

第 30 届中国化学奥林匹克(初赛)试题及答案

第 1 题 (8 分)

1-1 离子化合物 A_2B 由四种元素组成, 一种为氢, 另三种为第二周期元素。正、负离子皆由两种原子构成且均呈正四面体构型。写出这种化合物的化学式。

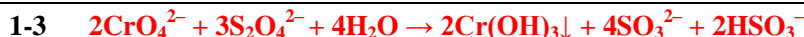


1-2 对碱金属 Li、Na、K、Rb 和 Cs, 随着原子序数增加以下哪种性质的递变不是单调的? 简述原因。

(a) 熔沸点 (b) 原子半径 (c) 晶体密度 (d) 第一电离能

1-2 c 密度由 2 个因素决定: 质量和体积。碱金属晶体结构类型相同, 故密度取决于其原子质量和原子体积。原子序数增加, 碱金属原子质量和体积均增大, 质量增大有利于密度增大, 但体积增大却使密度减小, 因而导致它们的密度变化不单调。

1-3 保险粉($Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$)是重要的化工产品, 用途广泛, 可用来除去废水 (pH~8) 中的 Cr(VI), 所得含硫产物中硫以 S(IV) 存在。写出反应的离子方程式。



1-4 化学合成的成果常需要一定的时间才得以应用于日常生活。例如, 化合物 A 合成于 1929 年, 至 1969 年才被用作牙膏的添加剂和补牙填充剂成分。A 是离子晶体, 由 NaF 和 $NaPO_3$ 在熔融状态下反应得到。它易溶于水, 阴离子水解产生氟离子和对人体无毒的另一种离子。

1-4-1 写出合成 A 的反应方程式。

1-4-2 写出 A 中阴离子水解反应的离子方程式。



第 2 题 (9 分)

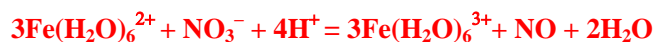
鉴定 NO_3^- 离子的方法之一是利用“棕色环”现象: 将含有 NO_3^- 的溶液放入试管, 加入 $FeSO_4$, 混匀, 然后顺着管壁加入浓 H_2SO_4 , 在溶液的界面上出现“棕色环”。分离出棕色物质, 研究发现其化学式为 $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$ 。该物质显顺磁性, 磁矩为 $3.8 \mu_B$ (玻尔磁子), 未成对电子分布在中心离子周围。

2-1 写出形成“棕色环”的反应方程式。

2-2 推出中心离子的价电子组态、自旋态(高或低)和氧化态。

2-3 棕色物质中 NO 的键长与自由 NO 分子中 N-O 键长相比, 变长还是变短? 简述理由。

2-1 形成“棕色环”的反应方程式:



2-2 $\mu_{\text{eff}} = [n(n+2)]^{1/2} = 3.8 \mu_B$ 未成对电子数: $n = 3$

中心铁离子的价电子组态为 $t_{2g}^5 e_g^2$ 在八面体场中呈高自旋状态

中心离子的氧化态为 +1

2-3 N-O 键长变短。

NO 除利用一对电子与中心离子配位之外, 还将一个排布在反键轨道上的电子转移给了金属离子, 变为 NO^+ , N-O 键级变为 3, 故变短。

第 3 题 (13 分)

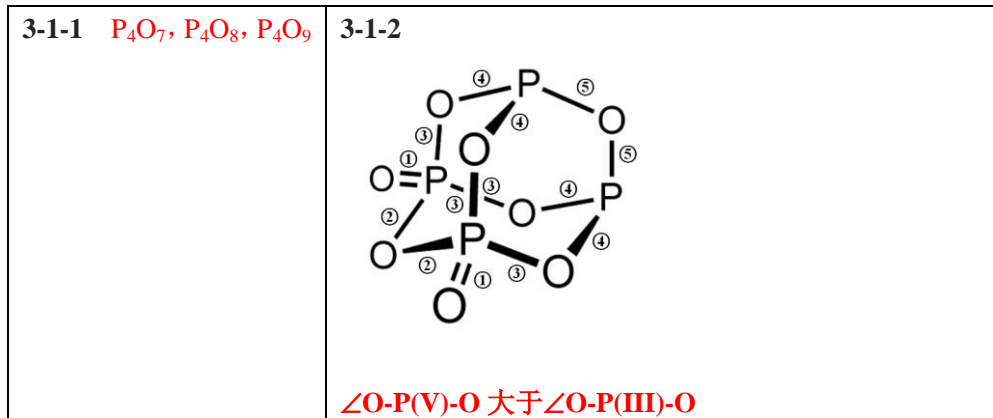
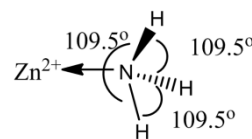
3-1 好奇心是科学发展的内在动力之一。 P_2O_3 和 P_2O_5 是两种经典的化合物, 其分子结构已经确定。自然而

