

第 22 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

第 1 题 (14 分)

1-1 EDTA 是乙二胺四乙酸的英文名称的缩写，市售试剂是其二水合二钠盐。

1-1-1 画出 EDTA 二钠盐水溶液中浓度最高的阴离子的结构简式。

1-1-2 $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ 溶液可用于静脉点滴以排除体内的铅。写出这个排铅反应的化学方程式（用 Pb^{2+} 表示铅）。

1-1-3 能否用 EDTA 二钠盐溶液代替 $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ 溶液排铅？为什么？

1-2 氨和三氧化硫反应得到一种晶体，熔点 $205\text{ }^\circ\text{C}$ ，不含结晶水。晶体中的分子有一个三重旋转轴，有极性。画出这种分子的结构式，标出正负极。

1-3 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 的磁矩为零，给出铁原子的氧化态。 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 是鉴定 S^{2-} 的试剂，二者反应得到紫色溶液，写出鉴定反应的离子方程式。

1-4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微溶于水，但在 HNO_3 (1 M)、 HClO_4 (1 M) 中可溶。写出能够解释 CaSO_4 在酸中溶解的反应方程式。

1-5 取质量相等的 2 份 PbSO_4 (难溶物) 粉末，分别加入 HNO_3 (3 M) 和 HClO_4 (3 M)，充分混合， PbSO_4 在 HNO_3 能全溶，而在 HClO_4 中不能全溶。简要解释 PbSO_4 在 HNO_3 中溶解的原因。

1-6 X 和 Y 在周期表中相邻。 CaCO_3 与 X 的单质高温反应，生成化合物 B 和一种气态氧化物；B 与 Y 的单质反应生成化合物 C 和 X 的单质；B 水解生成 D；C 水解生成 E，E 水解生成尿素。确定 B、C、D、E、X 和 Y。

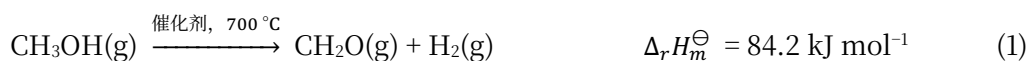
第 2 题 (5 分) 化合物 X 是产量大、应用广的二元化合物，大量用作漂白剂、饮水处理剂、消毒剂等。年产量达 300 万吨的氯酸钠是生产 X 的原料，92% 用于生产 X—在酸性水溶液中用盐酸、二氧化硫或草酸还原。此外，将亚氯酸钠固体装柱，通入用空气稀释的氯气氧化，也可生产 X。X 有极性和顺磁性，不形成二聚体，在碱性溶液里可发生歧化反应。

2-1 写出 X 的分子式和共轭 π 键 (π_n^m)。

2-2 分别写出上述用草酸还原和用氯气氧化生产 X 的反应方程式。

2-3 写出上述 X 歧化反应的化学方程式。

第 3 题 (4 分) 甲醛是一种重要的化工产品，可利用甲醇脱氢制备，反应式如下：



向体系中通入空气，通过以下反应提供反应(1)所需热量：



要使反应温度维持在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ ，计算进料中甲醇与空气的摩尔数之比。已知空气中氧气的体积分数为 0.20。

第 4 题 (10 分) $(\text{CN})_2$ 被称为拟卤素，它的阴离子 CN^- 作为配体形成的配合物有重要用途。

4-1 HgCl_2 和 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 反应可制得 $(\text{CN})_2$ ，写出反应方程式。

4-2 画出 CN^- 、 $(\text{CN})_2$ 的路易斯结构式。

4-3 写出 $(\text{CN})_2(\text{g})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中燃烧的反应方程式。

4-4 298 K 下， $(\text{CN})_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧热为 $-1095 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧热为 $-1300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 227 kJ mol^{-1} ， $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓为 -286 kJ mol^{-1} ，计算 $(\text{CN})_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。

