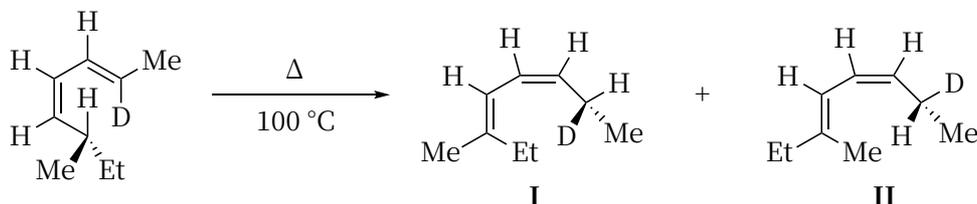


第 20 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

第 1 题 (4 分) 2006 年 3 月有人预言, 未知超重元素第 126 号元素有可能与氟形成稳定的化合物。按元素周期系的已知规律, 该元素应位于第 _____ 周期, 它未填满电子的能级应是 _____, 在该能级上有 _____ 个电子, 而这个能级总共可填充 _____ 个电子。

第 2 题 (5 分) 下列反应在 100 °C 时能顺利进行:

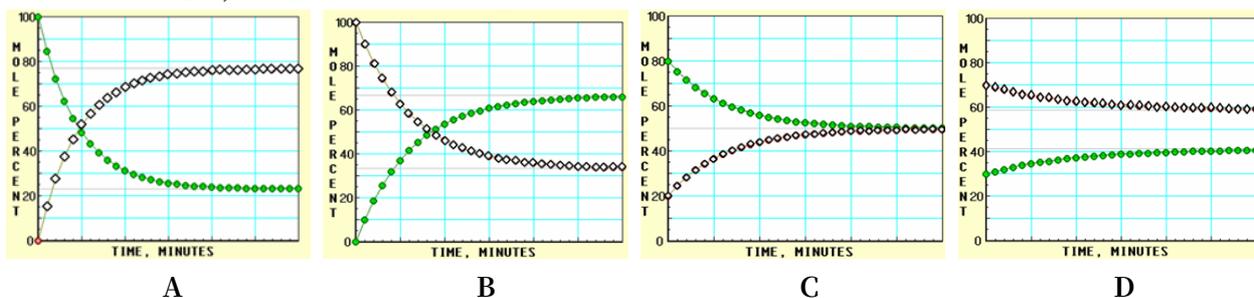


2-1 给出两种产物的系统命名。

2-2 这两种产物互为下列哪一种异构体?

- A 旋光异构体 B 立体异构体 C 非对映异构体 D 几何异构体

第 3 题 (8 分) 下面四张图是用计算机制作的在密闭容器里, 在不同条件下进行的异构化反应 $X \rightleftharpoons Y$ 的进程图解。图中的 \diamond 是 X, \blacklozenge 是 Y。



3-1 图中的纵坐标表示 _____ (填入物理量, 下同); 横坐标表示 _____。

3-2 平衡常数 K 最小的图是 _____。

3-3 平衡常数 K 最大的图是 _____。

3-4 平衡常数 $K = 1$ 的图是 _____。

第 4 题 (7 分) 已探明我国锰矿储量占世界第三位, 但富矿仅占 6.4%, 每年尚需进口大量锰矿石。有人设计了把我国的菱锰矿(贫矿)转化为高品位“菱锰矿砂”的绿色工艺。该工艺首先将矿砂与硫酸铵一起焙烧, 较佳条件是: 投料比 $m[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/m[\text{MnCO}_3] = 1.5$; 焙烧温度 450 °C; 焙烧时间 1.5 小时。

4-1 写出焙烧反应方程式。

4-2 其次, 将焙烧产物转化为高品位的“菱锰矿砂”, 写出反应方程式:

4-3 若焙烧温度过高或时间过长, 将导致什么结果?