然会有如下问题：是否存在磷氧原子比介于二者之间的化合物？由此出发，化学家合成并证实了这些中间化合物的存在。

3-1-1 写出这些中间化合物的分子式。

3-1-2 画出其中具有 2 重旋转轴的分子的结构图。根据键长不同，将 P-O 键分组并用阿拉伯数字标出（键长相同的用同一个数字标识）。比较键角 $\angle\text{O-P(V)}-\text{O}$ 和 $\angle\text{O-P(III)}-\text{O}$ 的大小。

3-2 NH_3 分子独立存在时 H-N-H 键角为 106.7° 。右图是 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子的部分结构以及 H-N-H 键角的测量值。解释配合物中 H-N-H 键角变为 109.5° 的原因。

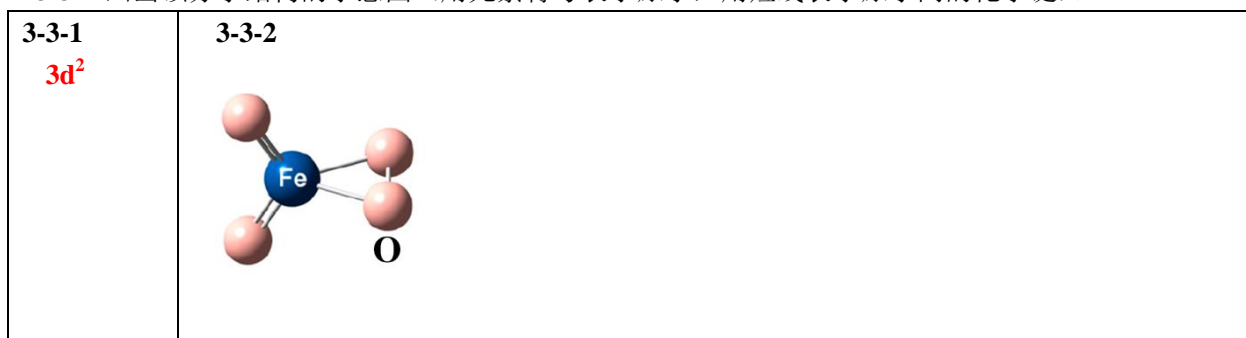


3-2 氨分子与 Zn^{2+} 形成配合物后，孤对电子与 Zn^{2+} 成键，原孤对电子与键对电子间的排斥作用变为键对电子间的排斥，排斥减弱，故 H-N-H 键角变大。

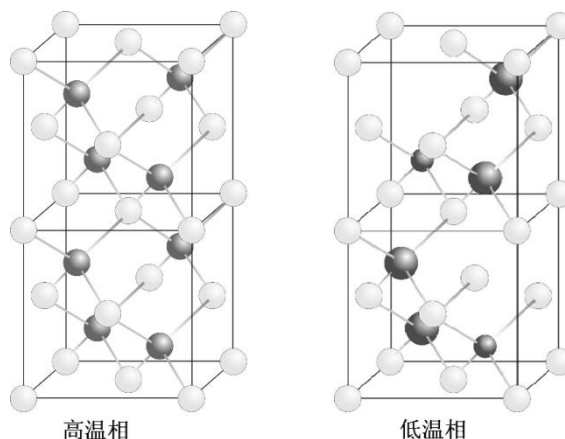
3-3 量子化学计算预测未知化合物是现代化学发展的途径之一。2016 年 2 月有人通过计算预言铁也存在四氧化物，其分子构型是四面体，但该分子中铁的氧化态是+6 而不是+8。