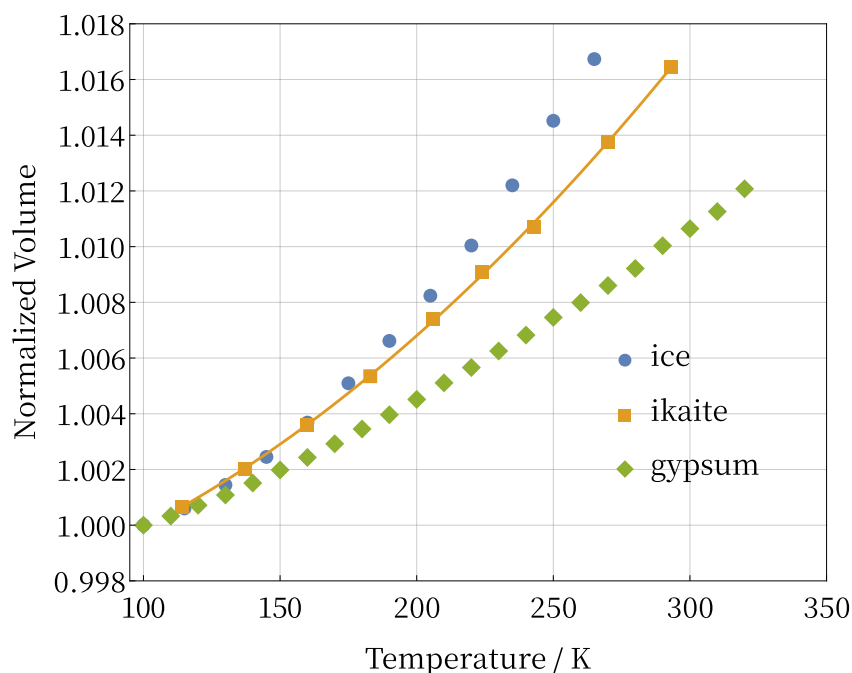
4-5 (CN)₂ 在 300~500 °C 形成具有一维双链结构的聚合物，画出该聚合物的结构。

4-6 电镀厂向含氰化物的电镀废液中加入漂白粉以消除有毒的 CN⁻，写出化学方程式（漂白粉用 ClO⁻ 表示）。

第 5 题 (5 分) 1963 年在格陵兰 Ika 峡湾发现一种水合碳酸钙矿物 ikaite。它形成于冷的海水中，温度达到 8 °C 即分解为方解石和水。1994 年的文献指出：该矿物晶体中的 Ca²⁺ 离子被氧原子包围，其中 2 个氧原子来自同一个碳酸根离子，其余 6 个氧原子来自 6 个水分子。它的单斜晶胞的参数为： $a = 887 \text{ pm}$ ， $b = 823 \text{ pm}$ ， $c = 1102 \text{ pm}$ ， $\beta = 110.2^\circ$ ，密度 $d = 1.83 \text{ g cm}^{-3}$ ， $Z = 4$ 。

5-1 通过计算得出这种晶体的化学式。

5-2 研究了这种晶体在加压下受热膨胀体积增大的情形，并与冰及钙离子配位数也是 8 的二水合石膏晶体 (gypsum) 作了对比，结果如下图所示（纵坐标为相对体积）：



