

## 2012-2018 年全国中学生化学竞赛（初赛）真题及答案

### 目录

2018 年第 32 届中国化学奥林匹克（初赛）试题及参考答案.....	2
2017 年第 31 届中国化学奥林匹克（初赛）试题及参考答案.....	14
2016 年第 30 届中国化学奥林匹克（初赛）试题及参考答案.....	26
2015 年第 29 届中国化学奥林匹克（初赛）试题及参考答案.....	35
2014 年第 28 届中国化学奥林匹克（初赛）试题及参考答案.....	43
2013 年第 27 届中国化学奥林匹克（初赛）试题及参考答案.....	56
2012 年第 26 届中国化学奥林匹克（初赛）试题.....	63

第 32 届中国化学奥林匹克(初赛)试题

第 1 题 (8 分)。根据所给条件按照要求书写化学反应方程式 (要求系数为最简整数比)。

1-1 氮化硅可用作 LED 的基质材料, 它可通过等离子体法由  $\text{SiH}_4$  与氨气反应制得。

1-2 将擦亮的铜片投入装有足量浓硫酸的大试管中, 微热片刻, 有固体析出但无气体产生, 固体为  $\text{Cu}_2\text{S}$  和另一种白色物质的混合物。

1-3 在  $50^\circ\text{C}$  水溶液中, 单质砷与过量  $\text{NaBH}_4$  反应制备砷氢化钠, 反应过程中析出硼砂  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 。

1-4 天然气的无机成因说十分诱人。据称, 地幔主成分之一的橄榄石与水 and 二氧化碳反应, 可生成甲烷。橄榄石以  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  表示, 反应后变为蛇纹石  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  和磁铁矿。

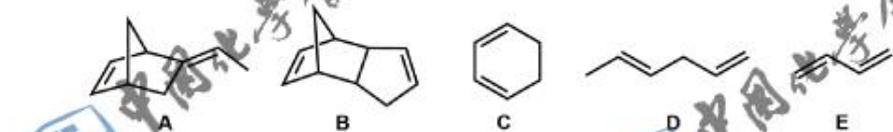
第 2 题 (8 分)

2-1  $195\text{K}$ , 三氯化二磷在二氯甲烷中与臭氧反应得到  $\text{P}_4\text{O}_{18}$ 。画出  $\text{P}_4\text{O}_{18}$  分子的结构示意图。

2-2  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  是一种极性溶剂, 其分子几何构型符合价层电子对互斥(VSEPR)模型。画出  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  的分子结构示意图(体现合理的成键及角度关系)。

2-3 2018 年足球世界杯比赛用球使用了生物基三元乙丙橡胶(EPDM)产品 Keltan Eco。EPDM 属三元共聚物, 由乙烯、丙烯及第三单体经溶液共聚而成。

2-3-1 EPDM 具有优良的耐紫外光、耐臭氧、耐腐蚀等性能。写出下列分子中不可用于制备 EPDM 的第三单体(可能多选, 答案中含错误选项不得分)。



2-3-2 合成高分子主要分为塑料、纤维和橡胶三大类, 下列高分子中与 EPDM 同为橡胶的是:

F 聚乙烯 G 聚丙烯腈 H 反式聚异戊二烯 I 聚异丁烯

第 3 题 (12 分)

为纪念门捷列夫发现元素周期律 150 周年, 国际纯粹和应用化学联合会将 2019 年设为“国际化学元素周期表年”。门捷列夫预言了多种当时未知的元素, A 即为其中之一。

将含元素 A 的砷化物矿在  $\text{N}_2$  气氛中  $800^\circ\text{C}$  处理, 分解产物中有 A 的硫化物 B; 随后升温至  $825^\circ\text{C}$  并向体系中通入氨气, 得到红色化合物 C, C 溶于发烟硝酸得白色沉淀 D, 经过滤洗涤, D 在  $600^\circ\text{C}$  与  $\text{COCl}_2$  反应, 产物冷却后得液体 E, E 遇水生成 D, 在  $\text{E}$  的  $0.1\text{mol L}^{-1}$  盐酸溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  得沉淀 B; 将 D 溶于  $\text{NaOH}$  溶液, 用硝酸调  $\text{H}^+$  浓度至约为  $0.3\text{mol L}^{-1}$ , 加入钼酸铵溶液, 常温下反应产生橙黄色沉淀 F, F 与十二钼磷酸结构等同; 将 D 加入  $\text{H}_3\text{PO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PO}_3$  的混合溶液可得黄绿色的亚磷酸盐沉淀 G, G 在碱性溶液中转化为黄色沉淀 H, H 放置时脱水变为 I, I 也可由 D 和 A 的单质在高温下反应产生, D 变为 I 失重 15.3%。

3-1 写出 A-I 的化学式。

3-2 写出 B 与氨气反应生成 C 的反应方程式。

3-3 写出 D 在  $\text{H}_3\text{PO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PO}_3$  中生成 G 的反应方程式。

第4题 (12分)

4-1 利用双离子交换膜电解法可以从含硝酸铵的工业废水中生产硝酸和氨。

4-1-1 阳极室得到的是哪种物质? 写出阳极半反应方程式。

4-1-2 阴极室得到的是哪种物质? 写出阴极半反应及获得相应物质的方程式。

4-2 电解乙酸钠水溶液, 在阳极收集到 **X** 和 **Y** 的混合气体。气体通过新制的澄清石灰水, **X** 被完全吸收, 得到白色沉淀。纯净的气体 **Y** 冷却到 90.23 K, 析出无色晶体, X-射线衍射表明, 该晶体属立方晶系, 体心立方点阵, 晶胞参数  $a = 530.4 \text{ pm}$ ,  $Z = 2$ , 密度  $\rho = 0.669 \text{ g cm}^{-3}$ 。继续冷却, 晶体转化为单斜晶系,  $a = 422.6 \text{ pm}$ ,  $b = 562.3 \text{ pm}$ ,  $c = 584.5 \text{ pm}$ ,  $\beta = 90.41^\circ$ 。

4-2-1 写出 **X** 的化学式; 写出 **X** 和石灰水反应的方程式。

4-2-2 通过计算推出 **Y** 的化学式 (**Y** 分子中存在三次旋转轴)。

4-2-3 写出电解乙酸钠水溶液时阳极半反应的方程式。

4-2-4 写出单斜晶系的晶胞中 **Y** 分子的数目。

4-2-5 降温过程中晶体转化为对称性较低的单斜晶体, 简述原因。

第5题 (10分) 元素同位素的类型及其天然丰度不仅决定原子量的数值, 也是矿物年龄分析、反应机理研究等的重要依据。

5-1 已知 Cl 有两种同位素  $^{35}\text{Cl}$  和  $^{37}\text{Cl}$ , 二者丰度比为 0.75 : 0.25; Rb 有  $^{85}\text{Rb}$  和  $^{87}\text{Rb}$ , 二者丰度比为 0.72 : 0.28。

5-1-1 写出气态中同位素组成不同的 RbCl 分子。

5-1-2 这些分子有几种质量数? 写出质量数, 并给出其比例。

5-2 年代测定是地质学的一项重要工作。Lu-Hf 法是上世纪 80 年代随着等离子发射光谱、质谱等技术发展而建立的一种新断代法。Lu 有两种天然同位素:  $^{176}\text{Lu}$  和  $^{177}\text{Lu}$ , Hf 有六种天然同位素:  $^{176}\text{Hf}$ ,  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{179}\text{Hf}$ ,  $^{180}\text{Hf}$  和  $^{181}\text{Hf}$ 。 $^{176}\text{Lu}$  发生  $\beta$  衰变生成  $^{176}\text{Hf}$ , 半衰期为  $3.716 \times 10^{10}$  年。 $^{177}\text{Hf}$  为稳定同位素且无放射性来源。地质工作者获得一块岩石样品, 从该样品的不同部位取得多个样本进行分析。其中的两组有效数据如下: 样本 1,  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  的比值为 0.28630 (原子比, 记为  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ),  $^{177}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  为 0.42850; 样本 2,  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  为 0.28239,  $^{177}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  为 0.01470。

(一级反应, 物种含量  $c$  随时间  $t$  变化的关系式:  $c = c_0 e^{-kt}$  或  $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ , 其中  $c_0$  为起始含量)

5-2-1 写出  $^{176}\text{Lu}$  发生  $\beta$  衰变的核反应方程式 (标出核电荷数和质量数)。

5-2-2 计算  $^{176}\text{Lu}$  衰变反应速率常数  $k$ 。

5-2-3 计算该岩石的年龄。

5-2-4 计算该岩石生成时  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  的比值。

第6题 (10分) 将 0.0167 mol  $\text{I}_2$  和 0.0167 mol  $\text{H}_2$  置于预先抽真空的特制 1 L 密闭容器中, 加热到 500 K, 体系达平衡, 总压强为 4.56 bar (1 bar = 100 kPa)。体系中存在如下反应关系:

- (1)  $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$   $K_{p1} = 2.00$
- (2)  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$   $K_{p2}$
- (3)  $\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$   $K_{p3} = 8.0 \times 10^{-6}$
- (4)  $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{g})$   $K_{p4}$

6-1 计算 1500 K 体系中  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  未分解时的分压。(  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  )

6-2 计算 1500 K 平衡体系中除  $\text{H}(\text{g})$  之外所有物种的分压。

6-3 计算  $K_p$ 。

6-4 计算  $K_p$ 。(若未算出  $K_p$ , 可设  $K_p = 10.0$ )

为使处理过程简洁方便, 计算中请务必使用如下约定符号! 在平衡表达式中默认各分压项均除以标准分压。

体系 总压	$\text{I}_2(\text{g})$ 起 始分压	$\text{I}_2(\text{g})$ 平 衡分压	$\text{I}(\text{g})$ 平 衡分压	$\text{H}_2(\text{g})$ 起 始分压	$\text{H}_2(\text{g})$ 平 衡分压	$\text{H}(\text{g})$ 平 衡分压	$\text{HI}(\text{g})$ 平 衡分压
$p$	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$y_0$	$y_1$	$y_2$	$z$

第7题 (10分) 蛋白质中的巯基可以作为配体。多种酶中存在金属-硫簇。在含硫配体的研究中, 得到一类过渡金属离子与乙二硫醇离子 ( $^-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ , 简称为  $\text{edt}^{2-}$ ) 形成的双核络离子  $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )。它们尽管通式相同, 但结构不同。  $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  中, 每个钒原子周围有六个硫原子配位, 通过两个V连线中心有三个互相垂直的2次轴; 当金属为Mn和Fe时, M周围有五个硫原子配位, 形成四方锥形排布,  $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  离子有对称中心。

7-1 画出  $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  的结构(忽略氢原子)。

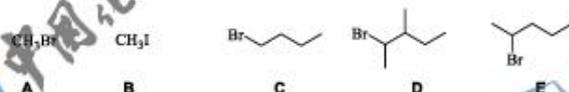
7-2 画出  $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 的结构(忽略氢原子)。

7-3 写出  $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  中钒的价电子组态。磁性测试表明, 它显抗磁性, 简述原因。

7-4  $[\text{Mn}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  可由  $\text{MnCl}_2$  溶液和  $\text{Na}_2(\text{edt})$  溶液在空气中反应得到, 写出反应方程式。

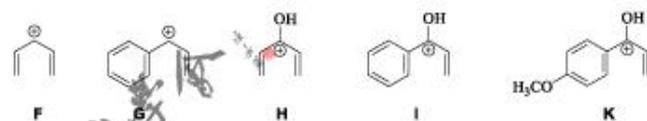
第8题 (11分)

8-1 以下化合物与乙胺均可发生亲核取代反应, 写出亲核取代反应的类型。

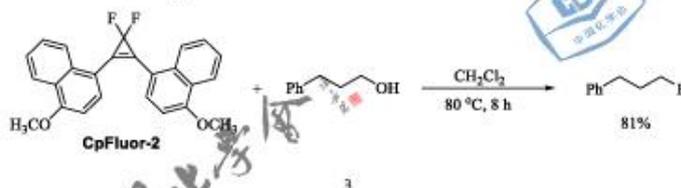


8-2 按亲核取代反应进行的快慢, 对以上化合物(用字母表示)进行排序(答题框中, 数字1表示最快, 5表示最慢)。

8-3 判定以下正离子(用字母表示)稳定性的顺序(答题框中, 数字1表示稳定性最高, 5表示稳定性最低)。



第9题 (9分) 近年来, 我国有机化学家发展了一些新型的有机试剂, 如氟化试剂 **CpFluors** 系列。在这些氟化试剂中, **CpFluor-2** 与醇反应可以高产率、高选择性地生成氟代物:



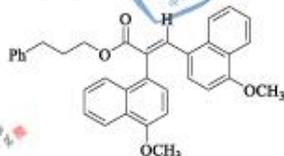
(提示：画结构简式时可用 Ar 代替 CpFluor-2 中的芳香取代基)

9-1 简要解释 CpFluor-2 中 C-F 键容易断裂的主要原因。

9-2 研究表明，反应体系中存在的痕量水可以加快反应进程，画出 CpFluor-2 与水反应所得产物的结构简式。

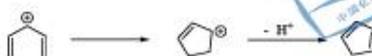
9-3 画出 3-苯基丙醇氟化过程中三个关键中间体的结构简式。

9-4 研究表明，9-3 的反应中存在一个重要的副产物，其结构式如下：



画出形成该副产物过程中三个关键中间体的结构简式。

第 10 题 (30 分) 以下正离子可以经过  $4\pi$  电子体系的电环化反应形成环戊烯正离子，该离子可以失去质子形成共轭烯烃：



根据以上信息，画出下列反应主要产物的结构简式 (产物指经后处理得到的化合物)。

10-1  (提示：A 为共轭二烯)	10-2  (提示：B 为共轭二烯)
10-3  (提示：i-Pr 为异丙基，n-Pr 为正丙基)	
10-4  (提示：AlCl3 是一个 Lewis 酸)	10-5  (提示：TiCl4 是一个 Lewis 酸)

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。本试题和相应答案将分别于 2018 年 9 月 2 日 14:00 和 9 月 7 日 14:00 在 [www.cchemsoc.org.cn](http://www.cchemsoc.org.cn) 网站上公布。

**第 32 届中国化学奥林匹克(初赛)试题 Chemy 估分答案 (初稿)**  
(2018 年 9 月 2 日 9:00 ~ 12:00)

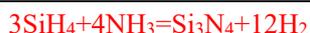
题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	总分
满分	8	8	12	12	10	10	10	11	9	10	100
得分											
评卷人											

- 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	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

**第 1 题 (8 分)** 根据所给条件按照要求书写化学反应方程式(要求系数为最简整数比)。

1-1 氮化硅可用作 LED 的基质材料,它可通过等离子体法由  $\text{SiH}_4$  与氨气反应制得。



1-2 将擦亮的铜片投入装有足量浓硫酸的大试管中,微热片刻,有固体析出但无气体产生,固体为  $\text{Cu}_2\text{S}$  和另一种白色物质的混合物。



1-3 在  $50^\circ\text{C}$  水溶液中,单质碲与过量  $\text{NaBH}_4$  反应制备碲氢化钠,反应过程中析出硼砂  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 。

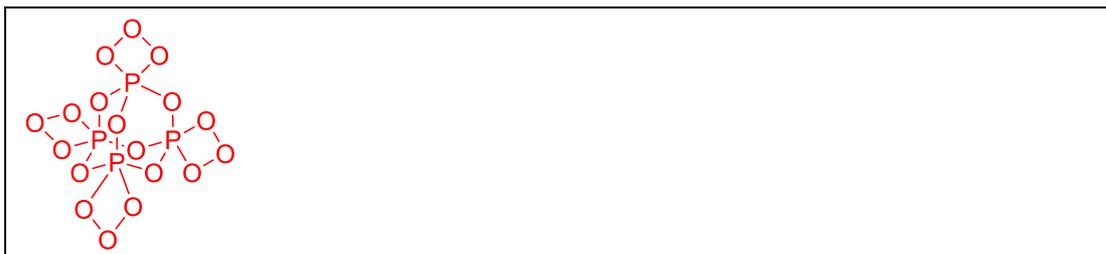


1-4 天然气的无机成因说十分诱人。据称,地幔主成分之一橄榄石与水和二氧化碳反应,可生成甲烷。橄榄石  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  表示,反应后变为蛇纹石  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  和磁铁矿。



**第 2 题 (8 分)**

2-1  $195\text{K}$ ,三氧化二磷在二氯甲烷中与臭氧反应得到  $\text{P}_4\text{O}_{18}$ 。画出  $\text{P}_4\text{O}_{18}$  分子的结构示意图。

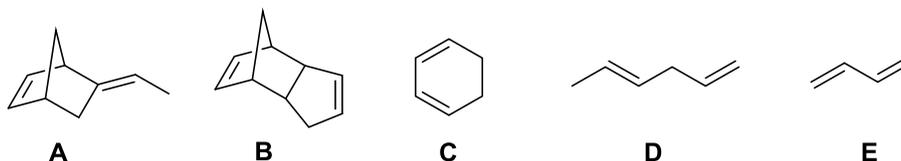


2-2  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  是一种极性溶剂, 其分子几何构型符合价层电子对互斥(VSEPR)模型。画出  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  的分子结构示意图(体现合理的成键及角度关系)。



2-3 2018 年足球世界杯比赛用球使用了生物基三元乙丙橡胶(EPDM)产品 Keltan Eco. EPDM 属三元共聚物, 由乙烯、丙烯及第三单体经溶液共聚而成。

2-3-1 EPDM 具有优良的耐紫外光、耐臭氧、耐腐蚀等性能。写出下列分子中不可用于制备 EPDM 的第三单体(可能多选, 答案中含错误选项不得分)。



CE

2-3-2 合成高分子主要分为塑料、纤维和橡胶三大类, 下列高分子中与 EPDM 同为橡胶的是:

F 聚乙烯 G 聚丙烯腈 H 反式聚异戊二烯 I 聚异丁烯

H

### 第 3 题 (12 分)

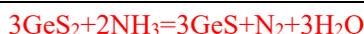
为纪念门捷列夫发现元素周期律 150 周年, 国际纯粹和应用化学联合会将 2019 年设为“国际化学元素周期表年”。门捷列夫预言了多种当时未知的元素, **A** 即为其中之一。

将含元素 **A** 的硫化物矿在  $\text{N}_2$  气氛中  $800^\circ\text{C}$  处理, 分解产物中有 **A** 的硫化物 **B**; 随后升温至  $825^\circ\text{C}$  并向体系中通入氨气, 得到红色化合物 **C**, **C** 溶于发烟硝酸得白色沉淀 **D**。经过滤洗涤, **D** 在  $600^\circ\text{C}$  与  $\text{COCl}_2$  反应, 产物冷却后得液体 **E**, **E** 遇水生成 **D**, 在 **E** 的  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  得沉淀 **B**; 将 **D** 溶于  $\text{NaOH}$  溶液, 用硝酸调  $\text{H}^+$  浓度至约为  $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 加入钼酸铵溶液, 常温下反应产生橙黄色沉淀 **F**, **F** 与十二钼磷酸结构等同; 将 **D** 加入  $\text{H}_3\text{PO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PO}_3$  的混合溶液可得黄绿色的亚磷酸盐沉淀 **G**, **G** 在碱性溶液中转化为黄色沉淀 **H**, **H** 放置时脱水变为 **I**, **I** 也可由 **D** 和 **A** 的单质在高温下反应产生, **D** 变为 **I** 失重 15.3%。

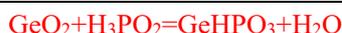
3-1 写出 **A**~**I** 的化学式。

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Ge	$\text{GeS}_2$	$\text{GeS}$	$\text{GeO}_2$	$\text{GeCl}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{GeHPO}_3$	$\text{Ge}(\text{OH})_2$	$\text{GeO}$

3-2 写出 **B** 与氨气反应生成 **C** 的反应方程式。



3-3 写出 **D** 在  $\text{H}_3\text{PO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PO}_3$  中生成 **G** 的反应方程式。



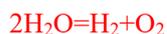
## 第 4 题 (12 分)

4-1 利用双离子交换膜电解法可以从含硝酸铵的工业废水里生产硝酸和氨。

4-1-1 阳极室得到的是哪种物质? 写出阳极半反应方程式。



4-1-2 阴极室得到的是哪种物质? 写出阴极半反应及获得的相应物质的方程式。



4-2 电解乙酸钠水溶液, 在阳极收集到 X 和 Y 的混合气体。气体通过新制的澄清石灰水, X 被完全吸收, 得到白色沉淀, 纯净的气体 Y 冷却到 90.23 K, 析出无色晶体, X-射线衍射表明, 该晶体属于立方晶系, 体心立方点阵, 晶胞参数  $a = 530.4 \text{ pm}$ ,  $Z = 2$ , 密度  $\rho = 0.669 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。继续冷却, 晶体转化为单斜晶系,  $a = 422.6 \text{ pm}$ ,  $b = 562.3 \text{ pm}$ ,  $c = 584.5 \text{ pm}$ ,  $\beta = 90.41^\circ$ 。

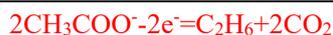
4-2-1 写出 X 的化学方程式; 写出 X 和石灰水的反应的方程式。



4-2-2 通过计算推出 Y 的化学式(Y 分子中存在三次旋转轴)。



4-2-3 写出电解乙酸钠水溶液时阳极半反应的方程式。



4-2-4 写出单斜晶系的晶胞中 Y 分子的数目。

2

4-2-5 降温过程中晶体转化为对称性较低的单斜晶体, 简述原因。

低温下分子运动受限, 导致分子受力出现各向异性。

## 第 5 题 (10 分)

元素同位素的类型及其天然丰度不仅决定原子量的数值, 也是矿物年龄分析、反应机理研究等的重要依据。

5-1 已知 Cl 有两种同位素  $^{35}\text{Cl}$  和  $^{37}\text{Cl}$ , 二者丰度比为 0.75 : 0.25; Rb 有  $^{85}\text{Rb}$  和  $^{87}\text{Rb}$ , 二者丰度比为 0.72 : 0.28。