3-3-1 写出该分子中铁的价电子组态。

3-3-2 画出该分子结构的示意图（用元素符号表示原子，用短线表示原子间的化学键）。



第 4 题 (10 分) 固体电解质以其在电池、传感器等装置中的广泛应用而备受关注。现有一种由正离子 A^{m+} 、 B^{n+} 和负离子 X^- 组成的无机固体电解质，该物质 50.7°C 以上形成无序结构(高温相)， 50.7°C 以下变为有序结构(低温相)，二者结构示意图见右图。图中，浅色球为负离子；高温相中的深色球为正离子或空位；低温相中的大深色球为 A^{m+} 离子，小深色球为 B^{n+} 离子。



4-1 推出这种电解质的化学式，写出 n 和 m 的值。

4-2 温度变化会导致晶体在立方晶系和四方晶系之间转换，上述哪种晶相属于立方晶系？

4-3 写出负离子的堆积方式及形成的空隙类型。指出正离子占据的空隙类型及占有率。

4-4 高温相具有良好的离子导电性，这源于哪种离子的迁移？简述导电性与结构的关系。

4-1 A^{n+} : 4 个, B^{m+} : 2 个, X^- : $1/8 \times 8 + 1/2 \times 10 + 1/4 \times 4 + 1 = 8$

化学式: A_2BX_4

$n=1, m=2$

4-2 高温相。

4-3 立方最密堆积, 堆积形成正八面体, 以及正四面体两种空隙

正离子占据的是四面体空隙。

低温相的四方晶胞中有 16 个正四面体空隙, 其中 6 个被正离子占据, 正离子在四面体位置的占有率为 $6/16=3/8$

4-4 源于 A^{n+} 离子的迁移

(主要原因是), 高温相的导电性与大量的四面体空位有关, 它们为正离子的流动提供了运动通道。

第 5 题 (8 分) 化学式为 MO_xCl_y 的物质有氧化性, M 为过渡金属元素, x 和 y 均为正整数。将 2.905g 样品溶于水, 定容至 100mL。移取 20.00mL 溶液, 加入稀硝酸和足量 $AgNO_3$, 分离得到白色沉淀 1.436g。移取溶液 20.00mL, 加入适量硫酸, 以 N -邻苯基氨基苯甲酸作指示剂, 用标准硫酸亚铁铵溶液滴至终点, 消耗 3.350 mmol。已知其中阳离子以 MO_x^{y+} 存在, 推出该物质的化学式, 指出 M 是哪种元素。写出硫酸亚铁铵溶液滴定 MO_x^{y+} 的离子反应方程式。

第 5 题:

$$n(Cl^-) = 1.436g / (107.9 + 35.45) g mol^{-1} = 0.01002 mol = 10.02 mmol$$

MO_x^{y+} 与 Fe^{2+} 反应, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, $n(Fe^{2+}) = 3.350 mmol$

若设反应为 $MO_x^{y+} + Fe^{2+} \rightarrow MO_p^{q+} + Fe^{3+}$,

$$n(M) = n(MO_x^{y+}) = 3.350 mmol$$

$$n(Cl^-) / n(MO_x^{y+}) = 10.02 mmol / 3.350 mmol = 2.991 \approx 3, y=3$$

$$MO_xCl_3 \text{ 的摩尔质量为: } 2.905g / (5 \times 3.350 \times 10^{-3} mol) = 173.4 g mol^{-1}$$

$$MO_x^{3+} \text{ 的摩尔质量: } 173.4 - 3 \times 35.45 = 67.1 (g mol^{-1})$$

若设 $x=1$, 则 M 的相对原子量 = $67.1 - 16.00 = 51.1$

与钒的原子量相近, 故认为 M 为 V 。

化学式: $VOCl_3$



第 6 题(14 分) N_2O_4 和 NO_2 的相互转化 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 是讨论化学平衡问题的常用体系。已知该反应在 295K 和 315K 温度下平衡常数 K_p 分别为 0.100 和 0.400。将一定量的气体充入一个带活塞的特制容器, 通过活塞移动使体系总压恒为 1bar (1bar= 100 kPa)。

