



中国化学奥林匹克竞赛 试题解析

Chinese Chemistry Olympiad
Guided Solutions

2010 – 2015

裴 坚 卞 江 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

中国化学奥林匹克竞赛 试题解析

裴 坚 卞 江 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

中国化学奥林匹克竞赛试题解析 / 裴坚, 卞江编著. — 北京: 北京大学出版社, 2016. 7
ISBN 978-7-301-27302-9

I. ①中… II. ①裴… ②卞… III. ①中学化学课—高中—题解 IV. ①G634.85

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 161809 号

- 书 名 中国化学奥林匹克竞赛试题解析
ZHONGGUO HUAXUE AOLINPIKE JINGSAI SHITI JIEXI
- 著作责任者 裴 坚 卞 江 编著
- 责任编辑 郑月娥
- 封面设计 柳晗宇 Freepik
- 标准书号 ISBN 978-7-301-27302-9
- 出版发行 北京大学出版社
- 地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871
- 网 址 <http://www.pup.cn> 新浪微博: @北京大学出版社
- 电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn
- 电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347
- 印刷者 北京大学印刷厂
- 经 销 者 新华书店
- 787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 17.5 印张 436 千字
2016 年 7 月第 1 版 2016 年 8 月第 3 次印刷
- 定 价 50.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

前 言

参与化学竞赛的工作已经快十年了,一直没有编写各种习题集的想法。我时常认为,各类习题集总是直接地告诉同学们标准答案,对解题过程中可能包含的重要知识或产生的其他可能性疏于讨论。这种缺失很可能会误导同学们的学习和思考问题的方式。因此,我就一直没有编写各类习题集的想法。两年前,当一位同学拿着一本奥赛习题集问我一些问题时,书中对这些问题的解答完全错误地理解了题目的原意,这使得书中问题的解释也完全错了。等回答完这位同学的问题,我才觉得为初学化学的同学们提供准确的解释和及时的指导是多么重要,就产生了编写这本书的创意,希望能通过竞赛试题的分析使喜欢化学并在努力学习化学的同学们更易理解和掌握化学的基本知识,使他们不被各种习题集所误导,并能准确理解化学知识的内涵。

每一年的化学奥林匹克竞赛初赛和决赛试题大多都是出题者经过认真的思考和无数次的争论完善而成的。这些试题均包含了相应的知识点,并包含了同学们在化学学习过程中应该掌握的一些关键内容,同时也在告诉同学们学习和掌握化学知识的基本规律。因此,每一道试题对于同学们的化学学习都是具有指导意义的,如何准确理解其中的化学知识、掌握学习化学所应该掌握的基本要求对同学们下一步的学习和提高是更为重要的。希望此书能满足当前参加化学奥林匹克竞赛的同学以及老师们的需要,作为各位同学在准备化学奥林匹克竞赛期间的参考书。

为了使此书的编写内容能更贴近同学们,更准确地为各位同学的学习服务,本书特意挑选了从 2010 至 2015 年的化学奥林匹克竞赛的初赛和决赛的理论试题,并尝试对这些试题作出准确的分析和解答。因此,我特意邀请了九位参加过近些年化学奥林匹克竞赛,并对这些试题有自己独特理解和分析的同学参与这些试题的分析和解答。他们分别是柳晗宇、杨中天、陈胤霖、余子迪、贺麒麟、唐麒、米天雄、黄禹铖,以及孙桐同学。也正因为有这些同学参与,从他们自身参与竞赛的角度和经验对这些试题进行系统分析和解答,才能使此书更加贴近每一位参与化学奥林匹克竞赛的同学。

在本书的编写过程中,我们力求对每一道试题从化学基础知识角度进行分析,给予准确的解析,为每一道试题提供相应的知识点,能让每一位喜欢化学的同学受益。我们特别注意化学学习过程中所应该具有的系统性、整体性以及先进性,对一些同学在自己学习过程中常犯的错误和误读作了明确的分析和详细的解答。当然,书中仍然会有一些错误和疏漏,我们也希望得到喜欢化学的每一位同学的批评指正。谢谢大家。