5-1-1 写出气态中同位素组成不同的 RbCl 分子。

5-1-2 这些分子有几种质量数? 写出质量数, 并给出其比例。

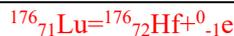
$^{85}\text{Rb}^{35}\text{Cl}$	$^{87}\text{Rb}^{35}\text{Cl}$	$^{85}\text{Rb}^{37}\text{Cl}$	$^{87}\text{Rb}^{37}\text{Cl}$
120	122	122	124
0.54	0.21	0.18	0.07

故有 3 种, 比例为 0.54 : 0.39 : 0.07

5-2 年代测定是地质学的一项重要工作。Lu-Hf 法是上世纪 80 年代随着等离子发射光谱、质谱等技术发展而建立的一种新断代法。Lu 有两种天然同位素:  $^{176}\text{Lu}$  和  $^{177}\text{Lu}$ ; Hf 有六种天然同位素:  $^{176}\text{Hf}$ ,  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{179}\text{Hf}$ ,  $^{180}\text{Hf}$  和  $^{181}\text{Hf}$ 。 $^{176}\text{Lu}$  发生  $\beta$  衰变生成  $^{176}\text{Hf}$ , 半衰期为  $3.716 \times 10^{10}$  年。 $^{177}\text{Hf}$  为稳定同位素且无放射性来源。地质工作者获得一块岩石样品, 从该样品的不同部位取得多个样本进行分析。其中的两组有效数据如下: 样本 1,  $^{176}\text{Hf}$  与  $^{177}\text{Hf}$  的比值为 0.28630(原子比, 记为  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ),  $^{177}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  为 0.42850; 样本 2,  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  为 0.28239,  $^{177}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  为 0.01470。

(一级反应, 物种含量  $c$  随时间  $t$  变化的关系式:  $c = c_0 e^{-kt}$  或  $\ln c/c_0 = -kt$ , 其中  $c_0$  为起始

含量)

5-2-1 写出  $^{176}\text{Lu}$  发生  $\beta$  衰变的核反应方程式(标出核电荷数和质量数)。5-2-2 计算  $^{176}\text{Lu}$  衰变反应速率常数  $k$ 。

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = 1.865 \times 10^{-11} \text{y}^{-1}$$

5-2-3 计算该岩石的年龄。

5-2-4 计算该岩石生成时  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  的比值。本题有误,  $^{177}\text{Lu}$  应为  $^{176}\text{Lu}$ 设原始  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = c_0$ , 则:

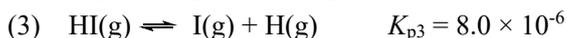
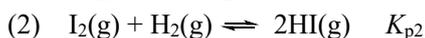
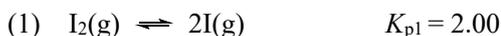
$$0.28630 = c_0 + 0.42850(e^{kt} - 1)$$

$$0.28239 = c_0 + 0.01470(e^{kt} - 1)$$

$$\text{解得: } c_0 = 0.28225 \quad t = 5.043 \times 10^8 \text{y}$$

## 第6题(10分)

将 0.0167 mol  $\text{I}_2$  和 0.0167 mol  $\text{H}_2$  置于预先抽真空的特制 1 L 密闭容器中, 加热到 1500 K, 体系达平衡, 总压强为 4.56 bar (1 bar = 100 kPa)。体系中存在如下反应关系:

6-1 计算 1500 K 体系中  $\text{I}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  未分解时的分压。(  $R = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  )

假设两者都未分解, 则此时体系的总压为

$$p_0 = nRT/V = 4.16(5) \text{ bar}$$

$$\text{故 } x_1 = y_1 = 2.08 \text{ bar}$$

6-2 计算 1500 K 平衡体系中除  $\text{H}(\text{g})$  之外所有物种的分压。由  $x_1 + x_2 + y_1 + z = 4.56 \text{ bar}$ , 而  $\text{I}_2$  不分解时总压为 4.16 bar, 故

$$x_2 = 2 \times (4.56 - 4.16) \text{ bar} = 0.80 \text{ bar}$$

$$\text{由 } (x_2)^2 / x_1 = 2.00, \text{ 解得 } x_1 = 0.32 \text{ bar}$$

$$\text{由碘的物料守恒, 有 } z = 4.16 - 2 \times 0.32 - 0.80 \text{ bar} = 2.72 \text{ bar}$$

$$\text{由氢的物料守恒, 有 } y_1 = (4.16 - 2.72) / 2 = 0.72 \text{ bar}$$

6-3 计算  $K_{p2}$ 。

$$K_{p2} = z^2 / x_1 y_1 = 32(1)$$

6-4 计算  $K_{p4}$ 。(若未算出  $K_{p2}$ , 设  $K_{p2} = 10.0$ )

$$K_{p4} = K_{p2} K_{p3}^2 / K_{p1} = 1.0 \times 10^{-9}$$

为使处理过程简洁方便, 计算中请务必使用如下的约定符号! 在平衡表达式中默认各分压项均除以标准分压。

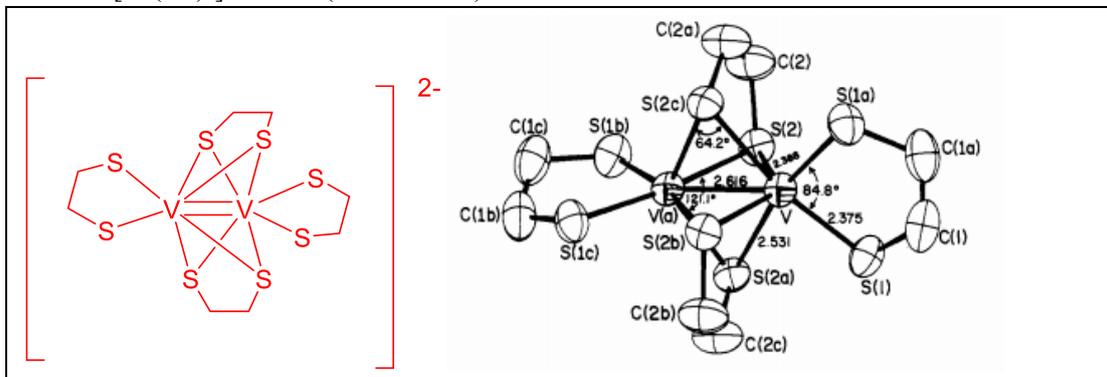
体系总压	$\text{I}_2(\text{g})$ 起始分压	$\text{I}_2(\text{g})$ 平衡分压	$\text{I}(\text{g})$ 平衡分压	$\text{H}_2(\text{g})$ 起始分压	$\text{H}_2(\text{g})$ 平衡分压	$\text{H}(\text{g})$ 平衡分压	$\text{HI}(\text{g})$ 平衡分压
$p_t$	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$y_0$	$y_1$	$y_2$	$z$

## 第7题(10分)

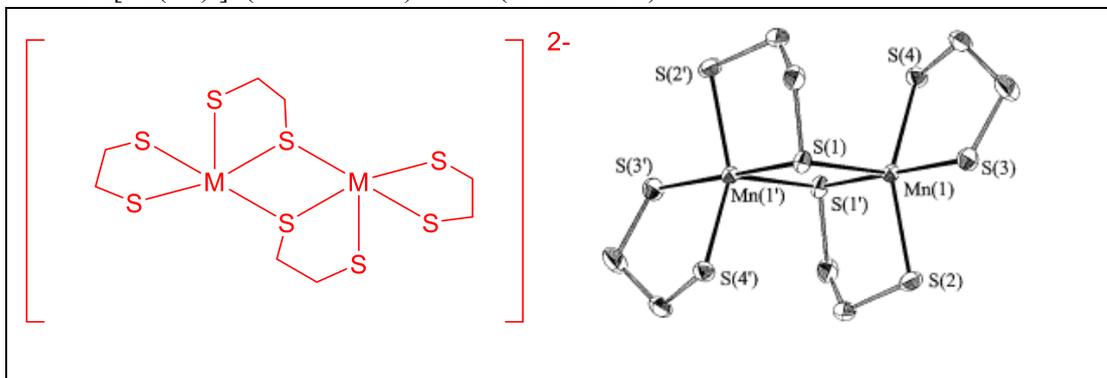
蛋白质中的巯基可以作为配体。多种酶中存在金属-硫簇。在含硫配体的研究中, 得到一类过渡金属离子与乙二硫醇离子( $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ , 简称为  $\text{edt}^2-$ )形成的双核络离子  $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  ( $\text{M} =$

V, Mn, Fe)。它们尽管通式相同,但结构不同。 $[V_2(edt)_4]^{2-}$ 中,每个钒原子周围有六个硫原子配位,通过两个 V 连线中心有三个互相垂直的 2 次轴;当金属为 Mn 和 Fe 时, M 周围有五个硫原子配位,形成四方锥形排布, $[M_2(edt)_4]^{2-}$ 离子有对称中心。

7-1 画出 $[V_2(edt)_4]^{2-}$ 的结构(忽略氢原子)。



7-2 画出 $[M_2(edt)_4]^{2-}$ (M = Mn, Fe)的结构(忽略氢原子)。



7-3 写出 $[V_2(edt)_4]^{2-}$ 中钒的价电子组态。磁性测试表明,它显抗磁性,简述原因。

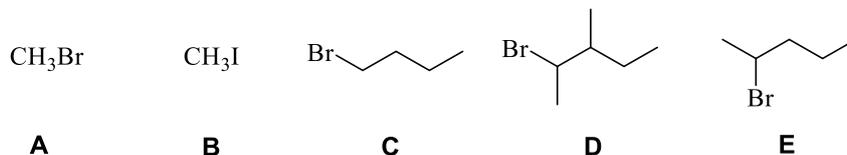
$3d^2$  V 之间形成了金属-金属键

7-4  $[Mn_2(edt)_4]^{2-}$ 可由  $MnCl_2$  溶液和  $Na_2(edt)$  溶液在空气中反应得到,写出反应方程式。

$4MnCl_2 + O_2 + 8Na_2Edt + 4H_2O = 2Na[Mn_2(edt)_4] + 4NaOH + 8NaCl$

### 第 8 题 (11 分)

8-1 以下化合物与乙胺均可发生亲核取代反应,写出亲核取代反应的类型。

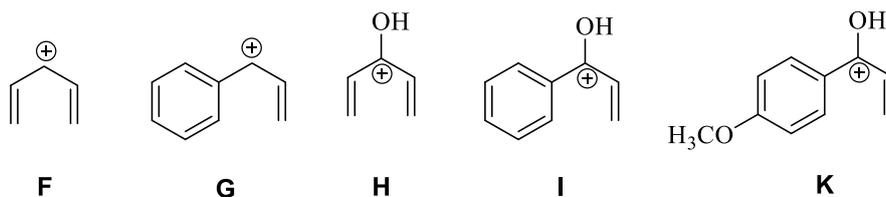


全为  $S_N2$

8-2 按亲核取代反应进行的快慢,对以上化合物(用字母表示)进行排序(答题框中,数字 1 表示最快,5 表示最慢)。

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>B</b>	<b>A</b>	<b>C</b>	<b>E</b>	<b>D</b>

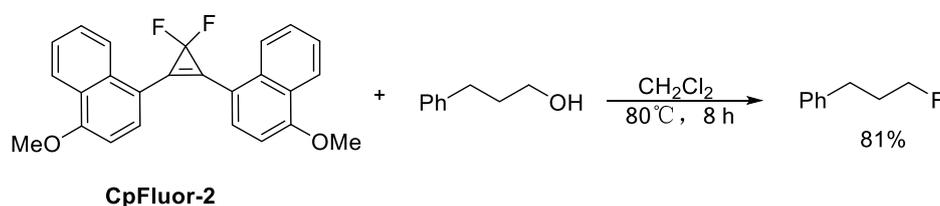
8-3 判定一下正离子(用字母表示)稳定性的顺序(答题框中,数字 1 表示稳定性最高,5 表示稳定性最低)。



1	2	3	4	5
K	I	H	G	F

## 第 9 题 (9 分)

近年来,我国有机化学家发展了一些新型的有机试剂,如氟化试剂 **CpFluor** 系列。在这些氟试剂中, **CpFluor-2** 与醇可以高产率、高选择性的生成氟代物:

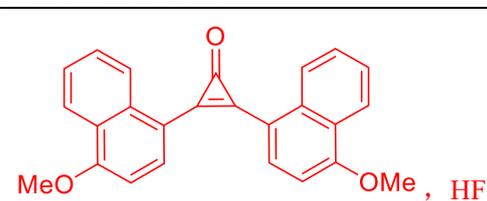


(提示:画结构简式时可用 **Ar** 代替 **CpFluor-2** 中的芳香取代基)

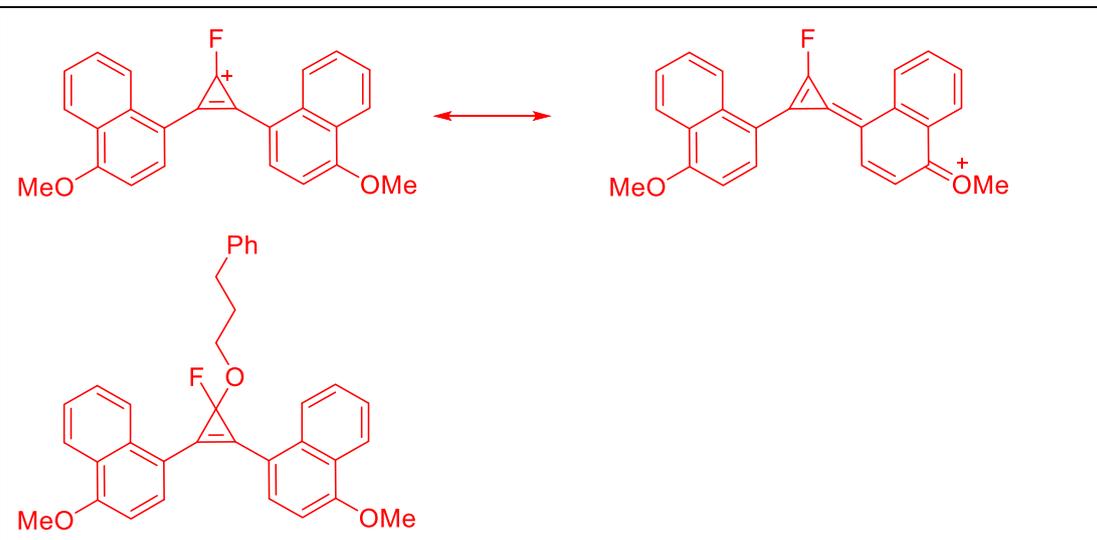
9-1 简要解释 **CpFluor-2** 中 C-F 键容易断裂的主要原因。

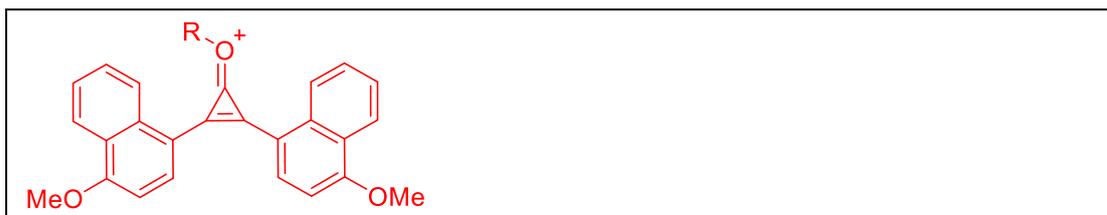
一个氟离子离去,可以形成芳香体系,而且有 OMe 取代的芳环是一个给电子基,能够稳定该阳离子。

9-2 研究表明,反应体系中存在的痕量水可以加快反应进程,画出 **CpFluor-2** 与水反应所得产物的结构简式。

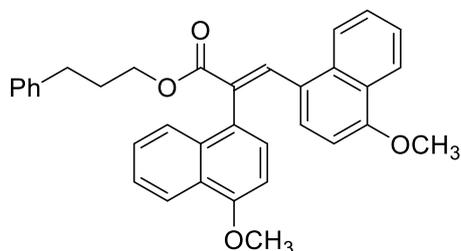


9-3 画出 3-苯基丙醇氟化过程中三个关键中间体的结构简式。

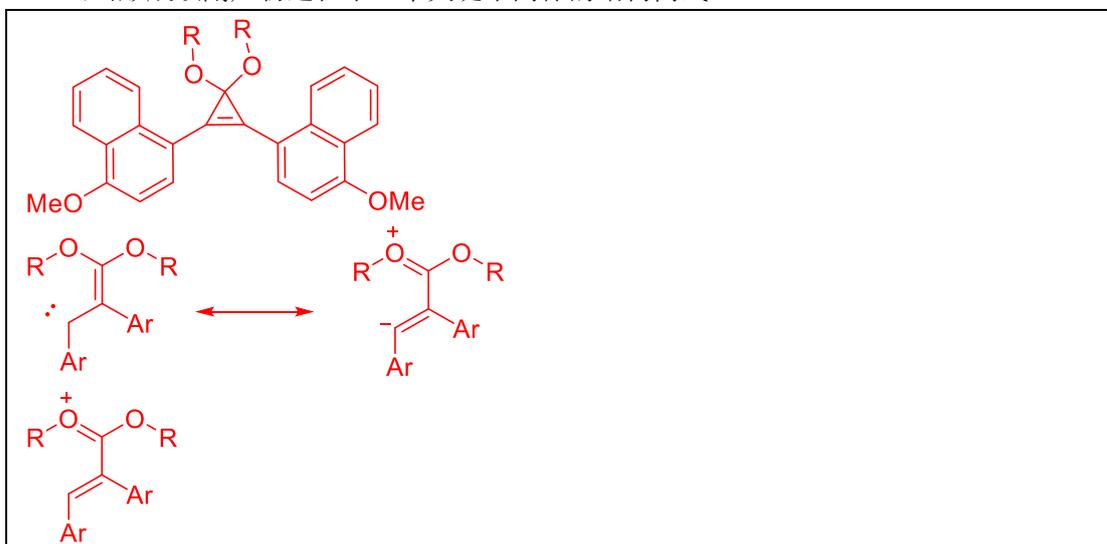




9-4 研究表明, 9-3 的反应中存在一个重要的副产物, 其结构式如下:



画出形成该副产物过程中三个关键中间体的结构简式。

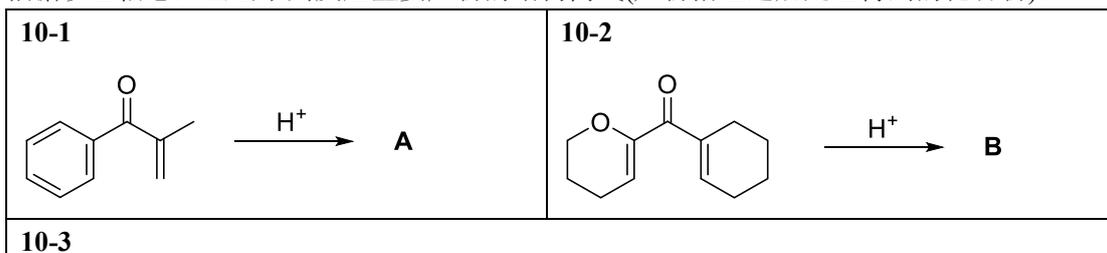


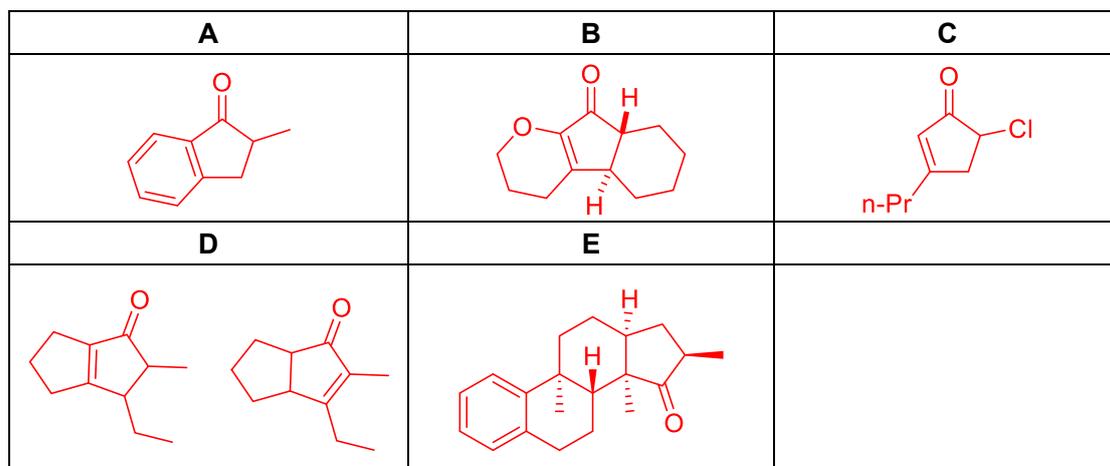
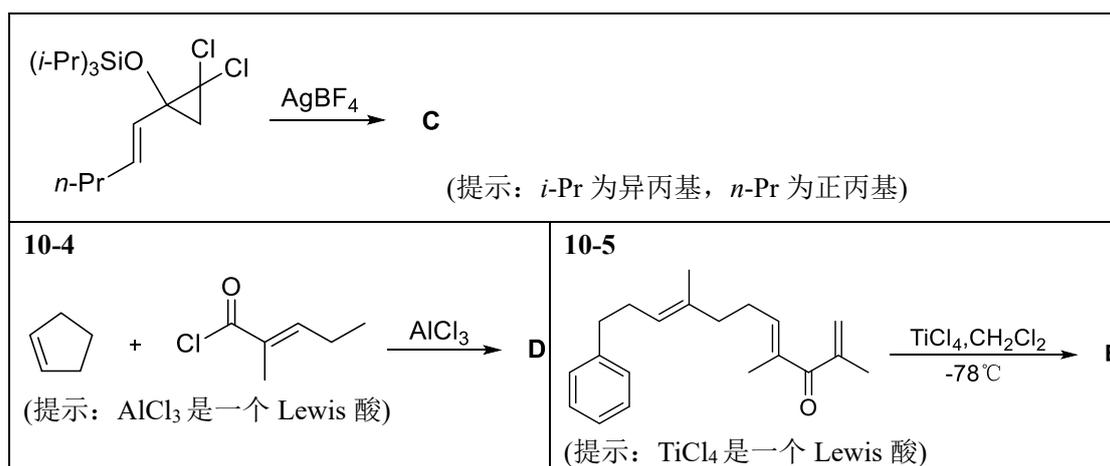
### 第 10 题 (10 分)

