

中国化学会

第 27 届中国化学奥林匹克(初赛)试题及解答

第 1 题(12 分) 写出下列化学反应的方程式

1-1 加热时, 三氧化二锰与一氧化碳反应产生四氧化三锰。

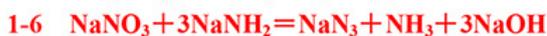
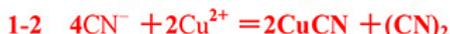
1-2 将 KCN 加入到过量的 CuSO_4 水溶液中。

1-3 在碱性溶液中, Cr_2O_3 和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 反应。

1-4 在碱性条件下, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 和甲醛反应。

1-5 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在常温无氧条件下转化为 Fe_3O_4 。

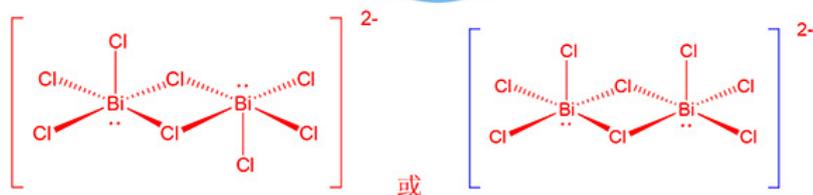
1-6 将 NaNO_3 粉末小心加到熔融的 NaNH_2 中, 生成 NaN_3 (没有水生成)。



第 2 题(23 分) 简要回答或计算

2-1 $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 离子中铋原子的配位数为 5, 配体呈四角锥型分布, 画出该离子的结构并指出 Bi 原子的杂化轨道类型。

$\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 的结构:



Bi 原子的杂化轨道类型: sp^3d^2

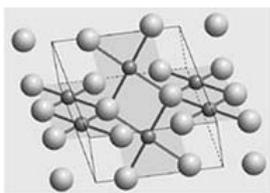
2-2 在液氨中, $E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = -1.89\text{V}$, $E^\ominus(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -1.74\text{V}$, 但可以发生 Mg 置换 Na 的反应: $\text{Mg} + 2\text{NaI} = \text{MgI}_2 + 2\text{Na}$ 。指出原因。

MgI_2 为难溶物。

2-3 将 Pb 加到氨基钠的液氨溶液中, 先生成白色沉淀 Na_4Pb , 随后转化为 Na_4Pb_9 (绿色) 而溶解。在此溶液中插入两块铅电极, 通直流电, 当 1.0 mol 电子通过电解槽时, 在哪个电极 (阴极或阳极) 上沉积出铅? 写出沉积铅的量。

阳极, 9/4 mol

2-4 下图是某金属氧化物的晶体结构示意图。图中, 小球代表金属原子, 大球代表氧原子, 细线框出其晶胞。



2-4-1 写出金属原子的配位数 (m) 和氧原子的配位数 (n)。

2-4-2 写出晶胞中金属原子数 (p) 和氧原子数 (q)。

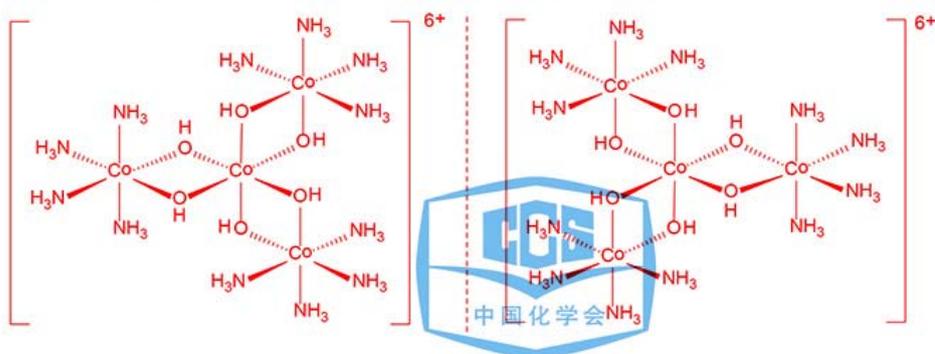
2-4-3 写出该金属氧化物的化学式 (金属用 M 表示)。

2-4-1: $m=4, n=4$ 。

2-4-2: $p=4, q=4$ 。

2-4-3: MO 。

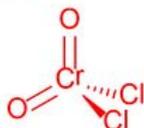
2-5 向含 $[cis-Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ 的溶液中加入氨水, 析出含 $\{Co[Co(NH_3)_4(OH)_2]_3\}^{6+}$ 的难溶盐。 $\{Co[Co(NH_3)_4(OH)_2]_3\}^{6+}$ 是以羟基为桥键的多核络离子, 具有手性。画出其结构。



