

第2届 SACHO · 第36届中国化学奥林匹克（初赛）模拟试题 Remake

第1题 (10分) Some acids: SACHO 二周年限定

根据所给条件按照要求书写化学反应方程式(要求系数之比为最简整数比)。

1-1 高温下用 H_2 还原 NH_4ReO_4 可以制备 Re 单质。

1-2 研磨 Li_2CO_3 与一定量 Ga_2O_3 的混合物, 失重 4.34%, 残留固体是一种三元化合物。

1-3 苯硫酚与 H_3AsO_4 反应, 得到硫代亚砷酸酯与等量的氧化产物(不含砷)。

1-4 VCl_3 可以用 S_2Cl_2 处理 V_2O_5 制备, 同时生成一种固体和一种气体。

1-5 加热亚硒酸与 CH_3COOTl 的盐酸溶液, 冷却后对沉淀称重, 可以测定 Tl 含量。

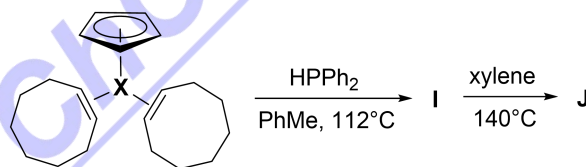
提示: 某样品用 KIO_3 法测得 Tl 含量为 0.1297 g, 而用该方法得到了 0.0250 g 沉淀。

第2题 (9分) 元素推断与配位化合物

元素 **X** 的化合物被广泛用于催化等领域, 其最常见的氯化物的水合物 **A** ($\omega_{\text{O}} = 18.23\%$) 是制备 **X** 其他化合物的重要原料, 将定量的 **A** 与 CsCl 溶于 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中缓慢蒸发, 生成暗红色结晶 **B**, 300°C 下加热 **B** 一段时间可以脱水得到粉红色的 **C**, 该过程理论失重 2.46%; **C** 可以被硝酸铈铵溶液迅速氧化得到暗绿色的 **D**, **C** 和 **D** 均不含结晶水且 **X** 均仅存在于单核六配位阴离子中。将 **D** 加热分解, 生成气体 **E** 和固体 **F** (物质的量比为 1:2), 理论失重 6.10%; 而向 **A** 对应的硝酸盐溶液中加入过量乙酰丙酮(Hacac)搅拌回流, 析出黄色晶体 **G**。 **G** 与三辛基磷加热直接反应得到具有反萤石结构的化合物 **H**, **H** 具有独特性质, 可作为电催化剂使水高效分解。

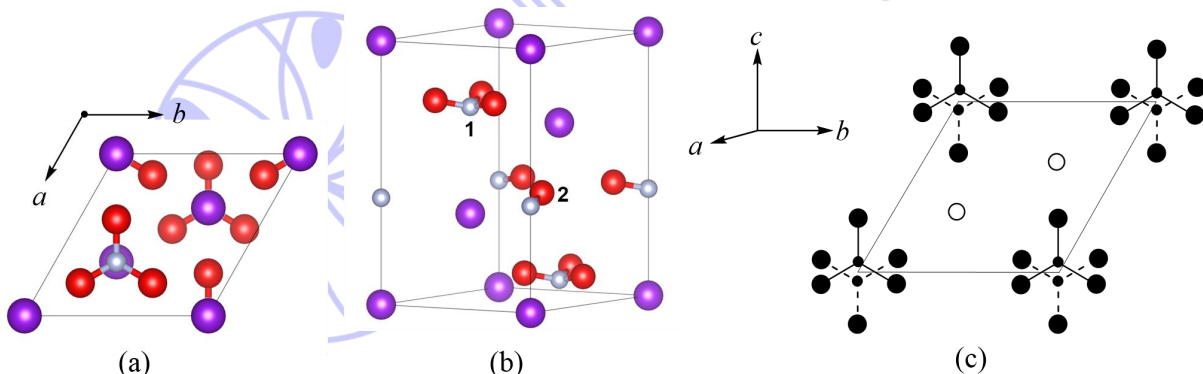
2-1 请经过合理推理计算, 直接写出 **A-H** 的化学式。

2-2 右图为含 **X** 新型配合物 **J** 的合成路线, 其中每步反应均有环辛烯被脱去, 且第二步还有一种小分子气体脱去。已知 **J** 为双核配合物, 且 **I** 和 **J** 均满足 18 电子规则。画出 **I** 和 **J** 的结构。



