

第33届中国化学奥林匹克(决赛)试/答卷

(2019年11月30日 8:00~12:00)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	总分
满分	15	11	13	14	11	15	10	11	100
得分									
评卷人 签名									

姓名

学校

营员号

- 竞赛时间4小时。迟到超过半小时者不得进考场。开始考试后1小时内不得离场。时间到,将试卷与答卷背面朝上放于桌面,待监考人员允许方可离开考场。
- 姓名等信息必须写于首页左侧指定位置,写于其他位置者按废卷处理。
- 所有解答必须写于卷面的指定位置,写于其他位置的解答不予评判。
- 凡要求计算或推演的,必须给出过程,无过程即使结果正确也不得分。
- 用铅笔解答的部分(包括作图)无效。
- 禁用涂改液和修正带,也不得用纸粘贴。否则,整个答卷无效。
- 试/答卷已装订成册,不得拆散。
- 附草稿纸一张,不得将任何纸张带入考场。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。
- 写有任何与试题内容无关的文字的答卷无效。

部分元素原子量

H 1.008																	He 4.003
Li 6.94	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 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.64	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 95.96	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29
Cs 132.9	Ba 137.3	Ln	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	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 (209)	At (210)	Rn (222)
		La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm (145)	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0	

常数: $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

第1题 (15分)

图1-1示出了一种结构有趣的“糖葫芦”分子。其中A、B、C和D四种元素位于同一族的相邻周期，B的电负性大于D。C可分别与A、B、D形成二元化合物。C和E可形成易挥发的化合物 CE_3 ， CE_3 在工业上可用于漂白和杀菌。A和E可形成化合物 AE_3 (bp. 76°C)， AE_3 的完全水解产物之一X是塑料件镀金属的常用还原剂。A、C和E可形成含有六元环的化合物 $A_3C_3E_6$ 。在氯仿中，D和E可结合两个甲基形成化合物 DE_3Me_2 。

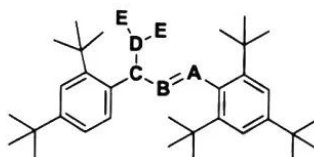


图1-1

1-1 写出A、B、C、D和E所代表的元素。

1-2 写出“糖葫芦”分子中A和C的杂化轨道。

1-3 画出处于最高氧化态的A与元素E组成的分子的结构图，写出该分子中的对称元素(具体类型)。

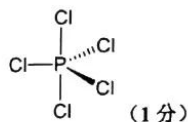
1-4 画出 DE_3Me_2 的所有可能的立体异构体。

1-5 指出X属于几元酸，写出弱酸介质中硫酸镍被其还原的反应方程式。

1-1 A为P，B为As，C为N，D为Sb，E为Cl。(各1分)

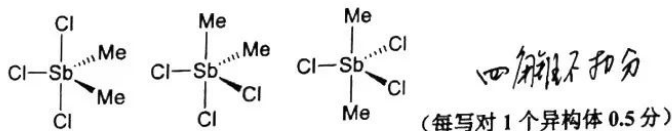
1-2 A为 sp^2 杂化，C为 sp^3 杂化。(各1分)

1-3

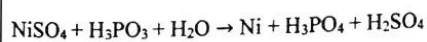


4个镜面，1个三次旋转轴，3个二次旋转轴。(每正确答出一种对称元素的类型得1分)

1-4



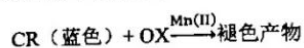
1-5 二元酸。(1分)



(写对化学反应方程式得1.5分，写成离子反应方程式不得分)

第 2 题 (11 分)

在 Mn(II) 的催化下, 某有机染料 (CR) 溶液被氧化剂 (OX) 氧化褪色。在一定的 pH 条件下该反应具有较高的灵敏度和选择性, 据此可建立催化动力学光度法以测定水样中的痕量锰。催化反应示意如下:



CR 褪色反应的速率方程为:

$$r = -\frac{dc_{\text{CR}}}{dt} = kc_{\text{CR}}^{\alpha}c_{\text{OX}}^{\beta}c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma}$$

已知体系中无 Mn(II) 时褪色反应不发生。反应过程中, 氧化剂大大过量。

2-1 固定溶液中 Mn(II) 的浓度, 改变 CR 溶液的初始浓度, 测得溶液在 6.0 min 和 9.0 min 时的吸光度, 部分数据见表 2-1, 推求 α 的值。

表 2-1

$c_{\text{CR}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$A (t = 6.0 \text{ min})$	$A (t = 9.0 \text{ min})$
2.0×10^{-6}	0.274	0.111
2.2×10^{-6}	0.333	0.135
2.4×10^{-6}	0.482	0.195
2.6×10^{-6}	0.669	0.271

2-2 实验表明, $\gamma = 1$ 。推出固定时间间隔 Δt 时, 相邻两时刻的吸光度比值与 Mn(II) 浓度之间的定量关系式。

2-3 固定 CR 起始浓度及 Mn(II) 的浓度, 分别测定了 363.15 K 和 373.15 K 下体系在 $t = 8.0 \text{ min}$ 和 10.0 min 时的吸光度。实验结果见表 2-2, 据此求算反应的表现活化能。

表 2-2

$T (\text{K})$	$A (t = 8.0 \text{ min})$	$A (t = 10.0 \text{ min})$
363.15	0.686	0.490
373.15	0.240	0.090

2-1 根据 Lambert-Beer 定律: $A = \varepsilon l c_{\text{CR}}$, 得

$$c_{\text{CR}} = \frac{A}{\varepsilon l}$$

结合表 2-1 中的数值可知, 当 c_{CR} 取不同的数值时, 在时间间隔 $\Delta t = 3.0 \text{ min}$ 时,

$$\frac{c_{\text{CR}, 9.0 \text{ min}}}{c_{\text{CR}, 6.0 \text{ min}}} = \frac{A_{9.0 \text{ min}}}{A_{6.0 \text{ min}}} = 0.405$$

为一定值, 符合一级反应动力学特征, $\alpha = 1$ 。

(共 3 分, 推导过程正确 2 分, 结果正确得 1 分)

2-2

$$r = -\frac{dc_{\text{CR}}}{dt} = k c_{\text{CR}}^{\alpha} c_{\text{OX}}^{\beta} c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} = k' c_{\text{CR}}^{\alpha} c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma}$$

$$\ln c_{\text{CR}} = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + B$$

$$\ln c_{\text{CR}} = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + B$$

$$c_{\text{CR}} = \frac{A}{\varepsilon l}$$

$$\ln \frac{A}{\varepsilon l} = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + B$$

整理得

$$\ln A = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + C$$

$$\ln A_t = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} t + C$$

$$\ln A_{t+\Delta t} = -k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} (t + \Delta t) + C$$

可得:

$$\ln \frac{A_t}{A_{t+\Delta t}} = k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} \Delta t$$

(共 4 分。正确写出一级反应积分方程得 1 分, 结果正确得 3 分)

2-3

$$\ln \frac{A_t}{A_{t+\Delta t}} = k' c_{\text{Mn(II)}}^{\gamma} \Delta t = k'' \Delta t$$

$$k''_{363.15} = 0.168 \text{ min}^{-1} \quad k''_{373.15} = 0.490 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln \frac{k''_{373.15}}{k''_{363.15}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{363.15} - \frac{1}{373.15} \right)$$

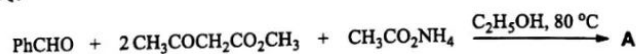
(2 分)

$$E_a = 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

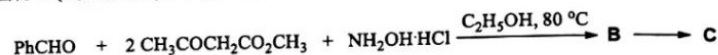
第3题 (13分)