以下正离子可以经过  $4\pi$  电子体系的电环化反应形成环戊烯正离子, 该离子可以失去质子形成共轭烯烃:



根据以上信息, 画出下列反应主要产物的结构简式(产物指经过后处理得到的化合物)。





在此我们向此次制作参考答案的 Chemistry 和画图团队的全体人员表示感谢

(排名不分先后):

镇海中学 曹奉麒  
 清华大学 陈克之  
 中南大学 陈子康  
 复旦大学 李响  
 北京大学 刘正  
 北京大学 马亦然  
 镇海中学 王博  
 浙江大学 王其峻  
 重庆一中 张骋寰

感谢张健聪为我们制作答案提供了帮助, 在此表示感谢。

## 2017年第31届中国化学奥林匹克(初赛)试题及参考答案

(2017年8月27日 9:00~12:00)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	总分
满分	10	10	12	10	10	12	6	13	10	7	100
得分											
评卷人											

- 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。

H 1.008	相对原子质量										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	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

39. 10	40. 08	44. 96	47. 88	50. 94	52. 00	n 54. 94	55. 85	58. 93	58. 69	63. 55	65. 41	69. 72	72. 61	74. 92	78. 96	79. 90	83. 80
Rb 85. 47	Sr 87. 62	Y 88. 91	Zr 91. 22	N b 92. 91	M o 95. 94	T c [9 8]	Ru 101. 1	Rh 102. 9	Pd 106. 4	A g 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	A u 197. 0	H g 200. 6	Tl 204. 4	Pb 207. 2	Bi 209. 0	Po [21 0]	At [21 0]	R n [22 2]
Fr [22 3]	Ra [22 6]	Ac — La	Rf D b	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uu t	Uu q	Uu p	Uu h	Uu s	Uu o	

La	Ce	Pr	Nd	P m	S m	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	T m	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	A m	C m	Bk	Cf	Es	F m	M d	No	Lr

第 1 题 (10 分)

根据条件书写化学反应方程式。

1-1 工业上从碳酸氢铵和镁硼石 $[\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ 在水溶液中反应制备硼酸。

1-2 从乏燃料提取钚元素的过程中，利用亚硝酸钠在强酸溶液中将  $\text{Pu}^{3+}$  氧化为  $\text{Pu}^{4+}$ 。

1-3  $\text{NaBH}_4$  与氯化镍（摩尔比 2:1）在水溶液中反应，可得到两种硼化物：硼化镍和硼酸（摩尔比 1:3）。

1-4 通过  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{KF-HF}$  介质中反应获得化学法制  $\text{F}_2$  的原料  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 。

1-5 磷化氢与甲醛的硫酸溶液反应，产物仅为硫酸磷（盐）。

第 2 题（10 分）

21 氨晶体中，氨分子中的每个 H 均参与一个氢键的形成，N 原子邻接几个氢原子？1 摩尔固态氨中有几摩尔氢键？氨晶体融化时，固态氨下沉还是漂浮在液氨的液面上？

22  $P_4S_5$  是个多面体分子，结构中的多边形虽非平面状，但仍符合欧拉定律，两种原子成键后价层均满足 8 电子，S 的氧化数为-2。画出该分子的结构图（用元素符号表示原子）。

23 水煤气转化反应 $[CO(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g)]$ 是一个重要的化工过程，已知如下键

能(BE)数据： $BE(C\equiv O) = 1072 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $BE(O-H) = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $BE(C=O) = 799 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $BE(H-H) = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  估算反应热，该反应低温还是高温有利？简述理由。

24 硫粉和  $S^{2-}$  反应可以生成多硫离子。在 10 mL  $S^{2-}$  溶液中加入 0.080 g 硫粉，控制条件使硫

粉完全反应。检测到溶液中最大聚合度的多硫离子是  $S_3^{2-}$  且  $S_n^{2-}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) 离子浓度之比符合等比数列  $1, 10, \dots, 10^{n-1}$ 。若不考虑其他副反应，计算反应后溶液中  $S^{2-}$  的浓度  $c_1$  和其起始浓度  $c_0$ 。

第 3 题（12 分）

在金属离子  $M^{3+}$  的溶液中，加入酸  $H_mX$ ，控制条件，可以得到不同沉淀。pH < 1，得到沉淀  $A(M_2X_n \cdot yH_2O, y < 10)$ ；pH > 7，得到沉淀  $B[MX(OH)]$ ，A 在空气气氛中的热重分析显示，从  $30^\circ\text{C}$  升温至  $100^\circ\text{C}$ ，失重 11.1%，对应失去 5 个结晶水（部分）；继续加热至  $300^\circ\text{C}$ ，再失重 31.2%，放出无色无味气体，残留物为氧化物  $M_2O_3$ ，B 在氮气气氛中加热至  $300^\circ\text{C}$  总失重 29.6%。

3-1 通过计算，指出 M 是哪种金属，确定 A 的化学式。

3-2 写出 A 在空气中热解的反应方程式。

3-3 通过计算，确定 B 在  $N_2$  气氛中失重后的产物及产物的定量组成

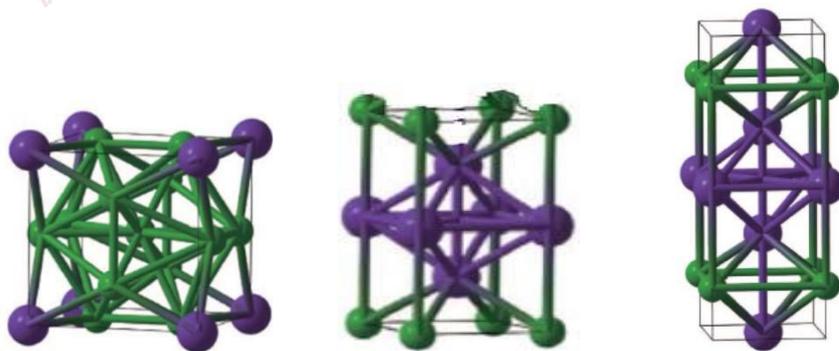
(用摩尔分数表示)。

3-4 写出 B 在氮气气氛中分解的反应方程式。

#### 第 4 题 (10 分)

随着科学的发展和大型实验装置(如同步辐射和中子源)的建成,高压技术在物质研究中发挥着越来越重要的作用。高压不仅会引发物质的相变,也会导致新类型化学键的形成。近年来就有多个关于超高压下新型晶体的形成与结构的研究报道。

4-1 NaCl 晶体在 50-300 GPa 的高压下和 Na 或 Cl<sub>2</sub> 反应,可以形成不同组成、不同结构的晶体。下图给出其中三种晶体的晶胞(大球为氯原子,小球为钠原子)。写出 A、B、C 的化学式。



4-2 在超高压(300 GPa)下,金属钠和氦可形成化合物。结构中,钠离子按简单立方排布,形成 Na<sub>4</sub> 立方体空隙(如右图所示),电子对(2e<sup>-</sup>)和氦原子交替分布填充在立方体的中心。



4-2-1 写出晶胞中的钠离子数。

4-2-2 写出体现该化合物结构特点的化学式。

4-2-3 若将氦原子放在晶胞顶点,写出所有电子对(2e<sup>-</sup>)在晶胞中的位置。

4-2-4 晶胞边长  $a = 395\text{pm}$ 。计算此结构中 Na-He 的间距  $d$  和晶体的密度  $\rho$  (单位:  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。

#### 第 5 题 (10 分)

由元素 X 和 Y 形成的化合物 A 是一种重要的化工产品,可用于制备润滑剂、杀虫剂等。A可由生产 X 单质的副产物  $\text{FeP}_2$  与黄铁矿反应制备,同时得到另一个二元化合物 B。B 溶于稀硫酸放出气体 C,而与浓硫酸反应放出二氧化硫。C 与大多数金属离子发生沉淀反应。纯净的 A 呈黄色,对热稳定,但遇潮湿空气极易分解而有臭鸡蛋味。A 在乙醇中发生醇解,得到以 X 为单中心的二酯化合物 D 并放出气体 C, D 与  $\text{Cl}_2$  反应生成制备杀虫剂的原料 E、放出刺激性的酸性气体 F 并得到 Y 的单质(产物的摩尔比为 1:1:1)。A 与五氧化二磷混合加热,可得到两种与 A 结构对称性相同的化合物  $\text{G}_1$  和  $\text{G}_2$ 。

5-1 写出 A、C 到 F 以及  $\text{G}_1$  和  $\text{G}_2$  的分子式。

5-2 写出由生产 X 单质的副产物  $\text{FeP}_2$  与黄铁矿反应制备 A 的方程式。

5-3 写出 B 与浓硫酸反应的方程式。

## 第 6 题 (12 分)

钌的配合物在发光、光电、催化、生物等领域备受关注。

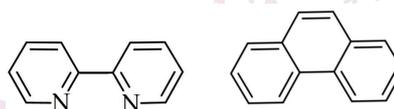
6-1 研究者制得一种含混合配体的 Ru(II)配合物  $[\text{Ru}(\text{bpy})_n(\text{phen})_{3-n}](\text{ClO}_4)$

(2 配体结构如下图)。元素分析结果给出

C、H、N 的质量分数分别为 48.38%、

3.06%、10.54%。磁性测量表明该配合物

呈抗磁性。



6-1-1 推算配合物化学式中的 n 值。

6-1-2 写出中心钌原子的杂化轨道类型。

6-2 利用显微镜观察生物样品时,常用到一种被称为“钌红”的染色剂,钌红的化学式为  $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6$ ,由  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  的氨水溶液暴露在空气中形成,钌红阳离子中三个钌原子均为 6 配位且无金属-金属键。

6-2-1 写出生成钌红阳离子的反应方程式。

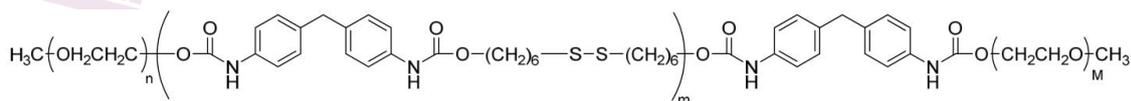
6-2-2 画出钌红阳离子的结构式并标出每个钌的氧化态。

6-2-3 写出钉红阳离子中桥键原子的杂化轨道类型。

6-2-4 经测定，钉红阳离子中 Ru-O 键长为 187 pm，远小于其单键键长。对此，研究者解释为：在中心原子和桥键原子间形成了两套由 d 和 p 轨道重叠形成的多中心  $\pi$  键。画出多中心  $\pi$  键的原子轨道重叠示意图。

### 第 7 题 (6 分)

嵌段共聚物指由不同聚合物链段连接而成的聚合物。若其同时拥有亲水链段和疏水链段，会形成内部为疏水链段，外部为亲水链段的核-壳组装体（如胶束）。下图所示为一种 ABA 型嵌段共聚物，该嵌段共聚物在水中可以形成胶束并包载药物分子，在氧化或还原的条件刺激下，实现药物的可控释放。

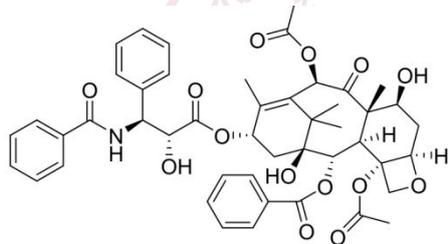


ABA 型三嵌段共聚物

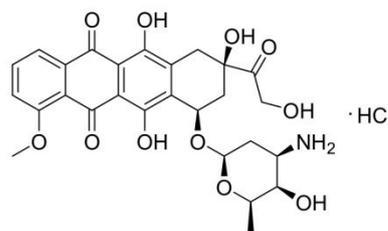
7-1 该共聚物的合成方法如下：先使单体 X 与稍过量单体 Y 在无水溶剂中进行聚合反应，形成中部的聚氨酯链段，随后加入过量乙二醇单甲醚  $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  进行封端。写出单体 X 与 Y 的结构式。

7-2 在氧化还原条件下二硫键可发生断裂，采用 R-S-S-R 简式，写出其断键后的氧化产物 O 和还原产物 P。

7-3 该嵌段共聚物所形成的胶束可以包载右图中哪种抗癌药物？简述理由。



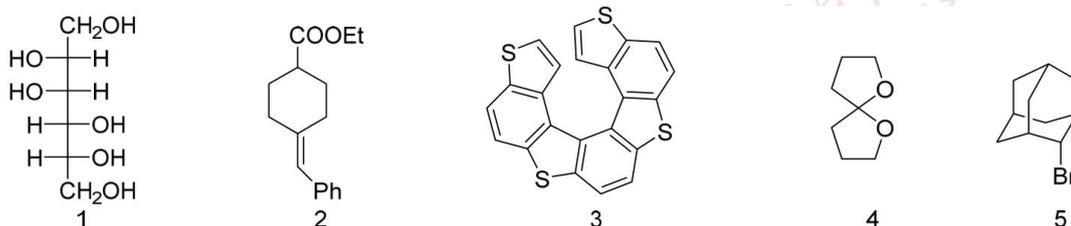
紫杉醇



盐酸阿霉素

第 8 题 (13 分)

8-1 判断以下分子是否有手性。

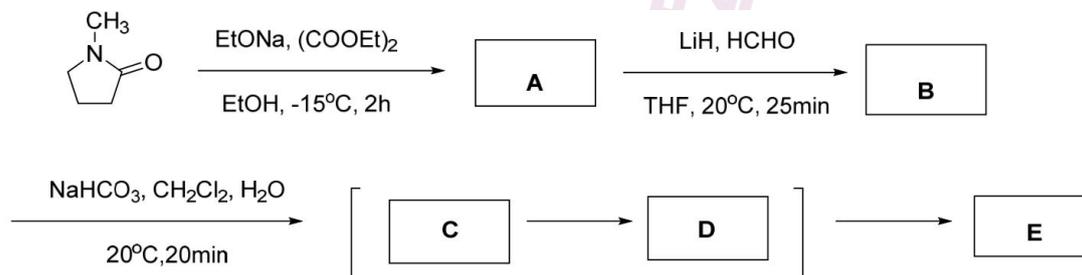


8-2 画出以下反应所得产物的立体结构简式，并写出反应类型 (S<sub>N</sub>1 或 S<sub>N</sub>2)。

反应	原料	反应试剂	产物	反应类型
1		H <sub>2</sub> S/KOH		
2		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
3		H <sub>2</sub> O		
4		CH <sub>3</sub> OH		

第 9 题 (10 分)

画出以下转换的中间体和产物 (A-E) 的结构简式。



元素分析结果表明化合物 E 含 C, 64.84%; H, 8.16%, N, 12.60%。  
化合物 B 不含羟基。

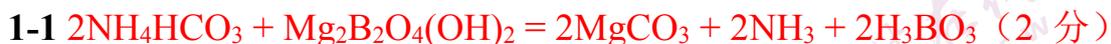
第 10 题 (7 分)

影响有机反应的因素较多。例如，反应底物中的取代基不同往往会使反应生成不同的产物。

- 10-1** 当  $R = \text{CH}_3$  时，产物为 A，分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。研究表明 A 不含羟基，它的  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ :  $\delta$  1.68 (3H), 2.73-2.88 (2H), 3.96-4.05 (2H), 5.57 (1H), 7.72-8.10 (4H)。画出 A 的结构简式。提示： $\delta$  不同，氢的化学环境不同。
- 10-2** 当  $R = \text{Ph}$  时，产物为 B，分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 。研究表明 B 含有一个羟基，它的  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ :  $\delta$  2.16 (1H), 3.79 (1H), 4.07 (1H), 5.87 (1H), 6.68 (1H), 7.41-7.77 (5H), 7.82-8.13 (4H)。画出 B 的结构简式；解释生成 B 的原因。
- 10-3** 当  $R = \text{OEt}$  时，产物为 C，分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。参照以上实验结果，画出 C 的结构简式。

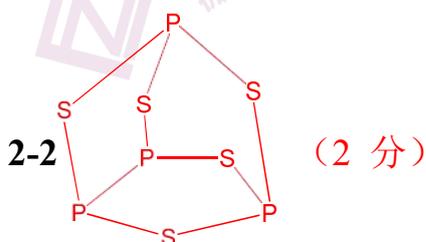
### 第31届中国化学奥林匹克(初赛)参考答案

#### 第 1 题 (10 分)



#### 第 2 题 (10 分)

2-1 6 (3 个氢键、3 个共价键); (1 分) 3 mol (1 分); 下沉 (1 分)。



2-3  $\Delta H \approx -2[\text{BE}(\text{C}=\text{O}) + \text{BE}(\text{H}-\text{H}) - \text{BE}(\text{C}\equiv\text{O}) - 2\text{BE}(\text{O}-\text{H})] = -36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1 分)

该反应的  $\Delta H < 0$ , 根据勒夏特列平衡移动原理, 故而低温有利于平衡正向移动, 因而低温有利。 (1 分)

注: 实际反应要用合适的温度。

2-4 根据题意可得溶液中只有三种含硫离子  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_3^{2-}$

列式	$\text{S}_2^{2-}$	$\text{S}_3^{2-}$
$\text{S}^{2-}$	$10c_1$	$100c_1$

根据零价 S 守恒可得:  $10c_1 + 2 \times 100c_1 = n(\text{S}) = 2.49 \times 10^{-3} \text{ mol}$  (1 分)

因而  $c_1 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (1 分)

$c_0 = c_1 + 10c_1 + 100c_1 = 0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (1 分)

#### 第 3 题 (12 分)

3-1 由  $\text{MX}(\text{OH})$  可知 X 为 -2 价, 因而 A 为  $\text{M}_2\text{X}_3\cdot y\text{H}_2\text{O}$

根据第一步失去 5 个结晶水可以确定其分子量为  $811.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1 分)

因为在热重分析中放出无色无味的气体,因而推测该气体可能为  $\text{CO}_2$  (1 分) 当 X 为碳酸根时, 验证无合理答案。

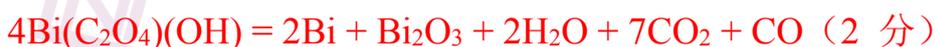
因而推测 X 为  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 经过分子量计算可得 M 为 Bi。(1 分) 因而 A 的化学式为:



3-3  $M_r(\text{失重}) = 92.25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 剩下的为

$\text{BiO}_{0.75}$  (2 分) 所以产物为

$\text{Bi}(66.7\%) + \text{Bi}_2\text{O}_3(33.3\%)$  (2 分)



#### 第 4 题 (10 分)

4-1 **A**  $\text{NaCl}_3$     **B**  $\text{Na}_3\text{Cl}$     **C**  $\text{Na}_2\text{Cl}$  (每个 1 分)

4-2-1 8 (1 分)

4-2-2  $\text{Na}_2(\text{e}_2) \text{He}$ 。(1 分)

4-2-3 体心、棱心。(1 分)

4-2-4  $\rho = zM/N_A V = 5.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (2 分)

$$d = \sqrt{3}/4a = 171 \text{ pm} \quad (2 \text{ 分})$$

#### 第 5 题 (10 分)

5-1 **A**  $\text{P}_4\text{S}_{10}$     **C**  $\text{H}_2\text{S}$

**E**  $\text{CIPS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$     **F**  $\text{HCl}$

(每个 1 分)

**D**  $\text{HS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

**G1**  $\text{P}_4\text{S}_6\text{O}_4$     **G2**  $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$

5-2  $2\text{FeP}_2 + 12\text{FeS}_2 = \text{P}_4\text{S}_{10} + 14\text{FeS}$  (1 分)

5-3  $2\text{FeS} + 13\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O} + 9\text{SO}_2$  (2 分)

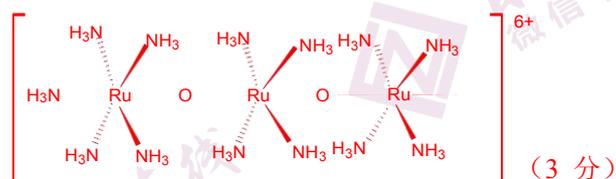
#### 第 6 题 (12 分)

6-1-1  $n = 2$ 。(1分)

6-1-2  $d^2sp^3$  (1分)

6-2-1  $12[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]^{6+} + 12\text{NH}_4^+ + 4\text{NH}_3$   
(2分)

6-2-2



+3 +4 +3 (每个1分)

6-2-3  $sp$  杂化 (1分)

6-2-4  (1分)

第7题 (6分)

7-1  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$



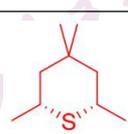
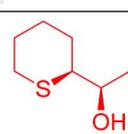
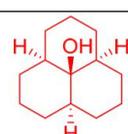
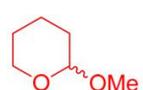
7-2 **O:** ROH、**S** P: RSH (每个1分)

7-3 紫杉醇。(1分) 盐酸阿霉素中存在大量羟基、羰基以及铵盐基团，形成氢键的能力很强，倾向于与共聚物的亲水部分结合，难以被包和。  
(1分)

第8题 (13分)

8-1 1.有 2.有 3.有 4.有 5.无 (每个1分)

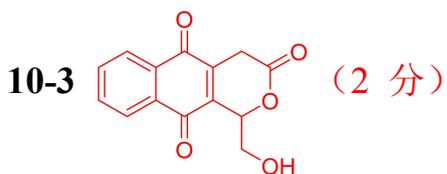
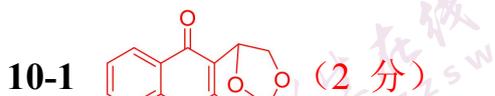
8-2 (每个1分)

反应	1	2	3	4
产物				
反应类型	$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}1$	$\text{S}_{\text{N}}1$

第9题 (10分)



第 10 题 (7 分)



