

第六届 AuChO 化学竞赛试题

命题人：光系使者（高二 13 班 范宇宙）

难度：国初

答案于 2021.12.30 公布

第一题：书写方程式（10 分）

1-1 向 Na 的液氨溶液中通入笑气得到一种危险的化合物

1-2 将白磷放在暗处会自燃，发生置换反应得到一种 $\omega(\text{O})=11.44\%$ 的化合物

1-3 Ti 高温在空气中燃烧

1-4 向四氯化钛的乙醇溶液中通入少量氨气

1-5 向黄血盐加入硝酸，得到了一种含 H 盐并放出气体。（离子反应方程式）

第二题 金属海洋（21 分）

2-1 La 与它的邻居 Y 性质有所不同。

2-1-1 La 与 H_2 反应得到一种可以导电的化合物，给出其化学式。其导电的方式是____（阳离子导电/阴离子导电/自由电子导电）。所以该分子的真实形式的化学式为_____。

2-1-2 将 La 与 Y 的氢氧化物置于氢氧化钠溶液中，置于空气中，产生了一种沉淀。给出该沉淀的化学式，并指出另一种金属的存在形式。

2-2 我特别喜欢 Ti 及其家族。

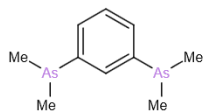
2-2-1 Ti 与 TiO_2 在 1000°C 下反应得到一种刚玉型化合物，并有一种易被氧化的青铜色副产物生成，给出方程式。

2-2-2 ZrO_2 中 Zr 的配位方式很特别，7 配位，对称性只有 E，给出其示意图（一个 Zr 即可）。

2-2-3 为什么 Ti 的四溴化物和四碘化物都有很深的颜色而 Zr 则没有这样的效果。

2-2-4 TiF_3 的磁矩只有 1.75BM，给出结构并说明原因。

2-2-5 邻-亚苯基双（二甲砷）（如下图所示）与 TiCl_4 反应得到一种具有两个四面体结构的



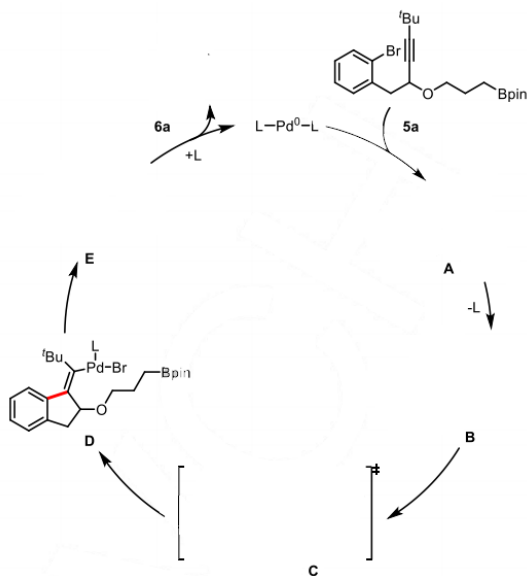
化合物，给出结构。

2-2-6 $\text{Ti}(\text{BH}_4)_4$ 具有 Td 对称性，给出结构。

第三题 这是有机（8 分）

碳-碳三键的分子内反碳-碳酸化反应 是一个好反应。

请完成以下催化循环图以示其机理



第四题 一个十分简单的元素推断（10分）

A 是一种稀有的金属元素，将其含 **K** 矿物投入稀 **HF** 溶液中可得到 **A** 的可溶性盐 **B**。**A** 的氧化物与同质多晶现象。其最高价氧化物 **C** 被氢气高温还原可以得到 **D**，**D** 为黑蓝色物质。在 **C** 被还原到 **D** 中有多种中间产物，其中一种 **E** 含 **A** 69.7476%。**D** 被还原成其最低价氧化物 **F**。其黑色氟化物 **G** 可由 **A** 直接化合得到。除了其白色氟化物 **H** 外，其他卤化物颜色都很深。**H** 可以分解为 **E**。

4-1 给出 **A-H** 的化学式。

4-2 现制得 **A** 的茂配合物 **I**，给出 **I** 的结构。

第五题 耐心点同学（12分）

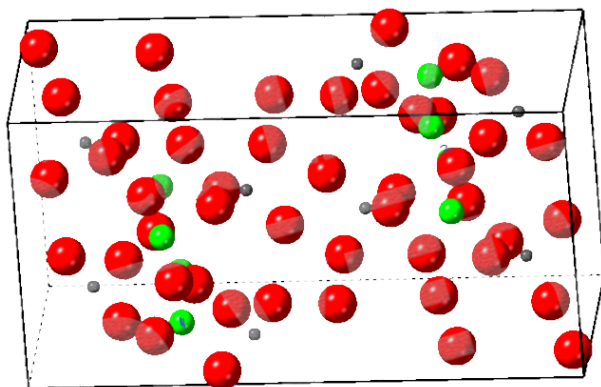
某晶体的晶胞如图所示，其为四方晶系。已知其中大球（红色）为 **O**，最小的球（灰色）为 **P**，中型球（绿色）为 **V**，还有一个 **K** 没有画出，其坐标为（0.2766，0.8124，0.1005）。还有一个氢原子没有在图中显现。