第3题 (11分) 几何学挑战状

在大气压下硝酸钾可以随着温度变化而转化晶型, 91°C 时其存在形式为 $\gamma\text{-KNO}_3$ 。 $\gamma\text{-KNO}_3$ 属于三方晶系, 其六方晶胞如下图所示(b)所示, 而(a)为沿 c 轴投影图。晶体中 N-O 键键长为 127.3 pm, O-N-O 键角为 115.8° 。



3-1 写出所有 K^+ 的分数坐标, 要求 z 值从小到大排列。

3-2 已知同层 K^+ 最短距离 $d_1 = 548.7\text{ pm}$, 邻层 K^+ 最短距离 $d_2 = 439.9\text{ pm}$ 。试计算 $\gamma\text{-KNO}_3$ 的理论密度。

3-3 已知 N_1 的分数坐标 z 值为 0.7383, 计算 O_2 的分数坐标。

3-4 图(c)为一篇文献中给出的 $\alpha\text{-KNO}_3$ 沿 c 轴投影图。指出 $\alpha\text{-KNO}_3$ 所属晶系, 并给出理由。

第4题 (10分) 三生万物

低温下由三种元素 **X**、**Y** 和 **Z** 组成的三种二元化合物 **A**、**B** 和 **C** (两两共有且只有一种元素) 可以 1:1:1 的摩尔比化合形成 **D**。用含 **Z** 43.82% 的 Lewis 酸 **E** 替代 **C**, 也能按照以上反应比得到 **D** 对应的盐 **F**。 **X** 单质点燃可被氧化为 **G**, **G** 可和 **B** 发生复分解反应, 得到油状液体 **H**。 **H** 与 **Z** 单质 1:1 反应可得 **C**。用 Zn-HCl 还原 **G** 可得有毒气体 **A**。 **A** 不稳定, 在空气中自燃又得到 **G**。 **E** 也可和 **H** 化合得到盐 **I** (含 **Z** 43.59%)。 **D** 和 **F** 为 1:1 型的盐。根据以上信息, 写出 **A-I** 和 **X-Z** 的化学式。

第 5 题 (10 分) 久违不见的分析：四氧化三铅组成测定

四氧化三铅(Pb_3O_4)俗称铅丹，是一种重要的无机化工原料，其组成可通过如下方法测定：

(1)准确称取干燥 Pb_3O_4 固体 0.5021 g，置于 50 mL 小烧杯中，加入 2mL 6 mol/L HNO_3 溶液，搅拌使之充分反应，固体变为棕黑色。减压抽滤并洗涤沉淀。

(2)将滤液转移至锥形瓶内，加入 4-6 滴二甲酚橙指示剂，逐滴加入 1:1 氨水至溶液由黄色变为橙色，加入六亚甲基四胺(20%)至溶液呈稳定的紫红色（或橙红色），再加过量六亚甲基四胺 5 mL，调节 pH 至 5-6。然后用 0.03000 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色，记录 EDTA 消耗量，为 19.84 mL。

(3)将沉淀同滤纸一并置于碘量瓶中，加入 30 mL 0.5 mol/L HAc-NaAc (1:1)混合溶液，再加入 0.8 g KI，摇荡锥形瓶至固体完全溶解，得到透明棕色溶液。用 0.03000 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，再加入 1 mL 2% 淀粉指示剂，继续滴定至溶液蓝色刚消失为止，记录 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的消耗量，为 19.32 mL。