## 第 30 届中国化学奥林匹克(初赛)试题及答案

### 第 1 题 (8 分)

1-1 离子化合物  $A_2B$  由四种元素组成, 一种为氢, 另三种为第二周期元素。正、负离子皆由两种原子构成且均呈正四面体构型。写出这种化合物的化学式。



1-2 对碱金属 Li、Na、K、Rb 和 Cs, 随着原子序数增加以下哪种性质的递变不是单调的? 简述原因。

(a) 熔沸点 (b) 原子半径 (c) 晶体密度 (d) 第一电离能

1-2 c 密度由 2 个因素决定: 质量和体积。碱金属晶体结构类型相同, 故密度取决于其原子质量和原子体积。原子序数增加, 碱金属原子质量和体积均增大, 质量增大有利于密度增大, 但体积增大却使密度减小, 因而导致它们的密度变化不单调。

1-3 保险粉( $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ )是重要的化工产品, 用途广泛, 用来除去废水 (pH~8) 中的 Cr(VI), 所得含硫产物中硫以 S(IV)存在。写出反应的离子方程式。



1-4 化学合成的成果常需要一定的时间才得以应用于日常生活。例如, 化合物 A 合成于 1929 年, 至 1969 年才被用作牙膏的添加剂和补牙填充剂成分。A 是离子晶体, 由 NaF 和  $NaPO_3$  在熔融状态下反应得到。它易溶于水, 阴离子水解产生氟离子和对人体无毒的另一种离子。

1-4-1 写出合成 A 的反应方程式。

1-4-2 写出 A 中阴离子水解反应的离子方程式。



### 第 2 题 (9 分)

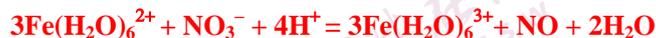
鉴定  $NO_3^-$  离子的方法之一是利用“棕色环”现象: 将含有  $NO_3^-$  的溶液放入试管, 加入  $FeSO_4$ , 混匀, 然后顺着管壁加入浓  $H_2SO_4$ , 在溶液的界面上出现“棕色环”。分离出棕色物质, 研究发现其化学式为  $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$ 。该物质显顺磁性, 磁矩为  $3.8 \mu_B$  (玻尔磁子), 未成对电子分布在中心离子周围。

2-1 写出形成“棕色环”的反应方程式。

2-2 推出中心离子的价电子组态、自旋态(高或低)和氧化态。

2-3 棕色物质中 NO 的键长与自由 NO 分子中 N-O 键长相比, 变长还是变短? 简述理由。

2-1 形成“棕色环”的反应方程式:



2-2  $\mu_{\text{eff}} = [n(n+2)]^{1/2} = 3.8 \mu_B$  未成对电子数:  $n = 3$

中心铁离子的价电子组态为  $t_{2g}^5 e_g^2$  在八面体场中呈高自旋状态

中心离子的氧化态为+1

2-3 N-O 键长变短。

NO 除利用一对电子与中心离子配位之外, 还将一个排布在反键轨道上的电子转移给了金属离子, 变为  $NO^+$ , N-O 键级变为 3, 故变短。

### 第 3 题 (13 分)

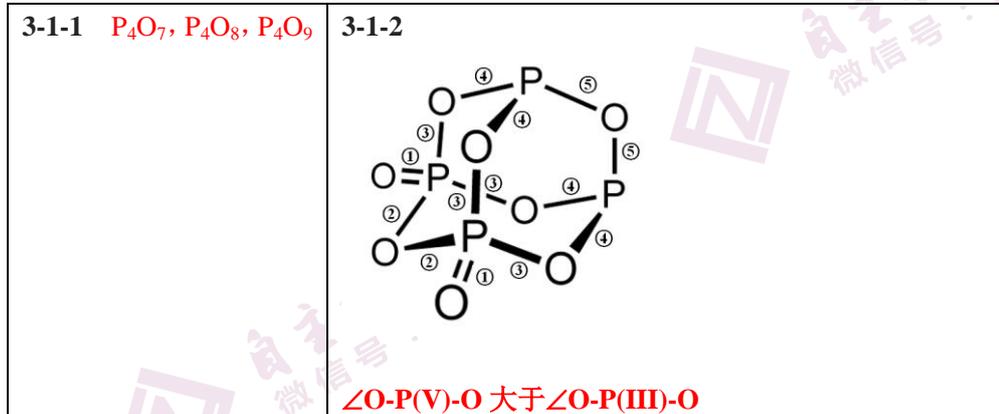
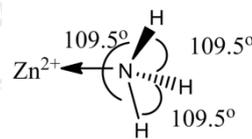
3-1 好奇心是科学发展的内在动力之一。 $P_2O_3$  和  $P_2O_5$  是两种经典的化合物, 其分子结构已经确定。自然而

然会有如下问题：是否存在磷氧原子比介于二者之间的化合物？由此出发，化学家合成并证实了这些中间化合物的存在。

3-1-1 写出这些中间化合物的分子式。

3-1-2 画出其中具有 2 重旋转轴的分子的结构图。根据键长不同，将 P-O 键分组并用阿拉伯数字标出（键长相同的用同一个数字标识）。比较键角  $\angle\text{O-P(V)-O}$  和  $\angle\text{O-P(III)-O}$  的大小。

3-2  $\text{NH}_3$  分子独立存在时 H-N-H 键角为  $106.7^\circ$ 。右图是  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  离子的部分结构以及 H-N-H 键角的测量值。解释配合物中 H-N-H 键角变为  $109.5^\circ$  的原因。



3-2 氨分子与  $\text{Zn}^{2+}$  形成配合物后，孤对电子与  $\text{Zn}^{2+}$  成键，原孤对电子与键对电子间的排斥作用变为键对电子间的排斥，排斥减弱，故 H-N-H 键角变大。

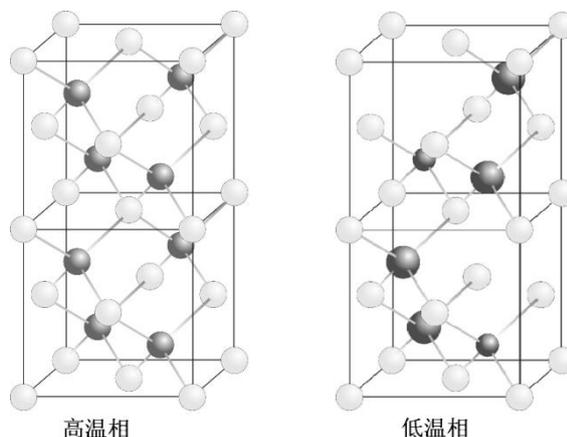
3-3 量子化学计算预测未知化合物是现代化学发展的途径之一。2016 年 2 月有人通过计算预言铁也存在四氧化物，其分子构型是四面体，但该分子中铁的氧化态是+6 而不是+8。

3-3-1 写出该分子中铁的价电子组态。

3-3-2 画出该分子结构的示意图（用元素符号表示原子，用短线表示原子间的化学键）。



第 4 题 (10 分) 固体电解质以其在电池、传感器等装置中的广泛应用而备受关注。现有一种由正离子  $\text{A}^{m+}$ 、 $\text{B}^{n+}$  和负离子  $\text{X}^-$  组成的无机固体电解质，该物质  $50.7^\circ\text{C}$  以上形成无序结构(高温相)， $50.7^\circ\text{C}$  以下变为有序结构(低温相)，二者结构示意图见右图。图中，浅色球为负离子；高温相中的深色球为正离子或空位；低温相中的大深色球为  $\text{A}^{m+}$  离子，小深色球为  $\text{B}^{n+}$  离子。



4-1 推出这种电解质的化学式，写出  $n$  和  $m$  的值。

4-2 温度变化会导致晶体在立方晶系和四方晶系之间转换，上述哪种晶相属于立方晶系？

4-3 写出负离子的堆积方式及形成的空隙类型。指出正离子占据的空隙类型及占有率。

4-4 高温相具有良好的离子导电性，这源于哪种离子的迁移？简述导电性与结构的关系。

4-1  $A^{n+}$ : 4个,  $B^{m+}$ : 2个,  $X^-$ :  $1/8 \times 8 + 1/2 \times 10 + 1/4 \times 4 + 1 = 8$

化学式:  $A_2BX_4$

$n=1, m=2$

4-2 高温相。

4-3 立方最密堆积, 堆积形成正八面体, 以及正四面体两种空隙

正离子占据的是四面体空隙。

低温相的四方晶胞中有 16 个正四面体空隙, 其中 6 个被正离子占据, 正离子在四面体位置的占有率为  $6/16=3/8$

4-4 源于  $A^{n+}$  离子的迁移

(主要原因是), 高温相的导电性与大量的四面体空位有关, 它们为正离子的流动提供了运动通道。

第 5 题 (8 分) 化学式为  $MO_xCl_y$  的物质有氧化性,  $M$  为过渡金属元素,  $x$  和  $y$  均为正整数。将 2.905g 样品溶于水, 定容至 100mL。移取 20.00mL 溶液, 加入稀硝酸和足量  $AgNO_3$ , 分离得到白色沉淀 1.436g。移取溶液 20.00mL, 加入适量硫酸, 以  $N$ -邻苯基氨基苯甲酸作指示剂, 用标准硫酸亚铁铵溶液滴至终点, 消耗 3.350 mmol。已知其中阳离子以  $MO_x^{y+}$  存在, 推出该物质的化学式, 指出  $M$  是哪种元素。写出硫酸亚铁铵溶液滴定  $MO_x^{y+}$  的离子反应方程式。

第 5 题:

$$n(Cl^-) = 1.436g / (107.9 + 35.45) g mol^{-1} = 0.01002 mol = 10.02 mmol$$

$MO_x^{y+}$  与  $Fe^{2+}$  反应,  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ,  $n(Fe^{2+}) = 3.350 mmol$

若设反应为  $MO_x^{y+} + Fe^{2+} \rightarrow MO_p^{q+} + Fe^{3+}$ ,

$$n(M) = n(MO_x^{y+}) = 3.350 mmol$$

$$n(Cl^-) / n(MO_x^{y+}) = 10.02 mmol / 3.350 mmol = 2.991 \approx 3, y=3$$

$$MO_xCl_3 \text{ 的摩尔质量: } 2.905g / (5 \times 3.350 \times 10^{-3} mol) = 173.4 g mol^{-1}$$

$$MO_x^{3+} \text{ 的摩尔质量: } 173.4 - 3 \times 35.45 = 67.1 (g mol^{-1})$$

若设  $x=1$ , 则  $M$  的相对原子量 =  $67.1 - 16.00 = 51.1$

与钒的原子量相近, 故认为  $M$  为  $V$ 。

化学式:  $VOCl_3$



第 6 题(14 分)  $N_2O_4$  和  $NO_2$  的相互转化  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$  是讨论化学平衡问题的常用体系。已知该反应在 295K 和 315K 温度下平衡常数  $K_p$  分别为 0.100 和 0.400。将一定量的气体充入一个带活塞的特制容器, 通过活塞移动使体系总压恒为 1bar (1bar= 100 kPa)。

6-1 计算 295K 下体系达平衡时  $N_2O_4$  和  $NO_2$  的分压。

6-2 将上述体系温度升至 315K, 计算达平衡时  $N_2O_4$  和  $NO_2$  的分压。

6-3 计算恒压下体系分别在 315K 和 295K 达平衡时的体积比及物质的量之比。

6-4 保持恒压条件下，不断升高温度，体系中  $\text{NO}_2$  分压最大值的理论趋近值是多少（不考虑其他反应）？根据平衡关系式给出证明。

6-5 上述体系在保持恒外压的条件下，温度从 295K 升至 315K，下列说法正确的是：

(a) 平衡向左移动 (b) 平衡不移动 (c) 平衡向右移动 (d) 三者均有可能

6-6 与体系在恒容条件下温度从 295K 升至 315K 的变化相比，恒压下体系温度升高，下列说法正确的是(简述理由，不要求计算)：

(a) 平衡移动程度更大 (b) 平衡移动程度更小 (c) 平衡移动程度不变 (d) 三者均有可能

6-1 设体系在 295K( $V_1, T_1$ )达平衡时， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的分压为  $P_1$ ， $\text{NO}_2(\text{g})$  的分压为  $P_2$ ，根据所给条件，有

$$P_1 + P_2 = 1 \text{ bar} \quad (6a)$$

根据反应式： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 和所给平衡常数，有：

$$K_{P(298\text{K})} = (P_2/P_2^\ominus)^2 / (P_1/P_1^\ominus) = 0.100 \quad (6b)$$

解联立方程 (6a) 和 (6b)，得：

$$P_1 = 0.730 \text{ bar}, P_2 = 0.270 \text{ bar}$$

6-2 315K( $V_2, T_2$ )下体系达平衡， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的分压为  $P_1'$ ， $\text{NO}_2(\text{g})$ 的分压为  $P_2'$ ，类似地有：

$$P_1' + P_2' = 1 \text{ bar} \quad (6c)$$

$$K_{P(315\text{K})} = (P_2'/P_2^\ominus)^2 / (P_1'/P_1^\ominus) = 0.400 \quad (6d)$$

解联立方程 (6c) 和 (6d)，得：

$$P_1' = 0.537 \text{ bar}, P_2' = 0.463 \text{ bar}$$

6-3  $2 \times \Delta n(\text{N}_2\text{O}_4) = \Delta n(\text{NO}_2)$ ， $PV = nRT$ ，

得： $2 \times (P_1 V_1 / T_1 - P_1' V_2 / T_2) / R = (P_2' V_2 / T_2 - P_2 V_1 / T_1) / R$

$$(2P_1 + P_2) V_1 / T_1 = (2P_1' + P_2') V_2 / T_2$$

$$V_2 / V_1 = T_2 / T_1 \times (2P_1 + P_2) / (2P_1' + P_2')$$

$$= 315 / 295 \times (2 \times 0.730 + 0.270) / (2 \times 0.537 + 0.463) = 1.20$$

因为体系的总压不变，则  $n_2 / n_1 = V_2 / V_1 \times T_1 / T_2 = 1.20 \times 295 / 315 = 1.12$

6-4 1 bar

由恒压关系 (=1bar) 和平衡关系，设  $\text{NO}_2$  分压为  $y$ ，

$$y + y^2 / K = 1 \quad \text{即} \quad y^2 + Ky - K = 0;$$

$$y = \frac{1}{2}(\sqrt{K^2 + 4K} - K) = \frac{1}{2}(\sqrt{(K+2)^2 - 4} - K)$$

当  $K+2 \gg 4$  时， $\sqrt{(K+2)^2 - 4} \approx K+2$ ，此时  $y=1$

6-5 c

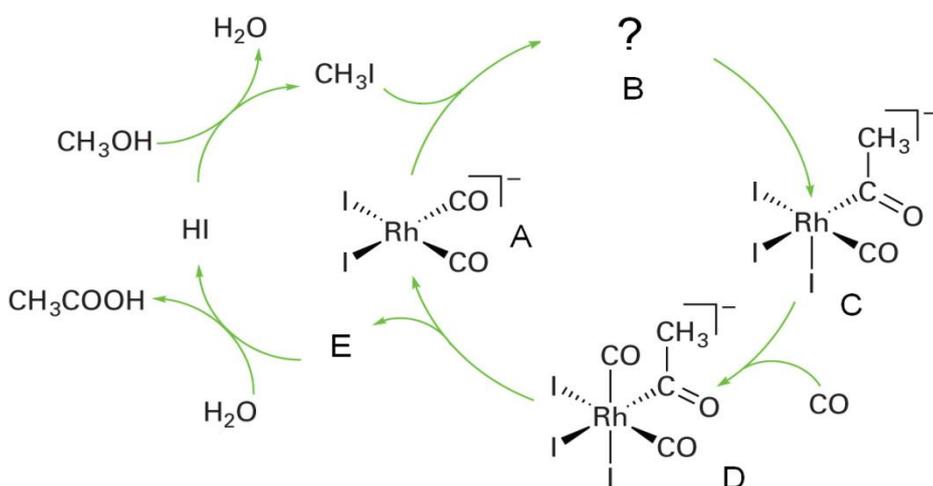
6-6 a

因为平衡常数随温度升高而增大，恒容条件下升温平衡向右移动，从而导致体系总压增大，此时若要保持恒压，则需要增大体积，而体积增大会促使反应向生成更多气体物质的量的方向移动，即促使平衡进一步向右移动。

### 第7题 (8分)

乙醇在醋酸菌作用下被空气氧化是制造醋酸的有效方法，然而这一传统过程远远不能满足工业的需求。

目前工业上多采用甲醇和一氧化碳反应制备醋酸： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ 。第9族元素（Co, Rh, Ir）的一些配合物是上述反应良好的催化剂。以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 为催化剂、以碘甲烷为助催化剂合成乙酸（Monsanto法）的示意图如下：



7-1 在催化循环中，**A** 和碘甲烷发生氧化加成反应，变为 **B**。画出 **B** 及其几何异构体 **B1** 的结构示意图。

7-2 分别写出化合物 **A** 和 **D** 中铑的氧化态及其周围的电子数。

7-3 写出由 **E** 生成醋酸的反应式（**E** 须用结构简式表示）。

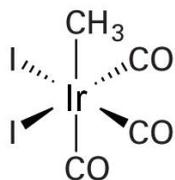
7-4 当将上述醋酸合成过程的催化剂改为 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ ，被称作 Cativa 法。Cativa 法催化循环过程与 Monsanto 法类似，但中间体 **C** 和 **D**（中心离子均为 Ir）有差别，原因在于：由 **B**（中心离子为 Ir）变为 **C**，发生的是 CO 取代 I 的反应；由 **C** 到 **D** 过程中则发生甲基迁移。画出 **C** 的面式结构示意图。

7-1	
<b>B</b> 	<b>B1</b> 

7-2 **A** 和 **D** 中，Rh 的氧化态分别为+1 和+3，周围的电子数分别为 16 和 18。

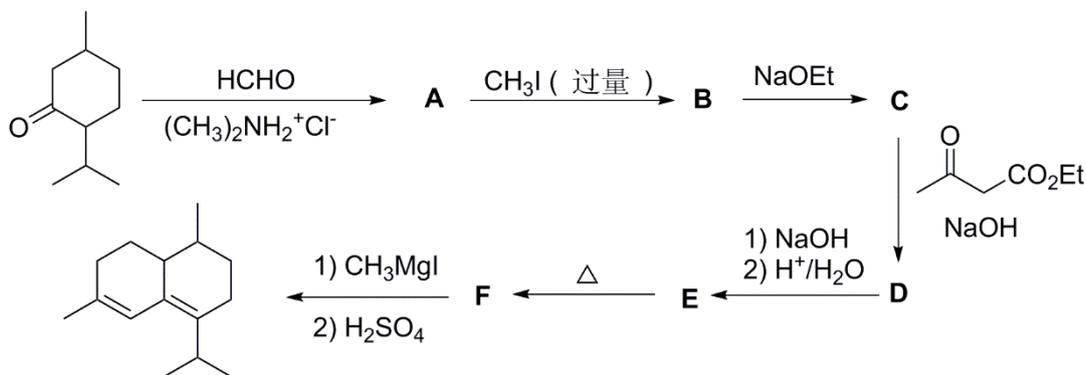
7-3  $\text{CH}_3\text{COI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HI}$

7-4

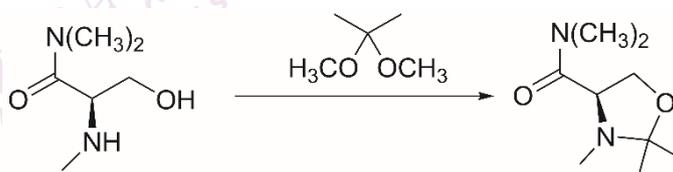


第 8 题 (10 分)

8-1 画出以下反应过程中化合物 A-F 的结构简式。



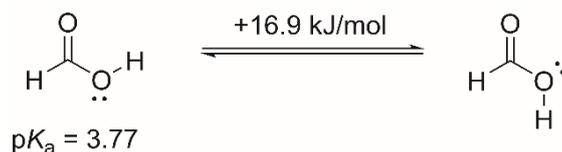
8-2 某同学设计了以下反应，希望能同时保护氨基和羟基。



请选择最有利于实现该反应的实验条件：

- 反应在浓盐酸与乙醇(1:3)的混合溶剂中加热进行。
- 反应在过量三乙胺中加热进行。
- 催化量的三氟化硼作用下，反应在无水乙醚中进行。
- 反应在回流的甲苯中进行。

8-3 理论计算表明，甲酸的 Z 和 E-型两种异构体存在一定的能量差别。



已知 Z-型异构体的  $\text{p}K_a=3.77$ ，判断 E-型异构体的  $\text{p}K_a$ ：

- $>3.77$ ；
- $<3.77$ ；
- $=3.77$ ；
- 无法判断。

8-1		
<p><b>A</b></p>	<p><b>B</b></p>	<p><b>C</b></p>

D	E	F
---	---	---

8-2 c	8-3 b
----------	----------

第9题 (12分)

9-1 氨基乙醇在盐酸中与乙酸酐反应如下:



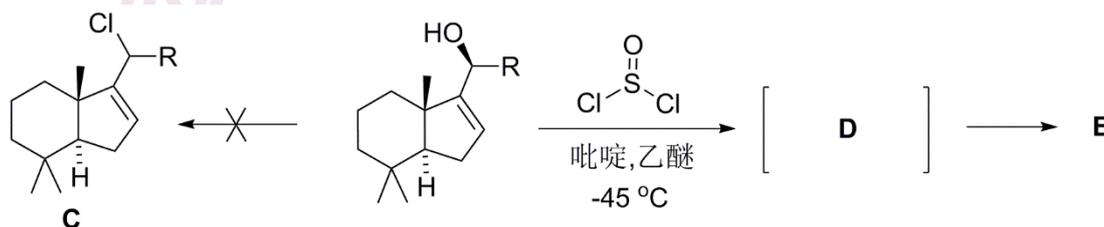
当此反应在  $K_2CO_3$  中进行, 得到了另一个非环状的产物 **B**; 化合物 **A** 在  $K_2CO_3$  作用下也转化为化合物 **B**。

9-1-1 画出化合物 **B** 的结构简式;

9-1-2 为什么在  $HCl$  作用下, 氨基乙醇与乙酸酐反应生成化合物 **A**; 而在  $K_2CO_3$  作用下, 却生成化合物 **B**?

