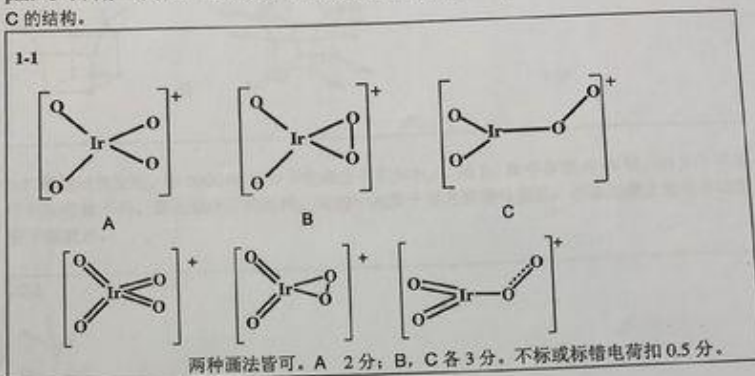


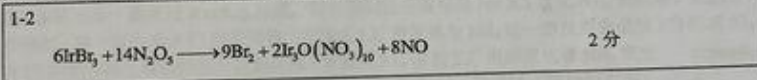
2018年第32届化学决赛理论试题参考答案

第1题 (12分) 近年来, 研究人员制得了一系列含Ir的化合物。

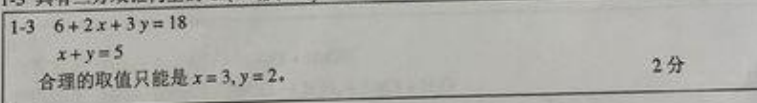
1-1 在该系列化合物中, $[\text{IrO}_4]^+$ 有 A, B, C 三种异构体。A 无对称中心, Ir-O 键的键长均为 170.8 pm。B 中 Ir 的配位数为 4, 氧化态为 +7, 只有两种 Ir-O 键, 键长分别为 188.8 pm 和 168.0 pm。C 中只有一个镜面, 也只有两种 Ir-O 键, 键长分别为 209.6 pm 和 167.9 pm。画出 A, B, C 的结构。



1-2 IrBr_3 与 N_2O_5 可在室温下反应, 得到一紫色配合物 $\text{Ir}_3\text{O}(\text{NO}_3)_{10}$, 同时产生一红棕色的液体单质, 并释放出具有顺磁性的无色气体, 写出该反应的方程式。

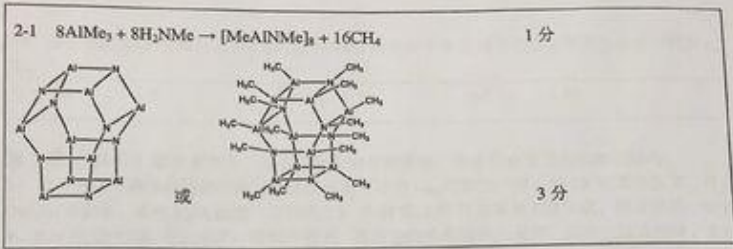


1-3 具有三方双锥构型的 $\text{Cr}(\text{CO})_x(\text{NO})_y$ 配合物, 满足 18 电子规则, 计算 x 和 y。

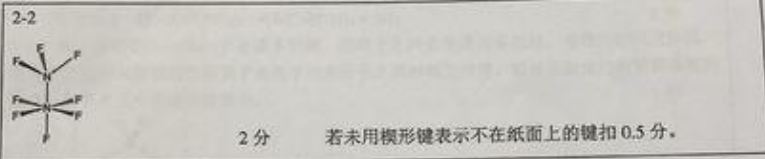


第2题 (17分)

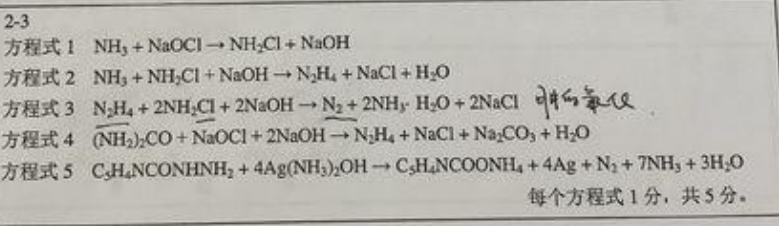
2-1 在一定条件下, AlMe_3 与 H_2NMe 反应生成 A。A 的分子式为 $\text{Al}_6\text{C}_{12}\text{N}_6\text{H}_{48}$ 。A 是多面体分子, 多面体的骨干由四边形和六边形构成, 分子中除一条四次反轴外, 没有其他独立的对称元素。写出生成 A 的化学反应方程式, 画出 A 多面体骨干的结构, 结构中的原子用元素符号表示。



