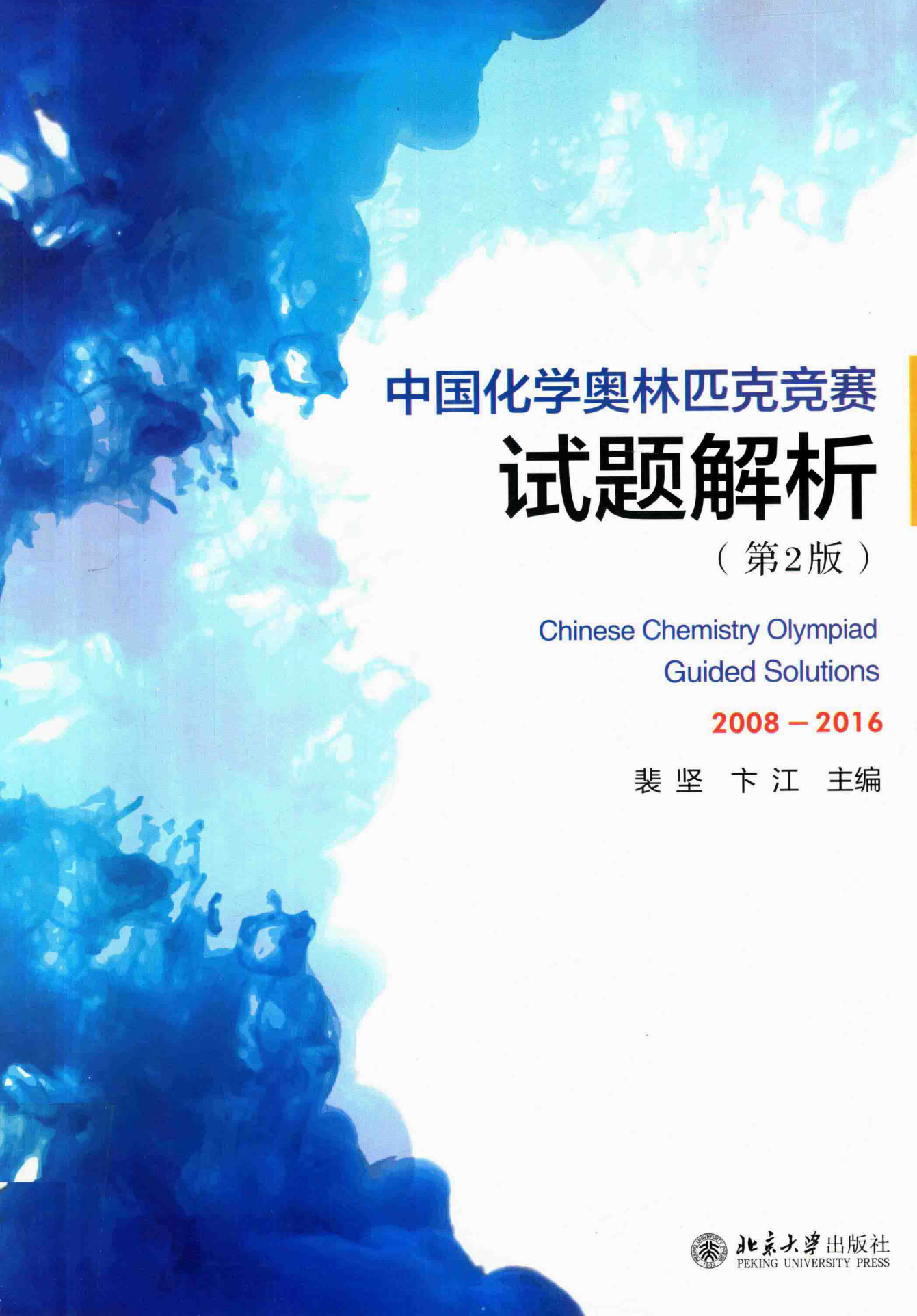




中国化学奥林匹克竞赛 试题解析

(第2版)

Chinese Chemistry Olympiad
Guided Solutions

2008 — 2016

裴 坚 卞 江 主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

中国化学奥林匹克竞赛 试题解析 (第2版)