裴坚

2016 年 6 月 1 日于北大化学新楼

目 录

第 24 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2010 年 9 月 12 日)	(1)
第 24 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2011 年 1 月 7 日·厦门)	(23)
第 25 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2011 年 9 月 11 日)	(46)
第 25 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2011 年 12 月 3 日·长春)	(67)
第 26 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2012 年 9 月 2 日)	(88)
第 26 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2012 年 12 月 1 日·天津)	(107)
第 27 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2013 年 9 月 8 日)	(132)
第 27 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2013 年 11 月 29 日·北京)	(151)
第 28 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2014 年 8 月 31 日)	(177)
第 28 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2014 年 11 月 27 日·长春)	(202)
第 29 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2015 年 8 月 30 日)	(225)
第 29 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2015 年 11 月 28 日·合肥)	(248)

第 24 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析

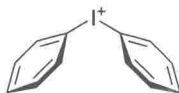
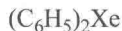
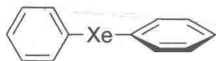
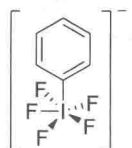
(2010 年 9 月 12 日)

第 1 题

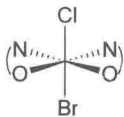
题目(15 分)

1-1 2010 年合成了第 117 号元素,从此填满了元素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 ^{48}Ca 轰击 ^{249}Bk 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 α 衰变得到 ^{270}Db 后发生裂变;另 5 个原子则经 q 次 α 衰变得到 ^{281}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。



分析与解答

1-1 主要考查核化学的相关知识。核化学是用化学方法或化学与物理相结合的方法研究原子核及核反应的学科,主要涉及原子核的聚变以及原子核的裂变、衰变。核聚变一般用于研究核反应的基本规律以及发现新的人造元素。重原子核的聚变便是将两个或三个原子核加速至较高速度,然后使其碰撞在一起,克服静电力聚变成新核,新核随后会裂分出一些小粒子(比如中子),形成一个比较稳定的核。而原子核的衰变是指原子自身在没有外界干扰的情况下自行分裂出较小的粒子。根据其分裂出的粒子,我们将原子核衰变主要分成三类: α 衰变、 β 衰变、 γ 衰变,其对应的粒子分别是 α 粒子(即 ^4_2He)、电子(e^+ 和 e^-)、 γ 射线(即光子)。





从衰变所释放的粒子可以看出, α 衰变会同时影响到原子的质量数和原子序数; β 衰变只影响原子的原子序数; γ 衰变由于相当于核能级跃迁, 所以不影响原子核。

1-1 本题涉及的是 α 衰变。从上述例子可以看出, 每次 α 衰变都会使得原子序数减 2、质量数减 4。所以, 根据衰变后的结果不断逆推直至原子序数到 117, 即可求得生成的 117 号元素经过了几次 α 衰变, 再根据其与质量数的关系, 得出生成元素的质量数。

Db 是第 105 号元素, 117 号元素 Uus 衰变到 Db 需要经过 $(117-105)/2=6$ 次 α 衰变, 故其所对应的 117 号元素的质量数为 $(270+6\times 4)=294$ 。同样, 对于质量数为 281 的 111 号元素 Rg, 其对应的 117 号元素的质量数为 293。所以, 我们根据质量守恒可以得到放出的中子数, 反应方程如下:



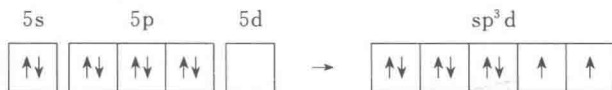
其中 ${}_0^1\text{n}$ 代表中子。

1-2 本题则侧重于考查杂化轨道理论。在形成多原子分子的过程中, 中心原子若干能量相近的原子轨道会重新组合, 形成一组新的轨道, 这个过程叫做轨道的杂化, 产生的新轨道叫做杂化轨道。杂化轨道的形成, 必须要有能量相近的未占满轨道来辅助杂化。

本问的第一个物质 $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{IF}_5]^-$, 中心原子是 I。从结果来看, I 一共形成了 6 个 σ 键, 需要 6 个单电子轨道。而碘总共有 $7-(-1)=8$ 个价电子, 所以还有一对孤对电子。因此, I 总共需要 7 个轨道来杂化。而 I 的价电子构型为 $5s^2 5p^5$, 其 4d 电子全部填满, 所以只能用外面的三个 5d 轨道来进行杂化。所以 I 为 sp^3d^3 的杂化形式。(下面三图没有表明轨道的能量, 仅作参考)



