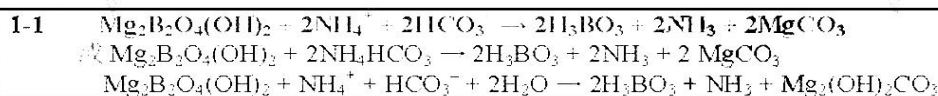


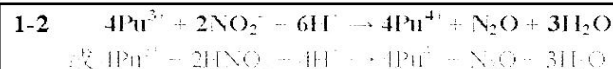
第 31 届中国化学奥林匹克(初赛)试题及解答

第 1 题 (10 分) 根据条件书写化学反应方程式。

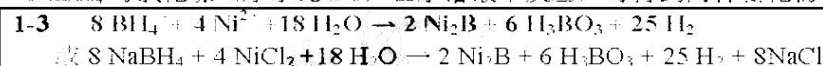
1-1 工业上用碳酸氢铵和镁硼石[Mg₂B₂O₄(OH)₂]在水溶液中反应制备硼酸。



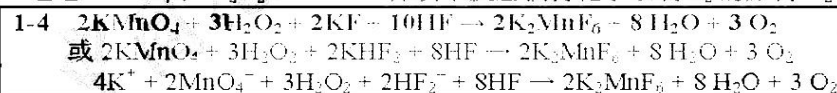
1-2 从乏燃料提取钚元素的过程中, 利用亚硝酸钠在强酸溶液中将 Pu³⁺氧化为 Pu⁴⁺, 放出笑气。



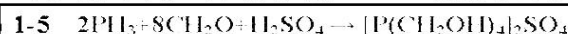
1-3 NaBH₄ 与氯化镍 (摩尔比 2:1) 在水溶液中反应, 可得到两种硼化物: 硼化镍和硼酸 (摩尔比 1:3)。



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)

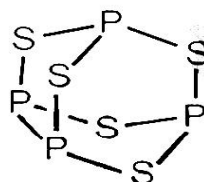
2-1 氨晶体中, 氨分子中的每个 H 均参与一个氢键的形成。N 原子邻接几个氢原子? 1 摩尔固态氨中有几摩尔氢键? 氨晶体融化时固态氨是下沉还是漂浮在液氨的液面上?

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)。

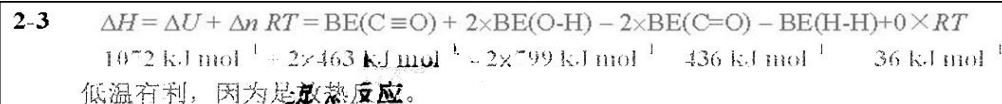
2-1

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 。

2-4

$$c_1 + 10c_1 + 100c_1 = c_0$$

$$10c_1 + 2 \times 100c_1 = 0.080/32 \text{ mol} / 0.010 \text{ L} = 0.25 \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$c_0 = 0.13 \text{ mol L}^{-1}$$

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 [$MX(OH)$]。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。

3-1

$$M(A) = 5 \times 18.0 / 11.1\% = 811 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$$

A 总失重 42.3%， M_2O_3 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 为 Bi

X 为二价阴离子， $x=3$

A 的化学式可写为 $Bi_2X_3 \cdot (n-5)H_2O$

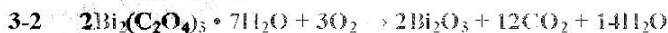
$$2 \times 209 + 3M(X) + 5 \times 18.0 + n \times 18.0 = (209 \times 2 + 3 \times 16.0) / 0.577 = 808$$

$$3M(X) + n \times 18.0 = 300$$

$$n=2, M(X) = 88.0$$

CO_3^{2-} 的式量为 60； $C_2O_4^{2-}$ 的式量为 88.02，应该是草酸根， $n=2$ 。

A 的化学式为： $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$



3-3 B 为 $Bi(C_2O_4)(OH)$ ，摩尔质量 $209.0 + 12.01 \times 2 + 16.00 \times 5 + 1.01 = 314.0 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$

