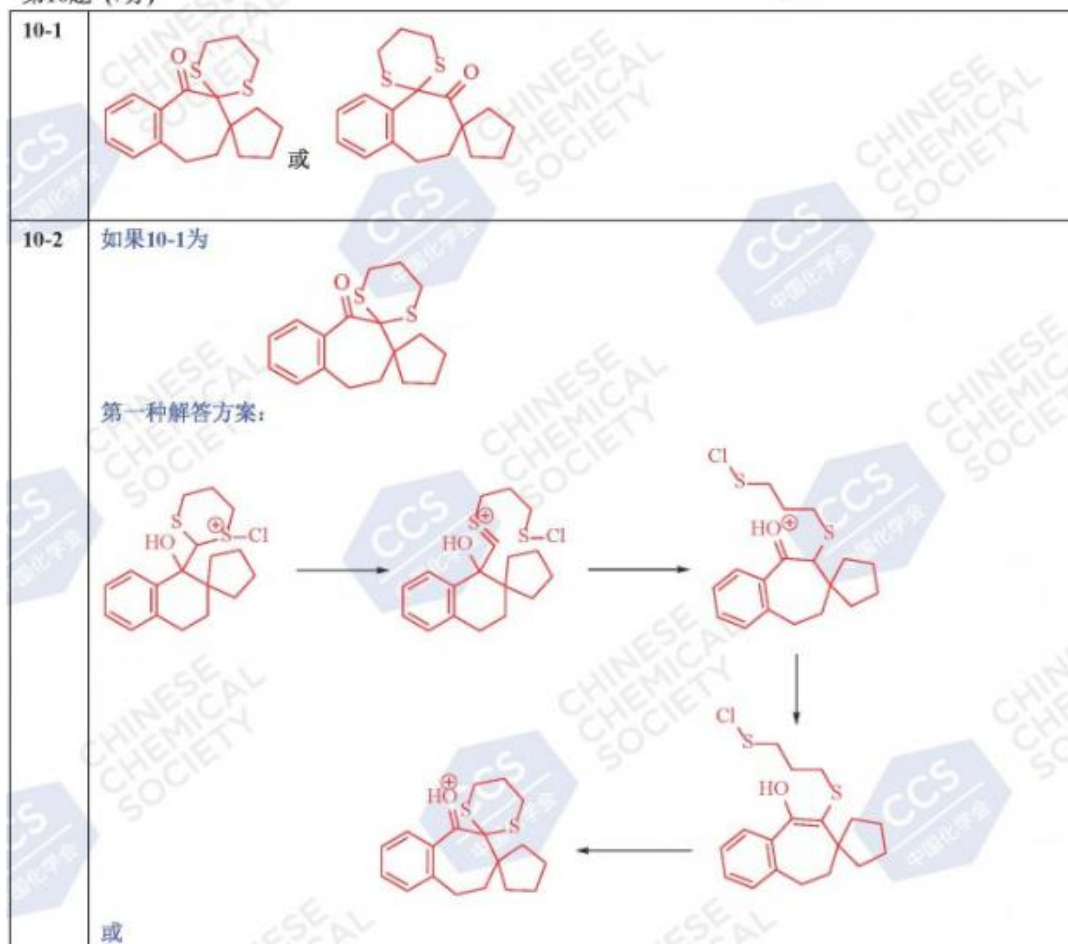
第10题 (7分) 化合物K在二氯甲烷和水中会与N-氯琥珀酰亚胺(NCS)迅速反应, 继续搅拌反应2 h后, 最终高产率地转化为M。如果K在无水二氯甲烷中与NCS反应, 可转化为L; L在二氯甲烷和水中与NCS反应定量转化为M。

