

第三届 Chemy 化学奥林匹克竞赛联赛试题

(2017 年 1 月 7 日 9:00 ~ 12:00)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	总分
满分	10	8	8	12	9	11	11	10	11	10	100
得分											
评卷人											

- 竞赛时间 3 小时。迟到超过半小时者不能进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到，把试卷（背面朝上）放在桌面上，立即起立撤离考场。
- 试卷装订成册，不得拆散。所有解答必须写在指定的方框内，不得用铅笔填写。草稿纸在最后一页。不得持有任何其他纸张。
- 姓名、报名号和所属学校必须写在首页左侧指定位置，写在其他地方者按废卷论处。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

相对原子质量																	
H 1.008											He 4.003						
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 98.91	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La-Lu	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

第 1 题 (10 分)

将  $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$  在氨气流中加热至 360-410°C 得到一种黑灰色的粉末 **A**。经鉴定：**A** 中仅含 **X** 和 **Y** 两种元素，是一种六方晶体，**X** 原子做六方最密堆积，**Y** 原子有序地填入部分的八面体空隙中，结构类同于  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ；**A** 的主要化学性质如下：

- (1) 在氢气中温度 155°C 或在氮气中 450°C 分解；
- (2) 不与氢氧化钠溶液反应；
- (3) 与盐酸反应放出气体。

1-1 写出 **A** 的化学式。

1-2 写出 **A** 与盐酸反应的方程式。

1-3 指出 **X** 原子的配位数，指出 **Y** 原子填充八面体空隙的填充率。

1-4 晶体 **A** 的  $a = 462.2 \text{ pm}$ ， $c = 430.6 \text{ pm}$ ， $Z = 2$ ，计算此晶体的密度。

1-5 将晶体 **A** 中的 **X** 换为钠，此时形成的晶体 **B** 为立方晶体，但 **Y** 原子的配位数不变。试画出此晶体 **B** 的一个正当晶胞。

第 2 题 (8 分)

原子单位制中的能量单位能量是 Hartree/particle (以 Hartree-Fock 方法的提出者之一 D.

Hartree 命名，简称为 Ha)，1 Ha 就是一个基态氢原子势能的绝对值，也是一个基态氢原子能量绝对值的 2 倍。

2-1 氢原子能量的表达式为  $E_n = -m_e e^4 / (8n^2 \epsilon_0^2 h^2)$ ，其中  $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ，通过计算完成下列单位换算式：

$$1 \text{ Ha} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ eV} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2-2 以 Ha 为单位表示：(1) 氢原子的电离能  $I_1$ ；(2) 基态氢原子电子的动能  $E_k$ 。

2-3 计算化学程序输出的文件中焓 (Enthalpy) 和自由能 (Free Energy) 常以 Ha 为单位。根据下表中的数据, 求算 298.15 K 下反应  $\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  的标准平衡常数和这三个物质的标准熵值 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。

298.15 K	$\text{H}_2$	CO	HCHO
-Enthalpy / Ha	1.164715	113.286121	114.449376
-Free Energy / Ha	1.179507	113.308552	114.474845

### 第 3 题 (8 分)

对于化合物  $[\text{Co}_4(\text{OH})_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 有一种合成方法如下:

- (1) 六水合氯化钴(II)、碳酸铵、氨水和过氧化氢在水溶液中反应, 得到  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ ;
- (2)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$  与盐酸反应, 得到配合物 **A**;
- (3) **A** 与硫酸铵在水溶液中发生复分解反应, 得到 *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SO}_4$ ;
- (4) *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SO}_4$  与氨水反应, 得到最终产物。

3-1 给出 **A** 的化学式。

3-2 画出 *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SO}_4$  的阳离子及其几何异构体的结构。

3-3 分别写出 (1)、(2)、(4) 处发生反应的方程式。

### 第 4 题 (12 分)

无机化学的乐趣之一, 就是盯着元素周期表看看能玩出什么新花样。近期外国课题组制备了一种由氮族前四个元素 **A**、**B**、**C**、**D** (字母顺序与元素在周期表中出现的顺序无关) 穿成的“糖葫芦”分子 **M**, 它的化学式为  $\text{ABCDCl}_2\text{Ar}_2$ , 其中 Ar 表示 2, 4, 6-三叔丁基-苯基。

