

第 29 届中国化学奥林匹克(初赛)试题

第 1 题 (8 分) 写出下列各化学反应的方程式。

1-1 将热的硝酸铅溶液滴入热的铬酸钾溶液产生碱式铬酸铅沉淀 $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4]$ 。

1-2 向含氰化氢的废水中加入铁粉和 K_2CO_3 制备黄血盐 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 。

1-3 酸性溶液中, 黄血盐用 KMnO_4 处理, 被彻底氧化, 产生 NO_3^- 和 CO_2 。

1-4 在水中, Ag_2SO_4 与单质 S 作用, 沉淀变为 Ag_2S , 分离, 所得溶液加碘水不褪色。

第 2 题 (12 分)

2-1 实验室现有试剂: 盐酸, 硝酸, 乙酸, 氢氧化钠, 氨水。从中选择一种试剂, 分别分离以下各组固体混合物 (不要求复原, 括号内数据是溶度积), 指出溶解的固体。

(1) CaCO_3 (3.4×10^{-9}) 和 CaC_2O_4 (2.3×10^{-9})

(2) BaSO_4 (1.1×10^{-10}) 和 BaCrO_4 (1.1×10^{-10})

(3) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (3.0×10^{-17}) 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (5.5×10^{-16})

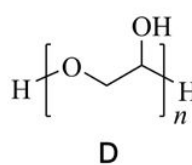
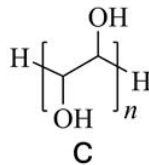
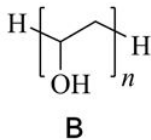
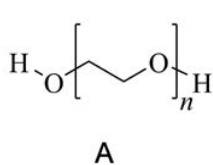
(4) AgCl (1.8×10^{-10}) 和 AgI (8.5×10^{-17})

(5) ZnS (2.5×10^{-22}) 和 HgS (1.6×10^{-52})

2-2 在酸化的 KI 溶液中通入 SO_2 , 观察到溶液变黄并出现混浊(a), 继续通 SO_2 , 溶液变为无色(b), 写出与现象 a 和 b 相对应所发生反应的方程式。写出总反应方程式(c), 指出 KI 在反应中的作用。

2-3 分子量为 4000 的聚乙二醇有良好的水溶性, 是一种缓泻剂, 它不会被消化道吸收, 也不会体内转化, 却能使肠道保持水分。

2-3-1 以下哪个结构简式代表聚乙二醇?



2-3-2 聚乙二醇为何能保持肠道里的水分?

2-3-3 聚乙二醇可由环氧乙烷在酸性条件下聚合而成, 写出反应式。

第 3 题 (10 分)

3-1 早在 19 世纪初期, 法国科学家 Dulong 和 Petit 测定比热时, 发现金属的比热(c_m)与其原子量的乘积近似为常数 $6 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$)。当时已知的原子量数据很少, 因此, 可利用比热推算原子量, 进而采用其他方法分析得到更精确的原子量。

3-1-1 将 40.0g 金属 M 块状样品加热到 100°C , 投入 50.0 g 温度为 15.2°C 的水中, 体系的温度为 17.2°C 。推算该金属的摩尔质量。

3-1-2 取金属 M 的粉末样品 1.000g, 加热与氧气充分反应, 得氧化物 1.336 g。计算该金属的摩尔质量, 推测其氧化物的化学式 (金属与氧的比例为简单整数比)。

3-1-3 M 是哪种金属?

