

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 CuSO_4 水溶液中。

1-3 在碱性溶液中, Cr_2O_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 Fe_3O_4 。

1-6 将 NaNO_3 粉末小心加到熔融的 NaNH_2 中, 生成 NaN_3 (没有水生成)。

1-1 $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ 2 分

1-2 $4\text{CN}^- + 2\text{Cu}^{2+} = 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2$ 2 分

1-3 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 10\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 5\text{H}_2\text{O}$ 2 分

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

1-5 $3\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 2 分

1-6 $\text{NaNO}_3 + 3\text{NaNH}_2 = \text{NaN}_3 + \text{NH}_3 + 3\text{NaOH}$ 2 分

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。

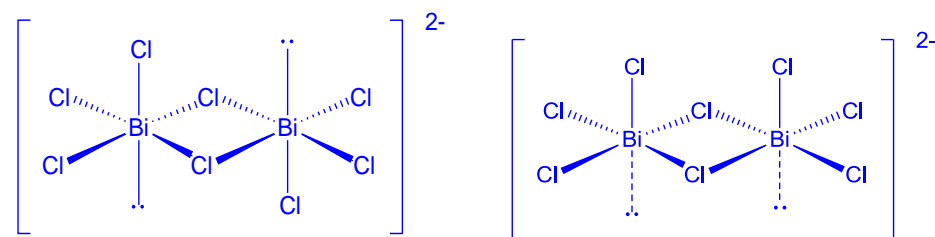
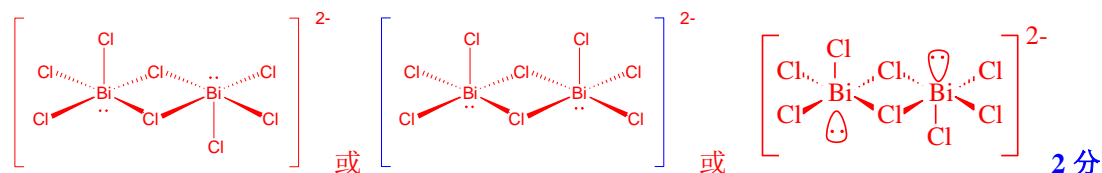
1-4 写成 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{CO} + 4\text{OH}^- = 4\text{NCCH}_2\text{O}^- + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 也可得 4 分

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

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 Na_4Pb ，随后转化为 Na_4Pb_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。

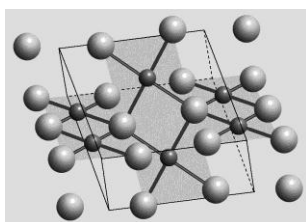
阳极

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 M 表示)。

2-4-1: $m=4$, $n=4$ 。

m : 0.5 分, n : 0.5 分

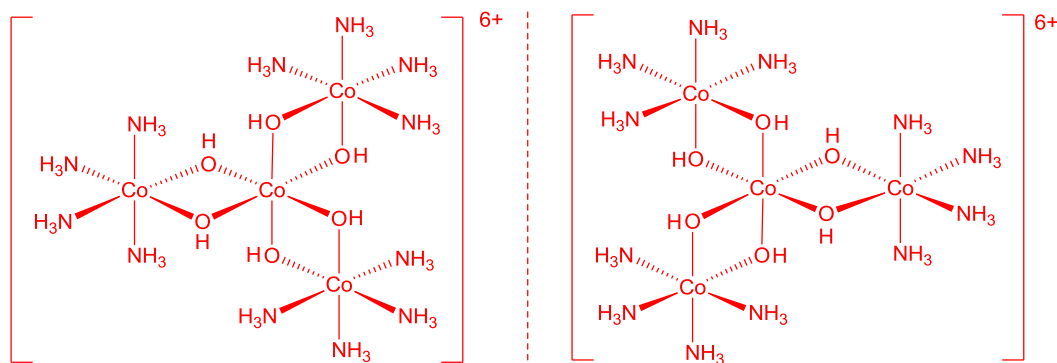
2-4-2: $p=4$, $q=4$ 。

p : 0.5, q : 0.5 分

2-4-3: MO 。

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。

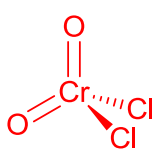


4 分

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 g mol^{-1})。X 为暗红色液体，沸点 117°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