2-2 最近研究发现，在 200GPa 压力下生成分子式为 N_2F_8 的 B。B 中存在 N-N 键，但 2 个 N 原子的配位数不同。画出该分子的结构，结构中的原子用元素符号表示，不在纸面上的化学键用楔形键表示。



2-3 胍的制备一般采用 Raschig 反应，即在强碱性溶液用 NaOCl 氧化 NH_3 来制取。反应分两步进行，第一步生成含 Cl 的中间体（方程式 1），中间体与 NH_3 进一步反应生成胍（方程式 2）。含 Cl 中间体与生成的胍会发生副反应（方程式 3）。有的工厂用尿素代替 NH_3 来生产胍，写出用尿素生产胍的化学反应方程式（方程式 4）。异烟胍（结构如右图）可以与银氨溶液发生银镜反应，写出化学反应方程式（方程式 5）。

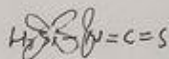


2-4 通过 X-射线衍射测定了晶体 $\text{W}(\text{N}_3)_6$ 的结构，结果发现， $\text{W}(\text{N}_3)_6$ 晶体属于三方晶系，其六方晶胞参数为： $a = b = 939.62 \text{ pm}$ ， $c = 722.25 \text{ pm}$ ， $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ 。已知晶体的密度为 2.622 g cm^{-3} 。该晶体的点阵型式是简单六方，通过计算推断结构基元。（阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ）

2-4 已知 $\text{W}(\text{N}_3)_6$ 的晶体密度为 2.622 g cm^{-3} ，一个晶胞含 $\text{W}(\text{N}_3)_6$ 的化学式数 Z 为：

$$Z = \frac{\rho V N_A}{M} = \frac{2.622 \text{ g cm}^{-3} \times 55.223 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{435.98 \text{ g mol}^{-1}} = 2 \quad 2 \text{分}$$

1 个简单六方晶胞中，含有 2 个 $\text{W}(\text{N}_3)_6$ ，结构基元是： $2\text{W}(\text{N}_3)_6$ 1分



2-5 分子 H_2SiNCS 中除 H 之外,其余原子共线,写出分子中 N 原子的杂化方式及分子中的大 π 键。

2-5	sp	1分	$\pi_4^4(x)$	1分	$\pi_4^4(y)$	1分
-----	----	----	--------------	----	--------------	----

第3题 (10分) 硼成键复杂,形成的化合物多种多样,许多化合物具有独特的结构。

3-1 迄今为止对称性最高的封闭笼形硼烷负离子(与 C_{60} 对称性一样)与 Ca^{2+} 形成的盐 X,可由 $CaB_{12}H_{12}$ 来制备。X 与 H_2O_2 反应(方程式 1),B-H 键上的 H 全部被 OH 取代,转变成另一种盐 Y。 $B_3N_3H_6$ 在 270K 与水反应,得到产物 Z,其稳定构象是椅式六元环,具有三重旋转轴。Z 加热到 373K 左右发生分解(方程式 2),重新生成具有平面六元环结构的化合物。

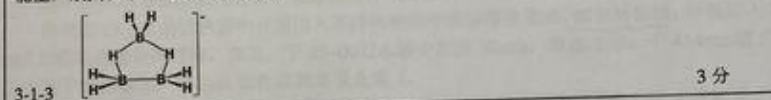
3-1-1 写出上述两个反应的方程式。

3-1-2 Y 在水中的溶解度很小,说明原因。

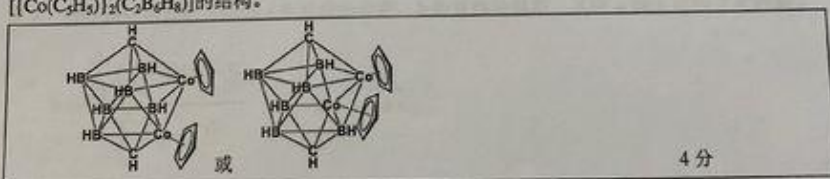
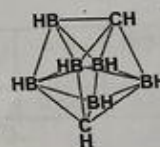
3-1-3 画出 $CaB_{12}H_{12}$ 中负离子的结构。