对于 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Xe}$ 来说, 中心原子为 Xe, 一共形成了 2 个 σ 键, 需要 2 个单电子轨道。Xe 还剩下 $8-2=6$ 个价电子, 故有 3 对孤对电子。因此, Xe 总共需要 5 个轨道来杂化。而其内层的 d 电子也已占满, 所以和第一个物质类似, 也为外轨型杂化, 为 sp^3d 杂化。



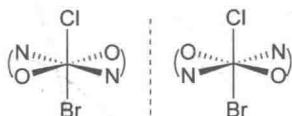
最后一种物质 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$, 中心原子为 I, 一共形成了 2 个 σ 键, 需要 2 个单电子轨道。I 还剩下 $6-2=4$ 个价电子, 故有 2 对孤对电子。总共, I 需要 4 个轨道来杂化。其 5s 和 5p 轨道加起来正好 4 个轨道, 所以为 sp^3 杂化。



1-3 这是一道比较基础的考查配合物结构的题目。其中配合物的配体为两个不对称双齿配体(N—O)、一个 Cl、一个 Br。为了有效地写出所有异构体,不妨先将配合物的一条对角线固定,然后不断变换中间的正方形四角的元素。所以,在以 Cl 为对角线的一种元素的时候,我们有以下情况:

(1) Cl 与 Br 在对角线上:

此时剩下两个不对称双齿配体。其中 N 和 O 在正方形对角时,只有题目中给出的一种。N 和 N 对角时,配合物结构中将不再存在平行于 Cl—Co—Br 的对称面;又考虑到 Cl 和 Br 使得正方形的上方和下方环境不一样,导致对称中心和对称面的消失。故这种情况可以有下面两种排列,且互为旋光异构体。



(2) Cl 和 N 在对角线上:

此时剩下一个不对称双齿配体、一个 O、一个 Br。在 N 与 O 对角时,考虑到 Cl 和 N 使得正方形的上方和下方环境不一样,而且双齿配体不可能处于对角线上,一共有两种可能,且这两种互为旋光异构体。同理, N 和 Br 对角的也有两种。



(3) Cl 和 O 在对角线上:

与 Cl 和 N 在对角线上没有本质的区别,所以也有 4 种异构体。



综上,一共有 10 种异构体。本小问虽然难度不高,但是同学们应该注意答题的逻辑性,不能东拼西凑,想到什么异构体就写什么。如果没有明晰的思路,同学们很容易少写或错写某些异构体。

评注

这道题综合地考查了同学们无机化学的基本功,涉及面比较广泛,但是难度不是很高。第一小问考查的核化学知识在不少化学书,甚至人教版《高中物理·选修 3-5》^[1]中也有提及,这体现了学科之间的交叉性。第二小问则要求同学们对于杂化轨道理论有着清楚的理解。第三小问兼顾了立体几何和配合物的性质,同时也对同学们思维的严谨性提出了一定的要求。遇到类似于第三小问的题目,一般采取分类讨论法,即按照固定的判断标准和逻辑

思路,使其能够分类为几种不同的情况,然后再针对每一种情况进行分析来避免遗漏。

第2题

题目(5分)

最近我国有人报道,将 0.1 mol L^{-1} 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 mol L^{-1} 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 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 和 $\varphi^\ominus(\text{S}/\text{S}^{2-})$ 分别为 0.345 V 和 -0.476 V , $nFE^\ominus = RT \ln K^\ominus$, $E^\ominus$ 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。

分析与解答

此题难度不大,主要考查同学们的推理能力和计算是否仔细。具有一定的推理能力和计算功底的同学应该可以较轻松地拿下这一道题。

2-1 本题考查同学们对 Nernst 方程的掌握,是一道基础的电化学题目。同学们应该根据标准状态下的电池电动势和 Nernst 方程,求出非标准状态下的电池电动势,进而求出平衡常数。根据题目给出的条件,反应的方程式为



由题目中给出的公式

$$nFE^\ominus = RT \ln K^\ominus$$

可以得到平衡常数 $K^\ominus$ 的表达式:

$$\ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT}$$

反应转移了 2 个电子, $n=2$; 而

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{S}/\text{S}^{2-}) = 0.345 \text{ V} - (-0.476 \text{ V}) = 0.821 \text{ V}$$