为什么选取冰和二水合石膏作对比？实验结果说明什么？

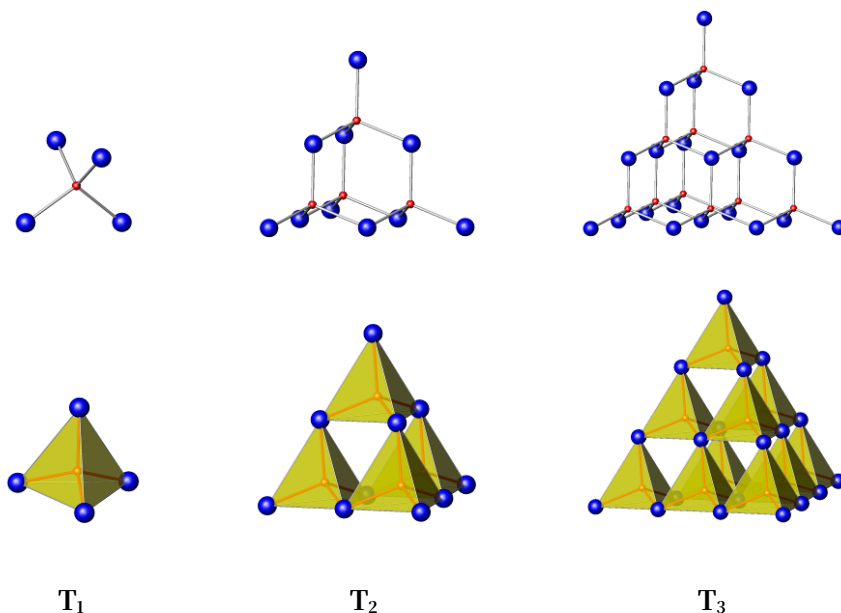
5-3 这种晶体属于哪种类型的晶体？简述理由。

第 6 题 (11 分) 在 900 °C 的空气中合成出一种含镧、钙和锰（摩尔比 2:2:1）的复合氧化物，其中锰可能以 +2、+3、+4 或者混合价态存在。为确定该复合氧化物的化学式，进行如下分析：

6-1 准确移取 25.00 mL 0.05301 M 的草酸钠水溶液，放入锥形瓶中，加入 25 mL 蒸馏水和 5 mL 6 M 的 HNO₃ 溶液，微热至 60~70 °C，用 KMnO₄ 溶液滴定，消耗 27.75 mL。写出滴定过程发生的反应的方程式；计算 KMnO₄ 溶液的浓度。

6-2 准确称取 0.4460 g 复合氧化物样品，放入锥形瓶中，加 25.00 mL 上述草酸钠溶液和 30 mL 6 M 的 HNO₃ 溶液，在 60~70 °C 下充分摇动，约半小时后得到无色透明溶液。用上述 KMnO₄ 溶液滴定，消耗 10.02 mL。根据实验结果推算复合氧化物中锰的价态，给出该复合氧化物的化学式，写出样品溶解过程的反应方程式。已知 La 的原子量为 138.9。

第 7 题 (14 分) AX₄ 四面体 (A 为中心原子，如硅、锗；X 为配位原子，如氧、硫) 在无机化合物中很常见。四面体 T₁ 按下图所示方式相连可形成一系列“超四面体” (T₂、T₃···)：



7-1 上图中 T_1 、 T_2 和 T_3 的化学式分别为 AX_4 、 A_4X_{10} 和 $A_{10}X_{20}$ ，推出超四面体 T_4 的化学式。

7-2 分别指出超四面体 T_3 、 T_4 中各有几种环境不同的 X 原子，每种 X 原子各连接几个 A 原子？在上述两种超四面体中每种 X 原子的数目各是多少？

7-3 若分别以 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 为结构单元共顶点相连（顶点 X 原子只连接两个 A 原子），形成无限三维结构，分别写出所得三维骨架的化学式。

7-4 欲使上述 T_3 超四面体连接所得三维骨架的化学式所带电荷分别为 +4、0 和 -4，A 选 Zn^{2+} 、 In^{3+} 或 Ge^{4+} ，X 取 S^{2-} ，给出带三种不同电荷的骨架的化学式（各给出一种，结构单元中的离子数成简单整数比）。

第 8 题 (9 分) 由烷基镁热分解制得镁的氢化物。实验测定，该氢化物中氢的质量分数为 7.6%，氢的密度为 0.101 g cm^{-3} ，镁和氢的核间距为 194.8 pm 。已知氢原子的共价半径为 37 pm ， Mg^{2+} 的离子半径为 72 pm 。

