

## 第 27 届中国化学奥林匹克(初赛)试题、解答、评分标准及评分细则

### 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。

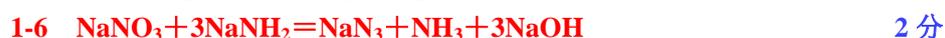
1-2 将 KCN 加入到过量的  $\text{CuSO}_4$  水溶液中。

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 方程式正确才能得满分。

2 若全部物质皆写对而未配平, 可得 1 分。

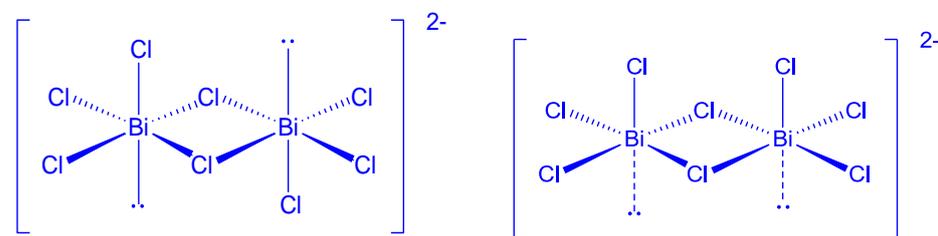
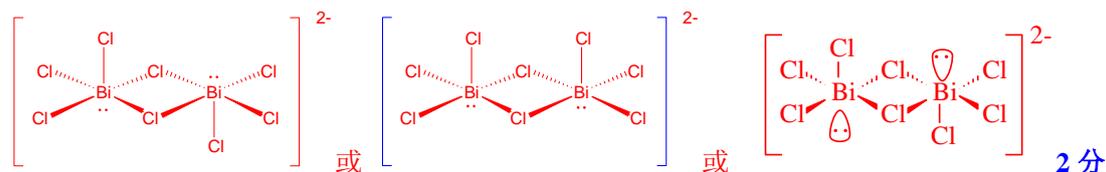
1-4 写成  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{CO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NCCH}_2\text{O}^- + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  也可得 4 分

1-5 产物中有单质铁, 不得份。

### 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:



.....

未画成楔形键不扣分;

不画电子对不扣分;

若画了电子对, 但画成如上面蓝图所示的实线, 扣 0.5 分;

虽画成虚线但远离 Bi 原子, 扣 0.5 分;

不写电荷或写错，扣 0.5 分

杂化轨道类型： $sp^3d^2$

1 分

不写主量子数，不扣分；

写成  $d^2 sp^3$ ，不得分。

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

$\text{MgI}_2$  在液氨中难溶。

1 分

答微溶或溶解度小，也可得 1 分。

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。

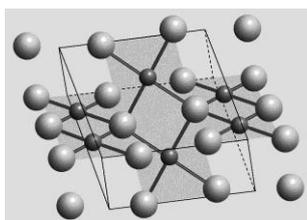
阳极

1 分

9/4mol

1 分

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)。

2-4-1:  $m=4$ ,  $n=4$ 。

$m$ : 0.5 分,  $n$ : 0.5 分

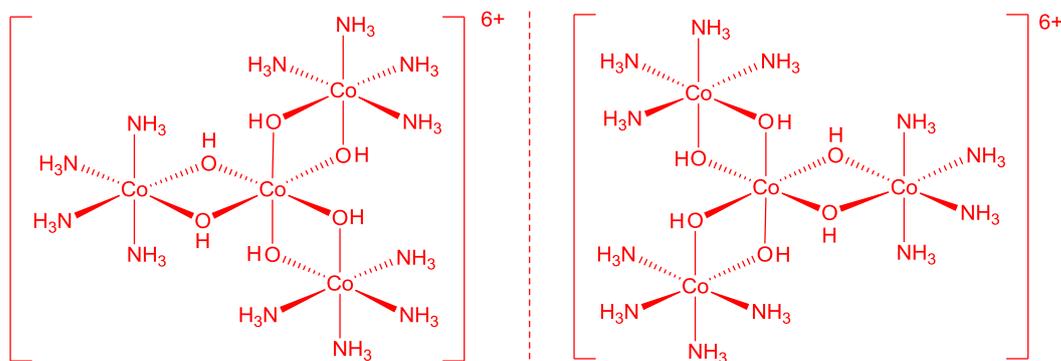
2-4-2:  $p=4$ ,  $q=4$ 。

$p$ : 0.5,  $q$ : 0.5 分

2-4-3:  $\text{MO}$ 。

$\text{MO}$ : 1 分

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。

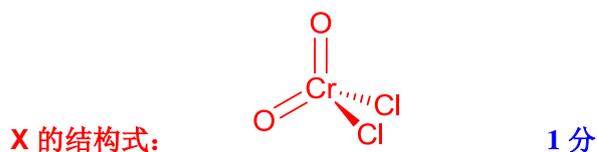


4 分

未画成楔形键，也得 4 分  
 只画出 1 个对映体，也得 4 分  
 不标电荷或电荷标错，扣 0.5 分

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： $CrO_2Cl_2$  2 分



画成两个 Cr-O 单键，可得 0.5 分；画成一个双键，一个单键，不得分。

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。

解法一：

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

$Pd[C_xH_yN_z](SCN)_2$  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)