3-2 电解法生产铝须用纯净的氧化铝。铝矿中常含石英、硅酸盐等杂质, 需预先除去。在拜耳法处理过程中, 硅常以硅铝酸盐 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_5\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) “泥” 的形式沉积下来。现有一种含 10.0 % (质量) 高岭土 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的水铝石 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 原料, 计算纯化处理中铝的损失率。

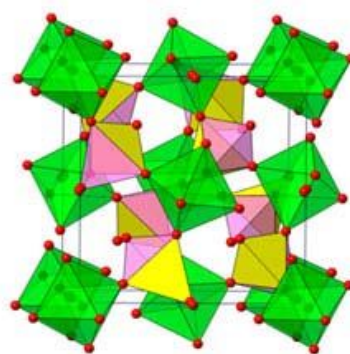
第4题 (8分) 腐殖质是土壤中结构复杂的有机物,土壤肥力与腐殖质含量密切相关。可采用重铬酸钾法测定土壤中腐殖质的含量:称取 0.1500 克风干的土样,加入 5 mL 0.10 mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 的 H₂SO₄ 溶液,充分加热,氧化其中的碳(C→CO₂,腐殖质中含碳 58%,90%的碳可被氧化)。以邻菲罗啉为指示剂,用 0.1221 mol·L⁻¹ 的(NH₄)₂SO₄·FeSO₄ 溶液滴定,消耗 10.02mL。空白实验如下:上述土壤样品经高温灼烧后,称取同样质量,采用相同的条件处理和滴定,消耗(NH₄)₂SO₄·FeSO₄ 溶液 22.35 mL。

4-1 写出在酸性介质中 K₂Cr₂O₇ 将碳氧化为 CO₂ 的方程式。

4-2 写出硫酸亚铁铵滴定过程的方程式。

4-3 计算土壤中腐殖质的质量分数。

第5题 (8分) 有一类复合氧化物具有奇特的性质:受热密度不降反升。这类复合氧化物的理想结构属立方晶系,晶胞示意图如右。图中八面体中心是锆原子,位于晶胞的顶角和面心;四面体中心是钨原子,均在晶胞中。八面体和四面体之间通过共用顶点(氧原子)连接。锆和钨的氧化数分别等于它们在周期表里的族数。



5-1 写出晶胞中锆原子和钨原子的数目。

5-2 写出这种复合氧化物的化学式。

5-3 晶体中,氧原子的化学环境有几种?各是什么类型?在一个晶胞中各有多少?

5-4 已知晶胞参数 $a = 0.916 \text{ nm}$, 计算该晶体的密度(以 g cm^{-3} 为单位)。

第6题 (7分) 最近报道了一种新型可逆电池。该电池的负极为金属铝;正极为 $(\text{C}_n[\text{AlCl}_4])$, 式中 C_n 表示石墨;电解质为烷基取代咪唑阳离子(R^+)和 AlCl_4^- 阴离子组成的离子液体。电池放电时,在负极附近形成双核配合物。充放电过程中离子液体中的阳离子始终不变。

6-1 写出电池放电时,正极、负极以及电池反应方程式。

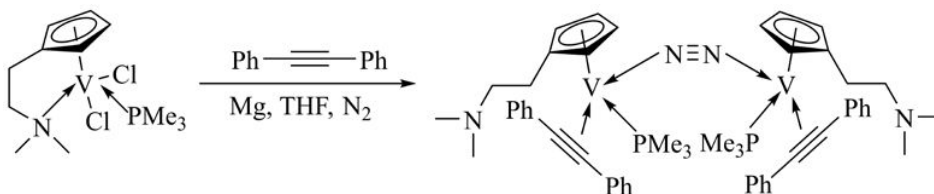
6-2 该电池所用石墨按如下方法制得:甲烷在大量氢气存在下热解,所得碳沉积在泡沫状镍模板表面。写出甲烷热解反应的方程式。采用泡沫状镍的作用何在?简述理由。

6-3 写出除去制得石墨后的镍的反应方程式

6-4 该电池的电解质是将无水三氯化铝溶入烷基咪唑氯化物离子液体中制得,写出方程式。

第7题 (8分)

7-1 在如下反应中,反应前后钒的氧化数和配位数各是多少? N-N 键长如何变化?



