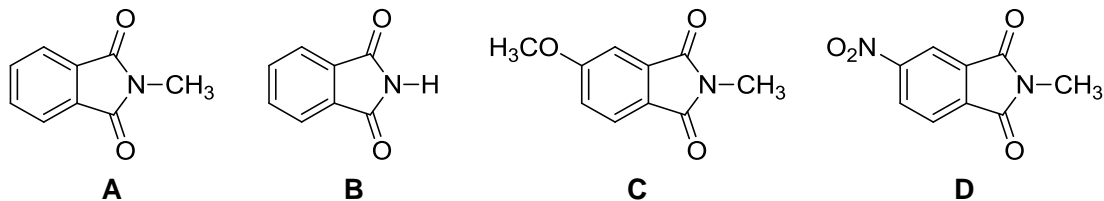


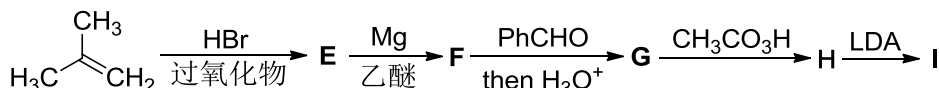
第2届HChO化学竞赛联考试题

第1题 (11分)

1-1 将化合物 A、B、C 和 D 按脬解反应的反应性从大到小排序。

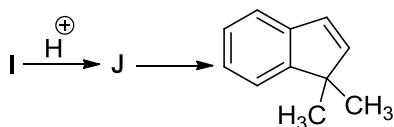


1-2 观察下面的合成路线（不考虑立体化学；LDA 为非亲核性位阻碱二异丙基氨基锂）：



1-2-1 画出化合物 E、F、G、H 和 I 的结构简式。

1-2-2 化合物 I 在酸催化下，可发生如下的反应。指出该反应的具体反应类型，并画出该反应的带电荷的中间体 J 的结构简式。



第2题 (8分)

2-1 随着近年来国内 PX（对二甲苯）工厂数次发生安全事故，对二甲苯这一低毒的基本化工原料也进入了公众的视野。甚至发生了名牌高校化学专业学生抵制谣言，捍卫对二甲苯低毒属性的事件。不过，工业制备对二甲苯的主要方法是，以甲苯为原料，在三氯化铝催化的适当条件下进行反应，得到对二甲苯和另一常见有机物。写出该反应的方程式，并简述 PX 工厂一旦发生事故，仅考虑对二甲苯的低毒属性是否正确，为什么？

2-2 2000 年，研究发现在绝对无水的条件下，碳酸分子是可以稳定存在的。只有当存在痕量的水做催化剂时，碳酸才会分解。

2-2-1 画出碳酸的路易斯结构式，指出碳原子的杂化方式。

2-2-2 水催化碳酸分解时，依靠氢键形成了六元环，画出这一结构。

2-2-3 碳酸单甲酯，碳酸二甲酯是否可以发生类似的分解反应？

第3题 (11分)

3-1 无水 FeCl_3 与 NH_4Cl 加热，可制备 FeCl_2 。写出该反应的方程式，并说明两种生成的气体在反应中分别起到了什么作用？

3-2 硫的含氧酸盐化学内容十分丰富，其中很多反应是可用化学原理推测的。写出下列各关于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ （连二亚硫酸钠）的化学反应的方程式。

3-2-1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在 HCl 溶液中分解，有 SO_2 生成。

3-2-2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在 NaOH 溶液中分解。

3-2-3 对固态 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 加强热，得到若干热稳定化合物。

3-3 完成下列关于一价银化合物的问题。

3-3-1 在 AgCl 、 Ag_2O 分别溶于氨水得到的两种溶液中，有一种可分解生成爆炸性物质。写出该反应的方程式。

3-3-2 将 C_2H_5OH 加入饱和 $AgNO_3$ 的硝酸溶液中, 生成 $AgONC$ (雷酸银)、 CO_2 与 HNO_2 , 写出该反应的方程式。

3-3-3 将 $AgSCN$ 悬浮在溶剂中, 用 Br_2 进行氧化, 可制得 $(SCN)_2$ 。写出该反应的方程式, 并指出该反应发生的驱动力。

第4题 (11分)

4-1 继 2014 年科学家在质谱中观测到+9 氧化态的 IrO_4^+ 离子之后, 2016 年, 科学家通过计算找到一种可能稳定存在的含有+10 氧化态金属的离子, 其质核比为 129.55, 写出该离子的化学式, 并说明, 其电子组态与 IrO_4^+ 是否相同。

