



## COBP·中国化学奥林匹克竞赛（初赛）模拟试题（31-07）

命题人：鲁·人来疯

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	总分
满分	10	12	10	18	7	14	10	9	10	100
得分										

- 竞赛时间 3 小时。迟到超过半小时者不能进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到，把试卷（背面朝上）放在桌面上，立即起立撤离考场。
- 试卷装订成册，不得拆散。所有解答必须写在指定的方框内，不得用铅笔填写。草稿纸在最后一页。不得持有任何其他纸张。
- 姓名、报名号和所属学校必须写在首页左侧指定位置，写在其他地方者按废卷论处。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

相对原子质量																	
H 1.008															He 4.003		
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.41	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc [98]	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La— Lu	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac— La	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

## 第一题（10分）

- 1-1 碘仿和氧气在日光下反应得到碘和二氧化碳。
- 1-2 四硝基甲烷在加热时发生爆炸。
- 1-3 草酸钠热分解得到四种产物，这四种产物均含碳元素，其中两种为气体，一种是碳单质，7mol 的草酸钠可以得到 2mol 的碳单质。
- 1-4 碘酸钾和二氧化硫在水存在的条件下按 2: 5 进行反应，最后溶液呈强酸性。
- 1-5 硫酸氧钛与硫代硫酸钠在有水的条件下反应，生成  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  和三种含有 S 的物质，且这三种物质为 1: 1: 1。
- 1-6 氯金酸与碳酸钾，饱和的乙醚磷溶液反应，可以得到金单质和二氧化碳，二者系数比为 5: 12，将产物倒入水中，可以形成酸性缓冲溶液。

## 第二题（14分）

- 2-1 同位素的不同对于许多物质的性质有一些微小影响，而非高中化学所说的完全相同。
- 2-1-1 比较  $\text{ND}_3\text{H}^+$  与  $\text{NH}_4^+$  的  $\text{pK}_a$  ( $\text{ND}_3\text{H}^+$  的数值为电离  $\text{H}^+$  和  $\text{D}^+$  的平均化后的数值) 哪个更大，阐明原因。
- 2-1-2 二氧化碳在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{D}_2\text{O}$  中的  $\text{pK}_a$  有所不同，试比较哪一种溶剂的  $\text{pK}_a$  更大
- 2-2 求解重铬酸银在  $\text{pH}=3$  的条件下的溶解度，在此条件下，可以忽略  $\text{Ag}^+$  的水解。
- 已知:





## COBP·中国化学奥林匹克竞赛（初赛）模拟试题（31-07）



**2-3** 乙醛酸作为一个重要的化工中间体在诸多产品合成中有广泛的应用，现在主要利用乙烯氧化法，乙醛氧化法等，现在新研发了一种新的通过电化学来制备乙醛酸的方法，该方法通过草酸电解还原而得到乙醛酸。

**2-3-1** 给出阴极的电极反应式。

**2-3-2** 该方法有什么优点。

**2-3-3** 该方法有可能得到几种其他产物，给出其中两种副产物。

### 第三题（10分）

向新制备的  $\text{AgCl}$  中加入  $\text{P}(\text{OEt})_3$  可以得到一种结构对称的配合物，将该物质纯化，取 10.5190g 该物质，溶于 100ml 水中，若全部溶解，则根据理论计算凝固点可以降低  $0.1580^\circ\text{C}$ 。

已知  $K_f = 1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $K_b = 0.52\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

**3-1** 若全部溶解，求现在该溶液的沸点。

**3-2** 画出此物质的结构。

**3-3** 于此类似，向  $\text{AgI}$  中加入三苯基膦，而后用二氯甲烷和乙醚溶液萃取，可以得到一种化学式和上述物质类似的物质，但是结构却不同，可以近似看作有对称中心，据此画出该物质的结构。

### 第四题（18分）

**4-1** 某科研人员企图使用这样一种方法来制备双氮配合物：

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}$ （物质 **A**）先与一当量的吡啶(py)反应，得到没有外界的六配位配合物 **B**，而后化合物 **B** 再与  $\text{NO}$  反应，得到双氮配合物 **C**

**4-1-1** 给出物质 **A** 的所有异构体。

**4-1-2** 给出物质 **B** 的所有异构体。

**4-1-3** 给出这两步反应的方程式。

**4-2** 无机反应机理与有机反应机理不同，充满了变化与趣味。过二硫酸根在有光照的条件下可以与氧气反应生成臭氧负离子  $\text{O}_3^-$ ，在反应过程中有一个羟基自由基生成，据此写出反应机理。

**4-3**  $\text{NHal}_3$  的水解很有特点，因而从基础无机化学贯穿到高等无机化学

**4-3-1** 写出  $\text{NCl}_3$  水解并得到最终产物的分步反应方程式(并非机理)，其中  $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9.42$   $\text{p}K_a(\text{HClO}) = 7.55$ 。

**4-3-2**  $\text{NBr}_3$  的水解机理与  $\text{NCl}_3$  的水解机理不同，但是二者的最终产物的形式相同，因而有人提出了其中一种机理，中间产物有  $\text{N}_2\text{Br}_4$  和  $\text{N}_2\text{Br}_5^+$  的生成，据此写出合适的反应机理。

