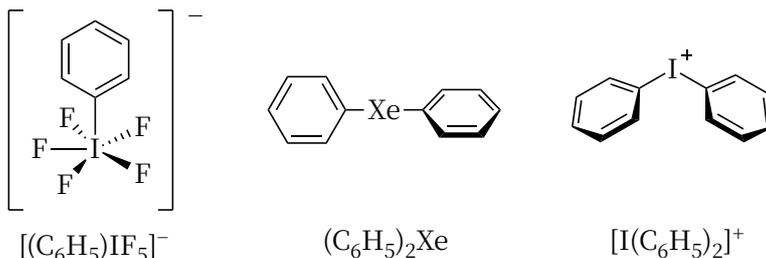


## 第 24 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

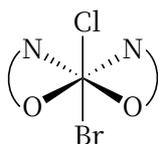
### 第 1 题 (15 分)

1-1 2009 年 10 月合成了第 117 号元素，从此填满了周期表第七周期所有空格，是元素周期系发展的一个里程碑。117 号元素是用  $^{249}\text{Bk}$  轰击  $^{48}\text{Ca}$  靶合成的，总共得到 6 个 117 号元素的原子，其中 1 个原子经  $p$  次  $\alpha$  衰变得到  $^{270}\text{Db}$  后发生裂变；5 个原子则经  $q$  次  $\alpha$  衰变得到  $^{281}\text{Rg}$  后发生裂变。用元素周期表上的 117 号元素符号，写出得到 117 号元素的核反应方程式（在元素符号的左上角和左下角分别标出质量数和原子序数）。

1-2 写出下列结构的中心原子的杂化轨道类型：



1-3 一氯一溴二(氨基乙酸根)合钴(III)酸根离子有多种异构体，其中之一可用如下简式表示。请依样画出其他所有八面体构型的异构体。



第 2 题 (5 分) 最近我国有人报道，将 0.1 M 的硫化钠溶液装进一只掏空洗净的鸡蛋壳里，将蛋壳开口朝上，部分浸入盛有 0.1 M 的氯化铜溶液的烧杯中，在静置一周的过程中，蛋壳外表面逐渐出现金属铜，同时烧杯中的溶液渐渐褪色，并变得混浊。

2-1 设此装置中发生的是铜离子和硫离子直接相遇的反应，已知  $\Phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  和  $\Phi^\ominus(\text{S}/\text{S}^{2-})$  分别为 0.345 V 和 -0.476 V， $nFE^\ominus = RT \ln K$ ， $E^\ominus$  表示反应的标准电动势， $n$  为该反应得失电子数。计算 25 °C 下硫离子和铜离子反应得到铜的反应平衡常数，写出平衡常数表达式。

2-2 金属铜和混浊现象均出现在蛋壳外，这意味着什么？

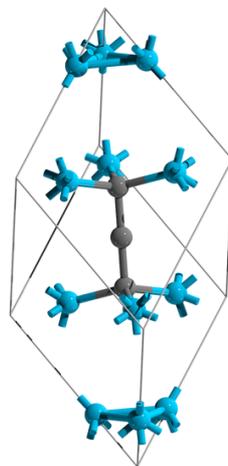
2-3 该报道未提及硫离子与铜离子相遇时溶液的 pH。现设  $\text{pH} = 6$ ，写出反应的离子方程式。

2-4 请对此实验结果作一简短评论。

第 3 题 (7 分) 早在 19 世纪人们就用金属硼化物和碳反应得到了碳化硼。它是迄今已知的除金刚石和氮化硼外最硬的固体。1930 年确定了它的理想化学式。右图是 2007 年发表的一篇研究论文给出的碳化硼晶胞简图：

3-1 该图给出了晶胞中的所有原子，除“三原子”（中心原子和与其相连的 2 个原子）外，晶胞的其余原子都是  $\text{B}_{12}$  多面体中的 1 个原子， $\text{B}_{12}$  多面体的其他原子都不在晶胞内，均未画出。图中原子旁的短棍表示该原子与其他原子相连。若上述“三原子”都是碳原子，写出碳化硼的化学式。

3-2 该图有什么旋转轴？有无对称中心和镜面？若有，指出个数及它们在图中的位置（未指出位置不得分）。



3-3 该晶胞的形状属于国际晶体学联合会在 1983 年定义的布拉维系七种晶胞中的哪一种? 注: 国际晶体学联合会已于 2002 年改称布拉维系(Bravais system)为晶系(lattice system)。

第 4 题 (8 分)