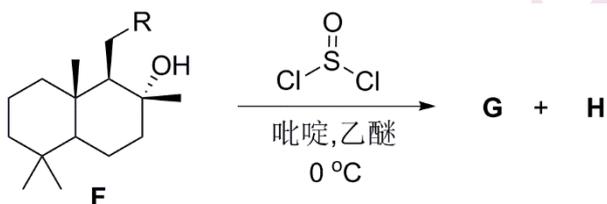
9-1-3 为什么化合物 **A** 在  $K_2CO_3$  作用下转化为化合物 **B**?

9-2 某同学设计如下反应条件, 欲制备化合物 **C**。但反应后实际得到其同分异构体 **E**。



9-2-1 画出重要反应中间体 **D** 及产物 **E** 的结构简式。

在下面的反应中, 化合物 **F** 与二氯亚砶在吡啶-乙醚溶液中发生反应时未能得到氯代产物, 而是得到了两种含有碳碳双键的同分异构体 **G** 和 **H**; 没有得到另一个同分异构体 **J**。

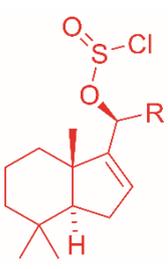
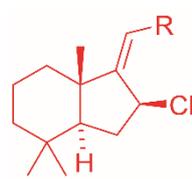
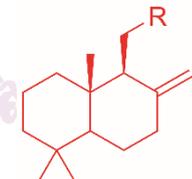
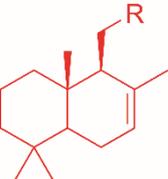
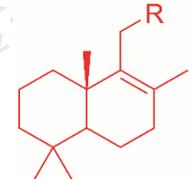


9-2-2 画出 **G**、**H** 以及 **J** 的结构简式。

9-2-3 解释上述反应中得不到产物 **J** 的原因。

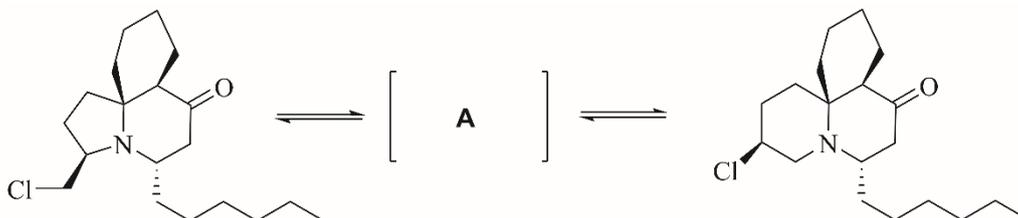
<p>9-1-1</p> <p style="text-align: center;"><b>B</b></p>	<p>9-1-2</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 氨基中氮原子的孤对电子的亲核能力比氧原子的强;</li> <li>2. 在酸性条件下, 氨基被质子化, 铵基正离子中的氮没有亲核能力。</li> </ol>
	<p>9-1-3</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 铵基正离子被 <math>K_2CO_3</math> 中和, 增加了氨基氮原子中孤对电子的亲核能力;</li> <li>2. 氨基氮原子对酯基的羰基进行分子内亲核反应可以形成五元环中间体</li> </ol>

3. 酰胺比酯稳定。  
4. 氨基中氮原子的孤对电子的亲核能力比氧原子的强。

9-2		
		
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>G (或 H)</b>
		<p>9-2-3 这是 E2 消除，分子中不存在能与离去基团形成反式共平面的氢原子。</p>
<b>H (或 G)</b>	<b>J</b>	

第 10 题 (8 分)

10-1 以下两种生物碱可以在室温下相互转化，在达到平衡态时，两者的比例为 3:2。画出它们互相转化时中间体 A 的立体结构简式。

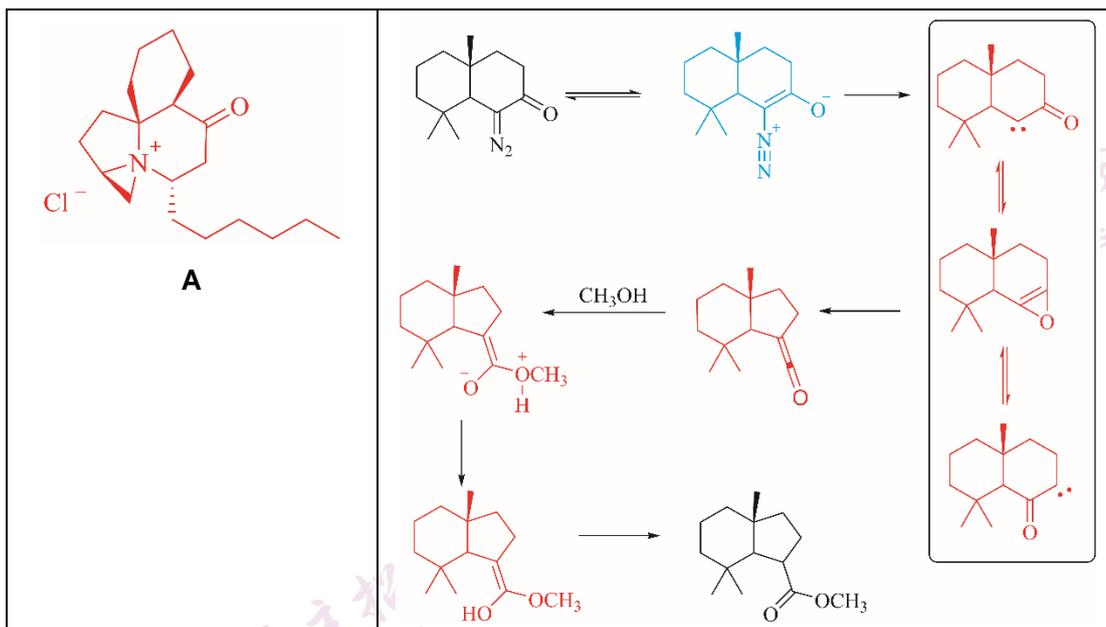


10-2 画出下面反应过程中合理的关键反应中间体的结构简式 (3 个)。



第 10 题 (8 分)

10-1	10-2
------	------

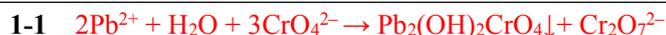


郑重声明：本试题及答案版权属中国化学会所有，未经中国化学会化学竞赛负责人授权，任何人不得翻印，不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、赢利，违者必究。本试卷和相应答案将分别于 2016 年 8 月 28 日 14:00 和 9 月 4 日 14:00 在网站 [www.chemsoc.org.cn](http://www.chemsoc.org.cn) 上公布。

## 第 29 届中国化学奥林匹克(初赛)试题及答案

第 1 题 (8 分) 写出下列各化学反应的方程式。

1-1 将热的硝酸铅溶液滴入热的铬酸钾溶液产生碱式铬酸铅沉淀 $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4]$ 。



1-2 向含氰化氢的废水中加入铁粉和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  制备黄血盐  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 。



1-3 酸性溶液中, 黄血盐用  $\text{KMnO}_4$  处理, 被彻底氧化, 产生  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{CO}_2$ 。



1-4 在水中,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  与单质 S 作用, 沉淀变为  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 分离, 所得溶液中加碘水不褪色。



第 2 题 (12 分)

2-1 实验室现有试剂: 盐酸, 硝酸, 乙酸, 氢氧化钠, 氨水。从中选择一种试剂, 分别分离以下各组固体混合物 (不要求复原, 括号内数据是溶度积), 指出溶解的固体。

- (1)  $\text{CaCO}_3$  ( $3.4 \times 10^{-9}$ ) 和  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $2.3 \times 10^{-9}$ )
- (2)  $\text{BaSO}_4$  ( $1.1 \times 10^{-10}$ ) 和  $\text{BaCrO}_4$  ( $1.1 \times 10^{-10}$ )
- (3)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ( $3.0 \times 10^{-17}$ ) 和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ( $5.5 \times 10^{-16}$ )
- (4)  $\text{AgCl}$  ( $1.8 \times 10^{-10}$ ) 和  $\text{AgI}$  ( $8.5 \times 10^{-17}$ )
- (5)  $\text{ZnS}$  ( $2.5 \times 10^{-22}$ ) 和  $\text{HgS}$  ( $1.6 \times 10^{-52}$ )

2-1

- (1) 乙酸,  $\text{CaCO}_3$  溶解。
- (2) 硝酸或盐酸,  $\text{BaCrO}_4$  溶解。
- (3)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  显两性, 可溶。
- (4) 氨水,  $\text{AgCl}$  与  $\text{NH}_3$  作用形成  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  络离子而溶解。
- (5) 盐酸或硝酸,  $\text{ZnS}$  溶解。

2-2 在酸化的  $\text{KI}$  溶液中通入  $\text{SO}_2$ , 观察到溶液变黄并出现混浊(a), 继续通  $\text{SO}_2$ , 溶液变为无色(b), 写出与现象 a 和 b 相对应所发生反应的方程式。写出总反应方程式(c), 指出  $\text{KI}$  在反应中的作用。

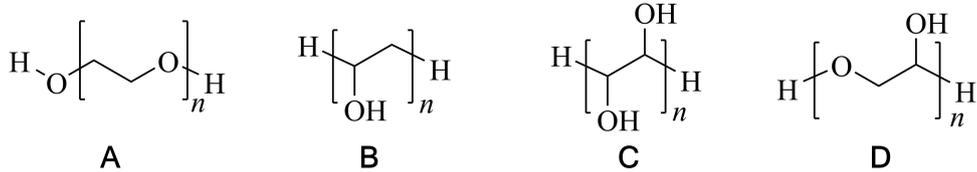




**KI 起催化作用。**

2-3 分子量为 4000 的聚乙二醇有良好的水溶性，是一种缓泻剂，它不会被消化道吸收，也不会体内转化，却能使肠道保持水分。

2-3-1 以下哪个结构简式代表聚乙二醇？



2-3-2 聚乙二醇为何能保持肠道里的水分？

2-3-3 聚乙二醇可由环氧乙烷在酸性条件下聚合而成，写出反应式。

2-3-1 **A**

2-3-2 可以和水形成氢键。



### 第 3 题 (10 分)

3-1 早在 19 世纪初期，法国科学家 Dulong 和 Petit 测定比热时，发现金属的比热( $c_m$ )与其原子量的乘积近似为常数  $6 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$ )。当时已知的原子量数据很少，因此，可利用比热推算原子量，进而采用其他方法分析得到更精确的原子量。

3-1-1 将 40.0g 金属 M 块状样品加热到  $100^\circ\text{C}$ ，投入 50.0 g 温度为  $15.2^\circ\text{C}$  的水中，体系的温度为  $17.2^\circ\text{C}$ 。推算该金属的摩尔质量。

3-1-2 取金属 M 的粉末样品 1.000g，加热与氧气充分反应，得氧化物 1.336 g。计算该金属的摩尔质量，推测其氧化物的化学式（金属与氧的比例为简单整数比）。

3-1-3 M 是哪种金属？

3-1-1  $40.0\text{g} \times c_m \times (100^\circ\text{C} - 17.2^\circ\text{C}) = 50.0 \text{g} \times 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times (17.2^\circ\text{C} - 15.2^\circ\text{C})$   
 $c_m = 0.126 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$   
 原子量： $6 \times 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} / (0.126 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) = 199$   
 摩尔质量为  $199 \text{ g mol}^{-1}$

3-1-2 设金属氧化物的化学式为  $\text{M}_n\text{O}_m$ ，其中：  
 金属的摩尔数： $1.000/199 = 5.03 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$   
 氧的摩尔数： $0.336 / 16.00 = 0.0210 \text{ (mol)}$   
 $n : m = 5.03 \times 10^{-3} : 0.0210 = 1 : 4.17 \approx 1 : 4$ ，所以化学式应为  $\text{MO}_4$   
 金属的摩尔质量 =  $1.336 \times 4 \times 16.00 / 0.336 - 4 \times 16.00 = 190 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$

3-1-3 **Os 或 钷**

3-2 电解法生产铝须用纯净的氧化铝。铝矿中常含石英、硅酸盐等杂质，需预先除去。在拜耳法处理过程中，硅常以硅铝酸盐 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_5\text{O}_{22}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) “泥” 的形式沉积下来。现有一种含 10.0 % (质量) 高岭土 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的水铝石 [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] 原料，计算纯化处理中铝的损失率。

3-2 设有 100g 原料样品，

$$\text{高岭土: } 100\text{g} \times 10.0\% / 258.2 \text{ g mol}^{-1} = 0.0387 \text{ mol}$$

$$\text{铝: } 0.0774 \text{ mol}$$

$$\text{硅: } 0.0774 \text{ mol}$$

$$\text{水铝石: } 100 \text{ g} \times 90.0\% / 78.00 \text{ g mol}^{-1} = 1.154 \text{ mol}$$

$$\text{铝的总摩尔数: } 1.231 \text{ mol}$$

$$\text{高岭土变成“泥”需要的铝: } 0.0774 \text{ mol} \times 6/5 = 0.0929 \text{ mol}$$

$$\text{铝的损失率: } 0.0929 \text{ mol} / 1.231 \text{ mol} = 7.54\%$$

第 4 题 (8 分) 腐殖质是土壤中结构复杂的有机物，土壤肥力与腐殖质含量密切相关。可采用重铬酸钾法测定土壤中腐殖质的含量：称取 0.1500 克风干的土样，加入 5 mL  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，充分加热，氧化其中的碳 ( $\text{C}\rightarrow\text{CO}_2$ ，腐殖质中含碳 58%，90% 的碳可被氧化)。以邻菲罗啉为指示剂，用  $0.1221 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4$  溶液滴定，消耗 10.02mL。空白实验如下：上述土壤样品经高温灼烧后，称取同样质量，采用相同的条件处理和滴定，消耗  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4$  溶液 22.35 mL。

4-1 写出在酸性介质中  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  将碳氧化为  $\text{CO}_2$  的方程式。

4-2 写出硫酸亚铁铵滴定过程的方程式。

4-3 计算土壤中腐殖质的质量分数。



4-3 计算土壤中腐殖质的质量分数。

土样经高温灼烧后，其中的腐殖质全部被除去，故空白实验和测定实验结果之差即为氧化腐殖质中的 C 所需要的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

$$\text{土样测定中剩余的 } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}: 0.1221 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 10.02 \text{ mL} / 6 = 0.2039 \text{ m mol}$$

$$\text{空白样品中测得的 } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}: 0.1221 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 22.35 \text{ mL} / 6 = 0.4548 \text{ m mol}$$

$$\text{被氧化的 C: } (0.4548 - 0.2039) \text{ m mol} \times 3 / 2 = 0.3764 \text{ m mol}$$

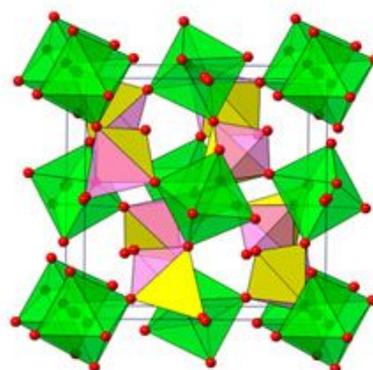
$$\text{腐殖质中总碳量: } 0.3764 \text{ m mol} / 0.90 = 0.418 \text{ m mol}$$

$$\text{折合的腐殖质质量: } 0.418 \text{ m mol} \times 12.0 \text{ g mol}^{-1} / 58\% = 8.65 \text{ mg}$$

$$\text{土壤中腐殖质含量: } 8.65 \times 10^{-3} \text{ g} / 0.1500 \text{ g} \times 100\% = 5.8\%$$

$$\text{腐殖质}\% = 1/6 \times 3/2 \times (22.35 - 10.02) \times 10^{-3} \times 0.1221 \times 12.01 / 58\% \div 90\% \div 0.1500 \times 100\% = 5.8\%$$

第 5 题 (8 分) 有一类复合氧化物具有奇特的性质：受热密度不降反升。这类复合氧化物的理想结构属立方晶系，晶胞示意图如右。图中八面体中心是锆原子，位于晶胞的顶角和面心；四面体中心是钨原子，均在晶胞中。



八面体和四面体之间通过共用顶点(氧原子)连接。锆和钨的氧化数分别等于它们在周期表里的族数。

5-1 写出晶胞中锆原子和钨原子的数目。

5-2 写出这种复合氧化物的化学式。

5-3 晶体中, 氧原子的化学环境有几种? 各是什么类型? 在一个晶胞中各有多少?

5-4 已知晶胞参数  $a = 0.916 \text{ nm}$ , 计算该晶体的密度 (以  $\text{g cm}^{-3}$  为单位)。

5-1 4 个锆原子, 8 个钨原子。

5-2  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$

5-3 氧原子有两种类型

桥氧和端氧

桥氧 24 个, 端氧 8 个

$$\begin{aligned} 5-4 \quad D &= zM / (V_c N_A) = [4 \times (91.22 + 183.8 \times 2 + 16.00 \times 8) \text{ g mol}^{-1}] / (V_c N_A) \\ &= 4 \times 586.8 \text{ g mol}^{-1} / (0.916^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 5.07 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

**第 6 题 (7 分)** 最近报道了一种新型可逆电池。该电池的负极为金属铝, 正极为 ( $\text{C}_n[\text{AlCl}_4]$ ), 式中  $\text{C}_n$  表示石墨; 电解质为烷基取代咪唑阳离子( $\text{R}^+$ )和  $\text{AlCl}_4^-$  阴离子组成的离子液体。电池放电时, 在负极附近形成双核配合物。充放电过程中离子液体中的阳离子始终不变。

6-1 写出电池放电时, 正极、负极以及电池反应方程式。

6-2 该电池所用石墨按如下方法制得: 甲烷在大量氢气存在下热解, 所得碳沉积在泡沫状镍模板表面。写出甲烷热解反应的方程式。采用泡沫状镍的作用何在? 简述理由。

6-3 写出除去制得石墨后的镍的反应方程式。

6-4 该电池的电解质是将无水三氯化铝溶入烷基咪唑氯化物离子液体中制得, 写出方程式。

6-1 正极:  $\text{C}_n[\text{AlCl}_4] + \text{e} \rightarrow \text{AlCl}_4^- + \text{C}_n$

负极:  $\text{Al} + 7\text{AlCl}_4^- \rightarrow 4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3\text{e}$

电池反应:  $\text{Al} + 3\text{C}_n[\text{AlCl}_4] + 4\text{AlCl}_4^- \rightarrow 4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3\text{C}_n$

6-2  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$

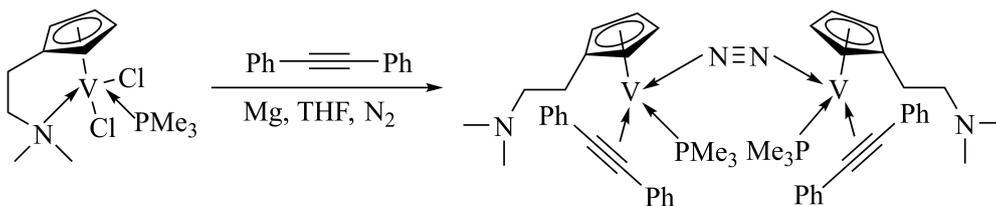
可以促进甲烷热解(1), 使得所得石墨具有多孔特性(2), 有利于保持电池的可逆性能(3), 抑制充放过程中正极的体积变化(4)。

6-3  $\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$

6-4  $\text{AlCl}_3 + \text{R}^+ \text{Cl}^- \rightarrow \text{R}^+ \text{AlCl}_4^-$

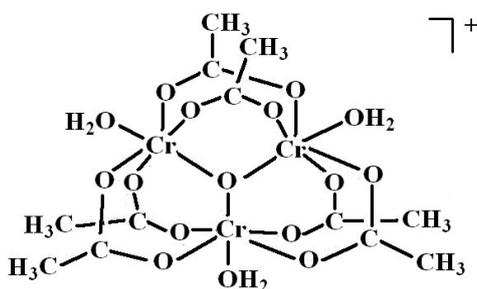
**第 7 题 (8 分)**

7-1 在如下反应中, 反应前后钒的氧化数和配位数各是多少? N-N 键长如何变化?