3-1-1	方程式 1	$Ca_2[B_{12}H_{12}] + 12H_2O_2 \rightarrow Ca_2[B_{12}(OH)_{12}] + 12H_2O$	1分
	方程式 2	$[B_3(OH)NH_2]_3 \rightarrow [B(OH)NH]_3 + 3H_2$	1分

3-1-2 由于负离子 $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ 有很多羟基,负离子之间会形成很多氢键,成稳定的网状结构,负离子之间的氢键相互作用强于负离子与水分子之间的相互作用,破坏其稳定结构需要很高的能量,故其在水中的溶解度很小。



3-2 封闭笼形碳硼烷 1,7- $C_2B_9H_{10}$ (结构如右图)在一定条件下,与 $CoCl_2$, NaC_3H_5 反应,扩笼生成了另一种笼形分子 $[[Co(C_3H_5)]_2(C_2B_9H_{10})]$,分子中存在金属-金属键,每个 Co 的配位原子数是 10,处于笼骨架上的每个 C 原子的配位原子数是 5,且都只与 1 个 Co 原子配位。画出 $[[Co(C_3H_5)]_2(C_2B_9H_{10})]$ 的结构。

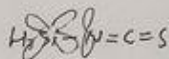


第4题 (9分)

采用乙酰丙酮光度法测定废水中的甲醛含量,实验步骤如下:

4-1 $Na_2S_2O_3$ 溶液的标定

移取 25.00 cm^3 浓度为 $8.333 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ 的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液于 250 cm^3 碘量瓶中,加入 KI,用硫酸酸化,至反应完全,生成 I_3^- ,用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定,消耗 24.22 cm^3 。计算 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度。



2-5 分子 $H_2SNCNCS$ 中除 H 之外,其余原子共线,写出分子中 N 原子的杂化方式及分子中的大 π 键。

2-5	sp	1分	$\pi_4^4(x)$	1分	$\pi_4^4(y)$	1分
-----	----	----	--------------	----	--------------	----

第3题 (10分) 硼成键复杂,形成的化合物多种多样,许多化合物具有独特的结构。

3-1 迄今为止对称性最高的封闭笼形硼烷负离子(与 C_{60} 对称性一样)与 Ca^{2+} 形成的盐 X,可由 $CaB_{12}H_{12}$ 来制备。X 与 H_2O_2 反应(方程式 1),B-H 键上的 H 全部被 OH 取代,转变成另一种盐 Y。 $B_3N_3H_6$ 在 270K 与水反应,得到产物 Z,其稳定构象是椅式六元环,具有三重旋转轴。Z 加热到 373K 左右发生分解(方程式 2),重新生成具有平面六元环结构的化合物。

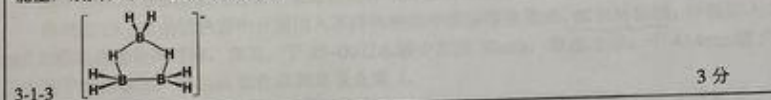
3-1-1 写出上述两个反应的方程式。

3-1-2 Y 在水中的溶解度很小,说明原因。

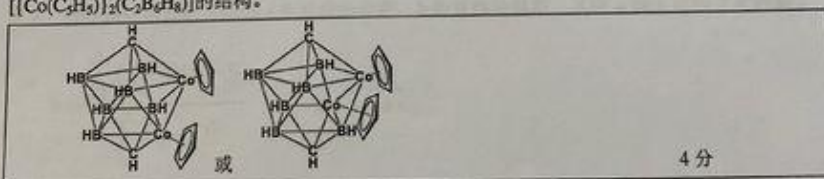
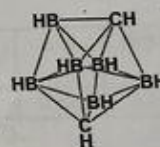
3-1-3 画出 $CaB_{12}H_{12}$ 中负离子的结构。

3-1-1	方程式 1	$Ca_2[B_{12}H_{12}] + 12H_2O_2 \rightarrow Ca_2[B_{12}(OH)_{12}] + 12H_2O$	1分
	方程式 2	$[B_3(OH)NH_2]_3 \rightarrow [B(OH)NH]_3 + 3H_2$	1分