5-1 写出步骤(1)和步骤(3)中发生的离子反应方程式。

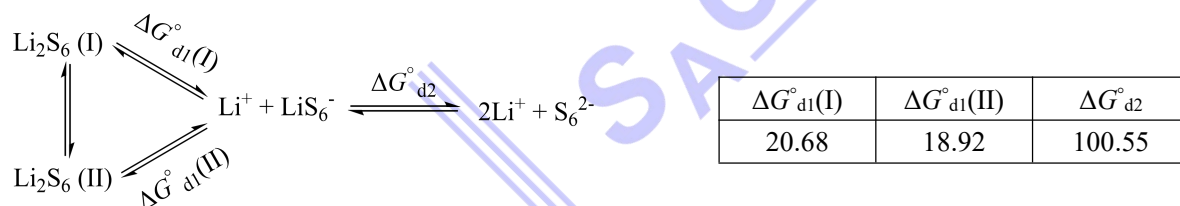
5-2 简要解释步骤(2)将 pH 调节至 5-6 的原因和步骤(3)中加入 HAc-NaAc 混合溶液的作用。

5-3 计算样品中 Pb_3O_4 的含量。（假设样品中的含铅杂质仅为 PbO/PbO_2 中的一种）

第 6 题 (10 分) 平衡：锂离子的去向之谜

新型的锂硫电池由于具有远高于商业锂电池的比容量($\sim 1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，商用钴酸锂电池 $\sim 150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)，以及低污染、环境友好等优势，具有极大的应用潜力。“穿梭效应”是限制锂硫电池发展的一个关键问题。电池正极放电过程常伴随多硫化物的生成以及溶剂化，溶剂合多硫化物迁移至电池负极区与负极片直接反应，将导致电池容量不可逆地衰减。因此，研究多硫化物在常见的锂离子电解液中的溶剂化行为对锂硫电池的设计具有重要意义。

6-1 Li_2S_6 是多硫中间产物中极具代表性的一种。2021 年，Bohai Zhang 等报道了对其在 DME 中的平衡体系的研究。其在该体系中有两种能量相近的异构体，解离平衡如下图所示：



其中，各吉布斯自由能数据(298.15K, 1bar)如上表所示(单位：kJ/mol)：

将两种异构体看作一个整体，计算 DME 中(298.15K 1bar)反应 $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ 的表观平衡常数。

6-2 2022 年，Yun-Wei Song 等对 Li_2S_6 的平衡体系做了进一步研究。他们发现，随着溶液中 Li_2S_6 浓度的不断升高，其摩尔电导率呈先下降后上升的趋势。他们认为：高浓度推动 Li_2S_6 进行类似于自偶电离的过程，且每三分子 Li_2S_6 生成一分子阳离子 \mathbf{A}^+ 和一分子阴离子 \mathbf{B}^- ，该过程中多硫阴离子未发生改变。因此摩尔电导率会不降反升。

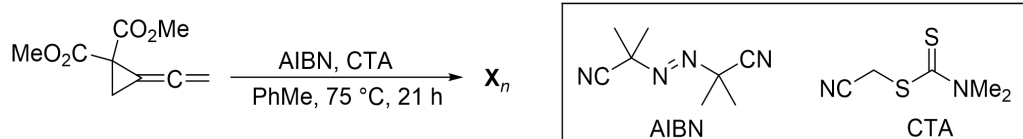
6-2-1 写出该反应的方程式。

为了详细研究该反应，Yun-Wei Song 等向溶液中加入 LiNTf_2 ，使得溶液中 Li_2S_6 和 LiNTf_2 的初始浓度分别为 6.0 mmol/L 和 1.0 mmol/L。已知：(1) 该体系中 $\text{Li}^+ + \text{NTf}_2^- \rightarrow \text{LiNTf}_2$ 的平衡常数 $K_T = 6.6 \times 10^{-4}$ ；(2) 达到平衡后，体系中分子和离子(除溶剂)的总浓度为 $7.692 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