7-2 单晶衍射实验证实,配合物 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中,3个铬原子的化学环境完全相同,乙酸根为桥连配体,水分子为单齿配体。画出该配合物中阳离子的结构示意图。

第8题 (9分) 金属 **A** 常用于铁的防护。**A** 与氯气反应,生成易挥发的液态物质 **B**,**B** 和过量 **A** 反应生成具有还原性的物质 **C**,**C** 可以还原 Fe^{3+} ; **B** 和格氏试剂 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) 反应生成 **D** (含元素 **A**、碳和氢)。**D** 和 **B** 反应得到 **E**,**E** 水解、聚合成链状的 **F** 并放出 HCl 。向 **B**

的盐酸溶液中通入 H_2S ，得到金黄色沉淀 **G** (俗名“金粉”)，**G** 溶于硫化铵溶液得到 **H**。向 **C** 的盐酸溶液中通入 H_2S ，得到黑色沉淀 **I**，**I** 可溶于多硫化铵溶液但不溶于硫化铵溶液。写出 **A** ~ **I** 的化学式。

第 9 题 (7 分) Coniine 是一种有毒生物碱，可以通过麻痹呼吸系统导致死亡。致死量小于 0.1 g。公元前 399 年苏格拉底就是由于饮用了含 coniine 的混合物而被毒死的。Hofmann 在 1881 年确定了 Coniine 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ 。将 coniine 彻底甲基化后接着 Hofmann 消除反应的产物为 4*S*-(*N,N*-二甲基)-辛-7-烯-4-胺。

9-1 画出 4*S*-(*N,N*-二甲基)-辛-7-烯-4-胺及其对映体的结构简式；

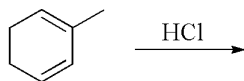
9-2 从 Hofmann 消除反应的结果可以确定 Coniine 具有哪些结构特征？并以此结果画出你所推断的 coniine 所有可能的结构简式。

第 10 题 (10 分) 当溴与 1,3-丁二烯在环己烷溶液中发生加成反应时，会得到两个产物 **A** 和 **B** (不考虑立体化学)。在 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 时 **A** 和 **B** 的比例为 62:38；而在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 **A** 和 **B** 的比例为 12:88。

10-1 画出化合物 **A** 和 **B** 的结构简式；并确定哪个为热力学稳定产物，哪个为动力学产物。

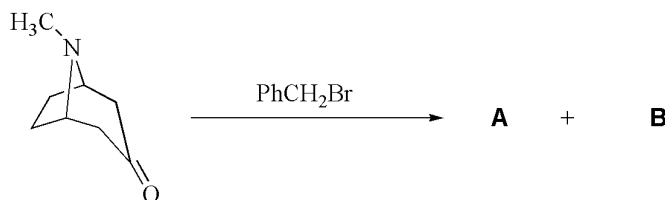
10-2 在室温下，**A** 可以缓慢地转化为 **B**。画出此转换过程的反应势能示意图和中间体的结构简式。

10-3 根据以上的研究结果，确定以下反应的产物：



第 11 题 (13 分)

11-1 Tropinone 是一个莨菪烷类生物碱，是合成药物阿托品硫酸盐的中间体。它的合成在有机合成史上具有里程碑意义，开启了多组分反应的研究。Tropinone 的许多衍生物具有很好的生理活性，从而可以进行各种衍生化反应。在研究 tropinone 和溴苄的反应中发现：



此反应的两个产物 **A** 和 **B** 可以在碱性条件下相互转换。因此，纯净的 **A** 或 **B** 在碱性条件下均会变成 **A** 和 **B** 的混合物。画出 **A**、**B** 以及二者在碱性条件下相互转换的中间体的结构简式。

11-2 高效绿色合成一直是有机化学家追求的目标，用有机化合物替代金属氧化剂是重要的研究方向之一。硝基甲烷负离子是一种温和的有机氧化剂。画出硝基甲烷负离子的共振式（氮原子的形式电荷为正），并完成以下反应 (写出所有产物)：