2-6 向 $K_2Cr_2O_7$ 和 $NaCl$ 的混合物中加入浓硫酸制得化合物 X (154.9 g mol^{-1})。 X 为暗红色液体, 沸点 117°C , 有强刺激性臭味, 遇水冒白烟, 遇硫燃烧。 X 分子有两个相互垂直的镜面, 两镜面的交线为二重旋转轴。写出 X 的化学式并画出其结构式。

X 的化学式: CrO_2Cl_2

X 的结构式:



2-7 实验得到一种含钯化合物 $Pd[C_xH_yN_z](ClO_4)_2$, 该化合物中 C 和 H 的质量分数分别为 30.15% 和 5.06% 。将此化合物转化为硫氰酸盐 $Pd[C_xH_yN_z](SCN)_2$, 则 C 和 H 的质量分数分别为 40.46% 和 5.94% 。通过计算确定 $Pd[C_xH_yN_z](ClO_4)_2$ 的组成。

在 $Pd[C_xH_yN_z](ClO_4)_2$ 中, C 和 H 的比例为 $(30.15/12.01) : (5.06/1.008) = 1 : 2$

即 $y=2x$ (1)

在 $Pd[C_xH_yN_z](SCN)_2$ 中, C 和 H 的比例为 $(40.46/12.01) : (5.94/1.008) = 0.572$

即 $(x+2)/y = 0.572$ (2)

(1)和(2) 联立, 解得: $x=13.89 \approx 14, y=28$

设 $Pd[C_xH_yN_z](ClO_4)_2$ 的摩尔质量为 M : 则 $14 \times 12.01/M = 30.15\%$, 得 $M=557.7 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$

$z = \{557.7 - [106.4 + 12.01 \times 14 + 1.008 \times 28 + 2 \times (35.45 + 64.00)]\} / 14.01 = 3.99 = 4$

$Pd[C_xH_yN_z](ClO_4)_2$ 的组成为 $Pd[C_{14}H_{28}N_4](ClO_4)_2$ 。

2-8 甲烷在汽车发动机中平稳、完全燃烧是保证汽车安全和高能效的关键。甲烷与空气按一定比例混合，氧气的利用率为 85%，计算汽车尾气中 O₂、CO₂、H₂O 和 N₂ 的体积比。（空气中 O₂ 和 N₂ 体积比按 21: 79 计；设尾气中 CO₂ 的体积为 1）。

甲烷完全燃烧： $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

即 1 体积甲烷消耗 2 体积 O₂，生成 1 体积 CO₂ 和 2 体积 H₂O

由于 O₂ 的利用率为 85%，则反应前 O₂ 的体积： $2 \div 0.85 = 2.35$

剩余 O₂ 的体积： $2.35 - 2 = 0.35$

混合气中 N₂ 的体积： $2.35 \times 79/21 = 8.84$ （N₂ 不参与反应，仍保留在尾气中）。

汽车尾气中，O₂、CO₂、H₂O 和 N₂ 的体积比为 0.35:1:2:8.84。

第 3 题 (11 分) 白色固体 A，熔点 182°C，摩尔质量 76.12 g mol⁻¹，可代替氰化物用于提炼金的新工艺。A 的合成方法有：(1) 142°C 下加热硫氰酸铵；(2) CS₂ 与氨反应；(3) CaCN₂ 和 (NH₄)₂S 水溶液反应(放出氨气)。常温下，A 在水溶液中可发生异构化反应，部分转化成 B。酸性溶液中，A 在氧化剂（如 Fe³⁺、H₂O₂ 和 O₂）存在下能溶解金，形成取 sp 杂化的 Au(I) 配合物。

3-1 画出 A 的结构式。

3-2 分别写出合成 A 的方法 (2)、(3) 中化学反应的方程式。

3-3 画出 B 的结构式。

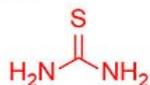
3-4 写出 A 在硫酸铁存在下溶解金的离子方程式。

3-5 A 和 Au(I) 形成的配合物中配位原子是什么？

3-6 在提炼金时，A 可被氧化成 C： $2\text{A} \rightarrow \text{C} + 2\text{e}^-$ ；C 能提高金的溶解速率。画出 C 的结构式。写出 C 和 Au 反应的方程式。