高血压是常见的心血管病, 治疗高血压多选用钙离子拮抗剂。

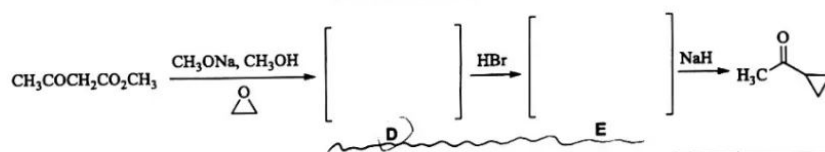
3-1 由苯甲醛、乙酰乙酸甲酯、醋酸铵反应生成的化合物 **A** ($C_{17}H_{19}NO_4$) 是一种钙离子拮抗剂, 反应式如下。画出 **A** 的结构简式。



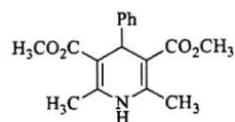
3-2 上面的反应中, 如果将醋酸铵换成羟胺盐酸盐($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), 三种物质反应先生成中间体 **B** ($C_{17}H_{19}\text{NO}_3$), 进一步反应生成 **C** ($C_{17}H_{17}\text{NO}_4$)。画出 **B** 和 **C** 的结构简式。



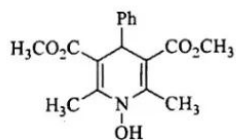
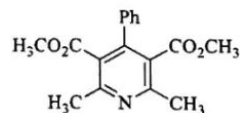
3-3 乙酰乙酸甲酯在甲醇钠的存在下与环氧乙烷反应生成 **D**, 经溴化氢处理, 加热生成 **E**。E 在氢化钠的作用下生成甲基环丙基甲酮。画出此转化过程中间产物 **D** 和 **E** 的结构简式。



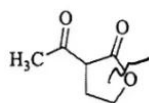
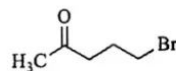
3-1

**A** (3分)

3-2

**B** (2分)**C** (2分)

3-3

**D** (3分)**E** (3分)

第4题 (14分)

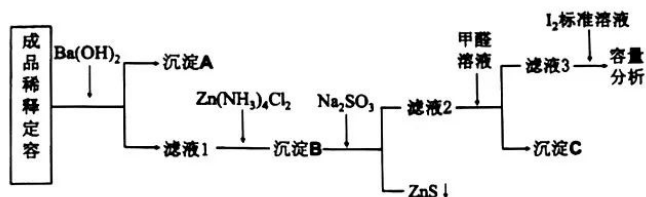
制备石硫合剂(一种常用农药)的方法如下:先在反应器内加水使石灰消解,然后加足水量,在搅拌下把硫磺粉慢慢倒入,升温熬煮,使硫发生歧化反应。滤去固体渣滓得到粘稠状深棕色透明碱性液体成品。

4-1 写出生成产品的歧化反应的化学反应方程式。

4-2 说明固体渣滓的成分(假定水和生石灰皆为纯品)。

4-3 写出呈现深棕色物质的化学式。

4-4 通常采用下述路线进行石硫合剂成品中有效活性物种的含量分析。写出A、B和C所代表的物种的化学式。



4-5 我国科技工作者首创用石硫合剂提取黄金的新工艺,其原理类似于氰化法提金,不同的是过程中不需要通入空气。写出石硫合剂浸金过程中氧化剂的化学式,指出形成的Au(I)配离子中的配位原子。

4-1 制备反应: $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2m\text{S} \rightarrow 2\text{CaS}_{m-1} + \text{CaS}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ($m > 2$) (2分)

4-2 固体渣滓成分: S_2 , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (各1.5分, $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 写成 CaSO_4 不得分)

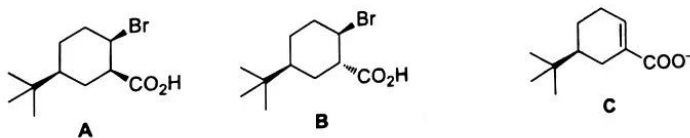
4-3 深棕色产生于 S_{m-1}^{2-} ($m > 2$) (1分, 写成 CaS_{m-1} 也可得1分)