下面是一些 **M** 的结构信息: (1) 两个氯原子均与 **A** 原子成键; (2) 两个芳基 Ar 分别与 **N** 和 **P** 成键; (3) **C** 原子不在“糖葫芦”的首尾; (4) **M** 中只存在单键和双键, 且唯一的双键出现在 **C** 原子与 **D** 原子间 (芳基中的双键除外); (5) **C** 的原子序数不是最大的, **D** 的原子序数不是最小的; (6) **M** 中无电荷分离。

4-1 计算“糖葫芦”分子 **M** 中 **N**、**P**、**As**、**Sb** 的质量分数。

4-2 推断出 **ABCD** 与四个元素的对应关系, 并画出该化合物的结构 (如果不能推断出元素的对应关系, 结构中可以使用 **ABCD** 作为代号)。

4-3 **M** 的合成方法为: (1)  $\text{ArNH}_2$  与  $\text{AsCl}_3$  在  $\mathbf{b}_1$  的作用下, 形成化合物 **M**<sub>1</sub>; (2) **M**<sub>1</sub> 在  $\mathbf{b}_2$  的作用下发生消去反应, 形成化合物 **M**<sub>2</sub>; (3) **M**<sub>2</sub> 与  $\text{ArPH}(\text{SiMe}_3)$  反应, 得到产物 **M**<sub>3</sub>; (4) **M**<sub>3</sub> 与  $\text{SbCl}_3$  在  $\mathbf{b}_1$  的作用下, 得到化合物 **M**。上述反应中出现的  $\mathbf{b}_1$  和  $\mathbf{b}_2$  均为一当量。

4-3-1  $\mathbf{b}_1$  和  $\mathbf{b}_2$  分别是  $\text{Et}_3\text{N}$  和 *n*-BuLi 中的一个, 指出它们的对应关系。

4-3-2 写出这四步反应的化学方程式, 各个化合物需要写出结构。

4-4 **M** 用金属 Mg 处理得到含有四元环的化合物 **N**, 画出 **N** 的结构 (如果不能推断出元素的对应关系, 结构中可以使用 **ABCD** 作为代号)。

### 第 5 题 (9 分)

某碳酸钡试样中可能混有其他碳酸盐等杂质, 采取以下方法测定此试样中钡的含量。

(1) 将  $m_1(\text{g})\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $m_2(\text{g})\text{NaOH}$  用水溶解, 冷至室温, 转移到 1 L 容量瓶中, 用水定容, 摇匀, 配成  $\text{CrO}_4^{2-}$  溶液。

(2) 准确称取  $m(\text{g})$  碳酸钡试样, 置于烧杯中, 加入 50 mL 水和适量盐酸, 充分加热使之溶解并使  $\text{CO}_2$  逸出干净, \_\_\_\_\_, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。

(3) 移取 25.00 mL 上述试液于 250 mL 锥形瓶中, 加入约 100 mL 水、5 滴溴甲酚绿, 用  $c_1(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{NaOH}$  标准溶液滴定至终点, 消耗  $V_1(\text{mL})$ , 加入 25.00 mL (1) 中所配溶液, 用  $c_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{HCl}$  标准溶液滴定至终点, 消耗  $V_2(\text{mL})$ 。同时做空白实验, 消耗 NaOH 标准溶液和 HCl 标准溶液的体积分别为  $V_3(\text{mL})$  和  $V_4(\text{mL})$ 。

5-1 写出 (1) 过程中发生反应的离子反应方程式。

5-2 补充(2)过程中画线处的实验操作步骤。

5-3 写出计算钡的百分含量的公式。

5-4 下列实验失误会对钡含量的测定值有何影响(偏大/偏小/无影响)?