6-1 计算 295K 下体系达平衡时 N_2O_4 和 NO_2 的分压。

6-2 将上述体系温度升至 315K, 计算达平衡时 N_2O_4 和 NO_2 的分压。

6-3 计算恒压下体系分别在 315K 和 295K 达平衡时的体积比及物质的量之比。

6-4 保持恒压条件下，不断升高温度，体系中 NO_2 分压最大值的理论趋近值是多少（不考虑其他反应）？根据平衡关系式给出证明。

6-5 上述体系在保持恒外压的条件下，温度从 295K 升至 315K，下列说法正确的是：

(a) 平衡向左移动 (b) 平衡不移动 (c) 平衡向右移动 (d) 三者均有可能

6-6 与体系在恒容条件下温度从 295K 升至 315K 的变化相比，恒压下体系温度升高，下列说法正确的是(简述理由，不要求计算)：

(a) 平衡移动程度更大 (b) 平衡移动程度更小 (c) 平衡移动程度不变 (d) 三者均有可能

6-1 设体系在 295K(V_1, T_1)达平衡时， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的分压为 P_1 ， $\text{NO}_2(\text{g})$ 的分压为 P_2 ，根据所给条件，有

$$P_1 + P_2 = 1 \text{ bar} \quad (6a)$$

根据反应式： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 和所给平衡常数，有：

$$K_{P(298\text{K})} = (P_2/P_2^\theta)^2 / (P_1/P_1^\theta) = 0.100 \quad (6b)$$

解联立方程 (6a) 和 (6b)，得：

$$P_1 = 0.730 \text{ bar}, P_2 = 0.270 \text{ bar}$$

6-2 315K(V_2, T_2)下体系达平衡， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的分压为 P_1' ， $\text{NO}_2(\text{g})$ 的分压为 P_2' ，类似地有：

$$P_1' + P_2' = 1 \text{ bar} \quad (6c)$$

$$K_{P(315\text{K})} = (P_2'/P_2^\theta)^2 / (P_1'/P_1^\theta) = 0.400 \quad (6d)$$

解联立方程 (6c) 和 (6d)，得：

$$P_1' = 0.537 \text{ bar}, P_2' = 0.463 \text{ bar}$$

6-3 $2 \times \Delta n(\text{N}_2\text{O}_4) = \Delta n(\text{NO}_2)$ ， $PV = nRT$ ，

得： $2 \times (P_1 V_1 / T_1 - P_1' V_2 / T_2) / R = (P_2' V_2 / T_2 - P_2 V_1 / T_1) / R$

$$(2P_1 + P_2) V_1 / T_1 = (2P_1' + P_2') V_2 / T_2$$

$$V_2 / V_1 = T_2 / T_1 \times (2P_1 + P_2) / (2P_1' + P_2')$$

$$= 315 / 295 \times (2 \times 0.730 + 0.270) / (2 \times 0.537 + 0.463) = 1.20$$

因为体系的总压不变，则 $n_2 / n_1 = V_2 / V_1 \times T_1 / T_2 = 1.20 \times 295 / 315 = 1.12$

6-4 1 bar

由恒压关系 (=1bar) 和平衡关系，设 NO_2 分压为 y ，

$$y + y^2 / K = 1 \quad \text{即} \quad y^2 + Ky - K = 0;$$

$$y = \frac{1}{2}(\sqrt{K^2 + 4K} - K) = \frac{1}{2}(\sqrt{(K+2)^2 - 4} - K)$$

当 $K+2 \gg 4$ 时， $\sqrt{(K+2)^2 - 4} \approx K+2$ ，此时 $y=1$

6-5 c

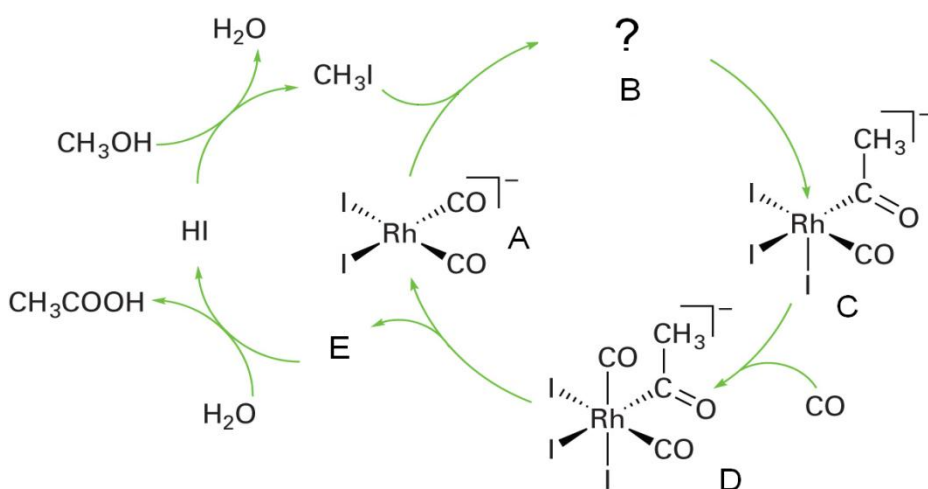
6-6 a

因为平衡常数随温度升高而增大，恒容条件下升温平衡向右移动，从而导致体系总压增大，此时若要保持恒压，则需要增大体积，而体积增大会促使反应向生成更多气体物质的量的方向移动，即促使平衡进一步向右移动。