裴 坚 卞 江 主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

中国化学奥林匹克竞赛试题解析 / 裴坚, 卞江主编. — 2 版. — 北京: 北京大学出版社, 2017. 6
ISBN 978-7-301-28392-9

I. ①中… II. ①裴… ②卞… III. ①中学化学课—竞赛题—高中—题解 IV. ①G634.85

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 101167 号

- 书 名 中国化学奥林匹克竞赛试题解析 (第 2 版)
ZHONGGUO HUAXUE AOLINPIKE JINGSAI SHITI JIEXI
- 著作责任者 裴 坚 卞 江 主编
- 责任编辑 郑月娥
- 封面设计 柳晗宇 Freepik
- 标准书号 ISBN 978-7-301-28392-9
- 出版发行 北京大学出版社
- 地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871
- 网 址 <http://www.pup.cn> 新浪微博: @北京大学出版社
- 电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn
- 电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347
- 印刷者 北京大学印刷厂
- 经 销 者 新华书店
- 787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 27.75 印张 700 千字
- 2016 年 7 月第 1 版
- 2017 年 6 月第 2 版 2017 年 6 月第 1 次印刷
- 定 价 68.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

《中国化学奥林匹克竞赛试题解析》编委会

主 编

裴 坚 卞 江

第 1 版(按音序排列)

陈胤霖 贺麒麟 黄禹钺 柳晗宇 米天雄 孙 桐
唐 麒 杨中天 余子迪

第 2 版(按音序排列)

常泰维 陈胤霖 崔竞蒙 董学洋 柳晗宇 鲁 亮
潘书廷 彭路遥 孙泽昊

全书由裴坚、卞江审核统稿。稿件的内容组织、整理校对由柳晗宇、陈胤霖共同完成。

第 2 版前言

自 2016 年 7 月《中国化学奥林匹克竞赛试题解析》第 1 版出版以来,得到了参与化学竞赛的同学和同仁们的广泛评价。让我们感到高兴的是,读者对此书的评价非常积极,给予的好评占了绝大多数。这本书也成为了参与化学竞赛同学们的一本必备书籍,这也是我们这些编写者最开心的事。这些评价给了我们更多的信心,也让我们有了继续编写第 2 版的动力。

《中国化学奥林匹克竞赛试题解析》第 2 版在第 1 版的基础上,增加了 6 套初赛和决赛的试题解析,我们试图将这些重要的、也有利于竞赛同学学习的试题均包含在其中,希望能为各位同学提供更多的帮助;但是,这使得书增加了 100 多页,书也变得厚多了,也重了一些,给各位同学又添加了很多负担,实在抱歉。此外,书中又加了中国化学奥林匹克竞赛初赛、决赛以及国际化学奥林匹克竞赛的大纲,以便于同学们进行针对性的准备。最新的包含 118 种元素的元素周期表也附在了书中,并给出了 IUPAC 最新认定的各种元素的详细信息。同时,在许多读者同学们的帮助下,我们修订了第 1 版中的一些错误。我们希望此书的编写内容能继续更加贴近同学们,继续更为准确地为各位同学的学习服务。

此书特意列出了参与编写第 1 版和第 2 版的编委会名单,这些同学们的付出以及对化学奥林匹克竞赛的热忱是化学奥林匹克竞赛继续发展的动力。

在此,向为此书出版提供了很多建议的北京大学李维红、中国科学技术大学张祖德、首都师范大学曹居东等老师;人大附中陈强和邹明健两位老师;南京大学朱凯帝,北京大学陆作雨、周小洲、孙维维、杨帆、刘静嘉等小朋友们;人大附中蔡昊晓、清华附中孔令仁、日照一中牟钰、合肥市第一中学蔡耀辉、浏阳市第一中学化学竞赛小组、山东省齐河县第一中学王其峻、山西大学附属中学李筱闻、华中师范大学第一附属中学袁博实、陕西师范大学附属中学赵京梁,以及化学竞赛吧 cy288、123 的老巢 00、1013MEGI、yy 思考、973528083、1 cm 的美丽、浮华山人、我 house1212138、东方鸿鹄 630、lkr0503、狼图腾 8466、空谷何必生幽兰、piaocanguo、DoorBell_Dong 和 Fluorine09 等小朋友们表示感谢,感谢你们提出的各项建议和许多指正。谢谢你们!