4-2 在钒(V)的酸性溶液 VO_2^+ 中, 加入草酸得到一深蓝色溶液, 加入 $KMnO_4$ 溶液使之变为淡黄色, 取同量酸性钒酸盐溶液, 用锌还原使之变为紫色, 再取适量 $KMnO_4$ 溶液使之变为绿色, 将得到的黄、绿色溶液混合, 生成蓝色溶液。写出除高锰酸钾氧化之外的三个反应的方程式。

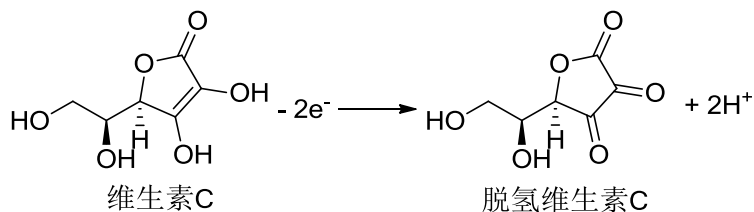
4-3 用化学方法分离 Cr^{3+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 。

4-4 微生物是导致硫代硫酸钠溶液分解的主要原因, 为了抑制微生物的活性, 应控制溶液为弱碱性。为此, 应在配制溶液时加入适量盐。以下三种盐均符合 pH 要求, 你认为哪一种最合适, 为什么?

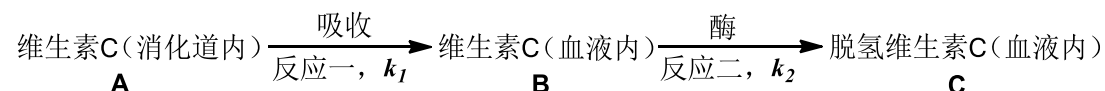
A. Na_2HPO_4 B. Na_2CO_3 C. NH_4Cl-NH_3 缓冲体系

第5题 (9分)

5-1 一般认为富含维生素 C 的水果不可与海鲜等富含五价砷的食物一起食用, 否则砷会被还原为剧毒的三价砷。某人食用的螃蟹中砷含量为 4.75 mg Kg^{-1} , 同时食用的橙子中维生素 C 含量为 $33 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ 。已知在体内五价砷到三价砷的转化率为 20.0%-45.0%, 人体允许的三氧化二砷的最大摄入量为 60.0 mg , 则此人最多能摄入多少螃蟹, 又能摄入多少橙子? 已知:



5-2 维生素 C 在人体的部分代谢过程如下:



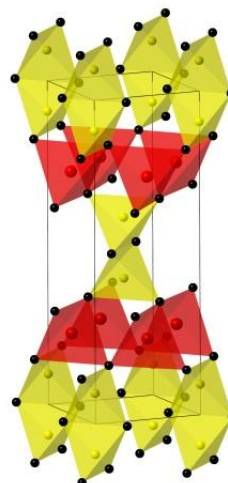
5-2-1 利用如下条件, 计算 2h 后, 血液内维生素 C 的浓度[B]和脱氢维生素 C 浓度[C]。

- 反应一为一级反应, 反应二为零级反应。(提示: 消化道内维生素 C 的浓度满足方程 $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$, 式中 t 为时间)
- 在 0 时刻, A 浓度 $[A]_0 = 0.012 \text{ mmol L}^{-1}$, 消化道内的维生素 C 溶液体积为 1L;
- B 浓度 $[B]_0 = 0.34 \text{ mmol L}^{-1}$, C 浓度 $[C]_0 = 0.16 \text{ mmol L}^{-1}$, 血液的体积为 50mL。
- 式中 $k_1 = 7.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 2.3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。

5-2-2 若假定反应 2 可逆并且时刻处于化学平衡, 平衡常数 $K = [B]/[C] = 9.4 \times 10^{-3}$, 其余数据与前一问中相同, 请计算 2h 后血液内维生素 C 的浓度[B]。

第 6 题 (11 分)

6-1 在某四方晶系的复合硫化物中，硫原子做 ABCABC 型堆积，铜原子和磷原子共计占据三分之一的四面体空隙，从而形成了独特的平面层结构，其晶胞示意图如右所示。图中铜原子位于晶胞的面上，磷原子则位于棱上和晶胞内。**所有四面体均近似为正四面体。**