5-1 以最能表现其结构的形式给出该晶体的化学式。

5-2 请问 **V** 与 **O** 的配位多面体是什么。

5-3 晶胞参数如下表： $a=6.7550 \text{ \AA}$ ， $b=9.1026 \text{ \AA}$ ， $c=17.0808 \text{ \AA}$ ，计算该晶体的密度。

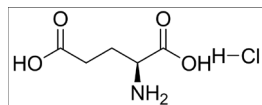
5-4 **V** 的原子坐标为（0.0175，0.9483，0.7606），计算 **V1** 与 **V2** 的距离。



第六题 送分的分析化学（8分）

以双指示剂甲醛滴定法测定味精中谷氨酸钠（GluNa）含量的步骤如下：

称取味精 $m=0.9800\text{g}$ ，溶解，定容至 50.00ml ，分别吸取两份溶液各 10.00ml ，其中一份加中性红指示剂，用 0.0500mol/L NaOH 标准溶液滴定至终点，消耗 $V_1=2.10\text{ml}$ ；另一份加百里酚酞和中性甲醛，充分反应，用 0.0500mol/L NaOH 标准溶液滴定至终点，消耗 $V_2=18.50\text{ml}$ 。



Glu · HCl 结构式

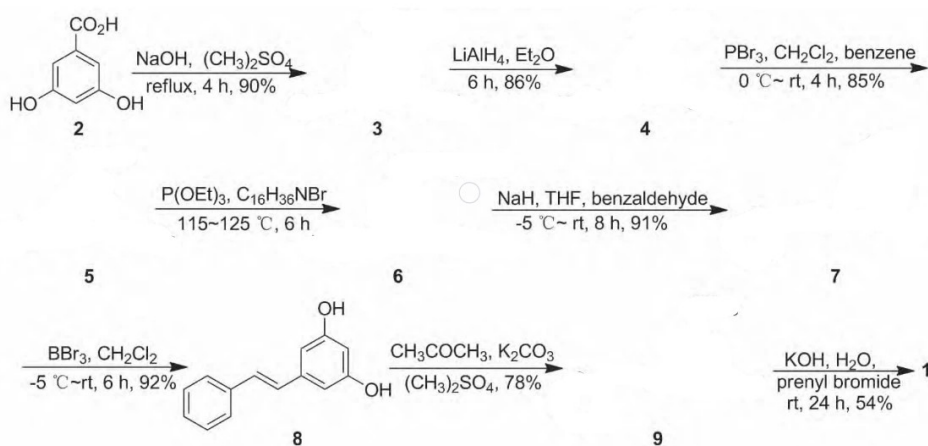
6-1 简述加入甲醛的作用。

6-2 计算样品中一水合谷氨酸钠含量。

6-3 样品中掺有氯化铵会使结果偏低、偏高还是无影响？

第七题 Chiricanines C 的全合成（10 分）

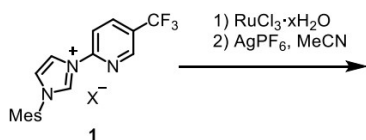
银川能源学院石油化工系赵艳敏一直从事天然产物的全合成研究，在前期研究基的基础上，开展 Chiricanines C 的全合成研究。以廉价的 3, 5-二羟基苯甲酸(2)为起始原料，经许多反应，首次完成了 1 的全合成



Scheme 1

给出 3,4,5,6,7 的结构式。

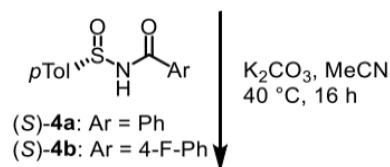
第八题 Ru 的催化（11 分）



这是一个神奇的反应，产物会随着 X 的不同而发生改变。

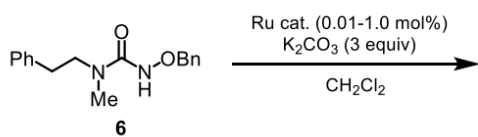
8-1 研究人员首先用 1 的溴盐 A 在该条件下以 200 摄氏度恒温 6h，得到了唯一一种产物 B。已知 B 的配体有两种，配位原子也有两种。PF₆ 作为其阴离子。属于 C₂ 点群，给出结构。

8-2 A 若在该条件下以 120 摄氏度恒温 63h，则会主要生成另外一种产物 C，结构与 B 相似，与 Ru 配位有两种 C 原子，给出其结构。



8-3 将 **C** 在上图条件下反应，得到了一种具有 4 种配位原子且对称元素只有 E 的配合物 **D**，并有两个双齿配体相同，给出 **D** 的结构。

8-4 用这个催化剂可以催化某些反应。

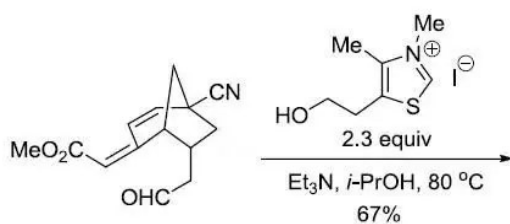


7

已知 **7** 是一个五元环结构，**7** 的相对分子质量比 **6** 小 98，给出 **7** 的结构。

第九题 完成以下反应（10 分）

9-1 （要求用构象式表达）



9-2 给出你认为合理的机理（反应物和产物如下）