3-1-2 由于负离子 $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ 有很多羟基,负离子之间会形成很多氢键,成稳定的网状结构,负离子之间的氢键相互作用强于负离子与水分子之间的相互作用,破坏其稳定结构需要很高的能量,故其在水中的溶解度很小。



3-2 封闭笼形碳硼烷 1,7- $C_2B_9H_{10}$ (结构如右图)在一定条件下,与 $CoCl_2$, NaC_3H_5 反应,扩笼生成了另一种笼形分子 $[[Co(C_3H_5)]_2(C_2B_9H_{10})]$,分子中存在金属-金属键,每个 Co 的配位原子数是 10,处于笼骨架上的每个 C 原子的配位原子数是 5,且都只与 1 个 Co 原子配位。画出 $[[Co(C_3H_5)]_2(C_2B_9H_{10})]$ 的结构。



第4题 (9分)

采用乙酰丙酮光度法测定废水中的甲醛含量,实验步骤如下:

4-1 $Na_2S_2O_3$ 溶液的标定

移取 25.00 cm^3 浓度为 $8.333 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ 的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液于 250 cm^3 碘量瓶中,加入 KI,用硫酸酸化,至反应完全,生成 I_3^- ,用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定,消耗 24.22 cm^3 。计算 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度。

$$4-1 \quad c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{8.333 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times 6}{24.22 \text{ cm}^3} = 0.05161 \text{ mol dm}^{-3} \quad 1 \text{ 分}$$

计算过程与结果各 0.5 分。

4-2 甲醛标准储备溶液的标定

移取 20.00 cm³ 甲醛标准储备溶液于 250 cm³ 碘量瓶中，加入 50.00 cm³ 浓度为 0.025 mol dm⁻³ 碘溶液和适量 NaOH 溶液使反应完全，然后加入适量稀硫酸酸化至弱酸性。用上述 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至终点，消耗 22.02 cm³。用相同步骤做空白实验，消耗 48.10 cm³。写出碱性条件下甲醛与碘溶液反应方程式，计算甲醛标准储备溶液的浓度 (HCHO, mg cm⁻³)。

$$4-2 \quad \text{HCHO} + \text{I}_2 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + 2\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{O} \quad 1 \text{ 分}$$

甲醛标准储备溶液的浓度 (HCHO, mg cm⁻³)

$$= \frac{0.05161 \text{ mol dm}^{-3} \times (48.10 - 22.02) \text{ cm}^3 \times \frac{30.03 \text{ g mol}^{-1}}{2}}{20.00 \text{ cm}^3} = 1.011 \text{ mg cm}^{-3} \quad 2 \text{ 分}$$

计算过程与结果各 1 分。

4-3 废水中甲醛含量的测定

将甲醛标准储备溶液用去离子水逐级稀释 100 倍得甲醛标准使用液。

向数支 25 cm³ 的比色管中分别加入不同体积的甲醛标准使用液，加水至标线，分别加入 2.50 cm³ 乙酰丙酮显色剂溶液，混匀，于 45-60℃ 水浴中加热 30min，取出冷却。于 414nm 波长处，以去离子水作参比，用 1cm 比色皿测定吸光度 A。

另移取废水 25.00 cm³ 于 25 cm³ 的比色管中，按上述操作步骤进行显色和吸光度测量。所得

数据如下：

甲醛标准使用液的体积 / cm ³	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	6.00	废水样
吸光度 A	0.019	0.067	0.131	0.259	0.396	0.522	0.801	0.412

计算出标准曲线的回归方程，并计算废水中甲醛的含量 (HCHO, mg dm⁻³)。

提示：标准曲线的回归方程中 a 为直线的截距，b 为直线的斜率，其中 a 和 b 可按下式求解。

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

4-3 甲醛标准储备溶液用水逐级稀释 100 倍得甲醛标准使用液，浓度为 $10.11 \mu\text{g cm}^{-3}$
 设甲醛标准使用液的体积为 $x \text{ cm}^3$ ，废水试样的吸光度为 y 则

$$\bar{x} = 2.36 \quad \bar{y} = 0.314 \quad \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 3.55 \quad \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 27.4$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{3.55}{27.4} = 0.130 \quad 2 \text{ 分}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.314 - 0.130 \times 2.36 = 0.007 \quad 1 \text{ 分}$$