也感谢北京大学出版社的郑月娥副编审和《大学化学》编辑部的袁梅副编审为此书的出版所付出的努力。

谢谢大家。

裴坚

2017 年 6 月 18 日于北大化学新楼

第 1 版前言

参与化学竞赛的工作已经快十年了,一直没有编写各种习题集的想法。我时常认为,各类习题集总是直接地告诉同学们标准答案,对解题过程中可能包含的重要知识或产生的其他可能性疏于讨论。这种缺失很可能会误导同学们的学习和思考问题的方式。因此,我就一直没有编写各类习题集的想法。两年前,当一位同学拿着一本奥赛习题集问我一些问题时,书中对这些问题的解答完全错误地理解了题目的原意,这使得书中问题的解释也完全错了。等回答完这位同学的问题,我才觉得为初学化学的同学们提供准确的解释和及时的指导是多么重要,就产生了编写这本书的创意,希望能通过竞赛试题的分析使喜欢化学并在努力学习化学的同学们更易理解和掌握化学的基本知识,使他们不被各种习题集所误导,并能准确理解化学知识的内涵。

每一年的化学奥林匹克竞赛初赛和决赛试题大多都是出题者经过认真的思考和无数次的争论完善而成的。这些试题均包含了相应的知识点,并包含了同学们在化学学习过程中应该掌握的一些关键内容,同时也在告诉同学们学习和掌握化学知识的基本规律。因此,每一道试题对于同学们的化学学习都是具有指导意义的,如何准确理解其中的化学知识、掌握学习化学所应该掌握的基本要求对同学们下一步的学习和提高是更为重要的。希望此书能满足当前参加化学奥林匹克竞赛的同学以及老师们的需要,作为各位同学在准备化学奥林匹克竞赛期间的参考书。

为了使此书的编写内容能更贴近同学们,更准确地为各位同学的学习服务,本书特意挑选了从 2010 至 2015 年的化学奥林匹克竞赛的初赛和决赛的理论试题,并尝试对这些试题作出准确的分析和解答。因此,我特意邀请了九位参加过近些年化学奥林匹克竞赛,并对这些试题有自己独特理解和分析的同学参与这些试题的分析和解答。他们分别是柳晗宇、杨中天、陈胤霖、余子迪、贺麒麟、唐麒、米天雄、黄禹铖,以及孙桐同学。也正因为有这些同学参与,从他们自身参与竞赛的角度和经验对这些试题进行系统分析和解答,才能使此书更加贴近每一位参与化学奥林匹克竞赛的同学。

在本书的编写过程中,我们力求对每一道试题从化学基础知识角度进行分析,给予准确的解析,为每一道试题提供相应的知识点,能让每一位喜欢化学的同学受益。我们特别注意化学学习过程中所应该具有的系统性、整体性以及先进性,对一些同学在自己学习过程中常犯的错误和误读作了明确的分析和详细的解答。当然,书中仍然会有一些错误和疏漏,我们也希望得到喜欢化学的每一位同学的批评指正。谢谢大家。

裴坚

2016 年 6 月 1 日于北大化学新楼

目 录

第 22 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2008 年 9 月 18 日)	(1)
第 22 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2009 年 1 月 7 日·西安)	(18)
第 23 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2009 年 9 月 13 日)	(40)
第 23 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2010 年 1 月 6 日·杭州)	(61)
第 24 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2010 年 9 月 12 日)	(79)
第 24 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2011 年 1 月 7 日·厦门)	(101)
第 25 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2011 年 9 月 11 日)	(124)
第 25 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2011 年 12 月 3 日·长春)	(145)
第 26 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2012 年 9 月 2 日)	(166)
第 26 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2012 年 12 月 1 日·天津)	(185)
第 27 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2013 年 9 月 8 日)	(210)
第 27 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2013 年 11 月 29 日·北京)	(229)
第 28 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2014 年 8 月 31 日)	(256)
第 28 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2014 年 11 月 27 日·长春)	(281)
第 29 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2015 年 8 月 30 日)	(304)
第 29 届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2015 年 11 月 28 日·合肥)	(327)