B 在氮气气氛中总失重 29.6%，则必有 Bi 产生。设失重后残留物总组成为 BiO_x

$$209.0 + 16.00x = 314.0 \times (1 - 0.296)$$

$$x = 0.754$$

产物由 Bi 和 Bi_2O_3 组成，设二者的摩尔比为 y ，产物的总组成可以写为 " $Bi_{(2-y)}O_3$ "

$$3/(2+y) = 0.754, y = 1.98 \approx 2.$$

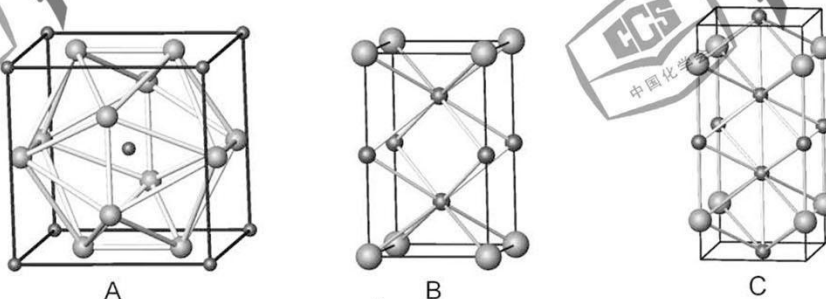
故产物中 Bi 和 Bi_2O_3 的摩尔分数分别为 0.66 和 0.34



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	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	
4-2-1	8
4-2-2	Na ₂ He(2e ⁻)
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。

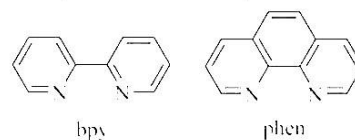
5-2 写出由生产 X 单质的副产物 FeP_2 与黄铁矿反应制备 A 的方程式。

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÷12.01):(3.06÷1.01):(10.54÷14.01) ≈ 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。

