

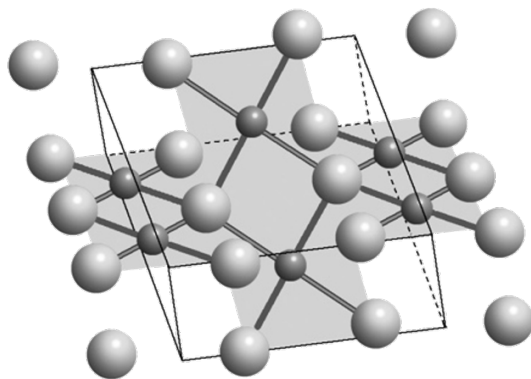
## 第 27 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

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）。

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。  
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： $\text{Mg} + 2 \text{NaI} \rightarrow \text{MgI}_2 + 2 \text{Na}$ ，指出原因。  
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。  
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  $\text{M}$  表示）。  
2-5 向含  $[\text{cis-Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  的溶液中加入氨水，析出含  $\{\text{Co}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_3\}^{6+}$  的难溶盐。  
 $\{\text{Co}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_3\}^{6+}$  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  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{NaCl}$  的混合物中加入浓硫酸制得化合物  $\text{X}$  ( $154.9 \text{ g mol}^{-1}$ )。X 为暗红色液体，沸点  $117 \text{ }^\circ\text{C}$ ，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。  
2-7 实验得到一种含钯化合物  $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z](\text{ClO}_4)_2$ ，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  $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z](\text{SCN})_2$ ，则 C 和 H 的质量分数分别为 40.46% 和 5.94%。通过计算确定  $\text{Pd}[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z](\text{ClO}_4)_2$  的组成。

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）。

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： $2A \rightarrow C + 2e^-$ ；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。

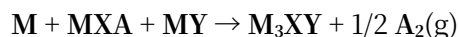
第4题 (7分) 人体中三分之二的阴离子是氯离子，主要存在于胃液和尿液中。可用汞量法测定体液中的氯离子：以硝酸汞(II)为标准溶液，二苯卡巴腴为指示剂。滴定中Hg<sup>2+</sup>与Cl<sup>-</sup>生成电离度很小的HgCl<sub>2</sub>，过量的Hg<sup>2+</sup>与二苯卡巴腴生成紫色螯合物。

4-1 简述配制硝酸汞溶液时必须用硝酸酸化的理由。

4-2 称取1.713 g Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O，配制成500 mL溶液作为滴定剂。取20.00 mL 0.0100 mol L<sup>-1</sup> NaCl标准溶液注入锥形瓶，用1 mL 5% HNO<sub>3</sub>酸化，加入5滴二苯卡巴腴指示剂，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。

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滴二苯卡巴腴指示剂，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）。

第5题 (10分) M<sub>3</sub>XY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(X) < Z(M) < Z(Y)。M<sub>3</sub>XY可由M和X、M和Y的二元化合物在约500 K，3 MPa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<sub>2</sub>无色无味。反应消耗0.93 g M可获得0.50 L A<sub>2</sub>气体(25 °C, 100 kPa)。(气体常量R = 8.314 kPa L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

5-1 计算M的摩尔质量。

5-2 A、M、X、Y各是什么？

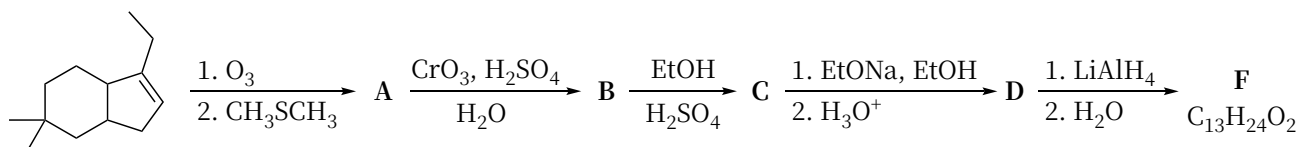
5-3 写出M<sub>3</sub>XY发生水解的方程式。

5-4 M<sub>3</sub>XY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。

第6题 (10分) 某同学从书上得知，一定浓度的Fe<sup>2+</sup>、Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、Ni<sup>2+</sup>、MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>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、稀硫酸以及试管、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 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。

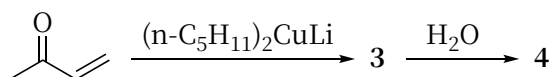


**第 8 题** (10 分) 画出下列反应中合理的、带电荷中间体 1、3、5、7 和 8 以及产物 2、4、6、9 和 10 的结构简式。

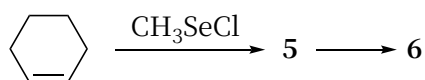
8-1



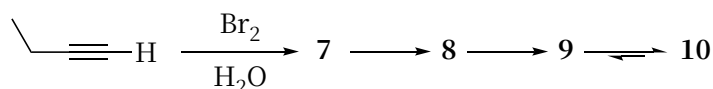
8-2



8-3

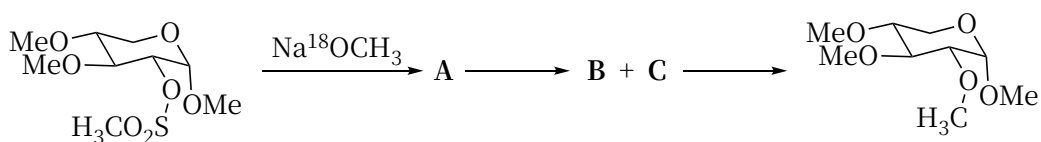


8-4

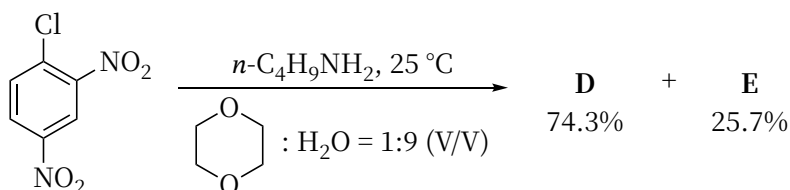


**第 9 题** (12 分)

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%。



9-2-1 画出产物 D 和 E 的结构简式。

9-2-2 指明此反应所属的**具体**反应类型。

9-2-3 简述 D 产率较高的原因。

9-2-4 简述反应体系加入二氧六环的原因。