5-4-1 在空白实验用 HCl 进行滴定的过程中,有部分 HCl 标准溶液溅出。

5-4-2 (1)过程中定容加水时不慎超过刻度线。

### 第6题(11分)

6-1 人们通过计算预测了  $N_4H_6^{2+}$  的多种结构。

6-1-1 计算表明:在  $N_4H_6^{2+}$  的一种结构(记为 **A**)中,氮原子有两种环境,其比例为 1:3,而氢原子只有一种化学环境。画出这种结构的 Lewis 结构式(一种即可)并标出形式电荷,指出其中的大  $\pi$  键。

6-1-2 计算还表明,上述  $N_4H_6^{2+}$  还存在一种互变异构体(记为 **B**),其中氮原子的化学环境各不相同。画出这种结构最稳定的 Lewis 结构式并标出形式电荷,将其氮氮键按键长从长到短的顺序排序。

6-1-3 离子 **A** 和 **B** 何者更稳定?

6-2 人们还预测了离子  $N_{13}^+$  的结构。计算表明:  $N_{13}^+$  一种可能的结构为不含环的立体结构;按价键理论,氮原子有四种成键方式;除端位以外,其他氮原子采用 3 种不同类型的杂化轨道。画出  $N_{13}^+$  的 Lewis 结构式并标出形式电荷,写出端位之外的 N 原子的杂化轨道类型。

### 第7题(11分)

7-1 三氯化铑与过量配体 **L** 在水溶液中微波加热,可得到配合物 **A**, **A** 为对空气稳定的黄色粉末。**L** 为吡啶的一取代衍生物,易于与金属离子螯合且较难被氧化,一个 **L** 分子中只含一个氧原子,配合物 **A** 中 Rh 的质量分数为 20.12%。

7-1-1 写出配体 **L** 的结构简式。

7-1-2 考虑光学异构,配合物 **A** 共有多少种异构体?

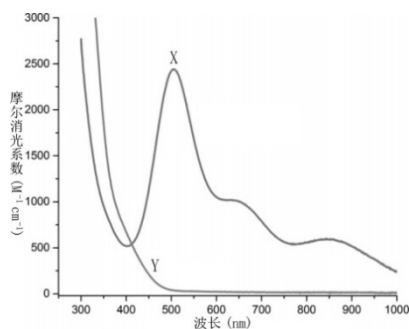
7-2 配合物 **A** 的异构体可分为 **A<sub>1</sub>** 和 **A<sub>2</sub>** 两类, **A<sub>2</sub>** 类异构体的所有配体化学环境都相同, **A<sub>1</sub>** 类异构体的所有配体化学环境都不同。将高碘酸钠加入 **A<sub>1</sub>** 的水溶液中反应,溶液颜色从苍黄变为深紫,将产物萃取到二氯甲烷中,引入  $SbF_6^-$  离子后可以结晶,产生一种深紫色的 1:1 型盐 **B**。试图对 **A<sub>2</sub>** 进行同样的反应,产物却只能短暂存在,无法分离出相应于 **B** 的产物。写出 **B** 的化学式(配体用 **L** 表示)。

7-3 **B** 中 Rh 元素不寻常的高氧化态得以稳定存在,主要是由 **L** 中氧原子的  $\pi$  给电子效应引起的。

7-3-1 画出全部 **A<sub>1</sub>** 类和 **A<sub>2</sub>** 类配合物的结构(配体用 N-O 表示)。

7-3-2 对比两类配合物的结构,解释由 **A<sub>1</sub>** 能得到可分离的产物 **B** 而 **A<sub>2</sub>** 不能的原因。

7-3-3 下图为 **A<sub>1</sub>** 和 **B** 的紫外-可见光谱吸收曲线,试指出 **X** 和 **Y** 中哪一条对应 **A<sub>1</sub>**, 哪一条对应 **B**。



### 第8题(10分)

硝基烷烃  $RNO_2$ , 是有机合成中较常见的试剂。

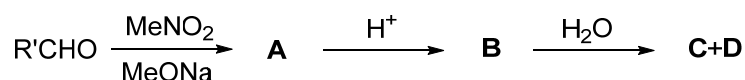
8-1 硝基烷烃的制备可以通过碘代烷与亚硝酸盐反应来制备。\_\_\_\_\_ (选填仲/伯/叔) 卤代烷