故标准曲线的回归方程为 $y = 0.007 + 0.130x$
 废水试样的吸光度为 0.412，代入回归方程 $0.412 = 0.007 + 0.130x$
 解得 $x = 3.12 \quad 1 \text{ 分}$

$$\text{废水中甲醛的含量 (HCHO, mg dm}^{-3}\text{)} = \frac{10.11 \mu\text{g cm}^{-3} \times 3.12 \text{ cm}^3}{25.00 \text{ cm}^3} = 1.26 \text{ mg dm}^{-3} \quad 1 \text{ 分}$$

计算过程与结果各 0.5 分。

第 5 题 (18 分) NO 氢化还原反应为：
 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 实验得到了起始反应速率的一组数据如下：

实验序号	NO 起始浓度 /mol dm ⁻³	H ₂ 起始浓度 /mol dm ⁻³	起始反应速率 /mol dm ⁻³ s ⁻¹
I	6.4×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.6×10^{-5}
II	12.8×10^{-3}	2.2×10^{-3}	1.0×10^{-4}
III	6.4×10^{-3}	4.5×10^{-3}	5.1×10^{-5}

5-1 根据以上实验结果，求出反应物的反应级数（取整数），并计算反应的平均速率常数。

5-1 设反应速率方程为 $v = k[\text{NO}]^m[\text{H}_2]^n$

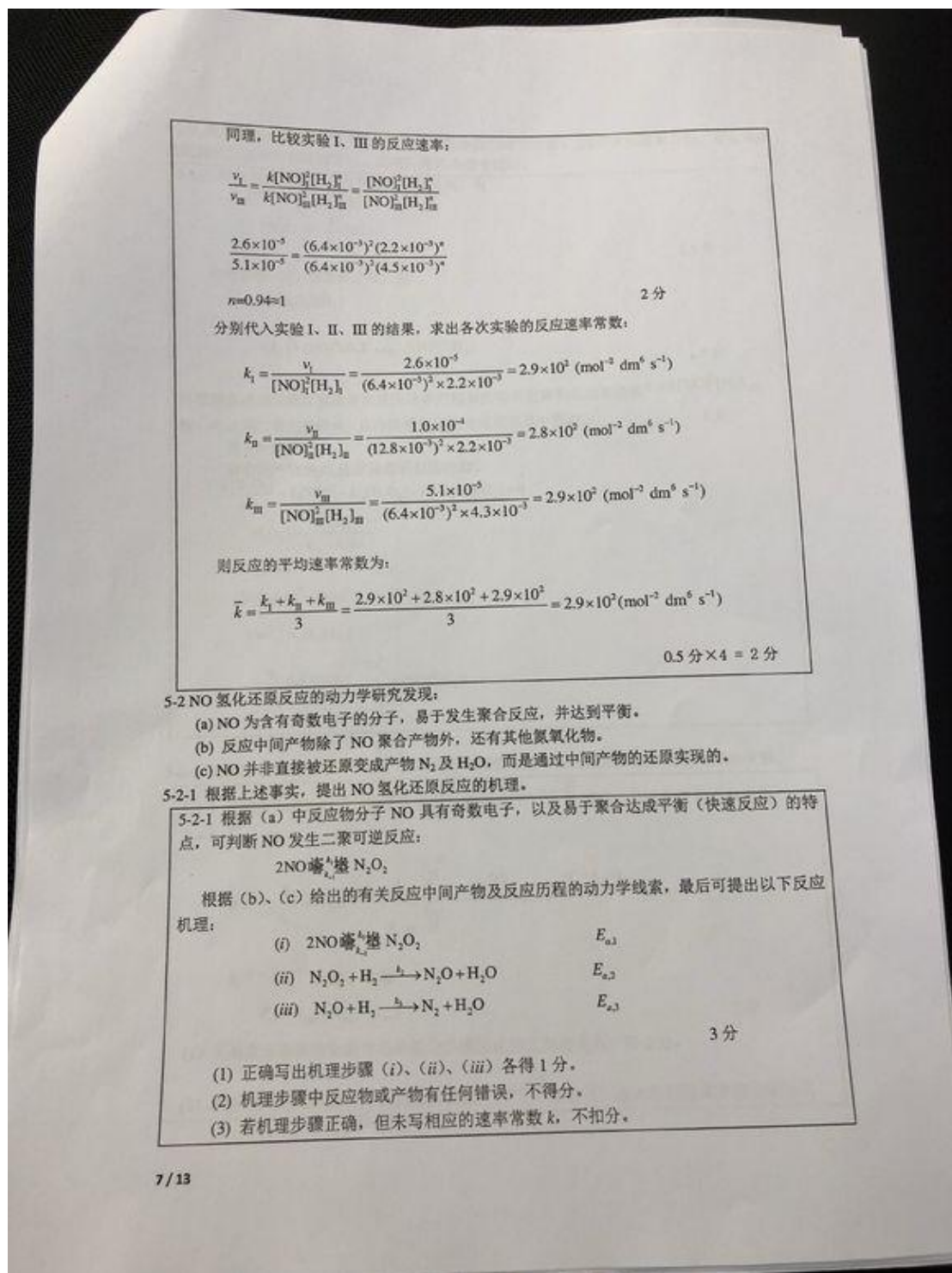
比较实验 I、II 的反应速率：

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_1^m[\text{H}_2]_1^n}{k[\text{NO}]_2^m[\text{H}_2]_2^n} = \frac{[\text{NO}]_1^m[\text{H}_2]_1^n}{[\text{NO}]_2^m[\text{H}_2]_2^n}$$

$$\frac{2.6 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-4}} = \frac{(6.4 \times 10^{-3})^m (2.2 \times 10^{-3})^n}{(12.8 \times 10^{-3})^m (2.2 \times 10^{-3})^n}$$

解得 $m = 1.95 \approx 2$

2 分



5-2-2 根据提出的反应机理（紧接平衡反应的步骤为速控步骤），推导反应速率方程，并与实验测定的反应速率方程进行比较，说明反应机理的合理性。

5-2-2 对快速步骤 (i) 进行平衡浓度法处理，有

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2$$

1.5 分

由于步骤 (ii) 为速控步骤，则

$$v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$$

$$= k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2] \rightarrow k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

1.5 分

将根据提出的反应机理推导的反应速率方程与实验测定得到的速率公式 $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ 比较，可发现二者完全吻合，从而说明提出的反应机理是合理的。