### 第五题（7分）

锡的合金早在商周时期就得到了广泛的应用，现代化学中有许多测量 Sn 含量的方法，以下是碘量法测定锡合金中锡含量的方法。

碘酸钾溶液的配制：首先称取基准碘酸钾 1.7840g，并且与 10g 的碘化钾溶于 100ml 水中，稀释到 1000ml。

称取试样 0.5012g，置于 500ml 锥形瓶中，加入适量硫酸和硝酸溶解试样，待样品全部溶解后，加热煮沸，冷却，用水冲洗瓶壁，加入适量的水，80ml 的浓盐酸，三氯化锡溶液 2



### COBP·中国化学奥林匹克竞赛（初赛）模拟试题（31-07）

滴，纯铝 2g，保持体系恒压，加热，随后冷却至 10°C 左右，立即加入碘化钾溶液 5ml 和淀粉指示剂 5ml，迅速用碘酸钾标准溶液滴定到蓝色不再消失，消耗 18.52ml。

5-1 写出滴定过程中的化学方程式。

5-2 计算锡合金中锡的质量分数。

#### 第六题（14 分）

$\text{BiF}_3$  的晶体可以看作 Bi 和 F 均做 ABAB 堆积（A、B 均不表示球的密堆积层，仅表示层与层的放置方式），Bi 填在 F 的八面体空穴中，且该晶体属于四方晶系。

已知其中三个 F 的原子坐标为：(0, 0, 0.500)、(0.767, 0.609, 0.500)、(0.891, 0.267, 0)

6-1 画出该晶体沿着 c 轴的投影图。

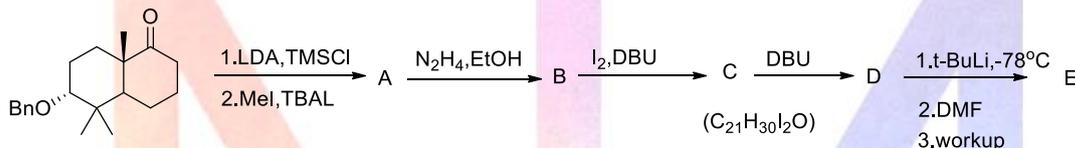
6-2 指出该晶体的最小重复单位，一个正当晶胞中有几个这样的最小重复单位。

6-3 指出晶体中 Bi 的配位多面体的连接方式。

6-4 画出该晶体的正当晶胞。

6-5 若晶体中相距最近的 F-F 距离为 2.68Å，次近的 F-F 距离为 2.84Å，据此求出晶体的密度。

第七题（10 分）根据题目信息，给出 A、B、C、D、E 的结构，不要求立体化学。



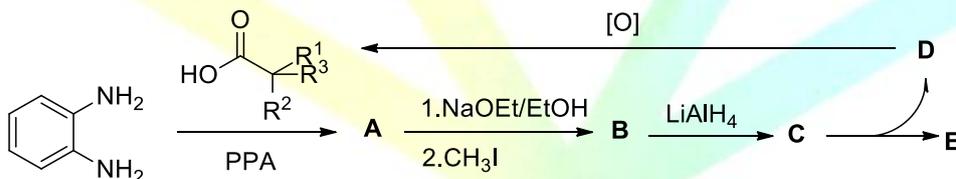
提示：B→C 的反应中  $\text{I}_2$  做亲电试剂

#### 第八题（9 分）

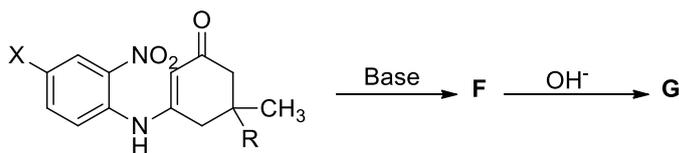
研究人员发现了一个对邻苯二胺进行甲基化的一个策略，下图是该反应的一个缩略，已知第二步反应中加入了过量的碘甲烷。

8-1-1 给出 A、B、C、D、E 的结构。

8-1-2 由 D 到底物可以选择什么试剂。



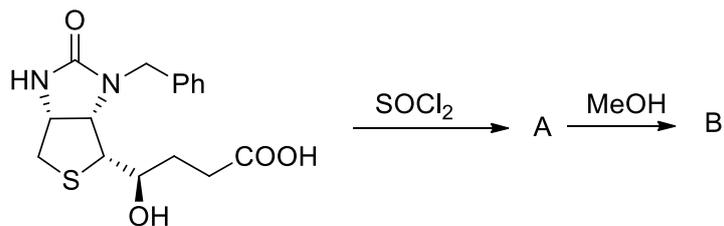
8-3 试着给出 F、G 的结构，G 中含有 3 个氧原子，其中两个为羧基上的 O 原子。



#### 第九题（10 分）

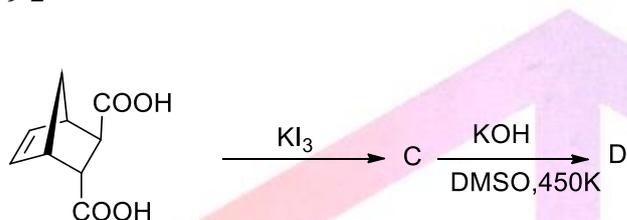
邻基参与是很多立体化学的重要形成原因，例如下面两个例子。

9-1



在生成 **A** 的过程中经历了多个中间体，画出其中最后两个中间体并且给出 **A**、**B** 结构。倒数第二个中间体中含有两个 Cl 原子，**B** 中仍然仅含有一个五元环。

9-2



在生成 **C** 的过程中有两个带电荷的中间体，请画出这两个中间体并且给出 **C**、**D** 结构，其中 **D** 中含有一个全部由碳原子组成的小环。

郑重声明：本试题及答案版权归出题人所有，未经出题人授权，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。