

# 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

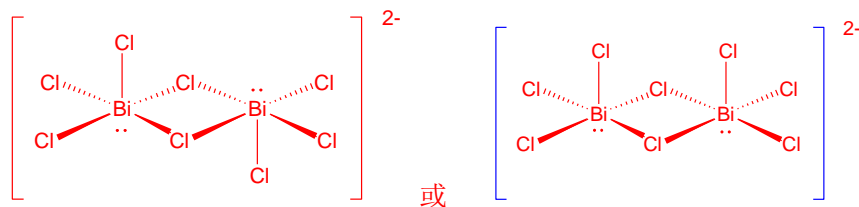
- 1-1 加热时, 三氧化二锰与一氧化碳反应产生四氧化三锰。  
1-2 将 KCN 加入到过量的  $\text{CuSO}_4$  水溶液中。  
1-3 在碱性溶液中,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  反应。  
1-4 在碱性条件下,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  和甲醛反应。  
1-5  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  在常温无氧条件下转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。  
1-6 将  $\text{NaNO}_3$  粉末小心加到熔融的  $\text{NaNH}_2$  中, 生成  $\text{NaN}_3$  (没有水生成)。

- 1-1  $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$   
1-2  $4\text{CN}^- + 2\text{Cu}^{2+} = 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2$   
1-3  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 10\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 5\text{H}_2\text{O}$   
1-4  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HOCH}_2\text{CN} + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$   
1-5  $3\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
1-6  $\text{NaNO}_3 + 3\text{NaNH}_2 = \text{NaN}_3 + \text{NH}_3 + 3\text{NaOH}$

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:  $\text{sp}^3\text{d}^2$

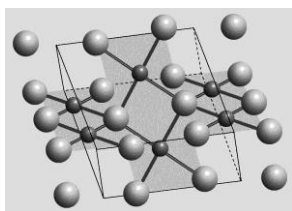
2-2 在液氨中,  $E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -1.89\text{V}$ ,  $E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -1.74\text{V}$ , 但可以发生 Mg 置换 Na 的反应:  $\text{Mg} + 2\text{NaI} = \text{MgI}_2 + 2\text{Na}$ 。指出原因。

$\text{MgI}_2$  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  $\text{Na}_4\text{Pb}$ , 随后转化为  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  (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, 9/4mol

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 ( $q$ )。

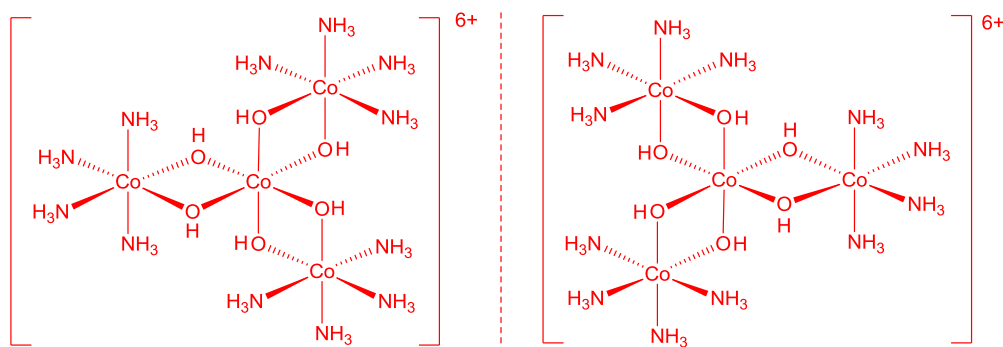
2-4-3 写出该金属氧化物的化学式 (金属用  $M$  表示)。

2-4-1:  $m=4, n=4$ 。

2-4-2:  $p=4, q=4$ 。

2-4-3:  $MO$ 。

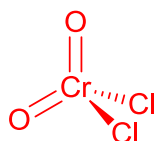
2-5 向含  $[cis-Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$  的溶液中加入氨水, 析出含  $\{Co[Co(NH_3)_4(OH)_2]_3\}^{6+}$  的难溶盐。  
 $\{Co[Co(NH_3)_4(OH)_2]_3\}^{6+}$  是以羟基为桥键的多核络离子, 具有手性。画出其结构。



2-6 向  $K_2Cr_2O_7$  和  $NaCl$  的混合物中加入浓硫酸制得化合物  $X$  ( $154.9 \text{ g mol}^{-1}$ )。  $X$  为暗红色液体, 沸点  $117^\circ\text{C}$ , 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 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 的体积比。（空气中 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 体积比按 21: 79 计；设尾气中 CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>，生成 1 体积 CO<sub>2</sub> 和 2 体积 H<sub>2</sub>O