第30届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析	
(2016年8月28日)	(356)
第30届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)理论试题解析	
(2016年11月24日·长沙)	(381)
附录	
中国化学奥林匹克竞赛基本要求	
(2008年4月)	(407)
Syllabus of the International Chemistry Olympiad (Version 2007)	
国际化学奥林匹克竞赛大纲(2007年)	
.....	(413)
Syllabus of the International Chemistry Olympiad (Version 2016)	
国际化学奥林匹克竞赛大纲(2016年)	
.....	(431)
元素周期表	(436)

第 22 届中国化学奥林匹克竞赛(初赛)试题解析

(2008 年 9 月 18 日)

第 1 题

题目(14 分)

1-1 EDTA 是乙二胺四乙酸的英文名称的缩写,市售试剂是其二水合二钠盐。

1-1-1 画出 EDTA 二钠盐水溶液中浓度最高的阴离子的结构简式。

1-1-2 $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ 溶液可用于静脉点滴以排除体内的铅。写出排铅反应的化学方程式(用 Pb^{2+} 表示铅)。

1-1-3 能否用 EDTA 二钠盐溶液代替 $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ 溶液排铅? 为什么?

1-2 氨和三氧化硫反应得到一种晶体,熔点 $205\text{ }^{\circ}\text{C}$,不含结晶水。晶体中的分子有一个三重旋转轴,有极性。画出这种分子的结构式,标出正负极。

1-3 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 的磁矩为零,给出铁原子的氧化态。 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 是鉴定 S^{2-} 的试剂,二者反应得到紫色溶液,写出鉴定反应的离子方程式。

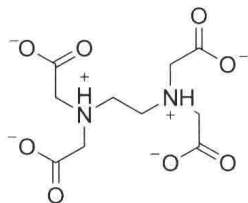
1-4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微溶于水,但在 $1\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 、 $1\text{ mol L}^{-1}\text{ HClO}_4$ 中可溶。写出能够解释 CaSO_4 在酸中溶解的反应方程式。

1-5 取质量相等的 2 份 PbSO_4 (难溶物)粉末,分别加入 $3\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 和 $3\text{ mol L}^{-1}\text{ HClO}_4$,充分混合, PbSO_4 在 HNO_3 中能全溶,而在 HClO_4 中不能全溶。简要解释 PbSO_4 在 HNO_3 中溶解的原因。

1-6 **X** 和 **Y** 在周期表中相邻。 CaCO_3 与 **X** 的单质高温反应,生成化合物 **B** 和一种气态氧化物;**B** 与 **Y** 的单质反应生成化合物 **C** 和 **X** 的单质;**B** 水解生成 **D**;**C** 水解生成 **E**;**E** 水解生成尿素。确定 **B**、**C**、**D**、**E**、**X** 和 **Y**。

分析与解答

1-1-1 EDTA-2Na(以 Na_2Y 表示)中的阴离子为 Y^{2-} 。与氨基酸等两性化合物类似, Y^{2-} 中含有表现碱性的三级胺和表现酸性的羧基,可以形成较为稳定的内盐结构,如下图所示:



1-1-2 EDTA 是一种能与多种金属离子配位(络合)的螯合剂。 Pb^{2+} 可以与 CaY^{2-} 发生置换反应,生成 PbY^{2-} :

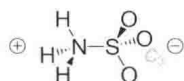


1-1-3 如果使用 EDTA-2Na 作为排铅试剂,则体内发生的反应为(**P** 为体内的缓冲物质):



而 EDTA 配位金属离子是没有选择性的,会与体内的钙离子等其他离子结合,破坏体内离子平衡。

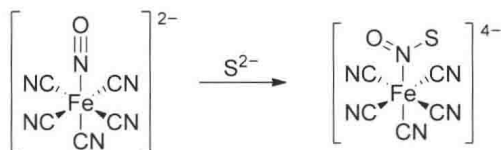
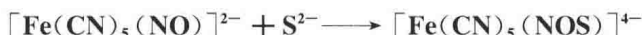
1-2 氨和三氧化硫分别是 Lewis 碱和 Lewis 酸。二者反应时,N 的孤对电子进攻正电性的 S,形成 N—S 键,结构如下:



该分子为氨基磺酸,与 **1-1-1** 问类似,它倾向于形成内盐。其正负电荷分离的高极性结构解释了为何其熔点高达 204 °C。

1-3 该化合物中阴离子为 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ 。CN⁻ 为强场配体,故 Fe 采取低自旋的电子排布。又因其自旋为 0,未成对电子数为 0,故 d 电子排布为 $(t_{2g})^6$,中心 Fe 原子为 +2 价。由此可见,配离子中的 NO 应为亚硝酰正离子 NO⁺。

若想判断待检测的 S²⁻ 与配离子发生了什么反应,需要先确定可能的反应位点。S²⁻ 是较强的 Brønsted 碱、还原剂和亲核试剂。配离子中没有可脱去的质子;配离子中的亚铁离子和氰根均无法被还原;亚硝酰正离子是很强的亲电试剂。故这一步发生的是 S²⁻ 对 NO⁺ 配体的亲核加成反应:



1-4 硫酸是二元酸,但其二级电离不完全。故硫酸根可以表现出微弱的碱性,使硫酸钙在强酸中可以发生溶解:



1-5 硝酸与高氯酸二者都是强酸且浓度相同,而反应结果不同。这说明,影响 PbSO₄ 溶解的因素不是氢离子,而是酸根离子。联想到硝酸根离子可表现出一定的配位能力而高氯酸根几乎不参与配位,易得出答案:NO₃⁻ 可与 Pb²⁺ 配位形成配离子,拉动溶解反应平衡。

1-6 本小题较为基础,具有一定元素化学知识的同学可以从前几句猜出答案。但应力图根据最基础的元素化学知识,给出完整而严谨的分析思路。

从“CaCO₃ 与 X 的单质高温反应,生成化合物 B 和一种气态氧化物”着手分析:氧化物除氧之外应该只含一种元素,故该气态氧化物必为碳或 X 的氧化物,而 B 为一种钙盐。

进而逆推:根据“C 水解生成 E,E 水解生成尿素”可知,C 中含有 C、N 两种元素,而 E 很

可能是尿素脱水的产物 NH_2CN (氰胺)。

钙盐 **B** 与单质 **Y** 反应后生成的单质 **X** 若为 Ca , 则 CaCO_3 与 Ca 高温反应生成的气体氧化物为 CO 或 CO_2 , 只能给出 $\text{CaCO}_3 + \text{Ca} \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{CaO} + \text{CO}$ 一种可能的情况, **B** 可能为 CaO 。但这无法解释 **B** 与单质 **Y** 反应后 **C** 中 C 、 N 两种元素的来源, 故 **X** 不可能为 Ca , Ca 元素应在化合物 **C** 中。这便能解释为何 **C** 水解生成 **E**: NH_2CN 的氨基氢原子由于氰基的吸电子效应而表现出较强的酸性, 可失去质子并与 Ca^{2+} 成盐。考虑到生成 **C** 的几步反应中不会引入氢原子, 故阴离子为 CN_2^{2-} 而非 $\text{HN}=\text{C}=\text{N}^-$, **C** 为 CaCN_2 。

CaCO_3 通过两步反应引入 **X** 与 **Y** 两种相邻元素后得到了 CaCN_2 , 故两种元素之一为 N , 另一种为 C 或 O 。 CaCO_3 与 N_2 无法高温反应(否则空气中无法煅烧石灰石), 故 N_2 应是 **Y**。而氧的两种单质 O_2 、 O_3 均无法与 CaCO_3 高温反应, 故 **X** 应为 C 。

至此便可顺序推出各物质。 CaCO_3 与 C 高温反应可视为以下反应的偶联: 高温下 CaCO_3 热分解生成 CaO ; CaO 与 C 反应生成 CaC_2 与 CO ; 二氧化碳被 C 还原为 CO 。故反应产物为 CaC_2 (**B**) 与 CO 。 CaC_2 水解生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ (**D**) 的混合物。