3-1

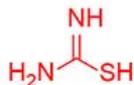


3-2

反应 (2)： $\text{CS}_2 + 3\text{NH}_3 \rightarrow (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S} + \text{NH}_4\text{HS}$

反应 (3)： $\text{CaCN}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$

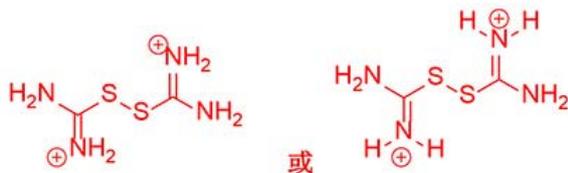
3-3



3-4 $\text{Au} + \text{Fe}^{3+} + 2(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S} = \text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+ + \text{Fe}^{2+}$

3-5 配位原子为 S。

3-6



C 和 Au 反应的方程式：

$\text{S}_2\text{C}_2(\text{NH}_2)_4^{2+} + 2\text{Au} + 2\text{SC}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 2\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$

第4题(7分)人体中三分之二的阴离子是氯离子,主要存在于胃液和尿液中。常用汞量法测定体液中的氯离子:以硝酸汞(II)为标准溶液,二苯卡巴腓为指示剂。滴定中 Hg^{2+} 与 Cl^- 生成电离度很小的 HgCl_2 , 过量的 Hg^{2+} 与二苯卡巴腓生成紫色螯合物。

4-1 简述配制硝酸汞溶液时必须用硝酸酸化的理由。

抑制 Hg^{2+} 水解。

4-2 称取 1.713g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 配制成 500 mL 溶液作为滴定剂。取 20.00 mL $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl 标准溶液注入锥形瓶, 用 1 mL 5% HNO_3 酸化, 加入 5 滴二苯卡巴腓指示剂, 用上述硝酸汞溶液滴定至紫色, 消耗 10.20 mL。推断该硝酸汞水合物样品的化学式。

所配硝酸汞溶液的浓度:

$$c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 1/2 \times 20.00 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ mol L}^{-1} / 10.20 \text{ mL} = 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

500 mL 溶液中含硝酸汞的摩尔数 (即样品中硝酸汞的摩尔数):

$$n[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

样品中含水的摩尔数: $n(\text{H}_2\text{O}) = \{1.713 \text{ g} - 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol} \times M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]\} / (18.0 \text{ g mol}^{-1})$
 $= \{1.713 \text{ g} - 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 324.6 \text{ g mol}^{-1}\} / (18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 6.78 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$x = n(\text{H}_2\text{O}) / n[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 6.78 \times 10^{-3} \text{ mol} / (4.90 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 1.38$$

该硝酸汞水合物样品的化学式: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.38\text{H}_2\text{O}$

4-3 取 0.500 mL 血清放入小锥形瓶, 加 2 mL 去离子水、4 滴 5% 的硝酸和 3 滴二苯卡巴腓指示剂, 用上述硝酸汞溶液滴定至终点, 消耗 1.53 mL。为使测量结果准确, 以十倍于血清样品体积的水为试样进行空白实验, 消耗硝酸汞溶液 0.80 mL。计算该血清样品中氯离子的浓度 (毫克/100 毫升)。

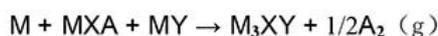
0.500 mL 血清样品实际消耗的硝酸汞标准溶液为 $(1.53 - 0.80 \times 0.1) \text{ mL} = 1.45 \text{ mL}$

$$n(\text{Cl}^-) = n[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \times 2 = 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 1.45 \times 10^{-3} \text{ L} \times 2 = 2.84 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$c(\text{Cl}^-) = n(\text{Cl}^-) / V(\text{试样}) = 2.84 \times 10^{-5} \text{ mol} \div 0.500 \text{ mL} = 5.68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

相当于 $35.5 \text{ g mol}^{-1} \times 5.68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 2.02 \times 10^2 \text{ mg/100 mL}$

第5题(10分) M_3XY 呈反钙钛矿结构, 是一种良好的离子导体。M 为金属元素, X 和 Y 为非金属元素, 三者均为短周期元素且原子序数 $Z(\text{X}) < Z(\text{M}) < Z(\text{Y})$ 。 M_3XY 可由 M 和 X、M 和 Y 的二元化合物在约 500K, 3MPa 的惰性气氛中反应得到。为避免采用高压条件, 研究者发展了常压下的合成反应:



A_2 无色无味。反应消耗 0.93g M 可获得 0.50 L A_2 气体 (25°C, 100kPa)。

(气体常量 $R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

5-1 计算 M 的摩尔质量。

5-2 A、M、X、Y 各是什么?