1 分

另一种解法：

对中间产物 N_2O_2 进行稳态近似法处理：

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = 0$$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2]}$$

$$k_{-1} + k_2[\text{H}_2] = k_{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2$$

$$\therefore v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$$

$$= k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2] \rightarrow k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

5-2-3 根据推导的反应速率方程，推算反应表观活化能与相关基元步骤活化能之间的关系。

5-2-3 将相关步骤的速率常数用阿仑尼乌斯公式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 表示，并代入表观速率常数 $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$ ，得

$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \cdot \frac{A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{A_{-1} e^{-\frac{E_{a-1}}{RT}}} \rightarrow A e^{-\frac{(E_{a2} + E_{a1}) - E_{a-1}}{RT}}$$

与 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 比较，可得

$$E_a = E_{a2} + E_{a1} - E_{a-1}$$

2 分

(1) 正确求出表观活化能与相关基元步骤活化能之间的关系，得 2 分。

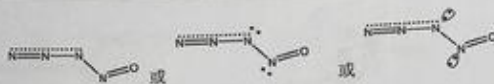
(2) 若将相关基元步骤的阿仑尼乌斯公式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 正确代入基元步骤速率常数的组合式

$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$ ，但最后反应表现活化能结果求算错误，扣 0.5 分。

(3) 若只正确写出阿仑尼乌斯公式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ ，得 0.5 分。(如多次写出该公式，只计分一次。)

5-2-4 HN_3 是非直线型分子，NO 能够取代 HN_3 中的 H 形成 N_4O ，画出 N_4O 分子最稳定的结构式，并按 N-O 键键长由长到短的顺序排列 NO， NO^+ 和 N_4O 。

5-2-4



2 分

1 分

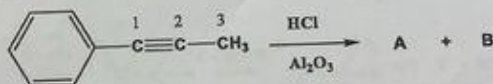
键长由长到短的顺序为： $\text{N}_4\text{O} > \text{NO} > \text{NO}^+$

第 6 题 (12 分)