7-1 钒的氧化数: 反应前为 +3; 反应后为 +1  
 钒的配位数: 反应前为 7; 反应后为 6  
 N-N 键长变长

7-2 单晶衍射实验证实, 配合物 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中, 3个铬原子的化学环境完全相同, 乙酸根为桥连配体, 水分子为单齿配体。画出该配合物中阳离子的结构示意图。



第8题 (9分) 金属A常用于铁的防护。A与氯气反应, 生成易挥发的液态物质B, B和过量A反应生成具有还原性的物质C, C可以还原 $\text{Fe}^{3+}$ ; B和格氏试剂( $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ )反应生成D(只含元素A、碳和氢)。D和B反应得到E, E水解、聚合成链状的F并放出HCl。向B的盐酸溶液中通入 $\text{H}_2\text{S}$ , 得到金黄色沉淀G(俗名“金粉”), G溶于硫化铵溶液得到H。向C的盐酸溶液中通入 $\text{H}_2\text{S}$ , 得到黑色沉淀I, I可溶于多硫化铵溶液但不溶于硫化铵溶液。写出A~I的化学式。

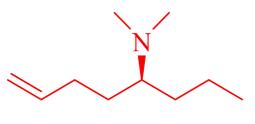
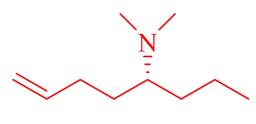
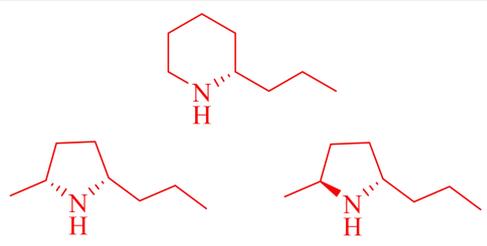
A Sn	B $\text{SnCl}_4$	C $\text{SnCl}_2$
D $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	E $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	F $\left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{Sn}-\text{O} \\   \\ \text{Ph} \end{array} \right]_n$
G $\text{SnS}_2$	H $\text{SnS}_3^{2-}$	I SnS

第9题 (7分) Coniine是一种有毒生物碱, 可以通过麻痹呼吸系统导致死亡。致死量小于0.1g。公元前399年苏格拉底就是由于饮用了含coniine的混合物而被毒死的。Hofmann在1881年确定Coniine分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ 。将coniine彻底甲基化后接着Hofmann消除反应的产物为4S-(N,N-二甲基)-辛-7-烯-4-胺。

9-1 画出4S-(N,N-二甲基)-辛-7-烯-4-胺及其对映体的结构简式;

9-2 从Hofmann消除反应的结果可以确定Coniine具有哪些结构特征? 并以此结果画出你所推断

的 coniine 所有可能的结构简式。

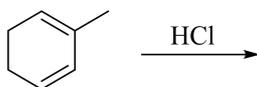
<b>9-1</b>		<b>9-2</b>
		coniine 的结构特征: 环状的二级胺
4 <i>S</i> -( <i>N,N</i> -二甲基)-辛-7-烯-4-胺的结构简式	4 <i>R</i> -( <i>N,N</i> -二甲基)-辛-7-烯-4-胺的结构简式	 coniine 可能的结构简式

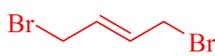
**第10题 (10分)** 当溴与1,3-丁二烯在环己烷溶液中发生加成反应时,会得到两个产物**A**和**B**(不考虑立体化学)。在-15 °C时**A**和**B**的比例为62:38;而在25 °C时**A**和**B**的比例为12:88。

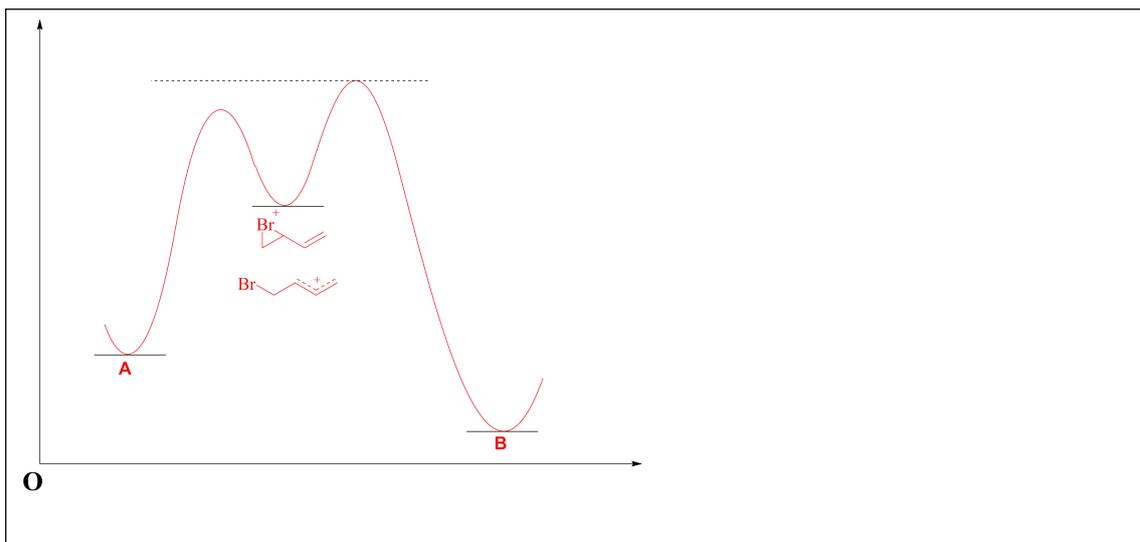
**10-1** 画出化合物**A**和**B**的结构简式;并确定哪个为热力学稳定产物,哪个为动力学产物。

**10-2** 在室温下,**A**可以缓慢地转化为**B**。画出此转换过程的反应势能示意图和中间体的结构简式。

**10-3** 根据以上的研究结果,确定以下反应的产物:

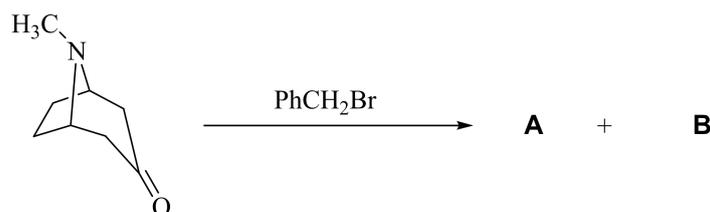


<b>10-1</b>		<b>10-3</b>
<b>A</b> 的结构简式	<b>B</b> 的结构简式	所有产物的结构简式
		
—— <u>动力学</u> —— 产物	—— <u>热力学稳定</u> —— 产物	
<b>10-2</b>		



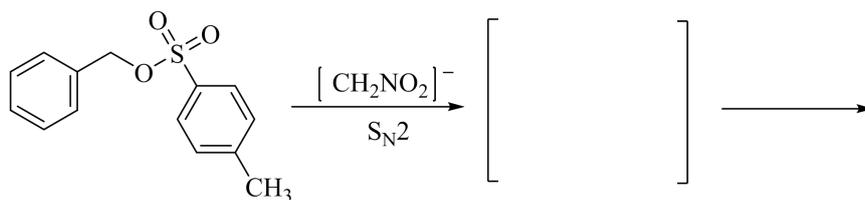
### 第 11 题 (13 分)

**11-1** Tropinone 是一个莨菪烷类生物碱，是合成药物阿托品硫酸盐的中间体。它的合成在有机合成史上具有里程碑意义，开启了多组分反应的研究。Tropinone 的许多衍生物具有很好的生理活性，从而可以进行各种衍生化反应。在研究 tropinone 和溴苯的反应中发现：



此反应的两个产物 **A** 和 **B** 可以在碱性条件下相互转换。因此，纯净的 **A** 或 **B** 在碱性条件下均会变成 **A** 和 **B** 的混合物。画出 **A**、**B** 以及二者在碱性条件下相互转换的中间体的结构简式。

**11-2** 高效绿色合成一直是有机化学家追求的目标，用有机化合物替代金属氧化剂是重要的研究方向之一。硝基甲烷负离子是一种温和的有机氧化剂。画出硝基甲烷负离子的共振式（氮原子的形式电荷为正），并完成以下反应（写出所有产物）：



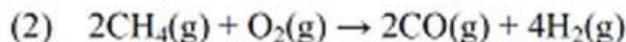
11-1		
A 的结构简式	B 的结构简式	中间体的结构简式

11-2		
硝基甲烷负离子的共振式	中间体结构简式	所有产物的结构简式

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 2015 年 8 月 30 日 14:00 和 9 月 6 日 14:00 在 [www.chemsoc.org.cn](http://www.chemsoc.org.cn) 网站上公布。

## 第 28 届中国化学奥林匹克初赛试题

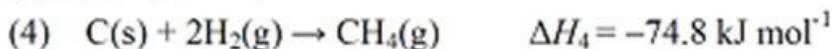
**第 1 题 (6 分)** 合成氨原料气由天然气在高温下与水和空气反应而得。涉及的主要反应如下:



假设反应产生的 CO 全部转化为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  被碱液完全吸收, 剩余的  $\text{H}_2\text{O}$  通过冷凝干燥除去。进入合成氨反应塔的原料气为纯净的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ 。

**1-1** 为使原料气中  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的体积比为 1:3, 推出起始气体中  $\text{CH}_4$  和空气的比例。设空气中  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的体积比为 1:4, 所有气体均按理想气体处理。

**1-2** 计算反应(2)的反应热。已知:



**第 2 题 (5 分)** 连二亚硫酸钠是一种常用的还原剂。硫同位素交换和顺磁共振实验证实, 其水溶液中存在亚磺酰自由基负离子。

**2-1** 写出该自由基负离子的结构简式, 根据 VSEPR 理论推测其形状。

**2-2** 连二亚硫酸钠与  $\text{CF}_3\text{Br}$  反应得到三氟甲烷亚磺酸钠。文献报道, 反应过程主要包括自由基的产生、转移和湮灭(生成产物)三步, 写出三氟甲烷亚磺酸根形成的反应机理。

**第 3 题 (6 分)** 2013 年, 科学家通过计算预测了高压下固态氮的一种新结构:  $\text{N}_8$  分子晶体。其中,  $\text{N}_8$  分子呈首尾不分的链状结构; 按价键理论, 氮原子有 4 种成键方式; 除端位以外, 其他氮原子采用 3 种不同类型的杂化轨道。

**3-1** 画出  $\text{N}_8$  分子的 Lewis 结构并标出形式电荷。写出端位之外的 N 原子的杂化轨道类型。

**3-2** 画出  $\text{N}_8$  分子的构型异构体。

**第 4 题 (5 分)** 2014 年 6 月 18 日, 发明开夫拉 (Kevlar) 的波兰裔美国女化学家 Stephanie Kwolek 逝世, 享年 90 岁。开夫拉的强度比钢丝高 5 倍, 用于制防弹衣, 也用于制从飞机、装甲车、帆船到手机的多种部件。开夫拉可由对苯二胺和对苯二甲酸缩合而成。

**4-1** 写出用结构简式表达的生成链状高分子的反应式。

**4-2** 写出开夫拉高分子链间存在的 3 种主要分子间作用力。

**第5题 (7分)** 环戊二烯钠与氯化亚铁在四氢呋喃中反应, 或环戊二烯与氯化亚铁在三乙胺存在下反应, 可制得稳定的双环戊二烯基合铁(二茂铁)。163.9 K 以上形成的晶体属于单斜晶系, 晶胞参数  $a = 1044.35 \text{ pm}$ ,  $b = 757.24 \text{ pm}$ ,  $c = 582.44 \text{ pm}$ ,  $\beta = 120.958^\circ$ 。密度  $1.565 \text{ g cm}^{-3}$ 。

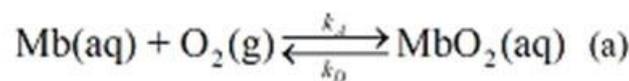
**5-1** 写出上述制备二茂铁的两种反应的方程式。

**5-2** 通常认为, 二茂铁分子中铁原子的配位数为 6, 如何算得的?

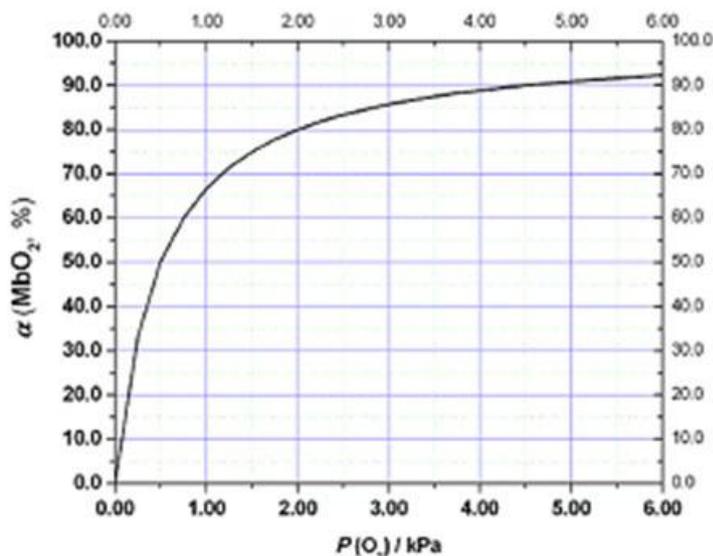
**5-3** 二茂铁晶体属于哪种晶体类型?

**5-4** 计算二茂铁晶体的 1 个正当晶胞中的分子数。

**第6题 (16分)** 肌红蛋白(Mb)是由肽链和血红素辅基组成的可结合氧的蛋白, 广泛存在于肌肉中。肌红蛋白与氧气的结合度( $\alpha$ )与氧分压  $P(\text{O}_2)$  密切相关, 存在如下平衡:



其中,  $k_A$  和  $k_D$  分别是正向和逆向反应的速率常数。37 °C, 反应达平衡时测得的一组实验数据如右图所示。



**6-1** 计算 37 °C 下反应(a)的平衡常数  $K$ 。

**6-2** 导出平衡时结合度( $\alpha$ )随氧分压变化的表达式。若空气中氧分压为 20.0 kPa, 计算人正常呼吸时 Mb 与氧气的最大结合度。

**6-3** 研究发现, 正向反应速率  $v_{\text{正}} = k_A(\text{Mb})P(\text{O}_2)$ ; 逆向反应速率  $v_{\text{逆}} = k_D(\text{MbO}_2)$ 。已知  $k_D = 60 \text{ s}^{-1}$ , 计算速率常数  $k_A$ 。当保持氧分压为 20.0 kPa, 计算结合度达 50%所需时间。(提示: 对于  $v_{\text{逆}} = k_D(\text{MbO}_2)$ ,  $\text{MbO}_2$  分解 50%所需时间为  $t = 0.693/k_D$ )

**6-4** Mb 含有一个 Fe(II), 呈顺磁性, 与  $\text{O}_2$  结合后形成的  $\text{MbO}_2$  是抗磁性的。  $\text{MbO}_2$  中的铁周围的配位场可近似为八面体场。

**6-4-1** 这一过程中 Fe(II)的价态是否发生改变? 简述原因。

**6-4-2** 写出  $\text{MbO}_2$  中铁离子在八面体场中的价电子排布。

**6-4-3** 结合  $\text{O}_2$  前后铁离子的半径是不变、变大还是变小? 简述原因。

**6-4-4**  $\text{O}_2$  分子呈顺磁性, 它与 Mb 结合后, 价电子排布是否发生变化? 简述原因。



**第7题 (12分)** 在 0.7520 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$  与惰性杂质的混合样品中加入 100.0 mL  $0.1209 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  的酸性溶液，加热，硫全部转化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，滤去不溶杂质。收集滤液至 250 mL 容量瓶中，定容。取 25.00 mL 溶液，用  $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$  溶液滴定，消耗 15.10 mL。在滴定所得溶液中滴加氨水至出现沉淀，然后加入适量  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  溶液（掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ ），至沉淀溶解后，加入约 1 g  $\text{KI}$  固体，轻摇使之溶解并反应。用  $0.05000 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定，消耗 14.56 mL。写出硫化物溶于酸性高锰酸钾溶液的方程式，计算混合样品中  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{CuS}$  的含量。

**第8题 (14分)** 不同条件下， $\text{HgBr}_2$  溶液（必要时加  $\text{HgO}$ ）与氨反应可得不同产物。向  $\text{HgBr}_2$  溶液中加入氨性缓冲溶液，得到二氨合溴化汞 **A**。向浓度适中的  $\text{HgBr}_2$  溶液中加入氨水，得到白色沉淀 **B**，**B** 的化学式中汞离子、氨基和  $\text{Br}^-$  的比例为 1 : 1 : 1。将含  $\text{NH}_4\text{Br}$  的  $\text{HgBr}_2$  浓溶液与  $\text{HgO}$  混合，得到化合物 **C**，**C** 中汞离子、亚氨基和  $\text{Br}^-$  的比例为 2 : 1 : 2。 $\text{HgBr}_2$  的浓溶液在搅拌下加入稀氨水，得到浅黄色沉淀 **D**，**D** 是一水合溴氯化汞。

从 **A** 到 **D** 的结构中， $\text{Hg(II)}$  与 N 的结合随 N 上所连氢原子的数目而变化，N 均成 4 个键，N-Hg-N 键角为  $180^\circ$ 。**A** 中， $\text{Br}^-$  作简单立方堆积，两个立方体共用的面中心存在一个  $\text{Hg(II)}$ ， $\text{NH}_3$  位于立方体的体心。**B** 中， $\text{Hg(II)}$  与氨基形成一维链。**C** 中存在  $\text{Hg(II)}$  与亚氨基形成的按六边形扩展的二维结构， $\text{Br}^-$  位于六边形中心。**D** 中， $(\text{Hg}_2\text{N})^+$  形成具有类似  $\text{SiO}_2$  的三维结构。

8-1 写出生成 **C** 和 **D** 的方程式。

8-2 画出 **A** 的结构示意图 ( $\text{NH}_3$  以 N 表示)。

8-3 画出 **B** 中  $\text{Hg(II)}$  与氨基 (以 N 表示) 形成的一维链式结构示意图。

8-4 画出 **C** 中二维层的结构示意图，写出其组成式。层间还存在哪些物种？给出其比例。

8-5 画出 **D** 中  $(\text{Hg}_2\text{N})^+$  的三维结构示意图 (示出 Hg 与 N 的连接方式即可)。

8-6 令人惊奇的是，组成为  $\text{HgNH}_2\text{F}$  的化合物并非与  $\text{HgNH}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 同构，而与 **D** 相似，存在三维结构的  $(\text{Hg}_2\text{N})^+$ 。写出表达  $\text{HgNH}_2\text{F}$  结构特点的结构简式。

### 第9题 (7分)

9-1 在方框中按稳定性顺序分别画出由氯甲基苯、对甲氧基氯甲基苯以及对硝基氯甲基苯生成的稳定阳离子的结构简式。

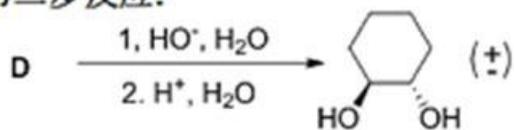
9-2 间硝基溴苯、2,4-二硝基溴苯、对硝基溴苯以及 2,4,6-三硝基溴苯在特定条件下均能与  $\text{HO}^-$  反应，在方框中按其反应活性顺序分别画出对应化合物的结构简式。

第 10 题 (12 分) 在有机反应中,反式邻二醇是一类重要原料,可以通过烯烃的氧化反应制备。下式给出了合成反式邻二醇的一种路线:

第一步反应:



第二步反应:



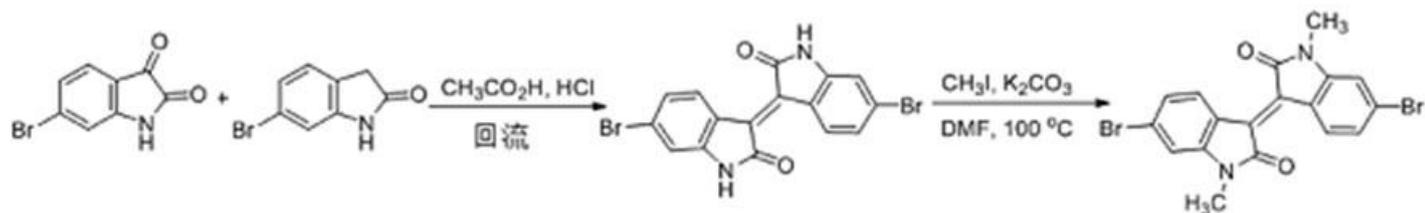
画出上述反应的 4 个关键中间体 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的结构简式。

如在第一步反应过程中,当碘完全消耗后,立即加入适量的水,反应的主要产物则为顺式邻二醇。画出生成顺式邻二醇的两个主要中间体 **E** 和 **F** 的结构简式。

自主招生在线  
微信号: zizzsw

自主招生在线  
微信号: zizzsw

第 11 题 (10 分) 异靛蓝及其衍生物是一类具有生理活性的染料,目前在有机半导体材料中有重要的应用。其合成路线如下:



画出第一步反应的关键中间体 **G** (电中性) 的结构简式和说明此反应的类型(将这 2 个答案写在 "生成 **I** 和 **J** 的反应过程" 的框中)。

但在合成非对称的异靛蓝衍生物时,却得到 3 个化合物:



画出产物 **H**、**I** 及 **J** 的结构简式,并画出生成 **I** 和 **J** 的反应过程。

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 2014 年 8 月 31 日 12:00 和 9 月 6 日 12:00 在网站 <http://www.sina.com.cn/> 上公布。



1-1

4 份  $N_2$ , 需 12 份  $H_2$ ; 4 份  $N_2$  由空气引入时, 同时引入 1 份  $O_2$ 。

由反应(2)和(3), 1 份  $O_2$  需 2 份  $CH_4$ , 产生 6 份  $H_2$ ;

另外的 6 份  $H_2$  由反应(1)和(3)提供, 再需要 6/4 份  $CH_4$ ;

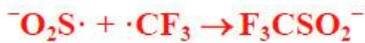
因此, 起始体系中  $CH_4$  和  $O_2$  的比例为 3.5 : 1, 故  $CH_4$  和空气的比例为 3.5 : 5

1-2

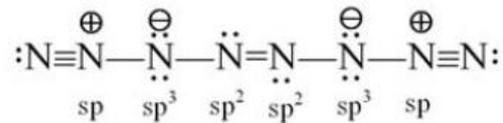
反应 (5)  $\times 2$  - 反应(4)  $\times 2$ , 得反应(2),

(2)的反应热:  $\Delta H_2 = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1} \times 2 - (-74.8 \text{ kJ mol}^{-1} \times 2) = -71.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

2-1  $\cdot SO_2^-$ , 角型



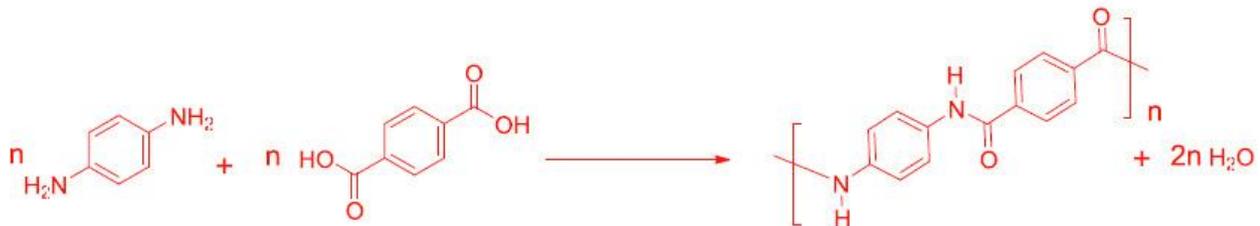
3-1



3-2



4-1



4-2

氢键, 范德华力, 芳环间相互作用

<p>5-1 <math>\text{FeCl}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{Na} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2\text{NaCl}</math>  <math>\text{FeCl}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_6 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}</math></p>
<p>5-2 环戊二烯基负离子有 6 个 <math>\pi</math> 电子，两个环戊二烯基负离子共向 Fe 原子提供 6 对 <math>\pi</math> 电子。</p>
<p>5-3 分子晶体</p>
<p>5-4</p> $z = D V N_A / M = D \times abc \sin\beta \times N_A / M$ $= (1.565 \text{ g cm}^{-3} \times 1044.35 \text{ pm} \times 757.24 \text{ pm} \times 582.44 \text{ pm} \times \sin 120.958^\circ \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ pm}^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / 186.04 \text{ g mol}^{-1} \approx 2.001$ <p>2 个分子</p>