5-3 写出 M_3XY 发生水解的方程式。

5-4 M_3XY 晶体属于立方晶系, 若以 X 为正当晶胞的顶点, 写出 M 和 Y 的坐标以及该晶体的最小重复单位。

5-1 $PV = nRT$

$$n(\text{A}_2) = PV / (RT) = 100 \text{ kPa} \times 0.50 \text{ L} / (8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 0.020 \text{ mol}$$

由反应式知, 消耗 0.040 mol M

M 的摩尔质量: $0.93 \text{ g} / 0.040 \text{ mol} = 23 \text{ g mol}^{-1}$

5-2 A: H, M: Na, X: O, Y: Cl

5-3 $\text{Na}_3\text{OCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{NaCl}$

5-4 M 的坐标: $1/2, 0, 0$; $0, 1/2, 0$; $0, 0, 1/2$ 。

Y 的坐标: $1/2, 1/2, 1/2$ 。

Na_3OCl , 或 1 个正当晶胞, 或 1 个素晶胞。

第 6 题 (10 分) 某同学从书上得知, 一定浓度的 Fe^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 、 Ni^{2+} 、 MnO_4^{2-} 和 CuCl_3^- 的水溶液都呈绿色。于是, 请老师配制了这些离子的溶液。老师要求该同学用蒸馏水、稀 H_2SO_4 以及试管、胶头滴管、白色点滴板等物品和尽可能少的步骤鉴别它们, 从而了解这些离子溶液的颜色。请为该同学设计一个鉴别方案, 用离子方程式表述反应并说明发生的现象 (若 A 与 B 混合, 必须写清是将 A 滴加到 B 中还是将 B 滴加到 A 中)。

第 1 步: 在点滴板上分别滴几滴试样, 分别滴加蒸馏水, 颜色变蓝者为 CuCl_3^-



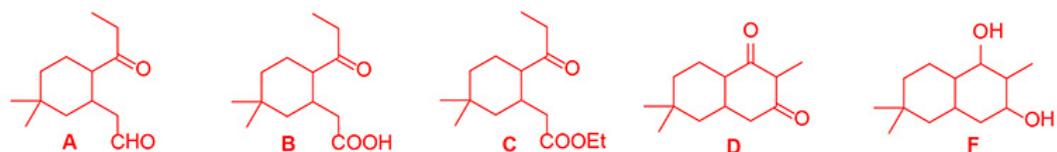
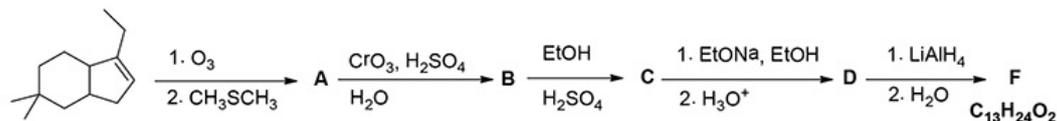
第 2 步: 另取其他 4 种溶液, 滴加到点滴板上, 分别滴加稀硫酸。生成绿色沉淀的是 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$; 溶液变紫红且生成棕色沉淀的是 MnO_4^{2-} 。



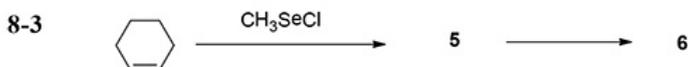
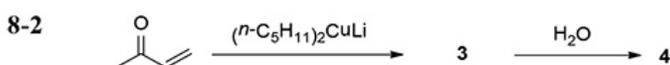
第 3 步: 将 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 分别滴加到 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的试液中, 都得到氢氧化物沉淀。颜色发生变化的是 Fe^{2+} , 不发生变化的是 Ni^{2+} 。