再代入 $T=298.2 \text{ K}$, $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$, $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 算得

$$\ln K^\ominus = 63.9$$

$$K^\ominus = e^{63.9} = 6 \times 10^{27}$$

$K^\ominus$ 的有效数字位数由于经过指数运算的原因只有一位。需注意,由于常数取值以及分步运算等原因,所以最后 $K^\ominus$ 的指前因子也可能为 7,此数也为正确结果。

另外,本题还可以从电极电势入手,先利用 Nernst 方程求出非标准状态下电池正负两极的电极电势,再求出电池电动势,最后求出标准平衡常数。

2-2 主要考查同学们的推理能力。从 **2-1** 的结果来看,此反应的平衡常数很大,只需要

比较微量的铜离子和硫离子便可以反应。而反应却只在蛋壳外面发生,故我们很容易想到是由于铜离子不能自由穿过蛋壳的微孔,而硫离子却能穿过蛋壳的微孔到达氯化铜溶液一侧并和铜离子反应生成铜和硫。

2-3 这是一道基础的给定反应条件书写反应离子方程式的题目。查阅手册^[2](同学们并不能通过查阅手册做题,只能凭借自己的无机化学知识,这里只是一种讨论)得知, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{S})=7.05$ 。所以在 $\text{pH}=6$ 的环境下不存在 HS^- 或者 S^{2-} , 反应的离子方程式应为



2-4 这是一道开放性题目,只要言之有理即可。

评注

本题从一个利用鸡蛋壳的家庭实验展开,通过题干所提供的信息考查同学们的电化学及酸碱平衡的相关知识,设计新颖,考点基础。蛋壳膜的主要成分是蛋白质以及纤维素,具有选择透过性,从而能有效地阻止重金属离子的透过。蛋壳膜一直是比较重要的材料,它能作为有效的蛋白质及 RNA 来源。由于蛋壳膜聚集 S 的效果比较优秀,它被 Chung 等人设计为 Li-S 电池中 S 一极的电极材料^[3]。

第 3 题

题目(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。图 1 是 2007 年发表的一篇研究论文给出的碳化硼晶胞简图。

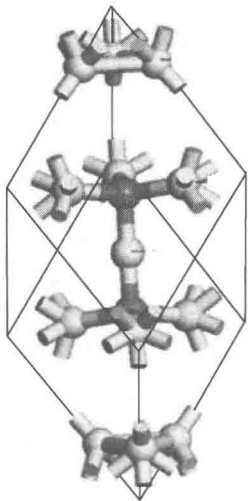


图 1 碳化硼晶胞示意图

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 B_{12} 多面体中的 1 个原子, 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 Bravais 系七种晶胞中的哪一种? (注: 国际晶体学联合会已于 2002 年将 Bravais systems 改称为 lattice systems, 后者尚无中文译名。)

分析与解答

本题的考点为晶体结构, 考查同学们对晶胞概念的理解。

3-1 粗看此题的晶胞, 上面和下面 6 个 B 原子仿佛在晶胞的边上, 从而计算出 $B_{15}C_6$ 的错误答案。而实际上, 此想法有两个错误: 其一, 如果上面以及下面的 6 个 B 在晶胞的边上的话, 由晶体的平移性可知, 在其他的边上也应该有对应的 B 原子, 但是原图中只有上下方有三角形的 B 原子; 其二, 根据结果, 一个晶胞中有 7.5 个硼原子, 不是一个整数, 根据点阵的定义, 此晶胞是无法作为一个点阵点存在的。故我们断定, 这 6 个 B 原子必然不在晶胞的边上, 而存在于晶胞内部, 所以一个晶胞中一共有 12 个 B 原子、3 个 C 原子, 一个晶胞对应的点阵点的内容是 $B_{12}C_3$ 。有的同学推理至此, 便将此答案写在试卷上。但是此答案也非正确答案。仔细观察晶胞, 任何 C 或者 B 都是和相邻的原子相连形成共价键, 而非独立形成一个个分子, 故此晶体是原子晶体而非分子晶体, 其化学式也应该写最简式 B_4C 而非 $B_{12}C_3$ 。

3-2 侧重于考查结构的对称性。根据中国化学会 2008 年发布的《全国高中学生化学(奥林匹克)竞赛基本要求》^[4] 第 7 条, 竞赛考查的对称性基础知识包括旋转和旋转轴、反映和镜面、反演和对称中心。下面将从这三个方面分别考虑其对称性:

(1) 对称中心: 很明显, 以“三原子”的中间原子的中心作为对称中心作反演操作, 若两部分重合, 则此位置为此结构的对称中心。

(2) 旋转轴: 从图 2 左的晶胞投影图中能看出, 结构中存在的最高次对称轴为穿过“三原子”的三重旋转轴。(图中的三角形均非在一个平面上, 且从上至下为小正三角形、大正三角形、小倒三角形、大倒三角形, 所以没有六重旋转轴。投影方向为“三原子”所在的直线。) 然后, 我们需要继续寻找二重旋转轴。通过平面几何知识, 若要将一个正三角形通过 C_2 变换成倒三角形, 则此 C_2 轴必然平行于三角形的一边且穿过三角形的重心(图 2 中)。而且, 此结构有对称中心。所以, 此结构的 C_2 轴便位于垂直于三重旋转轴而且平行于上面三角形的一条边的直线上, 一共有三条。

(3) 镜面: 从晶胞结构的投影图, 我们可以迅速找到三个镜面, 均为穿过三重旋转轴与三角形的任一顶点的平面(图 2 右)。最后, 我们再检查一下垂直于三重旋转轴的平面: 由于在此面上有对称中心, 而且最高轴的轴次为奇数, 所以不可能为镜面。

综上, 我们得到此结构全部的对称元素如下:

对称中心: 1 个, 位于“三原子”中间原子的中心。

对称轴: 1 个 C_3 轴, 位于三原子所在的直线上; 3 个 C_2 轴, 位于垂直于三重旋转轴而且

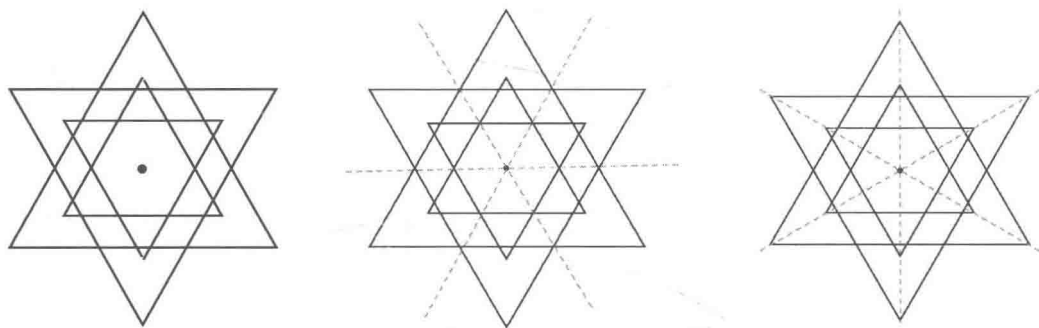


图 2 晶胞结构投影图

平行于上面三角形的一条边的直线上。

镜面:存在 3 个镜面,为穿过三重旋转轴且经过上面三角形的一个顶点的平面。

3-3 考查空间点阵具体结构的判断。根据晶体结构所具有的特征对称元素,可将晶体分为 7 个晶系。确定一个晶体的晶系时,以晶体有无特征对称元素为标准。7 个晶系的特点是:

立方晶系: $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;

四方晶系: $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;

正交晶系: $a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;

六方晶系: $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$;

三斜晶系: $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$;

单斜晶系: $a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$;

菱方晶系: $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$;

本题中,由于晶体中只存在三重对称轴,所以为菱方(三方)晶系。

评注

本题通过一个同学们不熟悉的晶胞碳化硼入手,通过晶胞本身的平移性,推理出唯一的结构简式,这是本题最大的难点。在初赛考题中,命题者有时为了增加考试难度和技巧性,把晶体结构图画得不同于常见的晶胞结构图,甚至有时候给出的晶体结构图不是晶胞,而是晶胞的一部分。同学们应该灵活运用晶体的平移对称性作出判断。随后针对此结构,本题还考查了对称元素相关的知识。同学们在寻找结构的对称性的时候一定要遵循一定的规律,即先寻找对称中心,然后寻找最高次的对称轴,随后渐次寻找低次的对称轴,最后根据对称轴,先寻找平行于轴的镜面,后寻找垂直于轴的镜面,这样可以做到不遗漏对称元素。最后一问则考查晶系的概念,比较基础。