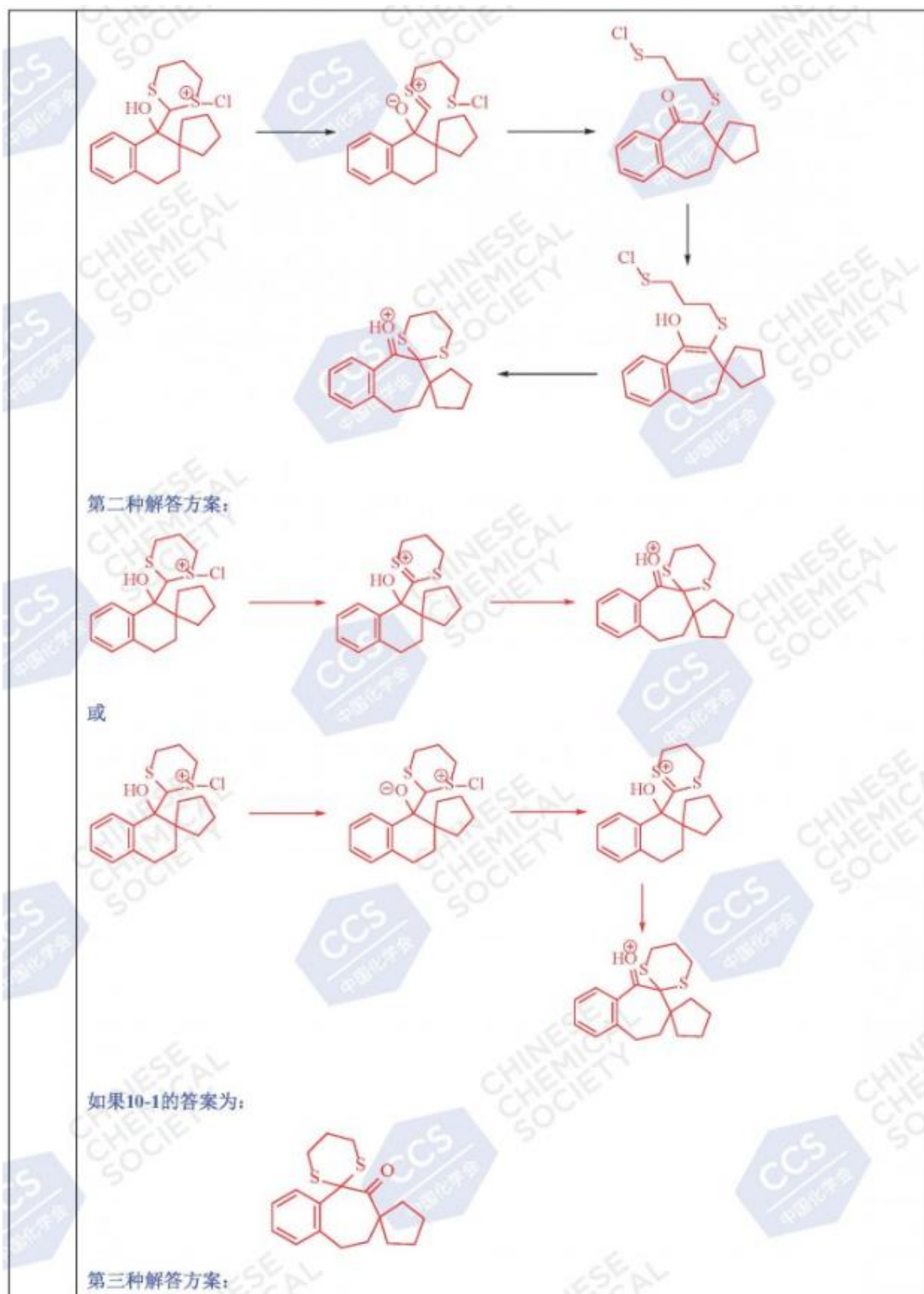


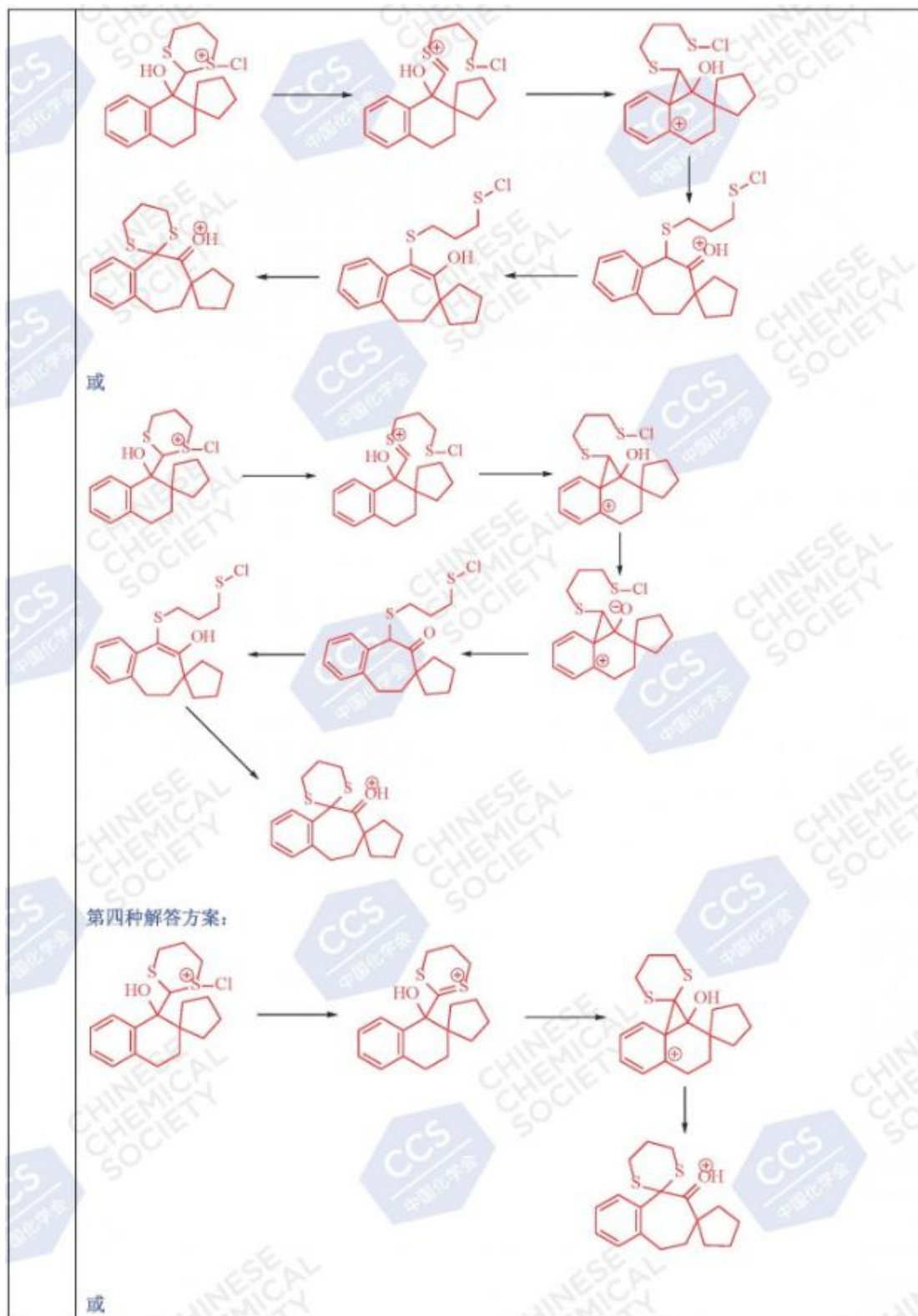
10-1 画出L的结构简式 (提示:L的核磁共振氢谱为:  $\delta$ 1.01-1.07 (2H), 1.38-1.43 (4H), 1.90-2.21 (6H), 2.63-2.70 (2H), 2.95 (2H), 3.50 (2H), 7.10-7.33 (3H), 7.99 (1H) ppm)。

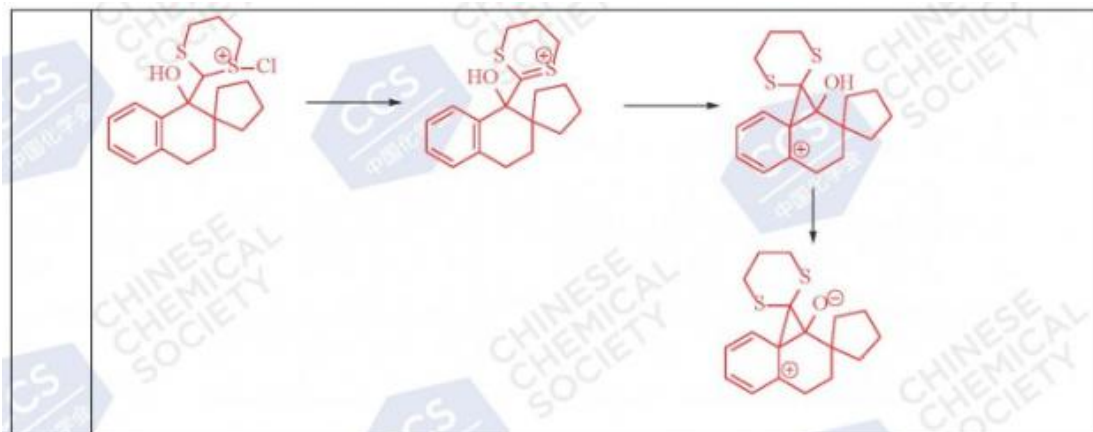
10-2 画出从K转换为L过程中所形成中间体的结构简式。(提示: 同一物种只需画出其中一个主要共振式。)

第10题 (7分)









自主招生在线创立于 2014 年，是专注于自主招生、学科竞赛、全国高考的升学服务平台，旗下拥有网站和微信两大媒体矩阵，关注用户超百万，用户群体涵盖全国 90% 以上的重点中学老师、家长和考生，引起众多重点高校的关注。

如需第一时间获取相关资讯及备考指南，请关注自主招生在线官方微信号：[zizzsw](https://www.zizzs.com)。



微信扫一扫，快速关注