X 的结构式： 1 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 O₂、CO₂、H₂O 和 N₂ 的体积比（空气中 O₂ 和 N₂ 体积比按 21: 79 计；设尾气中 CO₂ 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 O₂ 生成 1 体积 CO₂ 和 2 体积 H₂O 1 分

由于 O₂ 的利用率为 85%，反应前 O₂ 的体积 $2/0.85 = 2.35$

剩余 O₂ 的体积： $2.35 - 2 = 0.35$ 1 分

混合气中 N₂ 的体积： $2.35 \times 79/21 = 8.84$ N₂ 不参与反应，仍保留在尾气中。

汽车尾气中，O₂、CO₂、H₂O 和 N₂ 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⁻¹，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) CS₂ 与氨反应；(3) CaCN₂ 和 (NH₄)₂S 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 Fe³⁺、H₂O₂ 和 O₂）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。

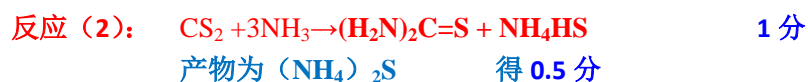
3-5 A 和 Au(I) 形成的配合物中配位原子是什么？

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

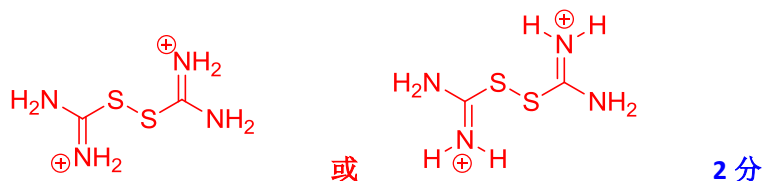


3-3

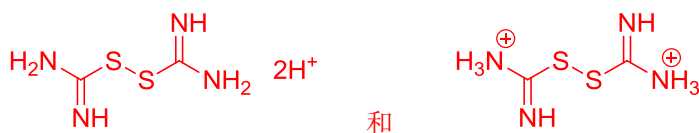


3-5 配位原子为 S。 1 分

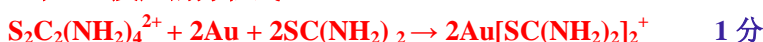
3-6



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，二苯卡巴脲为指示剂。滴定中 Hg^{2+} 与 Cl^- 生成电离度很小的 HgCl_2 ，过量的 Hg^{2+} 与二苯卡巴脲生成紫色螯合物。

4-1 简述配制硝酸汞溶液时必须用硝酸酸化的理由。

抑制 Hg^{2+} 水解。

1 分

H_3O^+ 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 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 L⁻¹ NaCl 标准溶液注入锥形瓶，用 1 mL 5% HNO_3 酸化，加入 5 滴二苯卡巴脲指示剂，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：

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

500 mL 溶液中含硝酸汞的摩尔数（即样品中硝酸汞的摩尔数）：

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

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

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

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

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 滴二苯卡巴脲指示剂，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）。

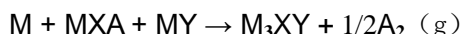
0.500 mL 血清样品实际消耗的硝酸汞标准溶液为 $(1.53 - 0.80 \times 0.1) \text{ mL} = 1.45 \text{ mL}$ 1 分

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

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

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

第 5 题 (10 分) M_3XY 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 $Z(\text{X}) < Z(\text{M}) < Z(\text{Y})$ 。 M_3XY 可由 M 和 X 、 M 和 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：



A_2 无色无味。反应消耗 0.93g M 可获得 0.50 L 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 M 的摩尔质量。