在第一问中,命题者假设中心原子是三个 C 原子,但是也有研究者认为中心三个原子为 C—B—C^[5]。此问题至今没有定论,同学们若对此问题感兴趣,可以阅读有关文献。

第 4 题

题目(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 为配体并与中心金属离子配位。配合物 **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。

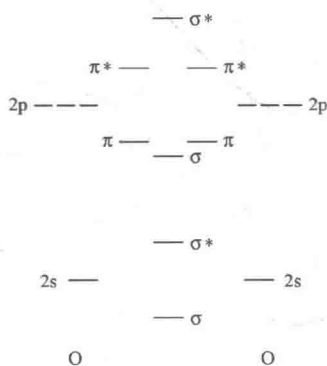
分析与解答

本题考查同学们对分子轨道理论的简单应用, 是一道比较基础的信息给予-推断的题目。第一问中给出了四种物质的化学式。观察化学式, 可以看出四种物质均为氧气或者氧气的“离子”。两个原子之间的距离与它们间的键级有一定的关系——键长越短, 键能越大, 键级也越大。所以第一问可以转化为考查 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 、 O_2^+ 四种粒子的键级哪个最大的问题。

4-1 在竞赛中, 要解释两个原子之间的键级的时候, 我们首先会想到使用分子轨道(MO)理论来解释。MO 理论认为, 分子轨道是通过原子轨道线性组合而成, 并根据电子云在两核之间的密度, 划分为成键轨道以及反键轨道。一般来说, 成键轨道的数目等于反键轨道的数目。键级的计算公式为

$$\text{键级} = \frac{\text{成键轨道电子数} - \text{反键轨道电子数}}{2}$$

对于 O 与 O 来说, 其分子轨道示意图如下所示(示意图的纵轴应代表能量, 此处省略):



从下至上, 分别是 $\sigma(2s)$, $\sigma^*(2s)$, $\sigma(2p)$, $2\pi(2p)$, $2\pi^*(2p)$, $\sigma^*(2p)$, 共 8 个轨道。所以按照 Hund 规则和 Pauling 不相容原理, 四种粒子的电子排布分别是:

O_2^+ : 一共有 $(6+6-1)=11$ 个电子, 其电子排布为: $KK(\sigma(2s))^2(\sigma^*(2s))^2(\sigma(2p))^2(\pi(2p))^4(\pi^*(2p))^1(\sigma^*(2p))^0$, 由于键级 = (成键轨道电子数 - 反键轨道电子数) / 2, 所以其键

级为 2.5。

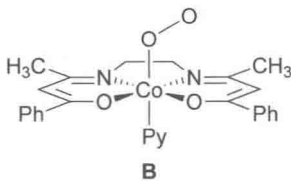
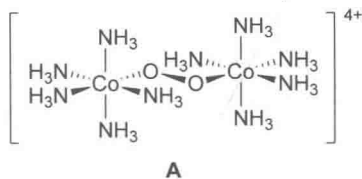
O_2 : 一共有 $(6+6)=12$ 个电子, 其电子排布为: $KK(\sigma(2s))^2(\sigma^*(2s))^2(\sigma(2p))^2(\pi(2p))^4(\pi^*(2p))^2(\sigma^*(2p))^0$, 其键级为 2。

O_2^- : 一共有 $(6+6+1)=13$ 个电子, 其电子排布为: $KK(\sigma(2s))^2(\sigma^*(2s))^2(\sigma(2p))^2(\pi(2p))^4(\pi^*(2p))^3(\sigma^*(2p))^0$, 其键级为 1.5。

O_2^{2-} : 一共有 $(6+6+2)=14$ 个电子, 其电子排布为: $KK(\sigma(2s))^2(\sigma^*(2s))^2(\sigma(2p))^2(\pi(2p))^4(\pi^*(2p))^4(\sigma^*(2p))^0$, 其键级为 1。

所以就键级而言, $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$; 键长则相反, $O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$ 。故 $O_2[AsF_6]$ 的 O—O 键长对应于 112 pm, O_2 的 O—O 键长对应于 121 pm, KO_2 的 O—O 键长对应于 128 pm, BaO_2 的 O—O 键长对应于 149 pm。