综合(1)、(2)，解得： $x=13.89 \approx 14$ ， $y=28$  1 分

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  $M=557.7 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$  1 分

$z = \{557.7 - [106.4 + 12.01 \times 14 + 1.008 \times 28 + 2 \times (35.45 + 64.00)]\} / 14.01 = 3.99 = 4$  0.5 分

$Pd[C_xH_yN_z](ClO_4)_2$  的组成为  $Pd[C_{14}H_{28}N_4](ClO_4)_2$  。 0.5 分

解法二：

设  $Pd[C_xH_yN_z](ClO_4)_2$  的摩尔质量为  $M$ ，比较  $Pd[C_xH_yN_z](ClO_4)_2$  和  $Pd[C_xH_yN_z](SCN)_2$  知，  
 $Pd[C_xH_yN_z](SCN)_2$  的摩尔质量为： $M - 2 \times [35.45 + 64.00 - (32.01 + 12.01 + 14.01)] = M - 82.74 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$

根据 C 的质量分数，有：

$$12.01 \times x = 0.3015 M$$

$$12.01 \times (x+2) = 0.4046 \times (M - 82.74)$$

$$24.02 = (0.4046 - 0.3015) M - 0.4046 \times 82.74$$

解得： $M=557.7$ ， $x=14$  2 分

根据 H 的质量分数，有： $y = 557.7 \times 0.0506 / 1.008 = 27.99 = 28$  1 分

则： $z = \{557.7 - [106.4 + 12.01 \times 14 + 1.008 \times 28 + 2 \times (35.45 + 64.00)]\} / 14.01 = 3.99 = 4$  1 分

其他合理计算且得出正确结果亦得 4 分

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： $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

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 1 分

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

剩余 O<sub>2</sub> 的体积： $2.35 - 2 = 0.35$  1 分

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。 1 分

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。

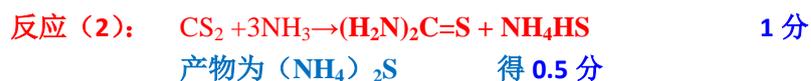
3-5 A 和 Au(I) 形成的配合物中配位原子是什么？

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

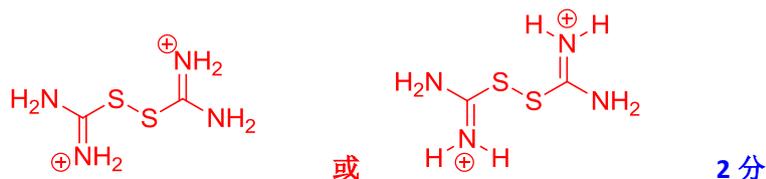


3-3



3-5 配位原子为 S。 1 分

3-6



写成下二式不得分：



**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。**

**1分**

$\text{H}_3\text{O}^+$  浓度增大，阻止  $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$  的生成。若写出了水解产物，但又错写为  $\text{HgO}$ ，不扣分。

**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 mol  $\text{L}^{-1}$  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：**

$$c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 1/2 \times 20.00 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ mol L}^{-1} / 10.20 \text{ mL} = 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad 0.5分$$

**500 mL 溶液中含硝酸汞的摩尔数（即样品中硝酸汞的摩尔数）：**

$$n[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad 0.5分$$

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

$$= \{1.713 \text{ g} - 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 324.6 \text{ g mol}^{-1}\} / (18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 6.78 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad 0.5分$$

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

该硝酸汞水合物样品的化学式： $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.38\text{H}_2\text{O}$  **0.5分**

**其他合理计算过程且答案正确，也得 2 分**

**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）。

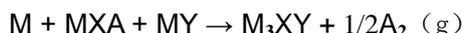
**0.500 mL 血清样品实际消耗的硝酸汞标准溶液为  $(1.53 - 0.80 \times 0.1) \text{ mL} = 1.45 \text{ mL}$  1分**

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

$$c(\text{Cl}) = n(\text{Cl})/V(\text{试样}) = 2.84 \times 10^{-5} \text{ mol} \div 0.500 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L mL}^{-1} = 5.68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad 1\text{分}$$

$$\text{相当于 } 35.45 \text{ g mol}^{-1} \times 5.68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 2.01 \times 10^2 \text{ mg/100mL} \quad 1\text{分}$$