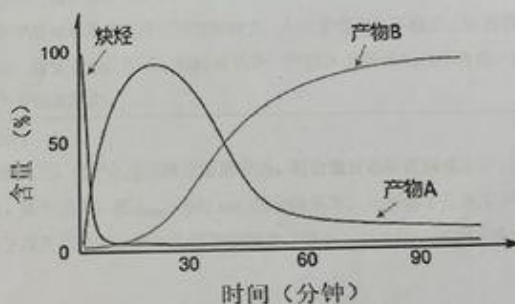
一般地，炔烃与卤化氢的反应比较慢，且因卤代烯烃更容易发生加成反应，所以卤代烯烃的产率不高。而在氧化铝存在下，炔烃的氢卤化反应能够很好地得到控制，生成产物为卤代烯烃。

根据如下实验结果：

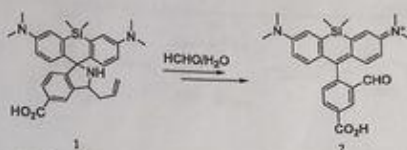
在三氧化二铝存在下，1-苯基丙炔与氯化氢反应，主要产物为氯代烯烃 A 和 B。



1-苯基丙炔及产物的含量随时间延长而变化，达到平衡时 A 与 B 的含量之比为 1:35，如下图所示：



6-1 写出主要产物 A 和 B 的结构简式，指出其几何构型 (Z 或 E)