4-2 要求同学们能利用第一问的结论, 通过 O—O 键长判断其键级。首先根据 **A** 中 O—O 键长为 147 pm, 与 BaO_2 的 O—O 键长接近, 可以断定 **A** 的配体为 O_2^{2-} ; 而 **B** 中 O—O 键长为 126 pm, 所以 **B** 的配体是 O_2^- 。一般而言, Co 的配合物倾向于形成六配位的结构, 而 **A** 中的氨共有 10 个, 所以很容易想到应该是 O_2^{2-} 作为“桥”连接两个金属原子来弥补剩下的配位数。根据电荷守恒, 可以推得 **A** 中 Co 的氧化数为 +3。而 **B** 中有一个显 -2 价的四齿配体以及一个吡啶, 所以应该是 O_2^- 作为最后的配位基团来进行配位, 形成 Co—O—O 键。与 Co 直接相连的 O, 根据 1-2 的方法可以判断其杂化方式为 sp^3 杂化, 所以 Co—O—O 为折线形, **B** 中 Co 的氧化数同样为 +3。



第 5 题

题目(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。

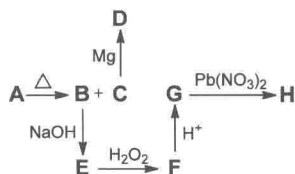
5-2 写出由 **E** 转变为 **F**, **F** 转变为 **G**, **G** 转变为 **H** 的离子方程式。

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。

分析与解答

本题是一道基础元素化学题。在遇到这种流程式的题目时,一般来说将其转化成流程图是一个不错的选择。本题的流程图如下:



5-1 本题的第一个突破点在于 **C** 和 **Mg** 加热生成灰色的固体 **D**。常见的可以和 **Mg** 反应且无色无味的气体有 O_2 、 N_2 、 CO_2 三种。反应方程式分别为



可以看到, O_2 、 CO_2 只能生成白色或者黑色的固体,故 **C** 可以确定为 N_2 , **D** 为 Mg_3N_2 。

接着, **F** 通过加酸生成 **G** 的颜色变化成为本题的第二个切入点。加酸一般会发生普通酸碱反应——类似于氢氧化物变成盐——抑或酸根的缩合反应。且常见的橙色溶液只有溴水和重铬酸盐两种。因此, **G** 为重铬酸盐, **F** 为铬酸盐。由于 **B** 到 **E** 使用的是氢氧化钠,故 **F** 为 Na_2CrO_4 , **G** 为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。剩下的部分便可根据已知的内容和元素化学的基础知识推得结果: **H** 为 PbCrO_4 , **E** 为 $\text{NaCr}(\text{OH})_4$, **B** 是 Cr_2O_3 。根据各种物质的颜色进行反推,以上结果没有错误。最后,只剩下 **A** 未知。**A** 中由元素守恒必含有 Cr 、 N 、 O 元素,而且由于没有 $\text{N}(0)$ 和 Cr 的化合物,所以 **A** 加热的过程中必然发生了氧化还原反应。 $+3$ 价是 Cr 化合物中较低的稳定价态,故应该是 **A** 中的 Cr 降价, N 升价,所以 **A** 最有可能是铬酸铵或者重铬酸铵两种固体之一。而根据反应转移的电子数来判断, **A** 为重铬酸铵。其发生的反应便是一个比较有趣的演示实验——“火山爆发”。这样,我们就顺利地解开了这道元素题。

A: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, **B:** Cr_2O_3 , **C:** N_2 , **D:** Mg_3N_2 , **E:** $\text{NaCr}(\text{OH})_4$, **F:** Na_2CrO_4 , **G:** $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, **H:** PbCrO_4 。

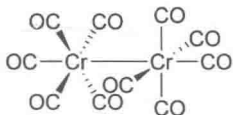
5-2 各步涉及的化学反应方程式为



5-3 铬原子的价电子组态为 $3d^5 4s^1$ 。对所提供的两个化合物: CrO_2 中 Cr 为 $+4$ 价,由于其能作为磁性材料,铬一定有单电子,故不能为 $4s^2$;而且铬在失电子的时候也是先失去 s

电子,然后再失去 d 电子,所以 CrO_2 中 Cr 的价电子组态为 $3d^2$ 。同理对于 ZnCr_2O_4 中的 Cr(III),其价电子组态为 $3d^3$ 。