第7题 (8分)

乙醇在醋酸菌作用下被空气氧化是制造醋酸的有效方法，然而这一传统过程远远不能满足工业的需求。

目前工业上多采用甲醇和一氧化碳反应制备醋酸： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ 。第9族元素（Co, Rh, Ir）的一些配合物是上述反应良好的催化剂。以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 为催化剂、以碘甲烷为助催化剂合成乙酸（Monsanto法）的示意图如下：



7-1 在催化循环中，**A** 和碘甲烷发生氧化加成反应，变为 **B**。画出 **B** 及其几何异构体 **B1** 的结构示意图。

7-2 分别写出化合物 **A** 和 **D** 中铑的氧化态及其周围的电子数。

7-3 写出由 **E** 生成醋酸的反应式（**E** 须用结构简式表示）。

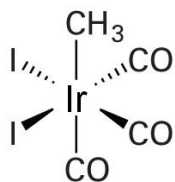
7-4 当将上述醋酸合成过程的催化剂改为 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ ，被称作 Cativa 法。Cativa 法催化循环过程与 Monsanto 法类似，但中间体 **C** 和 **D**（中心离子均为 Ir）有差别，原因在于：由 **B**（中心离子为 Ir）变为 **C**，发生的是 CO 取代 I 的反应；由 **C** 到 **D** 过程中则发生甲基迁移。画出 **C** 的面式结构示意图。

7-1	
B 	B1

7-2 **A** 和 **D** 中，Rh 的氧化态分别为+1 和+3，周围的电子数分别为 16 和 18。

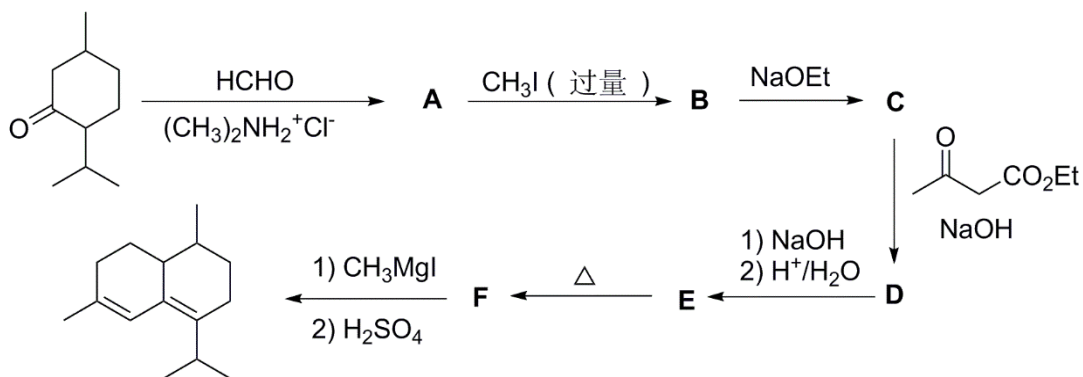
7-3 $\text{CH}_3\text{COI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HI}$

7-4

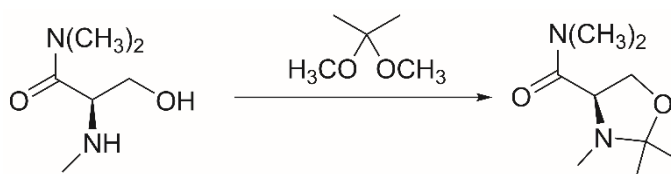


第 8 题 (10 分)

8-1 画出以下反应过程中化合物 A-F 的结构简式。



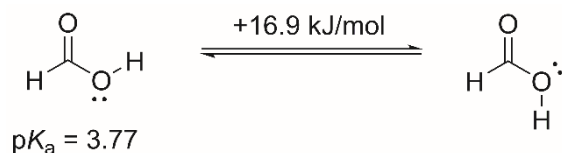
8-2 某同学设计了以下反应，希望能同时保护氨基和羟基。



请选择最有利于实现该反应的实验条件：

- 反应在浓盐酸与乙醇(1:3)的混合溶剂中加热进行。
- 反应在过量三乙胺中加热进行。
- 催化量的三氟化硼作用下，反应在无水乙醚中进行。
- 反应在回流的甲苯中进行。