4-4 从物料平衡角度看, 生产过程中是否需要添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$? 说明理由。

第 5 题 (6 分) 配制 KI (0.100 M)- I_2 的水溶液, 用 0.100 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液测得 $c(\text{I}_2) = 4.85 \times 10^{-3}$ M。量取 50.0 mL KI- I_2 溶液和 50.0 mL CCl_4 置于分液漏斗中振荡达平衡, 分液后测知 CCl_4 相中 $c(\text{I}_2) = 2.60 \times 10^{-3}$ M。已知实验温度下 CCl_4 从水溶液中萃取 I_2 的分配比为 85:1。求水溶液中 $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ 的平衡常数。

第 6 题 (9 分) 潜在储氢材料——化合物 A 是第二周期两种氢化物形成的路易斯酸碱对, 是乙烷的等电子体, 相对分子质量 30.87, 常温下为白色晶体, 稳定而无毒。刚刚融化的 A 缓慢释放氢气, 转变为化合物 B (乙烯

的等电子体)。B 不稳定, 易聚合成聚合物 C (聚乙烯的等电子体)。C 在 155°C 释放氢气转变为聚乙炔的等电子体, 其中聚合度为 3 的化合物 D 是苯的等电子体。高于 500 °C 时 D 释放氢气, 转变为化合物 E, E 有多种晶型。

6-1 写出 A、B、C、D、E 的化学式。

6-2 化合物 A 转变为 E 各步释放的氢所占的质量分数以及总共释放的氢气所占的质量分数多大?

6-3 为使 A 再生, 有人设计了化合物 D 在水蒸气存在下与甲烷反应, 写出化学方程式。

第 7 题 (11 分) 化合物 A 是近十年开始采用的锅炉水添加剂。A 的相对分子质量 90.10, 可形成无色晶体, 能除去锅炉水中溶解氧, 并可使锅炉壁钝化。

7-1 A 是用碳酸二甲酯和一水合肼在 70 °C 下合成的, 收率 80%。画出 A 的结构式。

7-2 写出合成 A 的反应方程式。

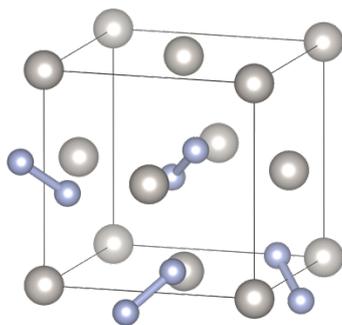
7-3 低于 135 °C 时, A 直接与溶解氧反应, 生成三种产物。写出化学方程式。

7-4 高于 135 °C 时, A 先发生水解, 水解产物再与氧反应。写出化学方程式。

7-5 化合物 A 能使锅炉壁钝化是基于它能将氧化铁转化为致密的四氧化三铁。写出化学方程式。

7-6 化合物 A 与许多金属离子形成八面体配合物, 例如 $[\text{Mn}(\text{A})_3]^{2+}$ 。结构分析证实该配合物中的 A 和游离态的 A 相比, 分子中原本等长的两个键不再等长。画出这种配合物的结构简图 (氢原子不需画出), 讨论异构现象。

第 8 题 (9 分) 超硬材料氮化铂是近年来一个研究热点。它是在高温、超高压条件下合成的(50 GPa, 2000 K)。由于相对于铂, 氮原子的电子太少, 衍射强度太弱, 单靠 X 射线衍射实验难以确定氮化铂晶体中氮原子数和原子坐标, 2004 年以来, 先后提出过氮化铂的晶体结构有闪锌矿型、岩盐型(NaCl)和萤石型, 2006 年 4 月 11 日又有人认为氮化铂的晶胞如下图所示 (图中的小球表示氮原子, 为便于观察, 该图省略了一些氮原子)。结构分析证实, 氮是四配位的, 而铂是六配位的; Pt—N 键长均为 209.6 pm, N—N 键长均为 142.0 pm (对比: N_2 分子的键长为 110.0 pm)。



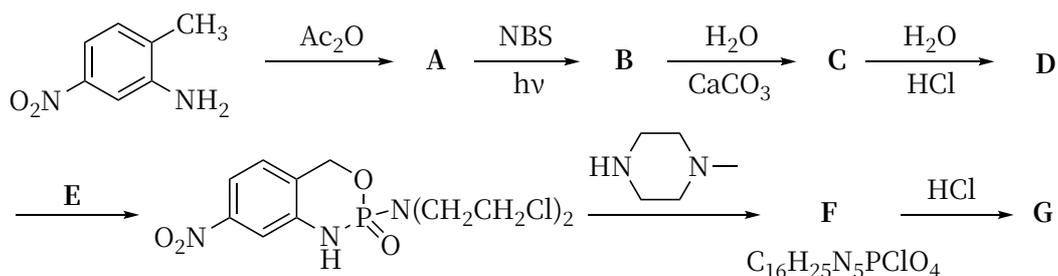
8-1 氮化铂的上述四种立方晶体在结构上有什么共同点?