5-4 EAN 规则,全称有效原子序规则,是针对 CO 等强场配体配合物的一个规则。该规则表述为,形成羰基化合物时,中心原子的有效电子数(即配体提供的电子加上自身的电子的总数目)为 18 个的时候最为稳定。由于在 $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ 中 CO 不显电性,所以 Cr 为 -1 价。Cr 在计算自身电荷以及所有配体后的电子数为 $(6 \times 2 + 2 \times 10 + 2) = 34$,离 $18 \times 2 = 36$ 个还差一对电子,故 Cr—Cr 之间要形成一根金属-金属键。其结构如下:



注意到本题结构中两个 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 结构采用交叉式构象。这是因为两个 Cr 之间没有多重键,不存在特殊的轨道作用,因此优势构象就是空阻最小的构象。

评注

元素化学一直是化学竞赛中比较重要的考点。流程图式,即一种物质通过几步反应最终生成另一种物质,是元素化学题的最经典的考法。遇到这种类型的题目,建议同学们先写出整个反应的流程图,然后根据反应中的特征颜色变化、相对分子质量来突破,最终推理得到答案。

近年来初赛考题中类似于本题的纯元素考题逐渐减少,元素考点更加灵活,更加偏重于理解。因此,同学们不应该用大量时间死记硬背无机化学课本上的元素知识,而应该在掌握基本元素知识的基础上加强对元素知识的理解,了解反应为什么会发生,总结归纳不同元素、不同反应之间的相似点。

第 6 题

题目(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**(相对分子质量 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。

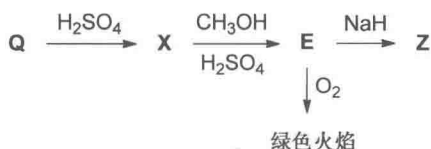
6-6 **Z** 在水溶液里的稳定性与溶液 pH 有关,pH 越大越稳定。为什么?

6-7 近年来,用 **Z** 和过氧化氢构建出的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 mol 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。

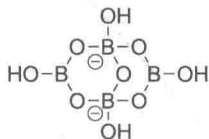
分析与解答

本题依然是考查元素化学知识的一道题。按照上道题目的步骤,我们先画出本题的流程图。



6-1 本道题的突破点为 **Z** 的相对分子质量, 37.83。由于 **Z** 是由 **E** 与 NaH 反应得到, 由元素守恒, 我们不妨猜测 **Z** 是一种钠盐。Na 的相对原子质量是 22.99, 故分子余下的相对质量为 14.84。在元素周期表中, 相对原子质量小于 15 的元素只有 H(1.01), Li(6.94), Be(9.01), B(10.81), C(12.00), N(14.00) 六种, 而分子余下相对质量的小数点后尾数为 84, 所以硼的可能性最大。减去硼的相对原子质量, 分子相对质量只余 4.03, 正好是 4 个 H 原子的相对原子质量。这样, 我们便得到了 **Z** 的分子式 NaBH_4 。

由元素守恒, 而且在各步反应中均没有加入硼原子, 所以 **Q** 中必然有硼元素。常见的硼的矿物有白硼钙石 $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 两种。题干中说 **Q** 是一种钠盐, 所以 **Q** 不能为白硼钙石, 只能是硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。硼砂中的阴离子是硼酸与硼酸根的一种多聚体, 由于其带有两个负电荷, 故存在两个 sp^3 杂化的硼原子, 剩下的两个硼原子即为 sp^2 杂化。其结构如下:



根据元素化学的相关知识, 我们能推断出 **X** 是硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 。由 **Q** 生成 **X** 的过程即是多聚酸根在酸的催化下变为单个酸分子, 反应的离子方程式为



6-2 硼酸的电离方程式如下, 注意其显示酸性的机理与一般的无机酸不同:



6-3 由 **X** 变成 **E** 的条件为甲醇+浓硫酸。浓硫酸一般有两个效用: 脱水和氧化。而 **X** 中 B 已经是最高价态, 所以浓硫酸应该是脱水剂而非氧化剂。浓硫酸作为脱水剂, 而且还有醇的存在, 我们比较容易联想到有机中的酯化反应。故 **E** 应该是硼酸的甲酯, 整个反应的机理类似于有机酸的酯化: 甲醇中的氧进攻硼, 后经过质子转移, 脱去一分子水, 反应直到最后没有水可以脱去为止。故 **E** 为硼酸三甲醇酯 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 。形成 **E** 的反应方程式为