7-1-1 简要解释化合物 1 几乎不产生荧光，而化合物 2 能产生很强的荧光。

7-1-2 写出化合物 1 与甲醛反应生成化合物 2 的反应机理。

7-1-1

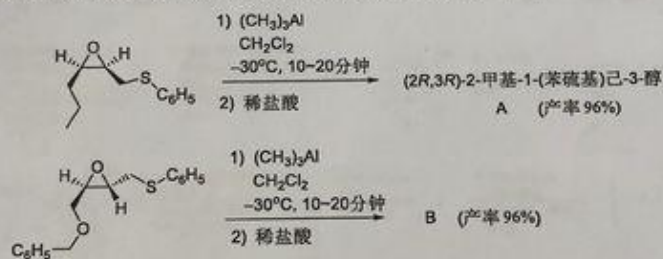
化合物 1 是螺环结构，共轭体系较小。 1 分

化合物 2 具有大的共轭体系。 1 分

7-1-2

两个中间体的结构简式正确各得 1 分。

7-2 化合物 1 和化合物 2 分别与 $(\text{CH}_3)_2\text{AlI}$ 按摩尔比 1:3 投料，发生下列反应：



7-2-1 写出产物 A、B 的结构简式，标注 B 中不对称碳原子的绝对构型 (R 或 S)。

7-2-2 写出生成 A 和 B 的反应机理，解释反应的区域选择性和立体选择性。

7-2-3 用正己烷作溶剂 (其它条件相同)，A 和 B 的产率很低，并且有大量原料未反应，解释溶剂对反应过程的影响。

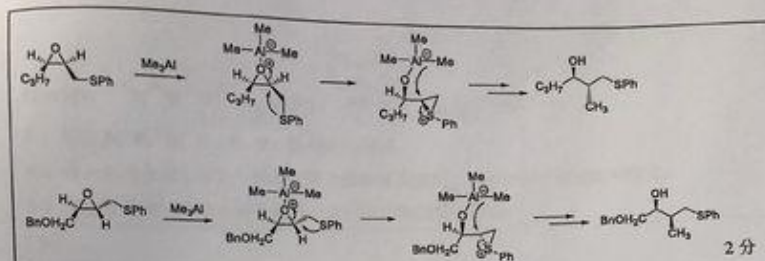
7-2-1

A: 1 分

B: 2 分

7-2-2

11 / 13

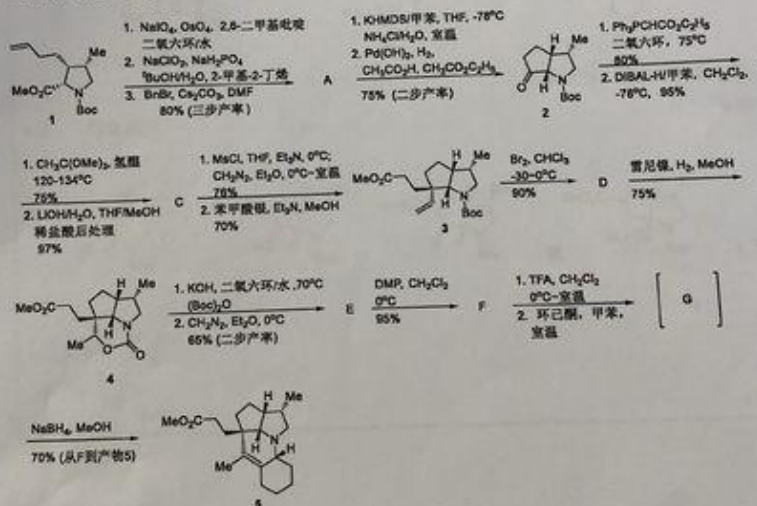


三甲基铝与环氧烷的氧原子配位，形成配合物。

硫醚的硫原子作为亲核试剂进攻邻位环氧烷的碳原子，即邻基参与，区域选择性地发生亲核加成开环反应，同时，立体选择性地形成环硫正离子中间体。然后，甲基碳负离子进攻环硫的碳原子，同样具有区域选择性与立体选择性。

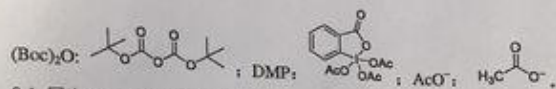
7-2-3 非极性溶剂中，中间体不稳定，反应慢，甚至不反应。

第8题 (11分) 天然产物全合成是有机化学中最为活跃的研究方向之一。下面是一个天然产物全合成的部分路线。



注释：合成路线中的反应条件是指主要条件。

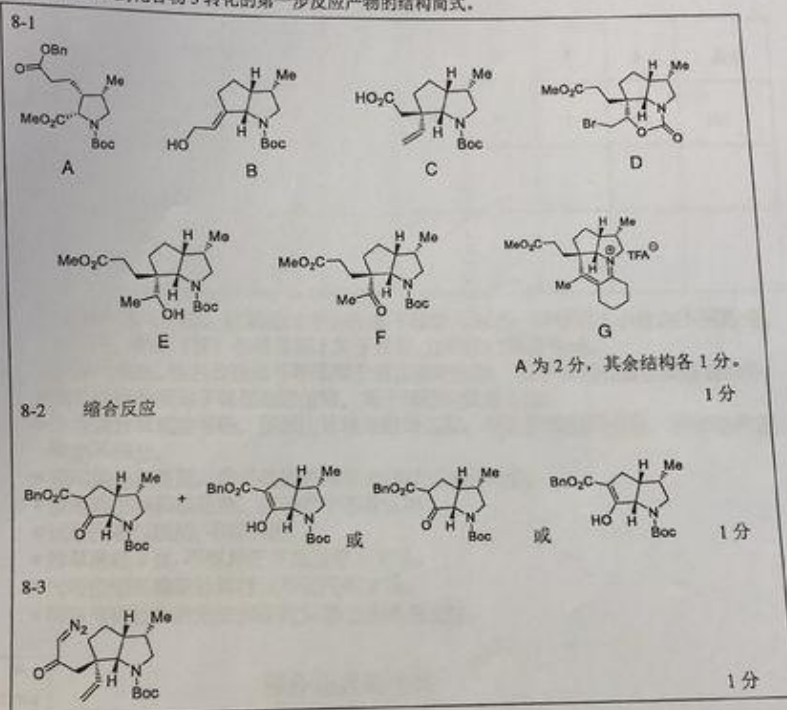
^tBuOH: 叔丁醇; BnBr: 溴化苄; DMF: *N,N*-二甲基甲酰胺; THF: 四氢呋喃; DIBAL-H: 二异丁基铝; MsCl: 甲基磺酰氯; Et₃N: 三乙胺; TFA: 三氟乙酸; KHMDs: [(CH₃)₃Si]₂NK;



8-1 写出 A, B, C, D, E, F, G 的结构简式。

8-2 由 A 到化合物 2 的第一步反应属于哪种反应类型? 写出中间产物的结构简式。

8-3 写出由 C 到化合物 3 转化的第一步反应产物的结构简式。



自主招生在线创始于 2014 年，是专注于自主招生、学科竞赛、全国高考的升学服务平台，旗下拥有网站和微信两大媒体矩阵，关注用户超百万，用户群体涵盖全国 90% 以上的重点中学老师、家长和考生，引起众多重点高校的关注。

如需第一时间获取相关资讯及备考指南，请关注**自主招生在线**官方微信号：**zizzsw**。



微信扫一扫，快速关注