6-2-2 无论你上一问是否得出结果，该问中 Li_2S_6 解离的表观平衡常数皆使用 $K_1 = 1.69 \times 10^{-4}$ 。只考虑 Li^+ ， Li_2S_6 ， LiS_6^- ， LiNTf_2 ， NTf_2^- ， \mathbf{A}^+ ，计算各物种的平衡浓度以及 Li^+ 与 Li_2S_6 反应产生 \mathbf{A}^+ 的平衡常数 K_2 。

第 7 题 (4 分) 国初顺利。

RAFT 是一种实用的活性聚合实现手段，其基础是链转移试剂(CTA)上发生的可逆自由基加成和裂解反应。在如下聚合反应中，同样发生了底物的开环，并得到含碳碳三键的开链聚合物 \mathbf{X}_n 。底物的转化率为 75 %。

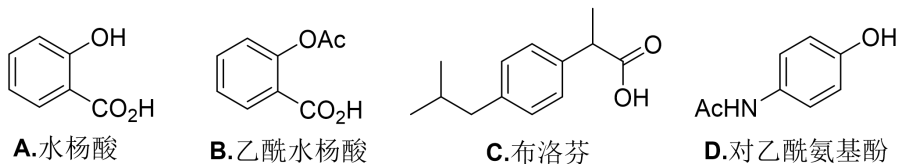


7-1 已知底物:AIBN:CTA 的投料比为 100:1:2。给出高分子 \mathbf{X}_n 的结构，并计算其数均分子量 M_n 。

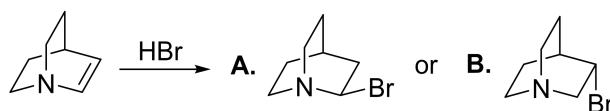
7-2 说明 RAFT 对高分子制备的调控结果或影响意义。

第 8 题 (11 分) 题是散的, 出题人是菜的, 有机是难的

8-1 比较下列物质的酸性, 由大至小排序。

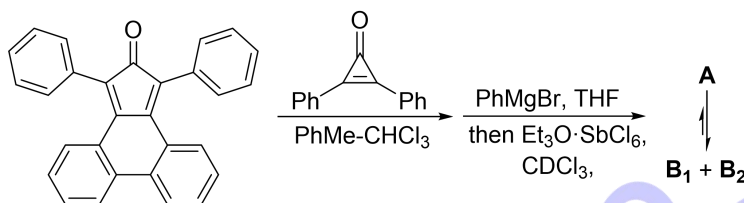


8-2 指出以下反应的主产物。



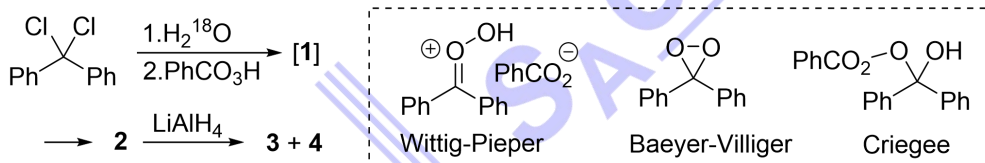
8-3 在 4-碘苯甲腈的晶体结构中存在一维长链, 分别指出链中与链间 4-碘苯甲腈分子间存在的主要作用力。

8-4 通过如下反应可合成一种芳香阳离子 **A**, 实验测得 **A** 与一对对映异构体 **B₁** 和 **B₂** 处于平衡, **A** 约占 10%。



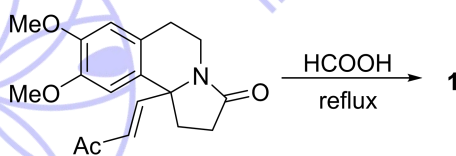
给出 **A** 和 **B** 的结构(只含碳元素和氢元素), 并解释平衡不利于 **A** 的原因。(苯基可缩写为 Ph)

8-5 在早期 *Baeyer-Villiger* 氧化重排的机理研究中, 有 5 位科学家提出了共 3 种中间体, 如下图所示。这个谜团最后由 *Doering* 和 *Dorfman* 通过同位素标记实验破解。经中间体生成 *B-V* 反应的产物之后, 加入 LiAlH_4 进行处理得两分子生成物。指出此两种生成物, 并指出经由不同中间体得到的生成物被 ^{18}O 标记的情况。