由于 O<sub>2</sub> 的利用率为 85%，则反应前 O<sub>2</sub> 的体积： $2 \div 0.85 = 2.35$

剩余 O<sub>2</sub> 的体积： $2.35 - 2 = 0.35$

混合气中 N<sub>2</sub> 的体积： $2.35 \times 79/21 = 8.84$ （N<sub>2</sub> 不参与反应，仍保留在尾气中）。

汽车尾气中，O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>，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) CS<sub>2</sub> 与氨反应；(3) CaCN<sub>2</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 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 Fe<sup>3+</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>）存在下能溶解金，形成 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。

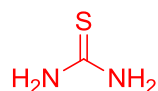
3-3 画出 B 的结构式。

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

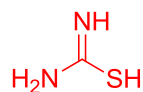


3-2

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

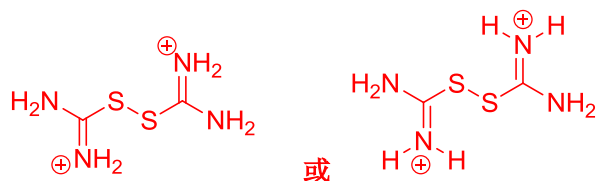
3-3



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：

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

**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  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  生成电离度很小的  $\text{HgCl}_2$ ，过量的  $\text{Hg}^{2+}$  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  $\text{Hg}^{2+}$  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  $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  标准溶液注入锥形瓶，用 1 mL 5%  $\text{HNO}_3$  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）。

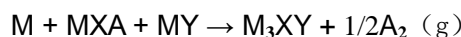
**0.500 mL 血清样品实际消耗的硝酸汞标准溶液为  $(1.53 - 0.80 \times 0.1) \text{ mL} = 1.45 \text{ mL}$**

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

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

**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)**  $\text{M}_3\text{XY}$  呈反钙钛矿结构，是一种良好的离子导体。 $\text{M}$  为金属元素， $\text{X}$  和  $\text{Y}$  为非金属元素，三者均为短周期元素且原子序数  $Z(\text{X}) < Z(\text{M}) < Z(\text{Y})$ 。 $\text{M}_3\text{XY}$  可由  $\text{M}$  和  $\text{X}$ 、 $\text{M}$  和  $\text{Y}$  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：



$\text{A}_2$  无色无味。反应消耗 0.93g  $\text{M}$  可获得 0.50 L  $\text{A}_2$  气体 (25°C, 100kPa)。

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

**5-1** 计算  $\text{M}$  的摩尔质量。

**5-2**  $\text{A}$ 、 $\text{M}$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  各是什么？

**5-3** 写出  $\text{M}_3\text{XY}$  发生水解的方程式。

**5-4**  $\text{M}_3\text{XY}$  晶体属于立方晶系，若以  $\text{X}$  为正当晶胞的顶点，写出  $\text{M}$  和  $\text{Y}$  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  $\text{M}$**

**$\text{M}$  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:  $1/2, 1/2, 1/2$ 。

$\text{Na}_3\text{OCl}$ , 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  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{MnO}_4^{2-}$  和  $\text{CuCl}_3^-$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{CuCl}_3^-$



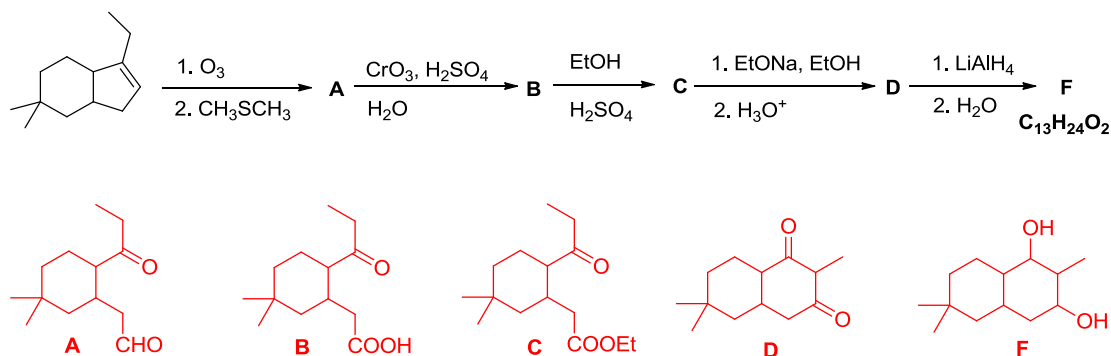
**第 2 步:** 另取其他 4 种溶液, 滴加到点滴板上, 分别滴加稀硫酸。生成绿色沉淀的是  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ; 溶液变紫红且生成棕色沉淀的是  $\text{MnO}_4^{2-}$ 。