4-4 A为 BaS_2O_3 , B为 ZnS_m (或 $\text{ZnS} + \text{S}$), C为 NaCH_3SO_4 (各1.5分)

4-5 氧化剂为 S_{m-1}^{2-} ($m > 2$), (1分, 写成 CaS_{m-1} 也可得1分)
配合物中配位原子是 S (1分)

第5题 (11分)

在碱性条件下,化合物A和B中只有一个发生消除反应生成C。



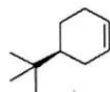
5-1 指出发生消除反应生成C的是哪一个化合物。简述理由。

5-2 在同样的反应条件下,另一个化合物发生消除生成D。D可使酸性 KMnO_4 溶液褪色,但不与 LiAlH_4 发生反应。画出D的结构简式。

5-3 画出化合物B的优势构象:用*标记出化合物B中的不对称碳原子,并说明R、S构型。

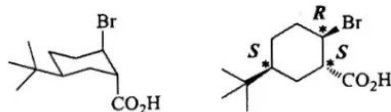
5-1A. 对于E2消除来说, 离去基团和 β 氢原子必须处于反式共平面。化合物A满足这一要求, 化合物B不满足。(3分, 若理由答错, 则不得分)

5-2



D (3分)

5-3



(共5分。优势构象写对得2分。每正确指出一个不对称碳原子得0.5分, 指错任何一个不对称碳原子不得分。正确写出每个不对称碳原子的R、S构型得0.5分, 指错任何一个不对称碳原子的构型不得分)

第6题 (15分)

金属簇合物是含有金属-金属键、具有精确组成的一类物质, 常表现出优美的化学结构和独特的光物理性能。图6-1-a示出一种电中性银硫簇(简记为 Ag_{12}S_6)的结构, 包含12个银原子和6个硫原子(图中未区分原子大小)。6个银原子位于同一平面(称为赤道面), 形成正六边形, 彼此之间不成键。赤道面上、下方各有3个银原子, 皆呈正三角形排布, 彼此之间形成Ag-Ag键, 并分别与赤道面上的两个银原子形成Ag-Ag键。6个硫原子的位置如图所示。

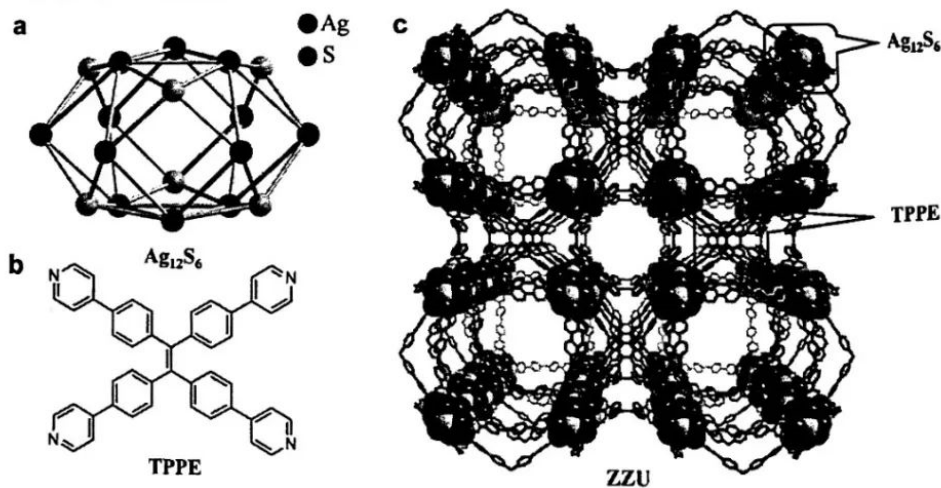


图6-1

6-1 计算 Ag_{12}S_6 中 Ag-Ag 键的个数。

6-2 计算 Ag_{12}S_6 中三角形面的个数。

6-3 Ag_{12}S_6 的硫原子来自于叔丁基硫基, 银为正一价。在 Ag_{12}S_6 上还连接有若干个 CF_3COO^- , 计算 CF_3COO^- 的个数。