8-3 理论计算表明，甲酸的 Z 和 E-型两种异构体存在一定的能量差别。



已知 Z-型异构体的 $pK_a=3.77$ ，判断 E-型异构体的 pK_a ：

- >3.77 ；
- <3.77 ；
- $=3.77$ ；
- 无法判断。

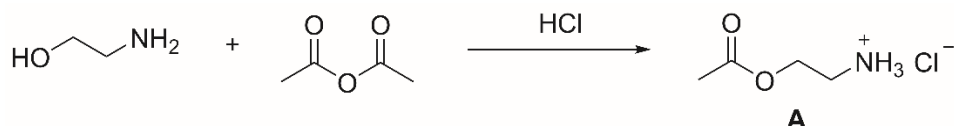
8-1		

D	E	F
---	---	---

8-2 c	8-3 b
----------	----------

第9题 (12分)

9-1 氨基乙醇在盐酸中与乙酸酐反应如下：



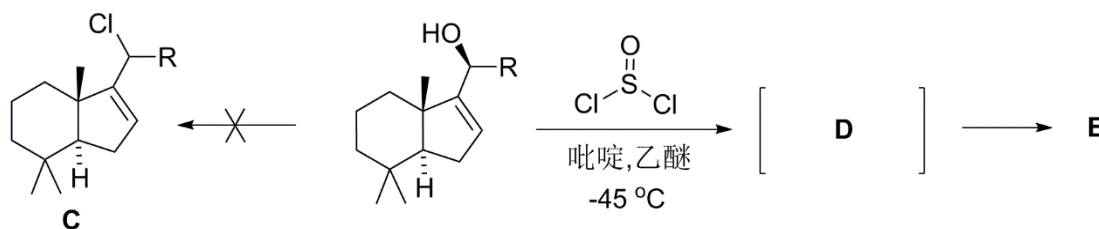
当此反应在 K_2CO_3 中进行，得到了另一个非环状的产物 **B**；化合物 **A** 在 K_2CO_3 作用下也转化为化合物 **B**。

9-1-1 画出化合物 **B** 的结构简式；

9-1-2 为什么在 HCl 作用下，氨基乙醇与乙酸酐反应生成化合物 **A**；而在 K_2CO_3 作用下，却生成化合物 **B**？

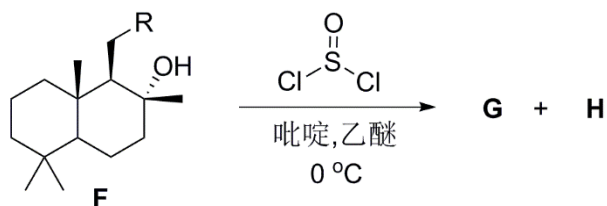
9-1-3 为什么化合物 **A** 在 K_2CO_3 作用下转化为化合物 **B**？

9-2 某同学设计如下反应条件，欲制备化合物 **C**。但反应后实际得到其同分异构体 **E**。



9-2-1 画出重要反应中间体 **D** 及产物 **E** 的结构简式。

在下面的反应中，化合物 **F** 与二氯亚砷在吡啶-乙醚溶液中发生反应时未能得到氯代产物，而是得到了两种含有碳碳双键的同分异构体 **G** 和 **H**；没有得到另一个同分异构体 **J**。

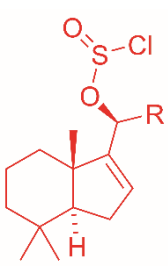
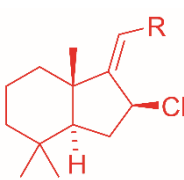
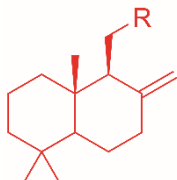
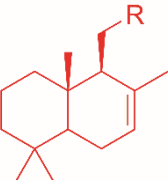
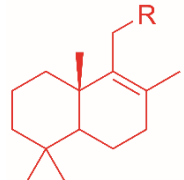