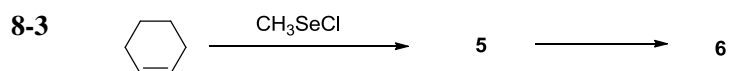
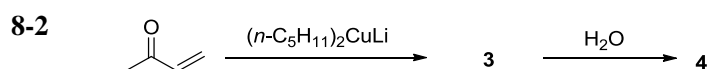
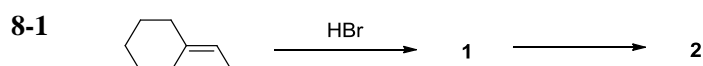
**第 3 步:** 将  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  分别滴加到  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的试液中, 都得到氢氧化物沉淀。颜色发生变化的是  $\text{Fe}^{2+}$ , 不发生变化的是  $\text{Ni}^{2+}$ 。

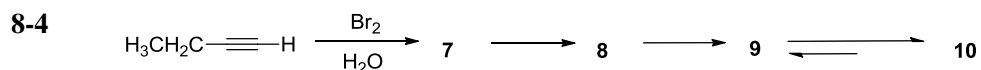


**第 7 题 (5 分)** 根据所列反应条件, 画出 A、B、C、D 和 F 的结构简式。



**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。





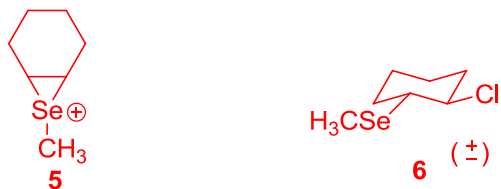
8-1



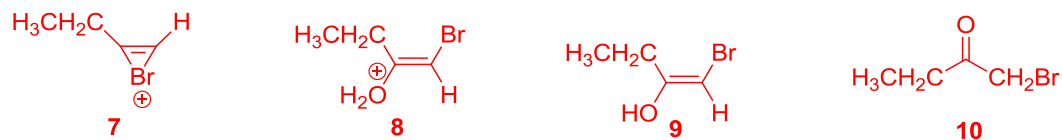
8-2



8-3

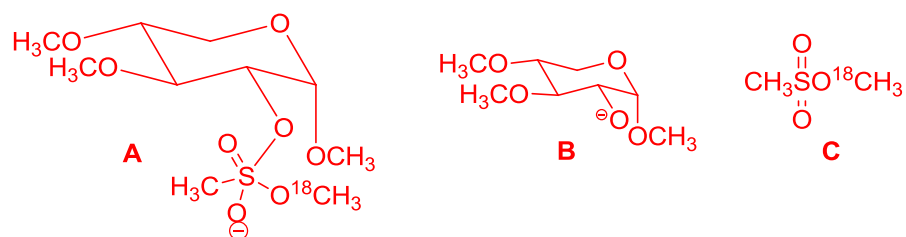
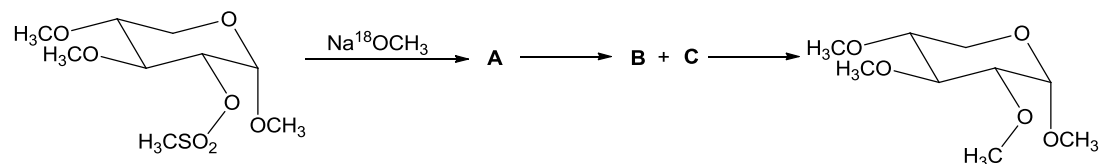


8-4

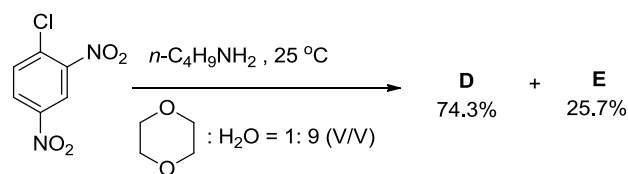


### 第9题(12分)

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

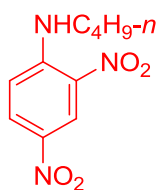


9-2 某同学进行如下实验时在碱性条件下得到了两个产物 **D** 和 **E**，产率分别为 74.3% 和 25.7%。

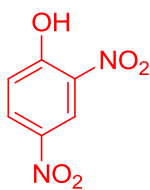


- (1) 画出产物 **D** 和 **E** 的结构简式。
- (2) 指明此反应所属的**具体**反应类型。
- (3) 简述 **D** 产率较高的原因。
- (4) 简述反应体系加入二氧六环的原因。

(1)



**D**



**E**

(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。

郑重声明：本试题及答案版权属中国化学会所有，未经中国化学会化学竞赛负责人授权，任何人不得翻印，不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、赢利，违者必究。本试卷和相应答案分别于2013年9月8日12:00和15日12:00在网站 <http://edu.sina.com.cn/> 上公布。