6-4 聚集诱导发光 (AIE) 现象是一种由中国科学家首先发现的光致发光现象。具有 AIE 特性的有机分子在聚集状态下表现出远强于分散状态的光致发光性能。四苯乙烯 (TPE) 是一种典型的 AIE 分子。将 TPE 完全溶解于乙醇中, 分别取等量的该溶液加入到等体积的水和甲苯中, 判断哪一个体系的光致发光较强并简要解释原因。

6-5 利用上述 Ag_{12}S_6 和图 6-1-b 所示的 TPPE 配体组装, 得到一种晶体框架材料 ZZU (图 6-1-c)。ZZU 中, 每个 Ag_{12}S_6 连接 6 个 TPPE, 每个 TPPE 连接 4 个 Ag_{12}S_6 。ZZU 属于立方晶系, 正当晶胞参数 $a = 4.209 \text{ nm}$, 密度为 $0.618 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。ZZU 沿着晶轴方向的投影如图 6-2 所示, 在图 6-2 中用粗虚线画出 ZZU 正当晶胞的投影。计算每个正当晶胞中 Ag_{12}S_6 和 TPPE 的数目。

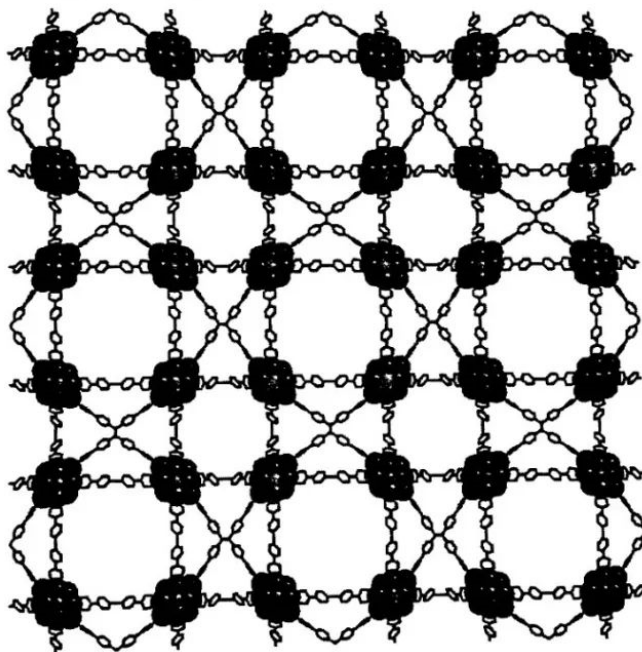


图 6-2

6-1 赤道面上方银原子之间形成 3 个 Ag-Ag 键, 赤道面银原子和赤道面上方银原子之间形成 6 个 Ag-Ag 键, 共 $(3+6) \times 2 = 18$ 个 Ag-Ag 键。(2 分)

6-2 Ag-Ag-Ag 三角形 8 个, (1 分)

Ag-Ag-S 三角形 $4 \times 6 = 24$ 个, (1 分)

所以三角形面共 $8+24=32$ 个。(只有结果没有计算过程不得分)