8-2 分别给出上述四种氮化铂结构的化学式。

8-3 试在图上挑选一个氮原子, 不添加原子, 用粗线画出所选氮原子的配位多面体。

8-4 请在本题的附图上添加六个氮原子 (添加的氮请尽可能靠前)。

第 9 题 (10 分) 环磷酰胺是目前临床上常用的抗肿瘤药物, 国内学者近年打破常规, 合成了类似化合物, 其毒性比环磷酰胺小, 若形成新药, 可改善病人的生活质量, 其中有一个化合物的合成路线如下, 请完成反应, 写出试剂或中间体的结构。



注：NBS 为 N-溴代丁二酰亚胺

第 10 题 (10 分) 以氯苯为起始原料，用最佳方法合成 1-溴-3-氯苯 (限用具有高产率的各反应，标明合成的各个步骤)。

第 11 题 (11 分) 磷化硼是一种受到高度关注的耐磨涂料，它可用作金属的表面保护层。磷化硼可由三溴化硼和三溴化磷在氢气中高温反应合成。

11-1 写出合成磷化硼的化学反应方程式。

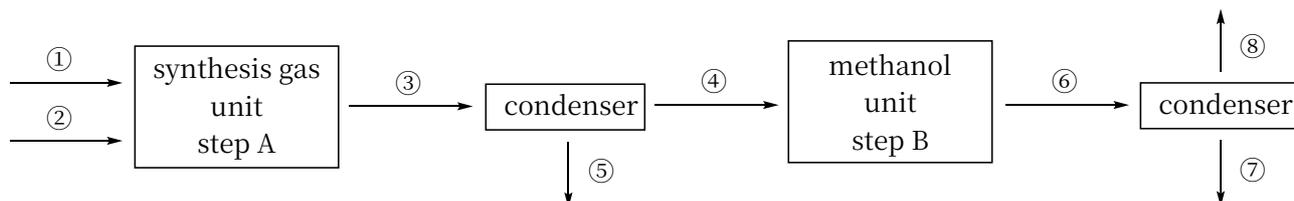
11-2 分别画出三溴化硼分子和三溴化磷分子的结构。

11-3 磷化硼晶体中磷原子作立方最密堆积，硼原子填入四面体空隙中。画出磷化硼的正当晶胞示意图。

11-4 已知磷化硼的晶胞参数 $a = 478 \text{ pm}$ ，计算晶体中硼原子和磷原子的核间距。

11-5 画出磷化硼正当晶胞沿着体对角线方向的投影 (用实线圆圈表示 P 原子的投影，用虚线圆圈表示 B 原子的投影)。

第 12 题 (10 分) 有人设计了如下甲醇(methanol)合成工艺：



其中，①为甲烷气源，压强 250.0 kPa，温度 25 °C，流速 55.0 m³ s⁻¹。②为水蒸气源，压强 200.0 kPa，温度 150 °C，流速 150.0 m³ s⁻¹。合成气和剩余反应物的混合物经管路③进入 25 °C 的冷凝器(condenser)，冷凝物由管路⑤流出。在 B 中合成的甲醇和剩余反应物的混合物经⑥进入 25 °C 的冷凝器，甲醇冷凝后经管路⑦流出，其密度为 0.791g mL⁻¹。

12-1 分别写出在步骤 A 和步骤 B 中所发生的化学反应的方程式。

12-2 假定：所有气体皆为理想气体，在步骤 A 和 B 中完全转化，气液在冷凝器中完全分离，计算经步骤 A 和步骤 B 后，在一秒钟内剩余物的量。

12-3 实际上，在步骤 B 中 CO 的转化率只有三分之二。计算在管路⑥中 CO、H₂ 和 CH₃OH 的分压 (总压强为 10.0 MPa)。

12-4 当甲醇反应器足够大，反应达到平衡，管路⑥中的各气体的分压服从方程：

$$K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \times p_0^2}{p(\text{CO}) \times p^2(\text{H}_2)}$$

式中 $p_0 = 0.100 \text{ MPa}$ ，计算平衡常数 K_p 。