6-1-1 该晶体的磁矩为 0，写出其中存在的孤立阴离子的化学式。

6-1-2 写出该硫化物的化学式以及全部铜原子的原子坐标。

6-1-3 已知该晶体的密度 $D = 2.91 \text{ g cm}^{-3}$ ，求其晶胞参数 a 和 c 的近似值（以 pm 为单位）。

6-2 在答题纸中给出了二碘化汞的晶胞示意图（只有所有碘原子被标出），晶胞中只有一种化学环境的碘原子。所有汞原子则都在晶胞的侧面上，它们均填入四面体空隙中。补全该结构示意图。

第 7 题 (8 分) 取 0.2748g 主要含 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的样品，加入 10mL 10% 氢氧化钠溶液蒸馏，以 25.00mL $0.5554 \text{ mol l}^{-1}$ 盐酸吸收蒸馏出来的氨气，后用 $0.4894 \text{ mol l}^{-1}$ 氢氧化钠溶液滴定过量的盐酸，消耗 17.54 mL。将上述蒸出氨的样品溶液冷却后，先后加入 1 g 碘化钾，12 mL 6 mol l^{-1} 的盐酸，静置，钴元素被还原为正二价。以 $0.05242 \text{ mol l}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液滴定，消耗 17.82 mL。

7-1 在以氢氧化钠滴定过量的盐酸时，选用甲基橙做指示剂而不是酚酞，简述原因。

7-2 写出氢氧化钴(III)与碘化钾的反应的化学方程式以及滴定反应的方程式。

7-3 计算样品中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的质量分数。

第 8 题 (9 分)

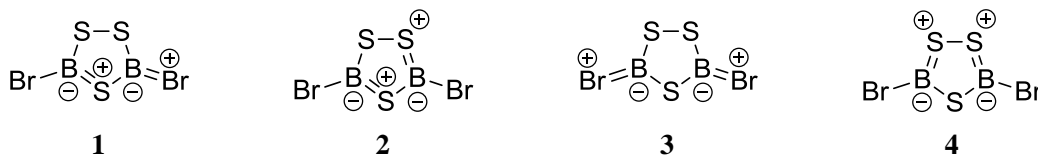
8-1 等量 BF_3 和 NH_3 可反应生成 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ ，画出其结构简式，并指明该化合物的具体种类。

8-2 BF_3 和 NH_3 还能以 1:2、1:3 和 1:4 的比例形成化合物，解释这一事实。

8-3 由此，画出 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ 中存在的链状结构的示意图。

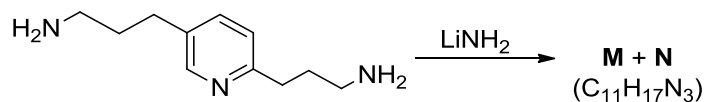
8-4 BF_3 还能与 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 形成化合物 $(\text{BF}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ，画出其结构式。

8-5 BBr_3 与 H_2S_2 反应，可生成 $\text{B}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ 。写出生成该化合物的化学方程式，并判断下面哪个极限式最稳定，为什么？


第 9 题 (10 分)

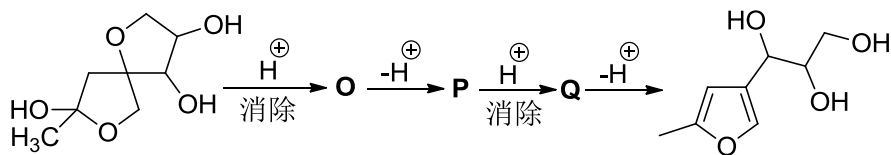
9-1 碱性条件下，4-甲基吡啶与苯甲醛发生缩合反应，生成化合物 **L**，画出反应的关键中间体 **K** 的一个极限式以及 **L** 的结构简式，并说明，2-甲基吡啶与 3-甲基吡啶能否发生该反应？

9-2 氨基负离子可与吡啶反应，生成氢气与氨基吡啶。画出有机物 **M** 和 **N** 的结构简式。



第10题 (12分)

10-1 画出下面的反应的中间体 O、P 和 Q。



10-2 在芳香亲核取代反应中，反应物经历了亲核加成成为 σ 络合物， σ 络合物再发生消除反应生成新的芳环。

10-2-1 以羟基和对硝基氟苯的反应为例，画出这个反应的反应势能示意图，并简述对硝基氟苯反应性比对硝基氯苯高的具体原因。

10-2-2 用反应势能示意图以及必要的文字说明，对硝基氯苯中的硝基不可被亲核取代。

10-2-3 事实上，在芳香亲核取代反应中，硝基反应性高于氯原子。如何通过实验证明硝基反应性更高？