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  $\text{M}$

$$\text{M 的摩尔质量: } 0.93 \text{ g} / 0.040 \text{ mol} = 23 \text{ g mol}^{-1} \quad 2\text{分}$$

5-2  $\text{A}$ :  $\text{H}$ ,  $\text{M}$ :  $\text{Na}$ ,  $\text{X}$ :  $\text{O}$ ,  $\text{Y}$ :  $\text{Cl}$  每个 0.5 分, 共 2 分

5-3  $\text{Na}_3\text{OCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{NaCl}$  1 分

5-4  $\text{M}$  的坐标:  $1/2, 0, 0$ ;  $0, 1/2, 0$ ;  $0, 0, 1/2$ 。

$\text{Y}$  的坐标:  $1/2, 1/2, 1/2$ 。 4 分

$\text{Na}_3\text{OCl}$ , 或 1 个正当晶胞, 或 1 个素晶胞。 1 分

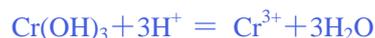
第6题(10分) 某同学从书上得知, 一定浓度的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{MnO}_4^{2-}$  和  $\text{CuCl}_3^-$  的水溶液都呈绿色。于是, 请老师配制了这些离子的溶液。老师要求该同学用蒸馏水、稀硫酸以及试管、胶头滴管、白色点滴板等物品和尽可能少的步骤鉴别它们, 从而了解这些离子溶液的颜色。请为该同学设计一个鉴别方案, 用离子方程式表述反应并说明发生的现象(若  $\text{A}$  与  $\text{B}$  混合, 必须写清是将  $\text{A}$  滴加到  $\text{B}$  中还是将  $\text{B}$  滴加到  $\text{A}$  中)。

答案:

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  $\text{CuCl}_3^-$  1 分



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  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (随酸量增加又溶解); 溶液变紫红且生成棕色沉淀的是  $\text{MnO}_4^{2-}$ 。 1 分+1 分



若第1步用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 评分标准同上。

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  $\text{Ni}^{2+}$ 。 1 分+1 分

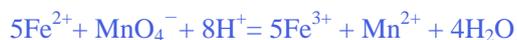




1分

凡使用题目所给的试剂、步骤合理、实验现象和方程式正确的其他答案，都可得分。

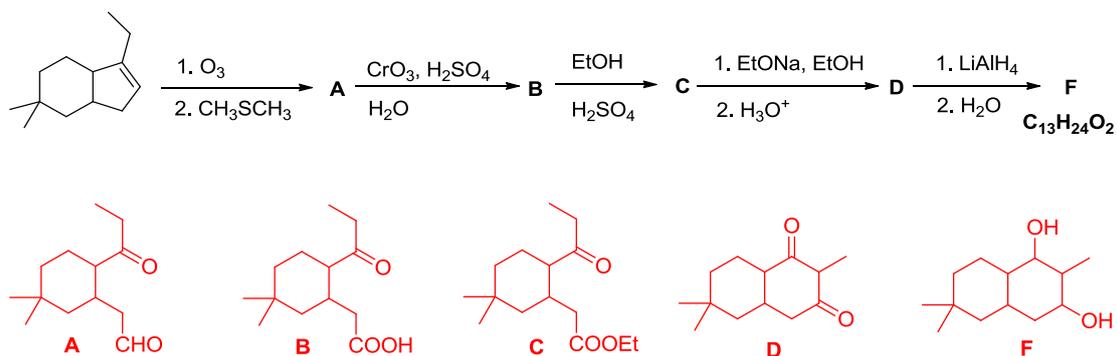
举例：取第2步中酸化 $\text{MnO}_4^{2-}$ 后得到的紫红色上层清液，分别滴加到 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的试液中，紫红色褪去的为 $\text{Fe}^{2+}$ 的溶液，不发生变化的是 $\text{Ni}^{2+}$ 。