5-2 A 、 M 、 X 、 Y 各是什么？

5-3 写出 M_3XY 发生水解的方程式。

5-4 M_3XY 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。

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 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 A : H , M : Na , X : O , Y : 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 M 的坐标: $1/2, 0, 0$; $0, 1/2, 0$; $0, 0, 1/2$ 。

Y 的坐标: $1/2, 1/2, 1/2$ 。 4 分

Na_3OCl , 或 1 个正当晶胞, 或 1 个素晶胞。 1 分

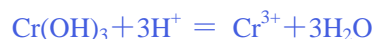
第 6 题 (10 分) 某同学从书上得知，一定浓度的 Fe^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 、 Ni^{2+} 、 MnO_4^{2-} 和 CuCl_3^- 的水溶液都呈绿色。于是，请老师配制了这些离子的溶液。老师要求该同学用蒸馏水、稀硫酸以及试管、胶头滴管、白色点滴板等物品和尽可能少的步骤鉴别它们，从而了解这些离子溶液的颜色。请为该同学设计一个鉴别方案，用离子方程式表述反应并说明发生的现象（若 A 与 B 混合，必须写清是将 A 滴加到 B 中还是将 B 滴加到 A 中）。

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 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 MnO_4^{2-} 。 1 分+1 分



若第 1 步用稀 H_2SO_4 ，评分标准同上。

第 3 步：将 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 分别滴加到 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的试液中，都得到氢氧化物沉淀。颜色发生变化的是 Fe^{2+} ，不发生变化的是 Ni^{2+} 。 1 分+1 分

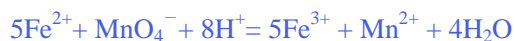




1分

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。

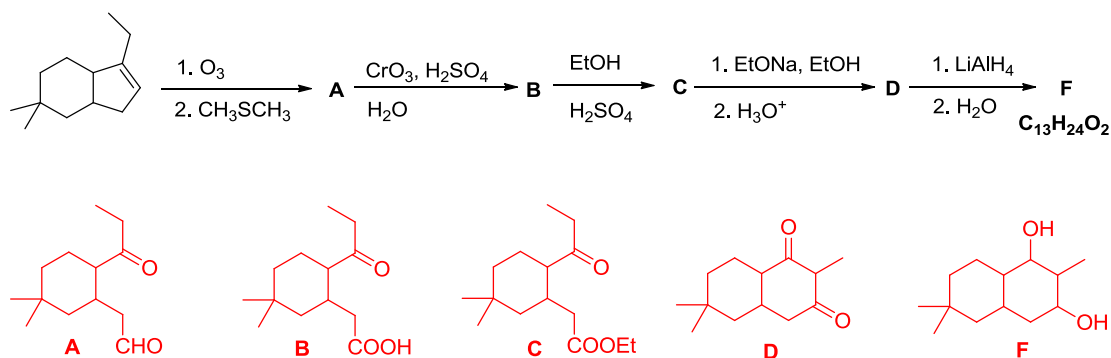
举例：取第2步中酸化 MnO_4^{2-} 后得到的紫红色上层清液，分别滴加到 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的试液中，紫红色褪去的为 Fe^{2+} 的溶液，不发生变化的是 Ni^{2+} 。