6-1

$$P(\text{O}_2) = 2.00 \text{ kPa}, \quad \alpha = 80.0\%, \quad [\text{MbO}_2] = 0.800 c_t, \quad [\text{Mb}] = 0.200 c_t$$
$$K = (0.800 c_t) / \{(0.200 c_t) \times 2.00 \text{ kPa}\} = 2.00 \text{ kPa}^{-1}$$

6-2

$$K = [\text{MbO}_2] / \{[\text{Mb}] P(\text{O}_2)\}, \quad \text{得: } [\text{MbO}_2] / [\text{Mb}] = K P(\text{O}_2)$$

$$\text{又知 } \alpha = [\text{MbO}_2] / ([\text{MbO}_2] + [\text{Mb}]) = 1 / (1 + [\text{Mb}] / [\text{MbO}_2])$$

$$\text{得: } \alpha = K P(\text{O}_2) / \{1 + K P(\text{O}_2)\}$$

$$P(\text{O}_2) = 20.0 \text{ kPa}, \quad \alpha = 2.00 \times 20.0 / (1 + 2.00 \times 20.0) = 97.6\%$$

6-3

$$K = k_A / k_D$$

$$k_A = 1.2 \times 10^2 \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

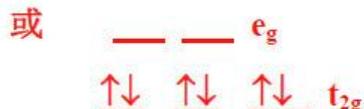
$$k_A' = k_A P(\text{O}_2) = 2.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$t = 0.693 / (2.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}) = 2.9 \times 10^{-4} \text{ s}$$

6-4-1 不发生变化。

Fe(II)的电子构型为  $3d^6$ ，若在  $\text{MbO}_2$  中价态发生变化，则变为 Fe(III)，电子构型为  $3d^5$ ，存在单电子，必然显示顺磁性，但  $\text{MbO}_2$  为抗磁性的，不符合。

6-4-2  $t_{2g}^6 e_g^0$



6-4-3 变小，因为 Fe(II)由高自旋态变为低自旋态。

6-4-4 发生变化。

因为配位前  $\text{O}_2$  是顺磁性的，存在未成对电子，而  $\text{MbO}_2$  为抗磁性的，其中的配体  $\text{O}_2$  也应是抗磁性的，电子也应该配对。

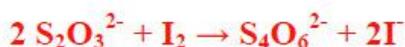
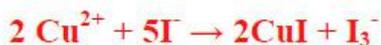
7



滴定  $\text{Fe}^{2+}$  消耗的  $\text{MnO}_4^-$  :  $n_1 = 0.1000 \text{ mol L}^{-1} \times 15.10 \text{ mL} / 5 = 0.3020 \text{ mmol}$

溶样消耗  $\text{KMnO}_4$ :

$$n_2 = 100.0 \text{ mL} \times 0.1209 \text{ mol L}^{-1} - 0.3020 \text{ mmol} \times 10 = 9.07 \text{ mmol}$$



滴定消耗  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  :  $n_3 = 14.56 \text{ mL} \times 0.05000 \text{ mol L}^{-1} = 0.7280 \text{ mmol}$

则起始样品溶解所得溶液中含有  $\text{Cu}^{2+}$  :  $n_4 = 7.280 \text{ mmol}$

设样品中含  $x \text{ mmol CuS}$ , 含  $y \text{ mmol Cu}_2\text{S}$ ,

$$x + 2y = 7.280$$

$$8/5x + 2y = 9.07$$

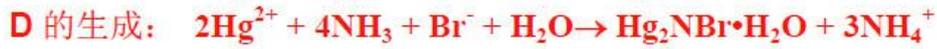
$$x = 2.98, \quad y = 2.15$$

$\text{CuS}$  含量:  $2.98/1000 \times 95.61 = 0.285 \text{ (g)}$ , 质量分数 =  $0.285 \text{ g} / 0.7520 \text{ g} = 37.9\%$

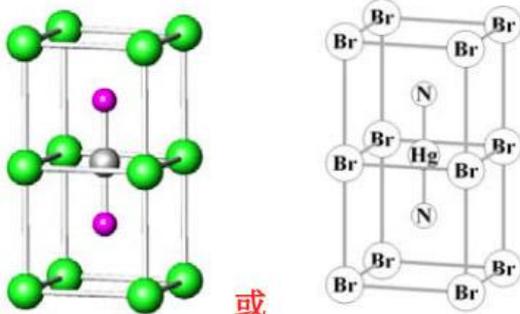
$\text{Cu}_2\text{S}$  含量:  $2.15/1000 \times 159.2 = 0.342 \text{ (g)}$ , 质量分数 =  $0.342 \text{ g} / 0.7520 \text{ g} = 45.5\%$



8-1



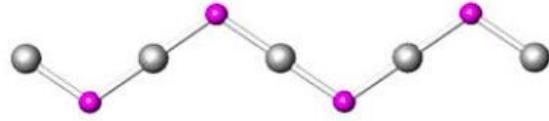
8-2



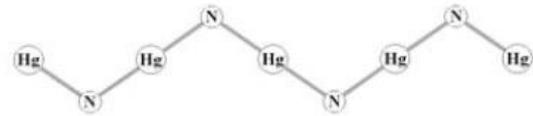
或

(绿色球:  $\text{Br}^-$ ; 粉色球: N; 灰色球:  $\text{Hg(II)}$ ).

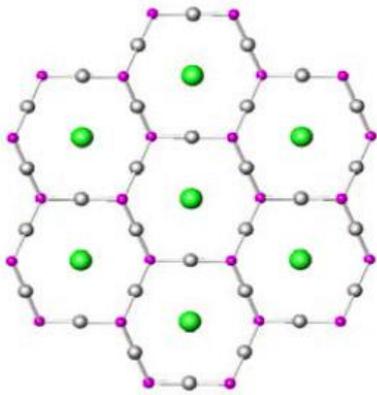
8-3



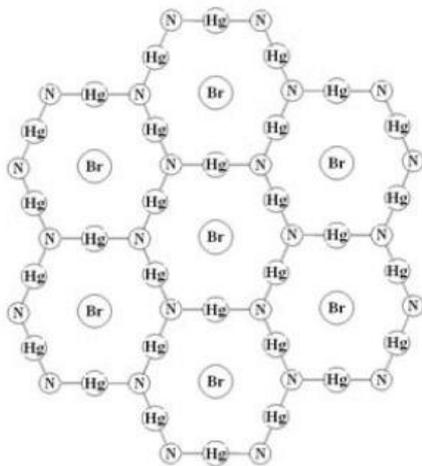
(粉色球: N; 灰色球:  $\text{Hg(II)}$ ). 或



8-4

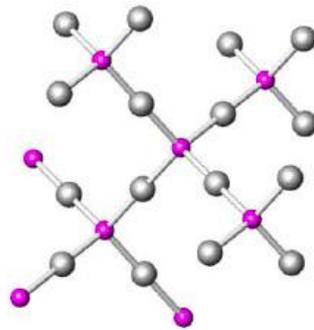


或

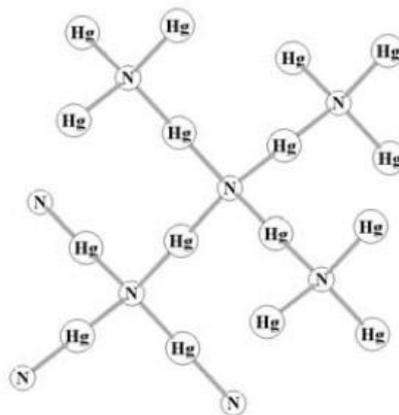


1: 3

8-5



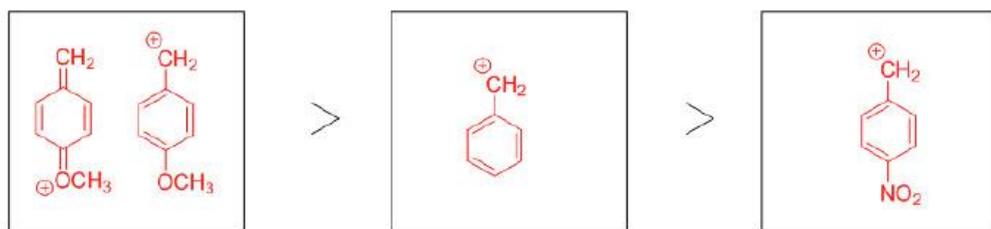
或



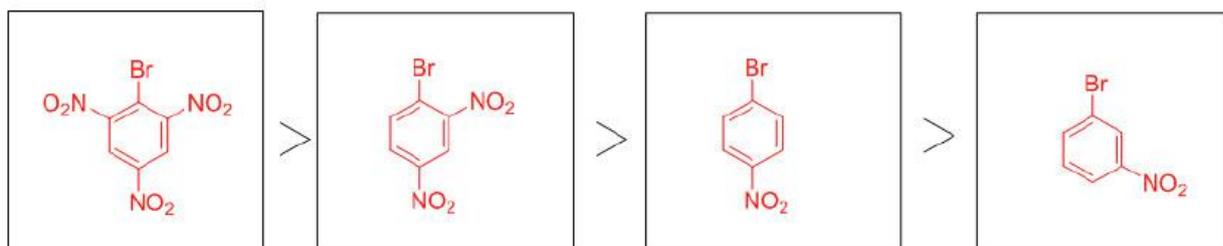
8-6



9-1



9-2



自主招生在线  
微信号: zizzsw

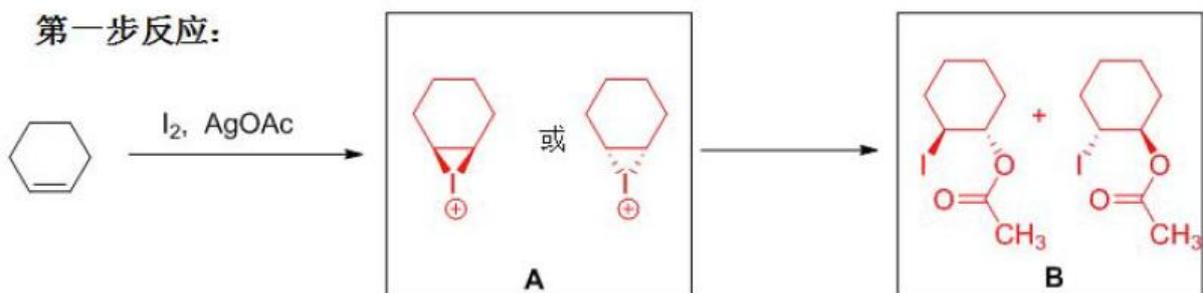


自主招生在线  
微信号: zizzsw

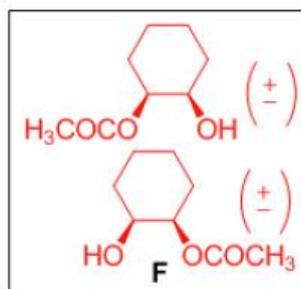
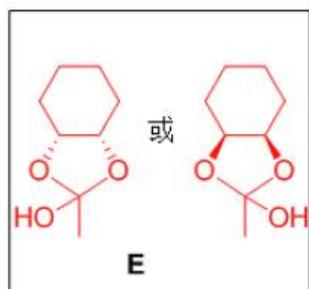
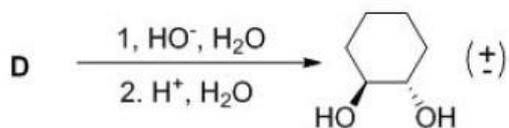


自主招生在线  
微信号: zizzsw

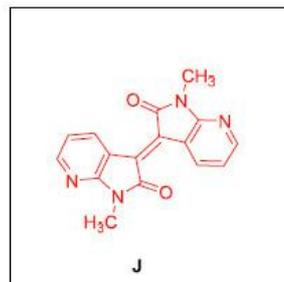
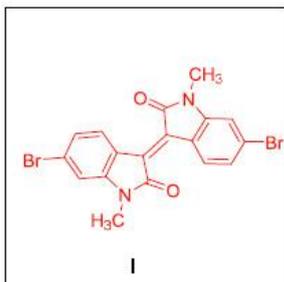
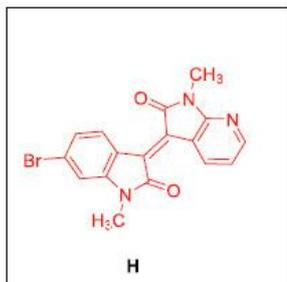
第一步反应:



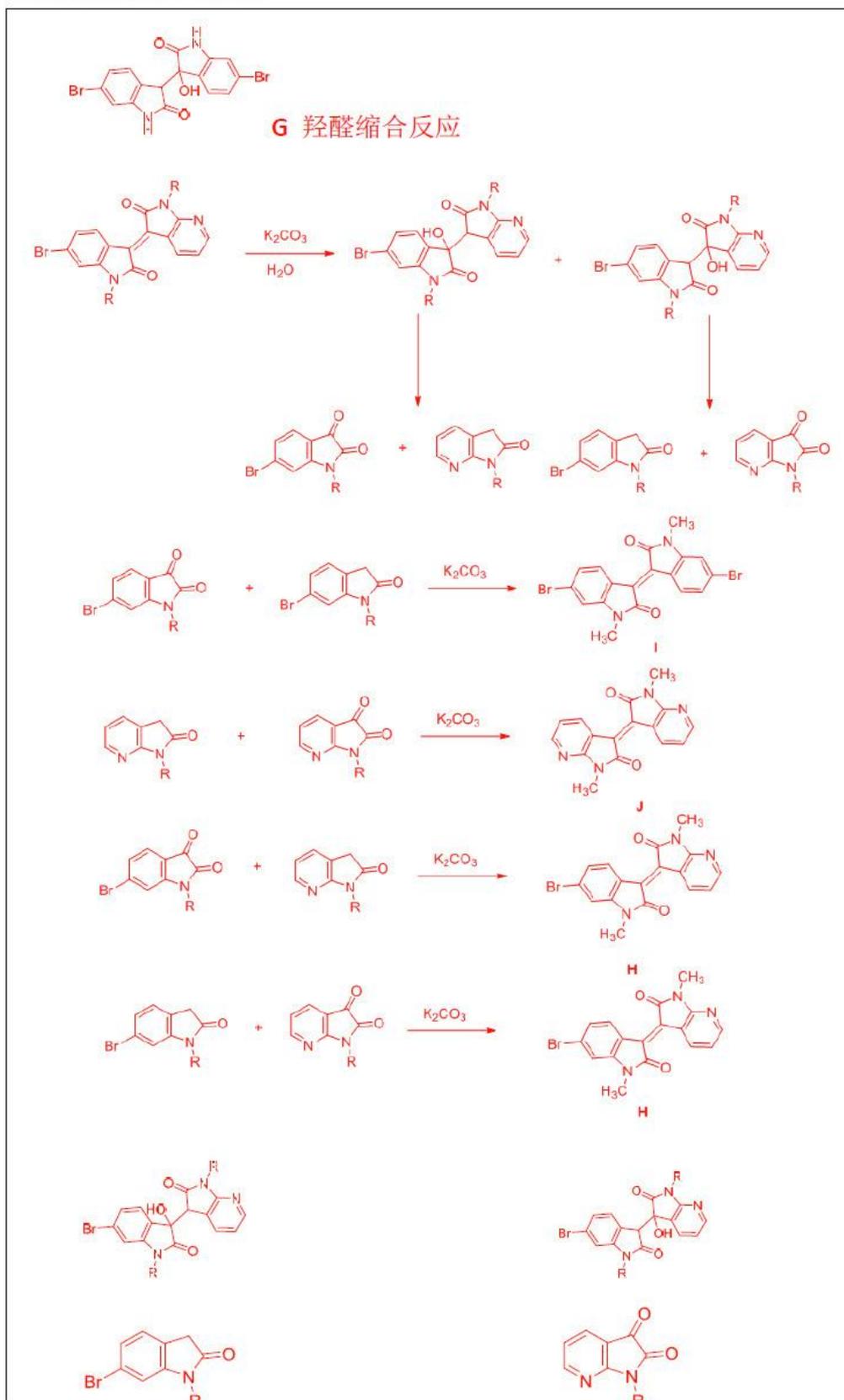
第二步反应:



11 画出产物 H、I 及 J 的结构简式，并画出生成 I 和 J 的反应过程。



生成 I 和 J 的反应过程



# 中国化学会

## 第 27 届中国化学奥林匹克(初赛) 试题及解答

第 1 题(12 分) 写出下列化学反应的方程式

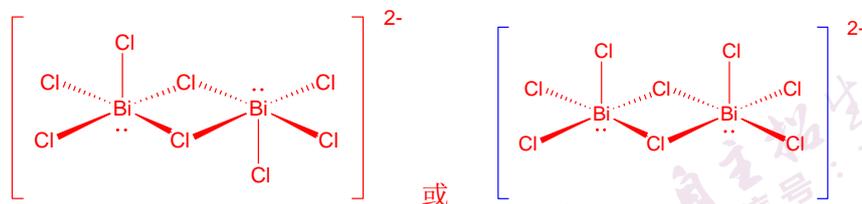
- 1-1 加热时, 三氧化二锰与一氧化碳反应产生四氧化三锰。  
1-2 将 KCN 加入到过量的  $\text{CuSO}_4$  水溶液中。  
1-3 在碱性溶液中,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  反应。  
1-4 在碱性条件下,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  和甲醛反应。  
1-5  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  在常温无氧条件下转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。  
1-6 将  $\text{NaNO}_3$  粉末小心加到熔融的  $\text{NaNH}_2$  中, 生成  $\text{NaN}_3$  (没有水生成)。

- 1-1  $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$   
1-2  $4\text{CN}^- + 2\text{Cu}^{2+} = 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2$   
1-3  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 10\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 5\text{H}_2\text{O}$   
1-4  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HOCH}_2\text{CN} + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$   
1-5  $3\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
1-6  $\text{NaNO}_3 + 3\text{NaNH}_2 = \text{NaN}_3 + \text{NH}_3 + 3\text{NaOH}$

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:



Bi 原子的杂化轨道类型:  $\text{sp}^3\text{d}^2$

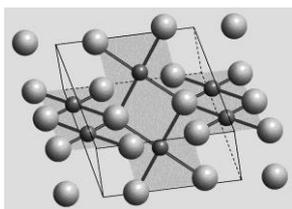
2-2 在液氨中,  $E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = -1.89\text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -1.74\text{V}$ , 但可以发生 Mg 置换 Na 的反应:  $\text{Mg} + 2\text{NaI} = \text{MgI}_2 + 2\text{Na}$ 。指出原因。

$\text{MgI}_2$  为难溶物。

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, 9/4mol

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 ( $q$ )。

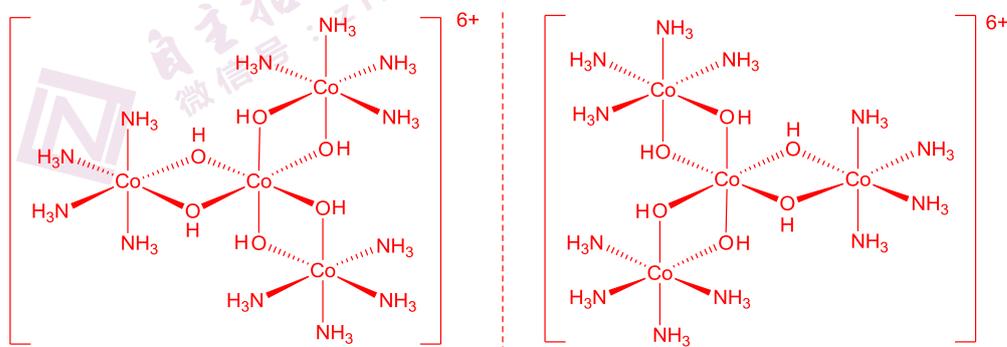
2-4-3 写出该金属氧化物的化学式 (金属用  $M$  表示)。

2-4-1:  $m=4, n=4$ 。

2-4-2:  $p=4, q=4$ 。

2-4-3:  $MO$ 。

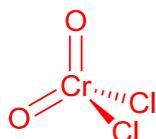
2-5 向含  $[cis-Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$  的溶液中加入氨水, 析出含  $\{Co[Co(NH_3)_4(OH)_2]_3\}^{6+}$  的难溶盐。  
 $\{Co[Co(NH_3)_4(OH)_2]_3\}^{6+}$  是以羟基为桥键的多核络离子, 具有手性。画出其结构。



2-6 向  $K_2Cr_2O_7$  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:  $CrO_2Cl_2$

$X$  的结构式:



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。

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

即  $y=2x$  (1)

在  $Pd[C_xH_yN_z](SCN)_2$  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)

(1)和(2) 联立, 解得:  $x=13.89 \approx 14, y=28$

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

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

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

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

即 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

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

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

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。

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。

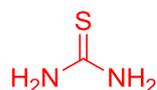
3-3 画出 B 的结构式。

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

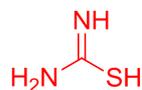


3-2

反应 (2)： $\text{CS}_2 + 3\text{NH}_3 \rightarrow (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S} + \text{NH}_4\text{HS}$

反应 (3)： $\text{CaCN}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$

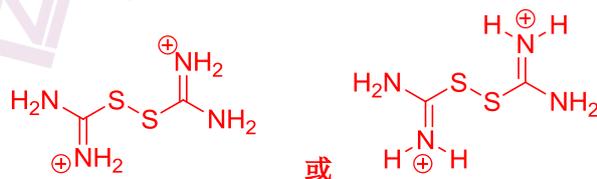
3-3



3-4  $\text{Au} + \text{Fe}^{3+} + 2(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S} = \text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+ + \text{Fe}^{2+}$