9-2-2 画出 **G**、**H** 以及 **J** 的结构简式。

9-2-3 解释上述反应中得不到产物 **J** 的原因。

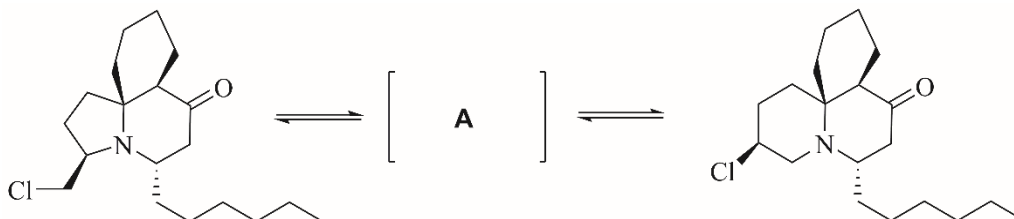
<p>9-1-1</p> <p style="text-align: center;">B</p>	<p>9-1-2</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 氨基中氮原子的孤对电子的亲核能力比氧原子的强； 2. 在酸性条件下，氨基被质子化，铵基正离子中的氮没有亲核能力。
	<p>9-1-3</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 铵基正离子被 K_2CO_3 中和，增加了氨基氮原子中孤对电子的亲核能力； 2. 氨基氮原子对酯基的羰基进行分子内亲核反应可以形成五元环中间体

3. 酰胺比酯稳定。
4. 氨基中氮原子的孤对电子的亲核能力比氧原子的强。

9-2		
		
D	E	G (或 H)
		9-2-3 这是 E2 消除，分子中不存在能与离去基团形成反式共平面的氢原子。
H (或 G)	J	

第 10 题 (8 分)

10-1 以下两种生物碱可以在室温下相互转化，在达到平衡态时，两者的比例为 3:2。画出它们互相转化时中间体 A 的立体结构简式。

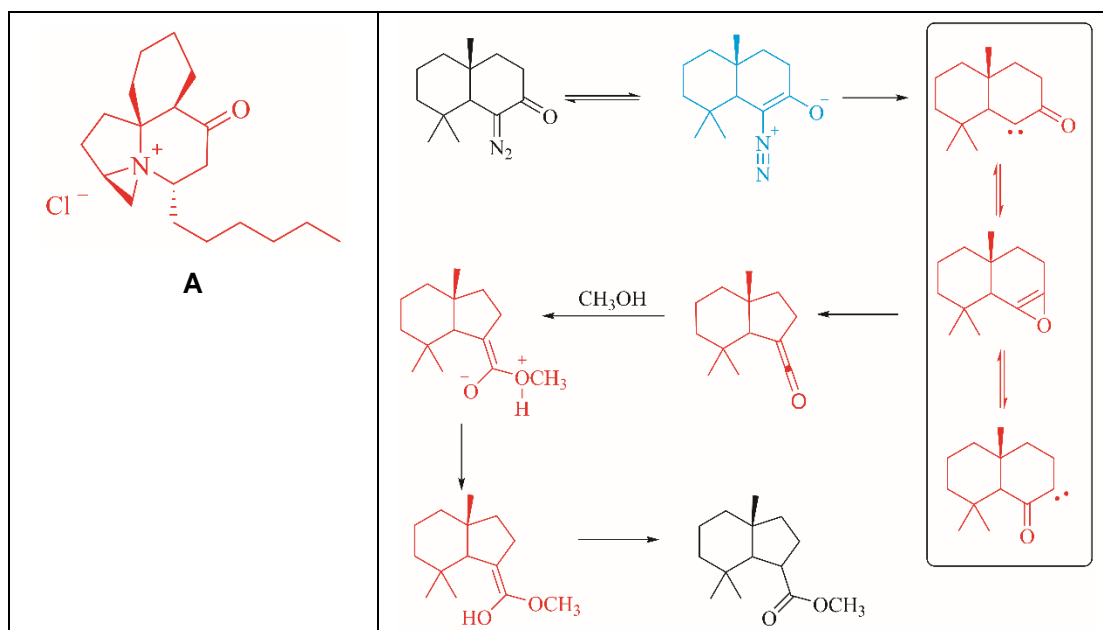


10-2 画出下面反应过程中合理的关键反应中间体的结构简式 (3 个)。



第 10 题 (8 分)

10-1	10-2
------	------



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。本试卷和相应答案将分别于 2016 年 8 月 28 日 14:00 和 9 月 4 日 14:00 在网站 www.chemsoc.org.cn 上公布。