第 7 题 (5 分) 根据所列反应条件, 画出 A、B、C、D 和 F 的结构简式。



第 8 题 (10 分) 画出下列反应中合理的、带电荷中间体 1、3、5、7 和 8 以及产物 2、4、6、9 和 10 的结构简式。





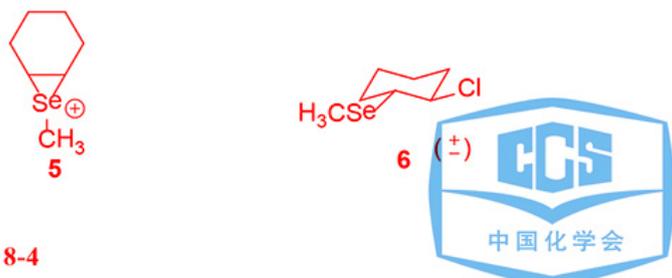
8-1



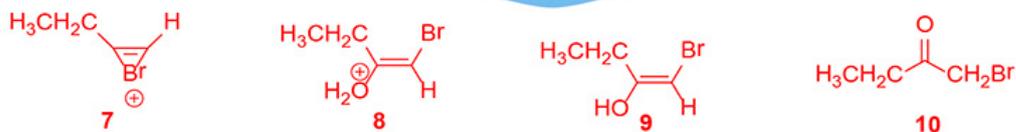
8-2



8-3

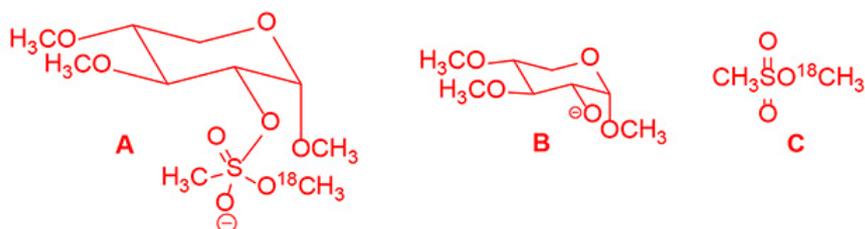
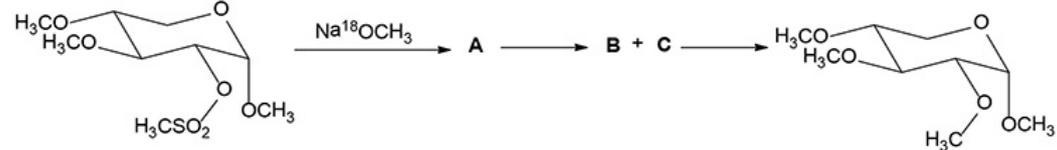


8-4

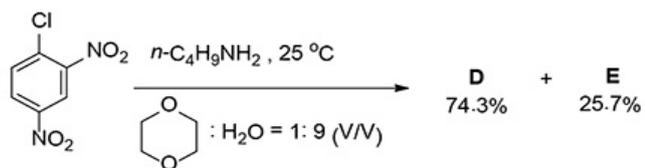


第9题(12分)

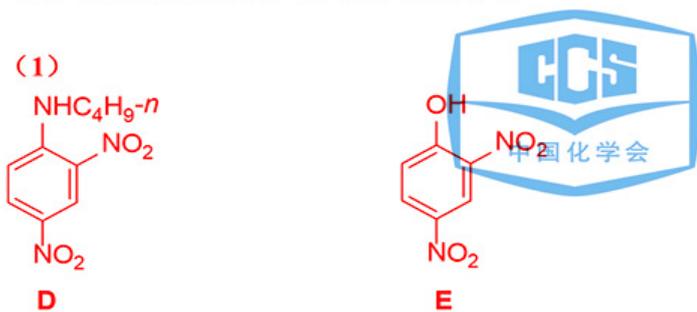
9-1 常用同位素标记法研究有机反应历程。如利用 ^{18}O 标记的甲醇钠研究如下反应，发现最终产物不含 ^{18}O 。根据实验事实画出中间体的结构简式。



9-2 某同学进行如下实验时在碱性条件下得到了两个产物 D 和 E，产率分别为 74.3% 和 25.7%。



- (1) 画出产物 **D** 和 **E** 的结构简式。
- (2) 指明此反应所属的**具体**反应类型。
- (3) 简述 **D** 产率较高的原因。
- (4) 简述反应体系加入二氧六环的原因。



- (2) 芳香亲核取代反应
- (3) 正丁胺中氮原子的亲核能力比水中氧原子的强，而二级芳香胺中氮原子的亲核能力比水中氧原子的弱。
- (4) 为了增加有机反应物在水中的溶解度。