更适合用于制备反应，在以上条件下，亚硝酸盐\_\_\_\_\_（选填  $\text{AgNO}_2/\text{NaNO}_2$ ）的产率可能更高。

**8-2** 硝基烷烃在碱性条件下可失去质子，生成硝基烷烃负离子。以硝基甲烷为例，写出硝基甲烷负离子的共振式，并指出哪个共振式贡献更大。

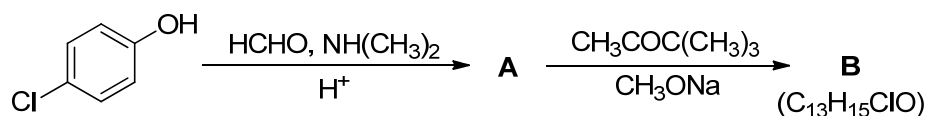
**8-3** 硝基烷烃的酸性有如下排列顺序： $i\text{-PrNO}_2 > \text{EtNO}_2 > \text{MeNO}_2$ ，但硝基烷烃去质子化速度的排列顺序却与之相反。尝试解释这一现象。

**8-4** 硝基甲烷的一个重要用途是用于醛糖的升级反应。以  $\text{R}'\text{CHO}$  表示醛糖，**A** 为带电荷中间体，**D** 为一个小分子。试补全反应机理。



### 第9题 (11分)

对氯苯酚经如下的合成反应后可经化合物 **A** 转化为化合物 **B**：



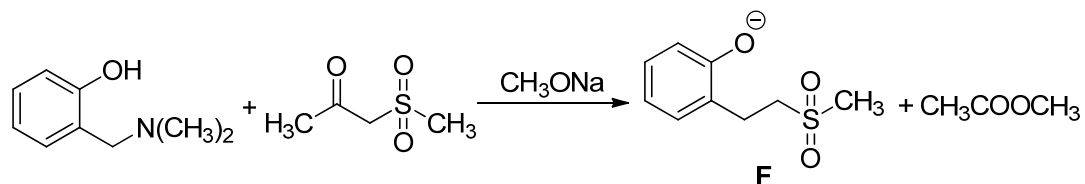
**9-1** 画出化合物 **A** 的结构简式。

**9-2** 指出第一步反应的具体反应名称。

**9-3** 由 **A** 的负离子到 **B** 的反应过程中，需要经历消除—加成—成环的反应过程，最终 **B** 为一个二环化合物。画出这步反应的中间体 **C**、**D** 和 **E** 以及产物 **B** 的结构简式，画出由负离子 **E** 到 **B** 的反应机理。