8-1 写出该氢化物中氢的存在形式，并简述理由。

8-2 将上述氢化物与金属镍在一定条件下用球磨机研磨，可制得化学式为 Mg_2NiH_4 的化合物。X 射线衍射分析表明，该化合物的立方晶胞的面心和顶点均被镍原子占据，所有镁原子的配位数都相等。推断镁原子在 Mg_2NiH_4 晶胞中的位置（写出推理过程）。

8-3 实验测定，上述 Mg_2NiH_4 晶体的晶胞参数为 646.5 pm ，计算该晶体中镁和镍的核间距。已知镁和镍的原子半径分别为 159.9 pm 和 124.6 pm 。

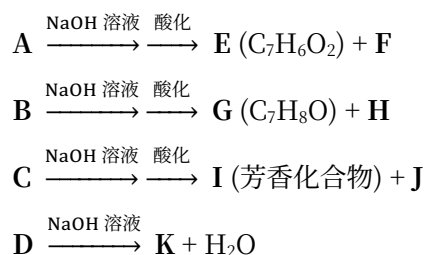
8-4 若以材料中氢的密度与液态氢密度之比定义储氢材料的储氢能力，计算 Mg_2NiH_4 的储氢能力（假定氢可全部放出；液氢的密度为 0.0708 g cm^{-3} ）。

第 9 题 (7 分) 化合物 A、B 和 C 互为同分异构体。它们的元素分析数据为：碳 92.3%，氢 7.7%。1 mol A 在氧气中充分燃烧产生 179.2 L 二氧化碳（标准状况）。A 是芳香化合物，分子中所有的原子共平面；B 是具有两个支链的链状化合物，分子中只有两种不同化学环境的氢原子，偶极矩等于零；C 是烷烃，分子中碳原子的化学环境完全相同。

9-1 写出 A、B 和 C 的分子式。

9-2 画出 A、B 和 C 的结构简式。

第10题 (11分) 化合物 A、B、C 和 D 互为同分异构体，分子量为 136，分子中只含碳、氢、氧，其中氧的含量为 23.5%。实验表明：化合物 A、B、C 和 D 均是一取代芳香化合物，其中 A、C 和 D 的芳环侧链上只含一个官能团。4 个化合物在碱性条件下可以进行如下反应：



10-1 写出 A、B、C 和 D 的分子式。

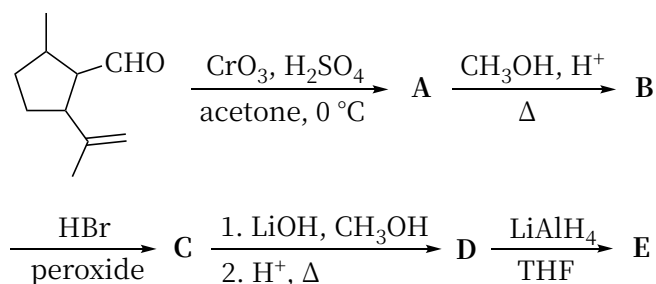
10-2 画出 A、B、C 和 D 的结构简式。

10-3 A 和 D 分别与 NaOH 溶液发生了哪类反应？

10-4 写出 H 分子中官能团的名称。

10-5 现有如下溶液：HCl、HNO₃、NH₃·H₂O、NaOH、NaHCO₃、饱和 Br₂ 水、FeCl₃ 和 NH₄Cl。从中选择合适试剂，设计一种实验方案，鉴别 E、G 和 I。

第11题 (10分) 1941 年从猫薄荷植物中分离出来的荆芥内酯可用作安眠药、抗痉挛药、退热药等。通过荆芥内酯的氢化反应可以得到二氢荆芥内酯，后者是有效的驱虫剂。为研究二氢荆芥内酯的合成和性质，进行如下反应：



acetone: 丙酮; peroxide: 过氧化物; THF: 四氢呋喃

写出 A、B、C、D 和 E 的结构简式（不考虑立体异构体）。