3-5 配位原子为 S。

3-6



C 和 Au 反应的方程式：

$\text{S}_2\text{C}_2(\text{NH}_2)_4^{2+} + 2\text{Au} + 2\text{SC}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 2\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$

**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。常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。**

**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  $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  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：**

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

**500 mL 溶液中含硝酸汞的摩尔数（即样品中硝酸汞的摩尔数）：**

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

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

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

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

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

**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  $(1.53 - 0.80 \times 0.1) \text{ mL} = 1.45 \text{ mL}$**

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

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

**相当于  $35.5 \text{ g mol}^{-1} \times 5.68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 2.02 \times 10^2 \text{ mg/100 mL}$**

**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： $0.93 \text{ g} / 0.040 \text{ mol} = 23 \text{ g mol}^{-1}$**

5-2 A: H, M: Na, X: O, Y: Cl

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

5-4 M 的坐标:  $1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2$ 。

Y 的坐标:  $1/2, 1/2, 1/2$ 。

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

**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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 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  $\text{CuCl}_3^-$



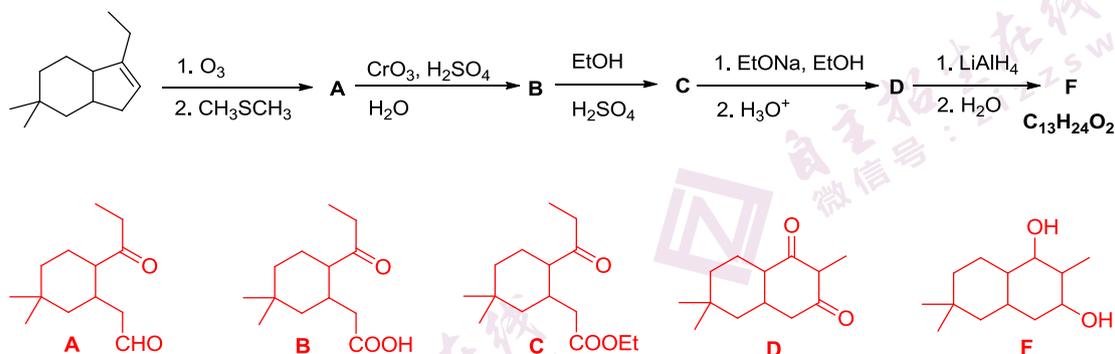
**第 2 步:** 另取其他 4 种溶液, 滴加到点滴板上, 分别滴加稀硫酸。生成绿色沉淀的是  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ; 溶液变紫红且生成棕色沉淀的是  $\text{MnO}_4^{2-}$ 。



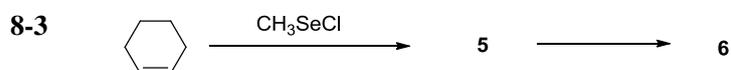
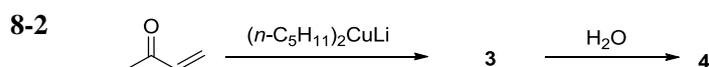
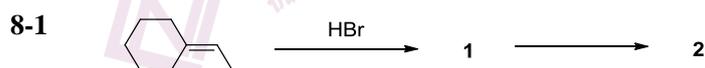
**第 3 步:** 将  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  分别滴加到  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的试液中, 都得到氢氧化物沉淀。颜色发生变化的是  $\text{Fe}^{2+}$ , 不发生变化的是  $\text{Ni}^{2+}$ 。

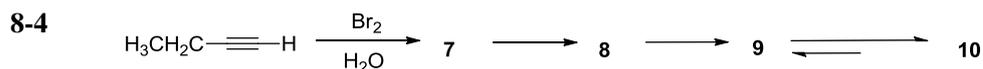


**第 7 题 (5 分)** 根据所列反应条件, 画出 A、B、C、D 和 F 的结构简式。



**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。





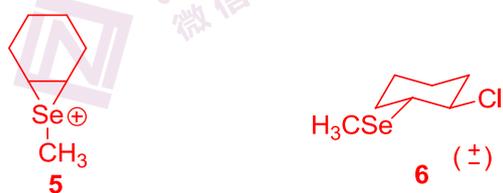
8-1



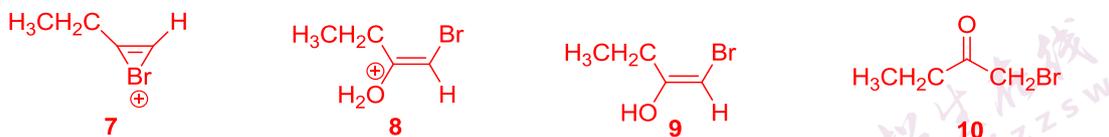
8-2



8-3

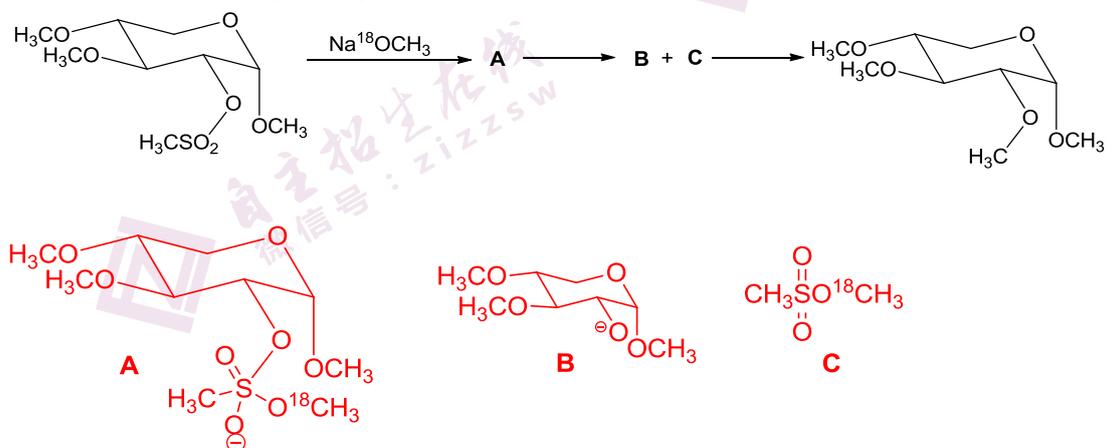


8-4

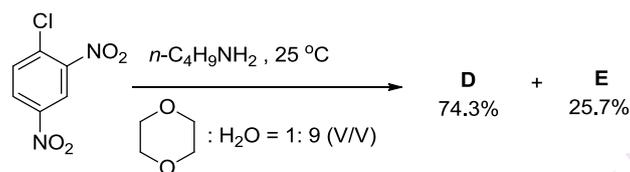


### 第9题(12分)

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%。



- (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。



- (2) 芳香亲核取代反应
- (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。
- (4) 为了增加有机反应物在水中的溶解度。

## 中国化学会第 26 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）试卷

(2012 年 9 月 2 日 9:00~12:00)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	总分
满分	7	7	10	5	8	7	10	16	12	6	12	100
得分												
评卷人 签名												

● 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，将试卷背面朝上放于桌面，立即起立离开考场。

● 姓名、报名号和所属学校等必须写于首页左侧指定位置，写于其他位置者按废卷论处。

● 所有解答必须写于卷面指定位置，写于其他位置者无效。

● 凡要求计算的，须给出计算过程，无计算过程即使结果正确也不得分。

● 用铅笔解答的部分(包括作图)无效。

● 禁用涂改液和修正带。否则，整个答卷无效。

● 试卷已装订成册，不得拆散。

● 附草稿纸一张，不得将任何纸张带入考场。

● 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

● 写有与试题内容无关的任何文字的答卷无效。

元素周期表																	
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 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.64	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 95.96	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29
Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (209)	At (210)	Rn (222)
Fr (223)	Ra 226.0	Ac (227)	Rf (261)	Db (262)													

Ce 140.12	Pr 140.91	Nd 144.24	Pm (145)	Sm 150.36	Eu 151.96	Gd 157.25	Tb 158.93	Dy 162.50	Ho 164.93	Er 167.26	Tm 168.93	Yb 173.05	Lu 174.97
Th 232.04	Pa 231.04	U 238.03	Np 237.05	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (254)	Fm (257)	Md (256)	No (254)	Lr (257)

性别

姓名

年级

学校

报名号

考场

赛区

**第 1 题 (7 分)**

**1-1** 向硫酸锌水溶液中滴加适当浓度的氨水至过量，发生两步主要反应。简述实验现象，写出两步主要反应的离子方程式。

**1-2** 化合物  $[\text{Cu}(\text{pydc})(\text{amp})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的组成为  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$ ，热重分析曲线表明，该化合物受热分解发生两步失重，第一个失重峰在  $200 \sim 250^\circ\text{C}$ ，失重的质量分数为 15.2%。第二个失重峰在  $400 \sim 500^\circ\text{C}$ ，失重后的固态残渣质量为原化合物质量的 20.0%。pydc 和 amp 是含芳环的有机配体。通过计算回答：

(1) 第一步失重失去的组分。

(2) 第二步失重后的固态残渣是什么，解释理由。

**第 2 题 (7 分)** **A** 和 **X** 是两种常见的非金属元素，其核外电子数之和为 22，价层电子数之和为 10。在一定条件下可生成  $\text{AX}$ 、 $\text{AX}_3$ （常见的 Lewis 酸）、 $\text{A}_2\text{X}_4$  和  $\text{A}_4\text{X}_4$ ，反应如下：

Hg, 放电

**2-1** 指出 **A** 和 **X** 各是什么元素。

<b>A:</b>	<b>X:</b>
-----------	-----------

**2-2**  $\text{A}_4\text{X}_4$  具有 4 个三重旋转轴，每个 **A** 原子周围都有 4 个原子。画出  $\text{A}_4\text{X}_4$  的结构示意图。

**2-3** 写出  $\text{AX}_3$  与  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  按计量系数比为 1:3 反应的方程式。

**2-4** 写出  $\text{A}_2\text{X}_4$  与乙醇发生醇解反应的方程式。

**第 3 题 (10 分)**  $\text{CuSO}_4$  溶液与  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液反应，得到一种蓝色晶体。通过下述实验确定该晶体的组成。

(a) 称取 0.2073 g 样品，放入锥形瓶，加入 40 mL  $2 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，微热使样品溶解。加入 30 mL 水，加热至近沸，用  $0.02054 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  溶液滴定至终点，消耗 24.18 mL。

(b) 接着将溶液充分加热，使淡紫红色变为蓝色。冷却后加入 2g  $\text{KI}$  固体和适量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，溶液变为棕色并生成沉淀。用  $0.04826 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定，近终点时加入淀粉指示剂，至终点，消耗 12.69 mL。

**3-1** 写出步骤 a 中滴定反应的方程式。

--

**3-2** 写出步骤 b 中溶液由淡紫红色变为蓝色的过程中所发生反应的方程式。

--

**3-3** 用反应方程式表达  $\text{KI}$  在步骤 b 中的作用；写出  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定反应的方程式。

--

**3-4** 通过计算写出蓝色晶体的化学式（原子数取整数）。

--

**第 4 题 (5 分)** 1976 年中子衍射实验证实， $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中只存在 3 种离子： $\text{X}^+$ 、含钴的  $\text{A}^+$  和  $\text{Cl}^-$ 。 $\text{X}^+$  中所有原子共面，有对称中心和 3 个相互垂直的镜面。注：en 是乙二胺的缩写符号。

**4-1** 画出  $\text{A}^+$  及其立体异构体的结构简图。

$\text{A}^+$ :	立体异构体:

**4-2** 画出  $\text{X}^+$  的结构图。

--

**第 5 题 (8 分)** 从尿素和草酸的水溶液中得到一种超分子晶体。X 射线衍射实验表明，该晶体属于单斜晶系，晶胞参数  $a=505.8 \text{ pm}$ ， $b=1240 \text{ pm}$ ， $c=696.4 \text{ pm}$ ， $\beta=98.13^\circ$ 。晶体中两种分子通过氢键形成二维超分子结构。晶体密度  $D=1.614 \text{ g cm}^{-3}$ 。

**5-1** 推求晶体中草酸分子和尿素分子的比例。

**5-2** 画出一个化学单位的结构，示出其中的氢键。

**第 6 题 (7 分)** 2,3-吡啶二羧酸，俗称喹啉酸，是一种中枢神经毒素，阿尔兹海默症、帕金森症等都与它有关。常温下喹啉酸呈固态，在  $185\sim 190^\circ\text{C}$  下释放  $\text{CO}_2$  转化为烟酸。

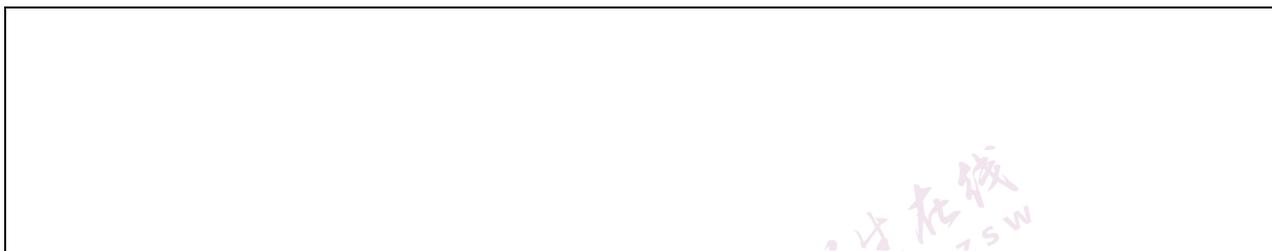
**6-1** 晶体中，喹啉酸采取能量最低的构型，画出此构型（碳原子上的氢原子以及孤对电子可不画）。

**6-2** 喹啉酸在水溶液中的  $\text{p}K_{\text{a}1}=2.41$ ，写出其一级电离的方程式(共轭酸碱用结构简式表示)。

**6-3** 画出烟酸的结构。

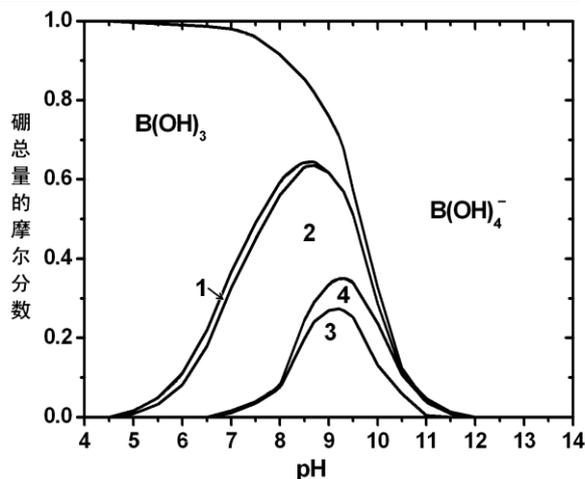
**第 7 题 (10 分)** 硼的总浓度  $\geq 0.4 \text{ mol L}^{-1}$  的硼酸及其盐的水溶液中不仅存在四硼酸根离子  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ ，还存在电荷为-1 的五硼酸根离子以及电荷为-1 和-2 的两种三硼酸根离子。这些多硼酸根离子均由  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  缩合而成，结构中硼原子以 B-O-B 的方式连接成环。

**7-1** 上述五硼酸根离子中，所有三配位硼原子的化学环境完全相同，画出其结构示意图（不画孤对电子，羟基用-OH 表达）。



7-2 右图示出硼酸-硼酸盐体系在硼的总浓度为  $0.4 \text{ mol L}^{-1}$  时，其存在形式与 pH 的关系。1、2、3、4 分别为 4 种多硼酸根离子存在的区域。推出 1、2、3、4 分别对应的多硼酸根离子的化学式。

注：以  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  为范例，书写其他 3 种多硼酸根离子的化学式；形成这些物种的缩合反应速率几乎相同，其排列顺序不受反应速率制约；本体系中缩合反应不改变硼原子的配位数。

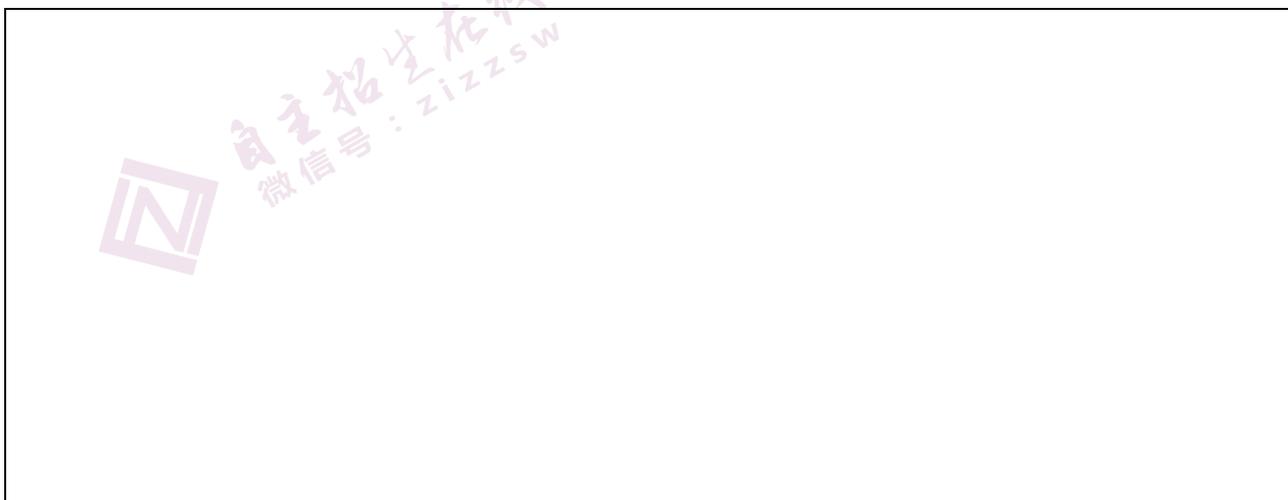
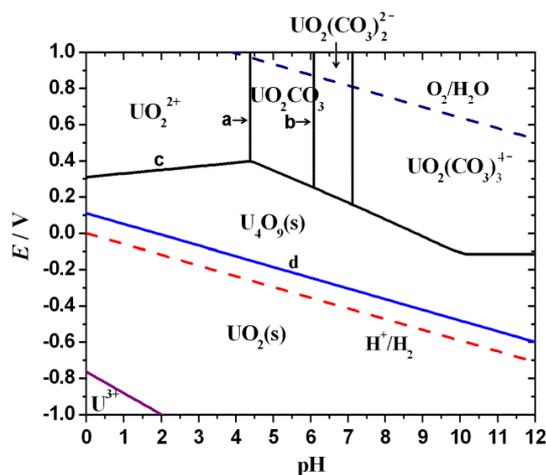


1:	2:
3:	4:

第 8 题 (16 分) 右图示出在碳酸-碳酸盐体系( $\text{CO}_3^{2-}$  的分析浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ )中，铀的存在物种及相关电极电势随 pH 的变化关系(E-pH 图，以标准氢电极为参比电极)。作为比较，虚线示出  $\text{H}^+/\text{H}_2$  和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  两电对的 E-pH 关系。

8-1 计算在 pH 分别为 4.0 和 6.0 的条件下，碳酸-碳酸盐体系中主要物种的浓度。

$\text{H}_2\text{CO}_3: K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}, K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$



--

8-2 图中 a 和 b 分别是  $\text{pH} = 4.4$  和  $6.1$  的两条直线。分别写出与 a 和 b 相对应的铀的物种发生转化的方程式。

a:
b:

8-3 分别写出与直线 c 和 d 相对应的电极反应，说明其斜率为正或负的原因。

c:
d:

8-4 在  $\text{pH} = 4.0$  的缓冲体系中，加入  $\text{UCl}_3$ ，写出反应方程式。

--

8-5 在  $\text{pH} = 8.0 \sim 12$  之间，体系中  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  和  $\text{U}_4\text{O}_9(\text{s})$  能否共存？说明理由； $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  和  $\text{UO}_2(\text{s})$  能否共存？说明理由。

--

第 9 题 (12 分) Knoevenagel 反应是一类有用的缩合反应。如下图所示，丙二酸二乙酯与苯甲醛在六氢吡啶催化下生成 2-苯亚甲基丙二酸二乙酯。

9-1 指出该反应中的亲核试剂。

9-2 简述催化剂六氢吡啶在反应中的具体作用。

--	--

9-3 化合物 **A** 是合成抗痉挛药物 **D** (gabapentin) 的前体。根据上述反应式，写出合成 **A** 的 2 个起始原料的结构简式。

--	--

9-4 画出由 **A** 制备 **D** 过程中中间体 **B**、**C** 和产物 **D** 的结构简式。

催化剂

<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>

第 10 题 (6 分) 辣椒的味道主要来自于辣椒素类化合物。辣椒素 **F** 的合成路线如下：

画出化合物 **A**、**B**、**C**、**D**、**E** 和 **F** 的结构简式。

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

<b>E</b>	<b>F</b>
----------	----------

**第 11 题 (12 分)**

**11-1** 烯羟汞化反应的过程与烯烃的溴化相似。现有如下两个反应：

4-戊烯-1-醇在相同条件下反应的主要产物为 **B**。画出化合物 **A** 和 **B** 的结构简式。

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------

**11-2** 下列有机化合物中具有芳香性的是\_\_\_\_\_。

化合物 **A** 经过如下两步反应后生成化合物 **D**。回答如下问题：

<b>11-3</b> 写出化合物 <b>B</b> 的名称：_____。	
<b>11-4</b> 圈出 <b>C</b> 中来自原料 <b>A</b> 中的氧原子。	<b>11-5</b> 画出化合物 <b>D</b> 的结构简式。

自主招生在线创始于 2014 年，是专注于自主招生、学科竞赛、全国高考的升学服务平台，旗下拥有网站和微信两大媒体矩阵，关注用户超百万，用户群体涵盖全国 90% 以上的重点中学老师、家长和考生，引起众多重点高校的关注。

如需第一时间获取相关资讯及备考指南，请关注**自主招生在线**官方微信号：**zizzsw**。



微信扫一扫，快速关注