Ni^{2+} 不和 MnO_4^- 发生反应。

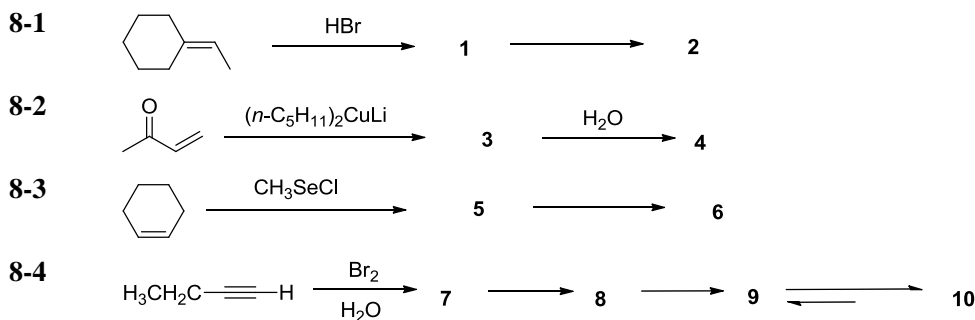
相应分值不变

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。



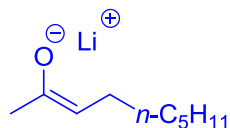
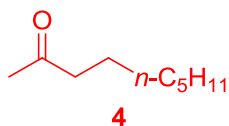
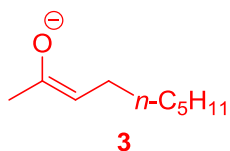
每个结构简式1分，其他答案不得分。

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。



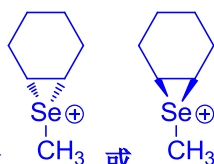
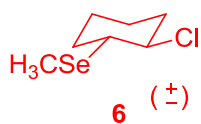
每结构简式1分，其他答案不得分。

8-2



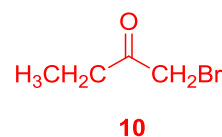
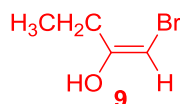
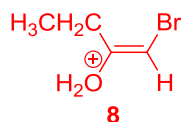
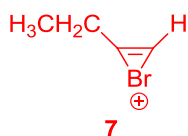
每结构简式 1 分，画成 **3** 也得分，其他答案不得分；

8-3



每结构简式 1 分，5 画成 CH_3 或 CH_3 也得 1 分，6 画成 H_3CSe 或没有标出 (\pm) 得 0.5 分，其他答案不得分

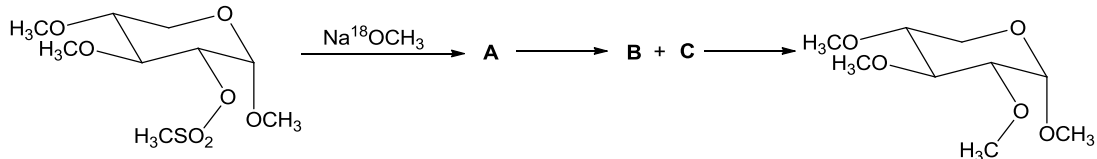
8-4



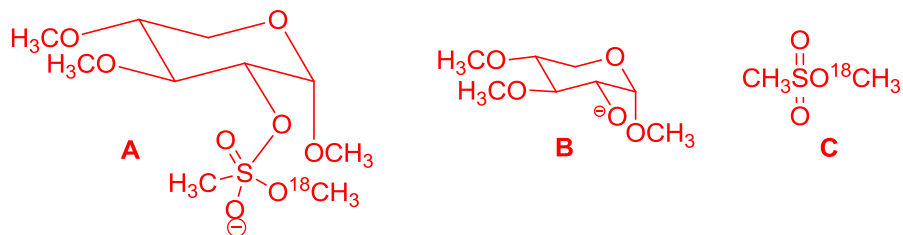
每个结构简式 1 分，7 画成 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}^+$ ，8 画成 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}^+$ 也得 1 分，其他答案不得分。

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}O 标记的甲醇钠研究如下反应，发现最终产物不含 ^{18}O 。根据实验事实画出中间体的结构简式。



答案:

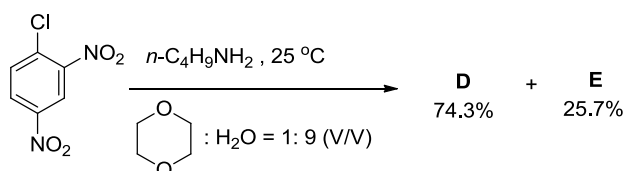


A: 2 分

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。