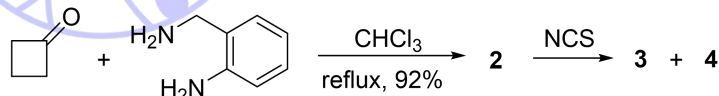


第 9 题 (13 分) 环的湮灭和涅槃 [不考虑立体化学]

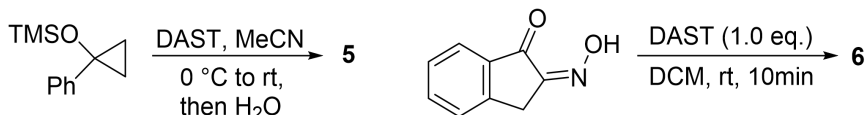
9-1 以写出下列反应的产物, 已知其结构中含有四个环。提示: 甲酸的作用仅为提供质子。



9-2 下列转化生成了两种有机碱 **3** 和 **4**, 试给出 **2** ~ **4** 的结构简式。

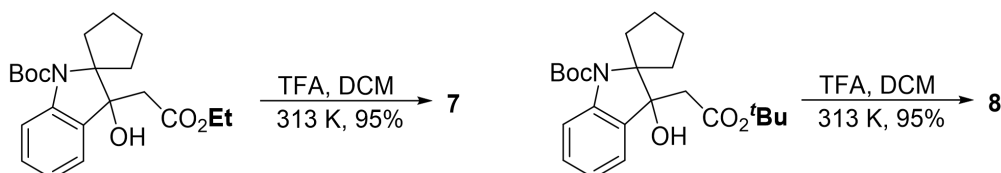


9-3 氟化试剂的反应也可以伴随着开环或串联其他反应。如下两个反应均涉及环结构的打开:



完成以上反应, 已知 **6** 含 F, **5** 不含 F 但含有 N。

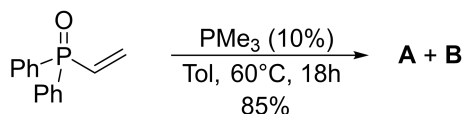
9-4 基团的微小差别对有机反应影响十分巨大。在以下反应中, 虽然反应条件相同, 但两个底物分别高产率转化为结构不同的产物 **7** 和 **8**。可认为 **8** 是在生成 **7** 的机理上进一步反应得到的。思考基团差别, 画出两者的结构。



第 10 题 (12 分) 电性的阴阳轮回 [不考虑立体化学]

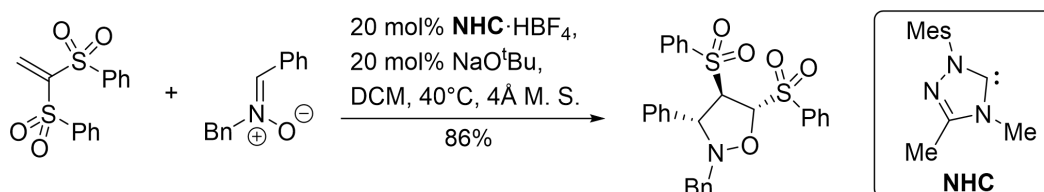
极性反转反应是有机反应中的一类重要反应,其在合成中已有重要应用。同一个碳原子,前后的电性完全反转,故称之为极性反转。促进极性反转的方式众多,而借由亲核催化剂促进的极性反转是其中相当经典的一类。

10-1 经典的极性反转如安息香缩合完成了醛羰基由亲电位点向亲核位点的转变。但有时亲核催化剂直接产生的亲核位点并不是最终用于反应的位点。2012 年, *Li-Biao Han* 等报道了一个在其实验过程中意外发现的反应:

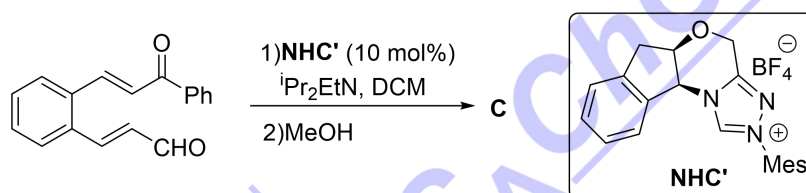


试给出偶联产物 **A** 和 **B** 的结构 (互为同分异构体)。

10-2 有时,利用极性反转产生的中间体可能会发生其他反应而非直接亲核。2011 年, *Karl A. Scheidt* 等报道了 NHC 参与的如下反应,试给出该反应的关键中间体 (至少四个)。

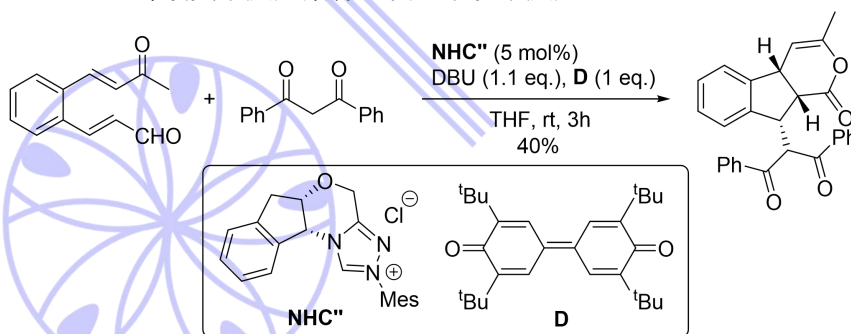


有时,向反应体系中添加氧化剂可以达到很好的反应耦合效果。2007 年, *Karl A. Scheidt* 等报道了一个利用分子内反应制备二氢茚的方法:



10-3 试给出 **C** 的结构 (分子式为 $C_{19}H_{16}O_3$)。

而 2011 年, *Armido Studer* 等改变了反应条件,发生了以下反应:



10-4 结合前一问的反应,给出以上反应的关键中间体 (至少 4 个, NHC 基团可直接用 [NHC] 表示)。

题目中英文单词说明: 1,4-Dioxane: 1,4-二氧六环; reflux: 回流; toluene: 甲苯; xylene: 二甲苯。

题目中缩写符号说明: Ac: 乙酰基; AIBN: 偶氮二异丁腈; Bn: 苄基; Boc: 叔丁氧羰基; DBU: 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯; DCM: 二氯甲烷; DME: 二甲醚; Et: 乙基; HMPA: 六甲基磷酰三胺; *i*Pr: 异丙基; KHMDS: 双(三甲基硅烷基)氨基钾; Me: 甲基; Mes: 均三甲苯基; M.S: 分子筛; NCS: N-氯代丁二酰亚胺; NHC: 氮杂环卡宾; Ph: 苯基; Piv: 三甲基乙酰基; rt: 室温; TBAF: 四丁基氟化铵; *t*Bu: 叔丁基; Tf: 三氟甲磺酰基; TFA: 三氟乙酸; THF: 四氢呋喃; TIPS: 三异丙基硅基; TMS: 三甲基硅基; Tol: 甲苯。

郑重声明: 本试卷及答案中的文字表述及插图属于受《中华人民共和国著作权法》保护的原创作品,由命题人授权 SACHO 团队成员使用,命题人保留对相关原创内容的一切权利。以非商业性赢利性为目的的使用者在取得作品的原版权所有者同意后才能转载本群所有的原创试题,转载时需严格遵守著作权法以及其他相关法律的规定,转载时请注明来源及相关作者。以盈利性为目的的使用者在使用相关作品前需取得 SACHO 团队出题人及相关版权人书面授权,在使用时需注明来源及相关作者,按照中华人民共和国相关法律向 SACHO 团队及版权所有人支

付相关费用。未经命题人授权允许，任何人不得翻印，不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、营利或用于其它商业用途。违反上述规定，出题人保留追究侵权人法律责任的权利。