4-1 分别将  $O_2$ 、 $KO_2$ 、 $BaO_2$  和  $O_2[AsF_6]$  填入与 O—O 键长相对应的空格中。

O—O 键长	112 pm	121 pm	128 pm	149 pm
化学式				

4-2 在配合物 A 和 B 中,  $O_2$  为配体与中心金属离子配位。A 的化学式为  $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]^{4+}$ , 其 O—O 的键长为 147 pm; B 的化学式为  $Co(bzacen)PyO_2$ , 其 O—O 的键长为 126 pm, Py 是吡啶( $C_5H_5N$ ), bzacen 是四齿配体  $[C_6H_5-C(O^-)=CH-C(CH_3)=NCH_2-]_2$ 。B 具有室温吸氧, 加热脱氧的功能, 可作为人工载氧体。画出 A 和 B 的结构简图(图中必须明确表明 O—O 与金属离子间的空间关系), 并分别指出 A 和 B 中 Co 的氧化态。

第 5 题 (11 分) 把红热的玻棒插入橙红色固体 A 中, A 受热后喷射出灰绿色粉末 B 和无色无味气体 C。镁在 C 中加热生成灰色固体 D。B 在过量的 NaOH 溶液中加热溶解, 得到绿色溶液 E。将适量  $H_2O_2$  加入 E 中, 加热, 得到黄色溶液 F。F 酸化后变为橙色溶液 G。向 G 中加入  $Pb(NO_3)_2$  溶液, 得到黄色沉淀 H。

5-1 写出 A、B、C、D、E、F、G 和 H 的化学式。

5-2 写出由 E 转变为 F, F 转变为 G, G 转变为 H 的离子方程式。

5-3 A 中的金属元素 M 可以形成  $MO_2$  和  $ZnM_2O_4$ , 它们均为磁性材料, 广泛用于制作磁带和磁盘。分别写出  $MO_2$  和  $ZnM_2O_4$  中 M 的价电子组态。

5-4 A 中的金属元素 M 可以形成不同形式的羰基化合物或者羰基阴离子, 按照 18 电子规则画出  $Na_2[M_2(CO)_{10}]$  的阴离子结构, 指出 M 的氧化态。

第 6 题 (8 分) 在我国青海、西藏等地有许多干涸盐湖盛产一种钠盐 Q。Q 为一种易溶于水的白色固体。Q 的水溶液用硫酸酸化, 得到弱酸 X。X 为无色小片状透明晶体。X 和甲醇在浓硫酸存在下生成易挥发的 E。E 在空气中点燃呈现绿色火焰。E 和 NaH 反应得到易溶于水的白色固态化合物 Z (分子量 37.83)。

6-1 写出由 Q 得到 X 的离子方程式。

6-2 写出 X 在水中的电离方程式。

6-3 写出 X 和甲醇在浓硫酸存在下生成 E 的化学方程式。

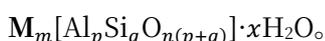
6-4 写出 E 燃烧反应的化学方程式。

6-5 写出由 E 和 NaH 制备 Z 的化学反应方程式。

6-6 Z 在水溶液里的稳定性与溶液 pH 有关, pH 越大越稳定。为什么?

6-7 近年来, 用 Z 和过氧化氢构建一种新型碱性电池已成为热门的研究课题。该电池放电时, 每摩尔 Z 释放 8 摩尔电子, 标准电动势大于 2 V。写出这种电池放电反应的离子方程式。

第 7 题 (13 分) 分子筛是一种天然或人工合成的沸石型水合铝硅酸盐晶体。人工合成的分子筛有几十种, 皆为骨架型结构, 其中最常用的是 A 型、X 型、Y 型和丝光沸石型分子筛, 化学组成可表示为



7-1  $Si^{4+}$ 、 $Al^{3+}$  和  $O^{2-}$  的离子半径分别为 41 pm、50 pm 和 140 pm, 通过计算说明在水合铝硅酸盐晶体中  $Si^{4+}$  和  $Al^{3+}$  各占据由氧构成的何种类型的多面体空隙。

7-2 上述化学式中的 n 等于多少? 说明理由。若 M 为 2 价离子, 写出 m 与 p 的关系式。

7-3 X 光衍射测得 Si—O 键键长为 160 pm。此数据说明什么？如何理解？

7-4 说明以下事实的原因：

① 硅铝比（有时用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  表示）越高，分子筛越稳定；② 最小硅铝比不小于 1。

7-5 人工合成的 A 型分子筛钠盐，属于立方晶系，正当晶胞参数  $a = 2464 \text{ pm}$ ，晶胞组成为  $\text{Na}_{96}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。将 811.5 克该分子筛在  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$  加热 6 小时将结晶水完全除去，得到 798.6 升水蒸气（视为理想气体）。计算该分子筛的密度  $D$ 。