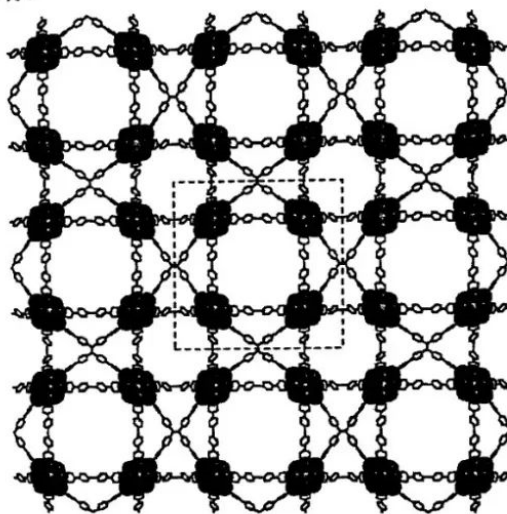
6-3 叔丁基为 -1 价, 银为 +1 价, CF_3COO^- 为 -1 价, 整个簇呈电中性, 因此 CF_3COO^- 的个数为 $(1 \times 12 - 1 \times 6) / 1 = 6$ 个。(2 分)

6-4

TPE 是有机物, 由相似相溶原理可推测, 其在有机溶剂中溶解性较好在水中溶解性较差。因此, 在甲苯中, **TPE** 完全溶解, 光致发光弱; 在水中, **TPE** 处于聚集状态, 具有较强的光致发光性能。(2分, 理由正确得1分, 在此基础上判断正确强弱得1分, 理由错误此题不得分)

6-5

晶胞投影如图所示。(2分)



正当晶胞体积为:

$$(4.209 \text{ nm})^3 = 74.57 \text{ nm}^3 = 7.457 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \quad (0.5 \text{ 分})$$

正当晶胞的质量为:

$$0.618 \text{ g/cm}^3 \times 7.457 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 = 4.61 \times 10^{-20} \text{ g} \quad (0.5 \text{ 分})$$

ZZU 的组成为 $(\text{Ag}_{12}\text{S}_6)_1(\text{TPPE})_{1.5}(\text{C}_4\text{H}_9)_6(\text{CF}_3\text{COO})_6$, 即 $\text{C}_{105}\text{H}_{102}\text{Ag}_{12}\text{F}_{18}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_6$ 。(2分)

分子量为: $12.01 \times 105 + 1.008 \times 102 + 107.87 \times 12 + 19.00 \times 18 + 14.01 \times 6 + 16.00 \times 12 + 32.07 \times 6 = 3468.79$ (0.5分)

每个正当晶胞中含有的 Ag_{12}S_6 数量为:

$$\frac{4.61 \times 10^{-20} \text{ g}}{3468.79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 8$$

每个正当晶胞中含有 8 个 Ag_{12}S_6 和 12 个 **TPPE**。(1.5分)

第7题(10分)

目前家用小型制氧机大多以变压吸附方式工作,其原理是以空气为原料,在加压时吸附剂将空气中大部分氮气吸附,氧气和未被吸附的少量氮气被收集起来,得到富氧空气。被吸附的氮气在减压条件下通过尾气管排至大气。某小型家用常压制氧机的标称参数为额定功率100 W,输出富氧空气中氧气浓度91%(体积分数),输出富氧空气流量为 $1.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,工作温度为 25°C 。以空气进气量10 mol为对象,计算达到分离效果所需要的最小能量以及该家用制氧机的能量效率。空气由体积分数为20%的氧气和80%的氮气组成,排出的尾气中只有氮气。所有气体均视作理想气体。

富氧空气中

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} = 91\%$$

得 $n_{\text{N}_2} = 0.2\text{ mol}$ 。所以排出的尾气为 $8 - 0.2 = 7.8\text{ mol}$ 氮气。(2分)

$$\Delta S = n_{\text{N}_2}' R \ln \left(\frac{V_{\text{N}_2}'}{V_{\text{空气}}} \right) + (n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}'') R \ln \left(\frac{V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2}''}{V_{\text{空气}}} \right)$$

$$= n_{\text{N}_2}' R \ln \left(\frac{n_{\text{N}_2}'}{n_{\text{空气}}} \right) + (n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}'') R \ln \left(\frac{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}''}{n_{\text{空气}}} \right)$$

$$= 7.8\text{ mol} \times 8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln \left(\frac{7.8\text{ mol}}{10\text{ mol}} \right) + (2\text{ mol} + 0.2\text{ mol}) \times 8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\times \ln \left(\frac{2\text{ mol} + 0.2\text{ mol}}{10\text{ mol}} \right)$$

$$= -43.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \quad (3\text{分。公式正确2分,答案正确1分})$$

$$\Delta G = -T\Delta S = -(25+273.15)\text{ K} \times (-43.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) = 13\text{ kJ} \quad (1.5\text{分})$$