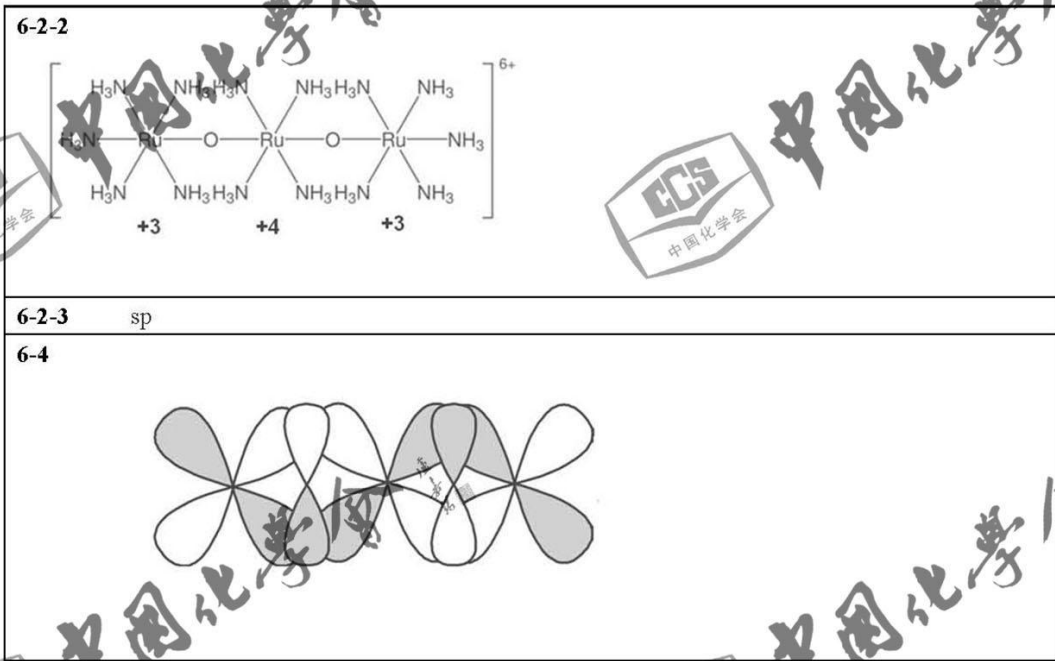
6-2-1 写出生成钌红阳离子的反应方程式。

6-2-2 画出钌红阳离子的结构式并标出每个钌的氧化态。

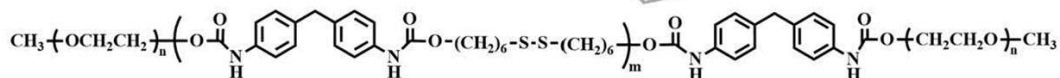
6-2-3 写出钌红阳离子中桥键原子的杂化轨道类型。

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。





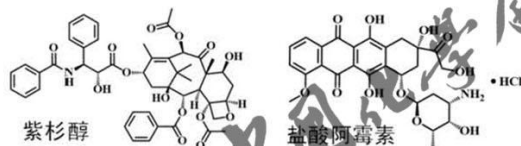
第7题 (6分) 嵌段共聚物指由不同聚合物链段连接而成的聚合物。若其同时拥有亲水链段和疏水链段, 会形成内部为疏水链段、外部为亲水链段的核-壳结构组装体(如胶束)。下图所示为一种 ABA 型嵌段共聚物, 该嵌段共聚物在水中可以形成胶束并包载药物分子, 在氧化或还原条件的刺激下, 实现药物的可控释放。



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 在水溶剂中进行加成聚合反应, 形成中部的聚脲链段, 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	Y
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	
7-2	
O	P
$\text{R}-\text{SO}_2\text{H}$	$\text{R}-\text{SH}$

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)。

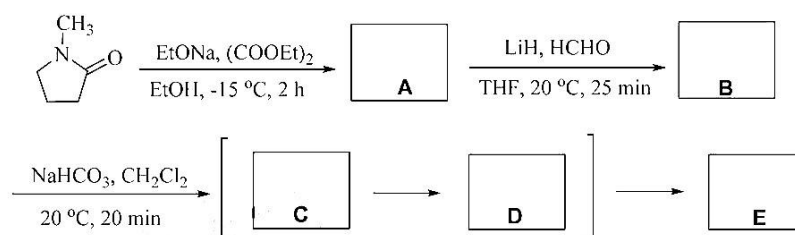
反应	原料	反应试剂	产物	反应类型
1		H ₂ S/KOH		
2		K ₂ CO ₃		
3		H ₂ O		
4		CH ₃ OH		

8-2

反应	产物	反应类型
1		S _N 2

2		S _X 2
3		S _X 1
4		S _X 1

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。

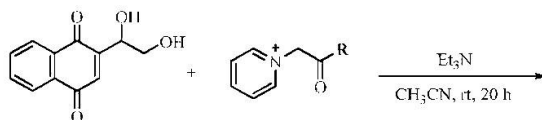


元素分析结果表明化合物 E 含 C, 64.84%; H, 8.16%; N, 12.60%。化合物 B 不含羟基。

<p>A</p>	<p>B</p>	<p>E</p>

C	D
---	---

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 $R = \text{CH}_3$ 时，产物为 **A**，分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。研究表明 **A** 不含羟基，它的 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 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 $R = \text{Ph}$ 时，产物为 **B**，分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 。研究表明 **B** 含有一个羟基，它的 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 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 $R = \text{OEt}$ 时，产物为 **C**，分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。参照以上实验结果，画出 **C** 的结构简式。

<p>A</p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>形成半缩醛后，失水生成羰基正离子，由于苯基的存在可以失去α位质子形成更大的共轭体系，从而生成烯醇醚。</p>

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。