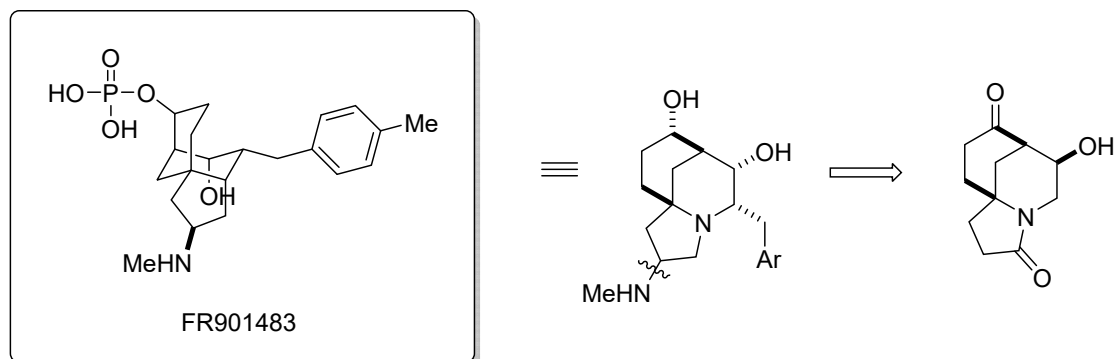
**9-4** 画出生成如下反应的产物 **F** 的机理。

注意：在反应过程中，没有生成双负离子。

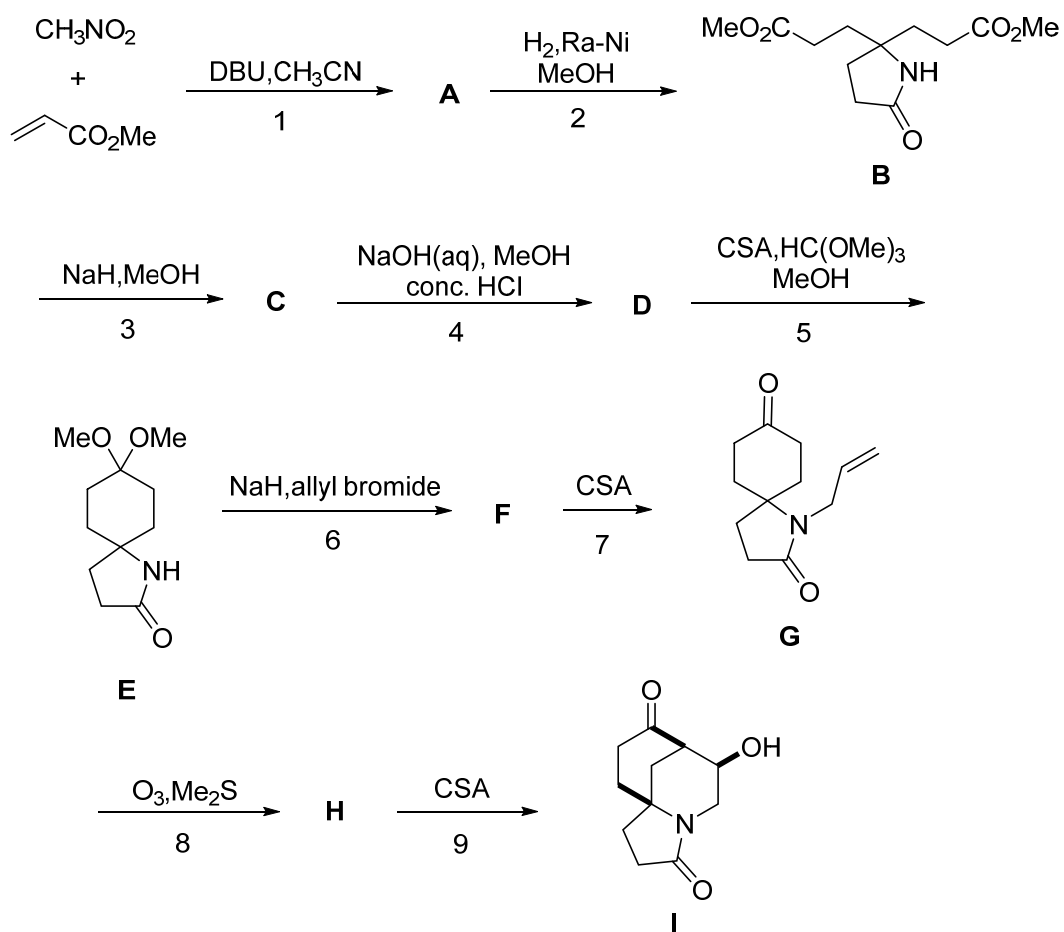


### 第10题 (10分)

FR901483 是一种强效的免疫剂，下图是该免疫剂的结构及其部分逆合成分析：



以下是合成路线中一个三环中间体合成的路线：



(DBU: 一种非亲性强碱, 可用于生成碳负离子; CSA: 樟脑磺酸, 强质子酸; allyl bromide: 烯丙基溴)

10-1 推断出上面 **A**、**C**、**D**、**F**、**H** 的结构简式。

10-2 写出 **D** 到 **E** 的反应机理。

10-3 写出 **H** 到 **I** 的反应机理。

10-4 为什么进行第 6 步反应之前要先进行反应 5?