综上, 本题的唯一解为:

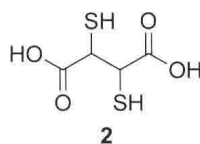
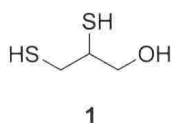
B: CaC_2 **C**: CaCN_2 **D**: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$

E: NH_2CN (或稳定性稍差的异构体 $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$)

X: C **Y**: N_2

知识拓展

1-1-3 很多解毒剂的原理都是与有毒性的金属离子配位, 形成无毒或低毒的物质。如二巯基丙醇 **1**, 它是一种软碱, 可高效地配位 As 、 Hg 、 Cd 、 Sb 等重金属离子, 甚至 Lewis 气 ($\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$) 等物质。而体内的常量离子均为硬酸, 不会与配位剂结合, 故此类解毒剂可单独使用。二巯基丁二酸 **2** 也有类似的解毒作用。



第 2 题

题目(5 分)

化合物 **X** 是产量大、应用广泛的二元化合物, 大量用做漂白剂、饮水处理剂、消毒剂等。年产量达 300 万吨的氯酸钠是生产 **X** 的原料, 92% 用于生产 **X**; 在酸性水溶液中用盐酸、二氧化硫或草酸还原。此外, 将亚氯酸钠固体装柱, 通入用空气稀释的氯气氧化, 也可生产 **X**。**X** 有极性和顺磁性, 不形成二聚体, 在碱性溶液里可发生歧化反应。

2-1 写出 **X** 的分子式和共轭 π 键的形式(π_n^m)。

2-2 分别写出上述用草酸还原和用氯气氧化生产 **X** 的反应方程式。

2-3 写出上述 **X** 歧化反应的化学方程式。

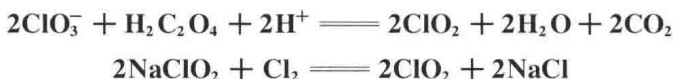
分析与解答

2-1 由题可知,二元化合物 **X** 中只含 Na、Cl、O 中的两种元素。无氧化性的 NaCl 和极易水解的各种钠氧化物均不符合题意,故 **X** 只能为氯氧化物。**X** 中 Cl 的氧化态比 NaClO_3 低,比 NaClO_2 高,故 Cl 为 +4 价,**X** 为 ClO_2 ,符合下文极性与顺磁性的条件。

ClO_2 中含有一个大 π 键,三个原子各提供一个 p 轨道用于成键,故 $n=3$ 。Cl 还剩余一个 s 轨道和两个 p 轨道,可形成 sp^2 杂化轨道:其中两个与 O 形成 π 键(共 $2e^-$),一个容纳孤对电子($2e^-$)。Cl 最外层有 7 个电子,剩余的三个应均填入大 π 键。而 O 原子最外层有 6 个电子,一个用于形成 σ 键,两对为孤对电子,剩余一个填入大 π 键。故 ClO_2 分子中的大 π 键为 $3c-5e$ 键,即 π_3^5 。

需要注意的是, ClO_2 为存在单电子的化合物,具有一定的自由基性质。而 VSEPR 理论是“价层电子对”的互斥理论,故不能简单地用 VSEPR 理论处理 ClO_2 等分子,而应该从轨道的角度着手分析。

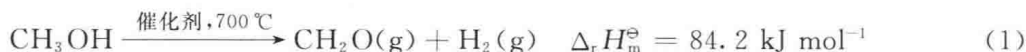
2-2 & 2-3 通常草酸的氧化产物为 CO_2 ,氯气的还原产物为 Cl^- 。故反应方程式如下:



第 3 题

题目(4 分)

甲醛是一种重要的化工产品,可利用甲醇脱氢制备,反应式如下:



向体系中通入空气,通过以下反应,提供反应(1)所需热量:



要使反应温度维持在 700°C ,计算进料中甲醇与空气的摩尔数之比。已知空气中氧气的体积分数为 0.20。

分析与解答

反应维持在一定温度持续进行,说明总反应的 $\Delta_r H$ 为 0,即反应(2)放出的热量恰好被反应(1)全部吸收。则甲醇与氧气的摩尔比为

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{O}_2) = (2 \times 241.8) / 84.2 = 5.74$$