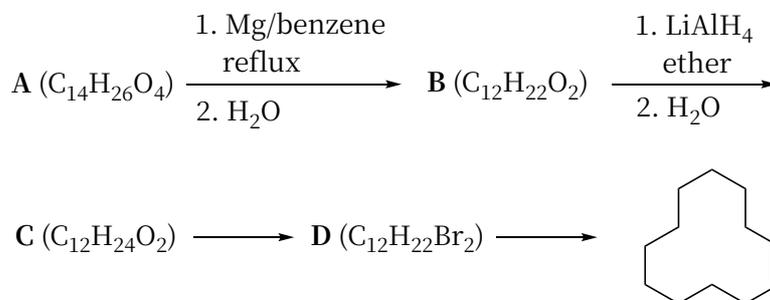
第 8 题（6 分）在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $101.325 \text{ kPa}$  下，向电解池通入  $0.04193 \text{ A}$  的恒定电流，阴极(Pt,  $0.1 \text{ M HNO}_3$ )放出氢气，阳极(Cu,  $0.1 \text{ M NaCl}$ )得到  $\text{Cu}^{2+}$ 。用  $0.05115 \text{ M}$  的 EDTA 标准溶液滴定产生的  $\text{Cu}^{2+}$ ，消耗了  $53.12 \text{ mL}$ 。

8-1 计算从阴极放出的氢气的体积。

8-2 计算电解所需的时间（以小时为单位）。

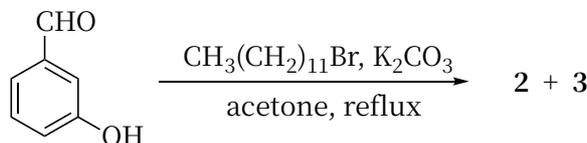
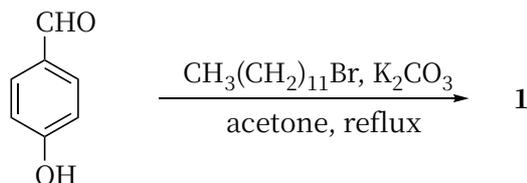
第 9 题（11 分）

9-1 画出下列转换中 A、B、C 和 D 的结构简式（不要求标出手性）。



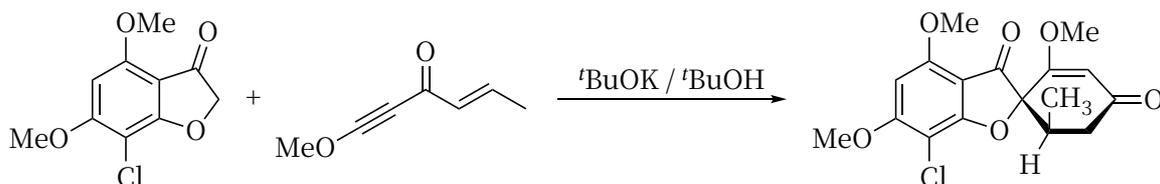
benzene: 苯; reflux: 回流; ether: 醚

9-2 画出下列两个转换中产物 1、2 和 3 的结构简式，并简述在相同条件下反应，对羟基苯甲醛只得到一种产物，而间羟基苯甲醛却得到两种产物的原因。

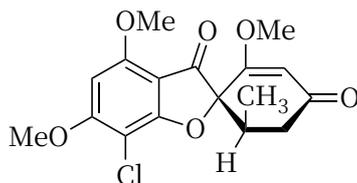


acetone: 丙酮

第 10 题（7 分）灰黄霉素是一种抗真菌药，可由 A 和 B 在三级丁醇钾/三级丁醇体系中合成，反应式如下：



10-1 在下面灰黄霉素结构式中标出不对称碳原子的构型。



10-2 写出所有符合下列两个条件的 **B** 的同分异构体的结构简式：

- ① 苯环上只有两种化学环境不同的氢；② 分子中只有一种官能团。

10-3 写出由 **A** 和 **B** 生成灰黄霉素的反应名称。

第 11 题 (9 分) 化合物 **A** 由碳、氢、氧三种元素组成，分子量 72，碳的质量分数大于 60%。**A** 分子中的碳原子均为  $sp^3$  杂化。**A** 与 2-苯基乙基溴化镁在适当条件下反应后经水解生成 **B**。**B** 在质子酸的催化作用下生成 **C**。经测定 **B** 分子只含 1 个不对称碳原子，其构型为 *R*。请根据上述信息回答下列问题：

11-1 写出 **A** 的分子式。

11-2 画出 **A**、**B** 和 **C** 的结构简式 (列出所有可能的答案)。

11-3 简述由手性化合物 **B** 合成 **C** 时手性能否被保留下来的理由。