$\text{Ni}^{2+}$ 不和 $\text{MnO}_4^-$ 发生反应。

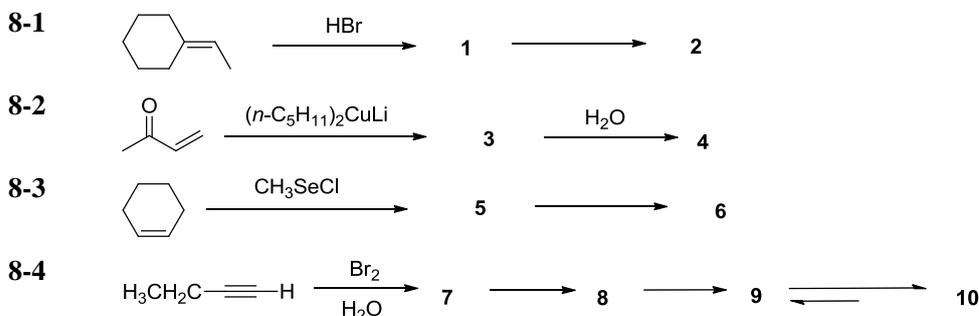
相应分值不变

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。



每个结构简式1分，其他答案不得分。

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。

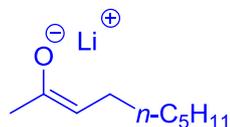
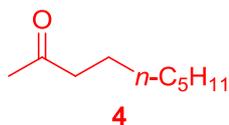
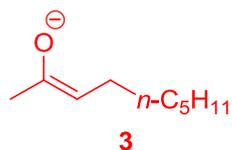


8-1



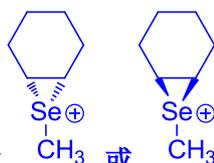
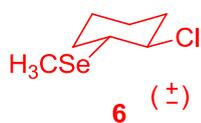
每结构简式1分，其他答案不得分。

8-2



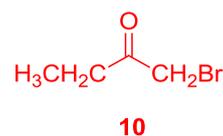
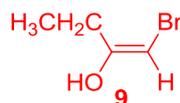
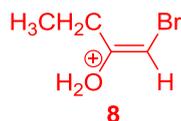
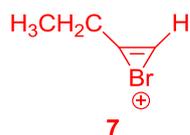
每结构简式 1 分，画成 **3** 也得分，其他答案不得分；

**8-3**



每结构简式 1 分，5 画成 **CH<sub>3</sub>** 或 **CH<sub>3</sub>** 也得 1 分，6 画成 **H<sub>3</sub>CSe** 或没有标出 ( $\pm$ ) 得 0.5 分，其他答案不得分

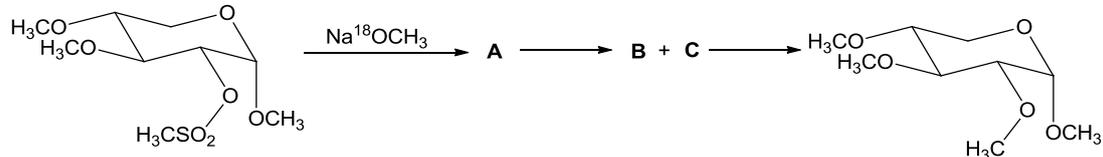
**8-4**



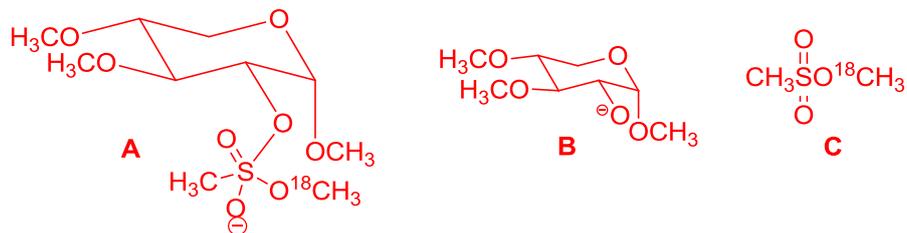
每个结构简式 1 分，7 画成 **H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C**，8 画成 **H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C** 也得 1 分，其他答案不得分。

**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。



答案:

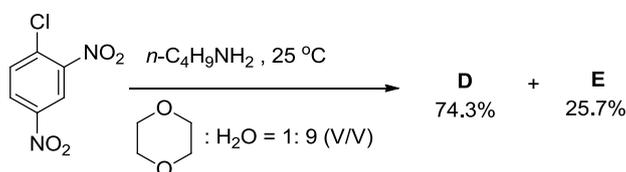


A: 2 分

B 和 C 可互换, 每结构简式 2 分

其他答案不得分。

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。

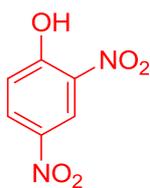
(3) 简述 D 产率较高的原因。

(4) 简述反应体系加入二氧六环的原因。

(1)



D



E

每结构简式 1 分, 其他答案不得分。

(2)

芳香亲核取代反应

1 分, 只答取代反应给 0.5 分。

(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, 因此使得 D 的产率高。 2 分

(4)

为了增加有机反应物在水中的溶解度。 1 分

其他答案不得分。

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。本试卷和相应答案将分别于 2013 年 9 月 8 日 12:00 和 15 日 12:00 在网站 <http://edu.sina.com.cn/> 上公布。