消耗的最小功为13 kJ (1分)

$$V = (nRT)/p = (2.2\text{ mol} \times 8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298.15\text{ K})/100000\text{ Pa} = 55\text{ L} \quad (1\text{分})$$

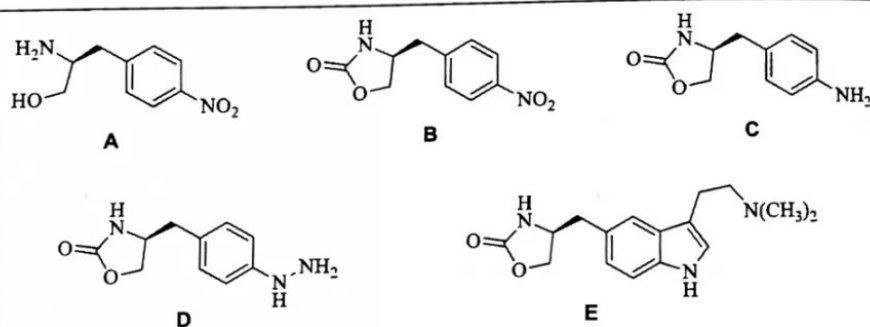
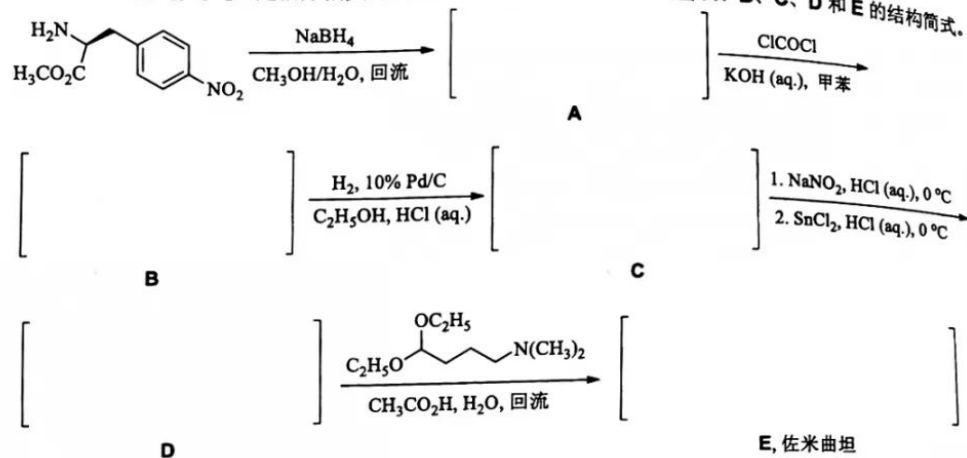
$$\text{机器需运转的时间: } t = (55\text{ L})/(1.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}) = 1833\text{ s}$$

$$\text{供给的总能量: } Q = 1833\text{ s} \times 100\text{ J}\cdot\text{s}^{-1} = 183\text{ kJ} \quad (0.5\text{分})$$

$$\eta = |W|/Q = (13\text{ kJ})/(183\text{ kJ}) = 7.1\% \quad (1\text{分})$$

第8题 (11分)

佐米曲坦 ($C_{16}H_{21}N_3O_2$) 是治疗偏头痛的药物, 其合成路线如下。画出 **A**、**B**、**C**、**D** 和 **E** 的结构简式。



(**A**、**B**、**C**、**D** 写对各得 2 分, **E** 写对得 3 分。D 的结构简式也可以写成盐酸盐的形式)