甲醇与空气的摩尔比为

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{空气}) = 5.74 \times 0.20 = 1.1$$

第 4 题

题目(10 分)

4-1 HgCl_2 和 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 反应可制得 $(\text{CN})_2$,写出反应方程式。

4-2 画出 CN^- 、 $(\text{CN})_2$ 的路易斯结构式。

4-3 写出 $(\text{CN})_2(\text{g})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中燃烧的反应方程式。

4-4 298 K 下, $(\text{CN})_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧热为 $-1095 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧热为 $-1300 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 227 kJ mol^{-1} , $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓为 -286 kJ mol^{-1} , 计算 $(\text{CN})_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。

4-5 $(\text{CN})_2$ 在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 形成具有一维双链结构的聚合物, 画出该聚合物的结构。

4-6 电镀厂向含氰化物的电镀废液中加入漂白粉以消除有毒的 CN^- , 写出化学方程式(漂白粉用 ClO^- 表示)。

分析与解答

4-1 分析该反应: $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 中 -1 价的 CN 被氧化为 0 价的 $(\text{CN})_2$, 被还原的元素只可能为 Hg 。考虑到含 $\text{Hg}(\text{I})$ 的甘汞 Hg_2Cl_2 是一种较为稳定的物质, 可以写出反应方程式:



4-2 CN^- 是 N_2 的等电子体。据此可画出 CN^- 和 $(\text{CN})_2$ 的 Lewis(路易斯)式:



4-3 通常来说, 含 C、H、O、N、P 等元素的可燃化合物在充足的氧气中燃烧后得到的都是该元素的相对稳定的存在形式, 如 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 P_2O_5 , 故本题的反应方程式如下:

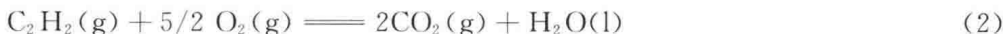


需要注意的是, 氧气不足或温度较高时燃烧产物可能还有 CO , 甚至 C 等。

4-4 首先列出各反应方程式:



$$\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus = -1095 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus = -1300 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus = 227 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{\text{m},4}^\ominus = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus (\text{待求})$$

观察以上各式, 根据 Hess 定律, 用(1)~(4)的线性组合表出(5)式:



$$-\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus = 1095 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$+\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus = -1300 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$+\Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus = 227 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$-\Delta_r H_{\text{m},4}^\ominus = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$$



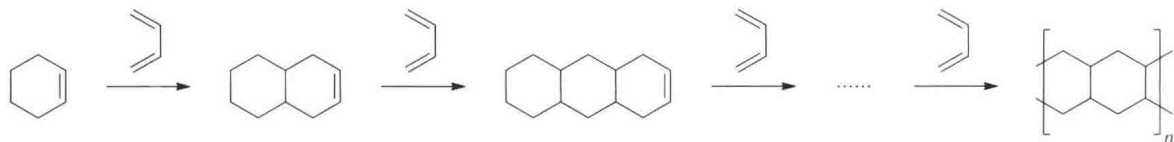
$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus (\text{待求})$$

故有

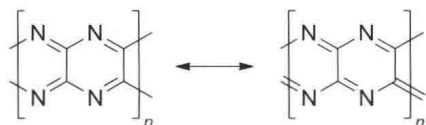
$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = (-\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus) + (+\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus) + (+\Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus) + (-\Delta_r H_{\text{m},4}^\ominus) = 308 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4-5 刚接触竞赛的同学通常对氰气参与的反应所知甚少,所以本题解析的思路是将氰气与其他化合物进行类比,试图找到可能的答案。

$(\text{CN})_2$ 的成键形式类似于 1,3-共轭二炔,1,3-共轭二炔可以发生 Diels-Alder 反应。联想到 Diels-Alder 反应产物也含有双键,可作为新的亲双烯体,可以发生如下模式的聚合:



故可以合理地猜测, $(\text{CN})_2$ 也可能形成类似结构的聚合物,产物结构可以写做邻苯醌式结构或对苯醌式结构,如下图所示:



注: $(\text{CN})_2$ 的聚合机理与 Diels-Alder 反应并不相同,后者要求双烯体富电子,而前者缺电子。 $(\text{CN})_2$ 的聚合机理更倾向于自由基或离子型。但此处所展示的是一种解题时的思考方式,将同学们不熟悉的反应通过反应物的成键形式与我们已知的反应进行类比,不失为一种合理的解题思路。这种用已知反应类比推理未知化合物的能力,也是化学竞赛对同学们思维能力要求的体现。

4-6 该反应是一种氧化除去 CN^- 的相对清洁的方法,弱碱性条件下产物应为稳定的 N_2 、 Cl^- 、 HCO_3^- 。



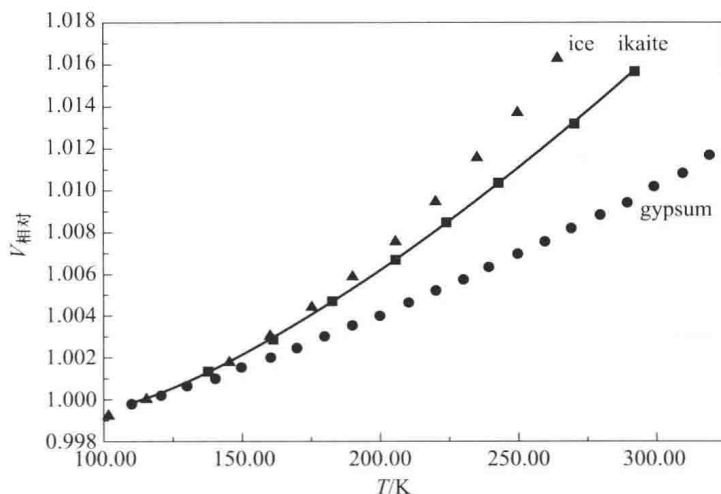
第5题

题目(5分)

1963 年在格陵兰 Ika 峡湾发现一种水合碳酸钙矿物 ikaite。它形成于冷的海水中,温度达到 8°C 即分解为方解石和水。1994 年的文献指出:该矿物晶体中的 Ca^{2+} 离子被氧原子包围,其中 2 个氧原子来自同一个碳酸根离子,其余 6 个氧原子来自 6 个水分子。它的单斜晶胞的参数为: $a=887 \text{ pm}$, $b=823 \text{ pm}$, $c=1102 \text{ pm}$, $\beta=110.2^\circ$, 密度 $d=1.83 \text{ g cm}^{-3}$, $Z=4$ 。

5-1 通过计算得出这种晶体的化学式。

5-2 研究了这种晶体在加压下受热膨胀体积增大的情形,并与冰及钙离子配位数也是 8 的二水合石膏晶体(gypsum)作了对比,结果如下图所示(纵坐标为相对体积):



为什么选取冰和二水合石膏作对比? 实验结果说明什么?

5-3 这种晶体属于哪种类型的晶体? 简述理由。

分析与解答

5-1 根据密度的计算公式(M 代表 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量)

$$d = \frac{m}{V} = \frac{ZM}{N_{\text{A}}abc \sin\beta}$$

可得

$$M = \frac{dN_{\text{A}}abc \sin\beta}{Z} = 208 \text{ g mol}^{-1} = M_{\text{CaCO}_3} + nM_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$100 + 18n = 208$$

$$n = 6$$

故该晶体的化学式为 $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

5-2 本题实验目的是研究 ikaite 晶体与何种已知结构的晶体更为相似。

如题所述,ikaite 晶体是一种含水量较高的水合物,在低温海水中形成,且分解温度接近冰的熔化温度。故 ikaite 晶体可能与冰的结构相似。

除了水分子的氢键网络结构外,钙离子的配位环境也可能形成相似的结构。故实验中选取了二水合石膏晶体,它同样是钙离子的含氧酸盐水合物,且钙的配位数也是 8。(注:原题表述为“钙离子配位数也是 8 的二水合石膏晶体”)

5-3 通常来说,晶体可分为分子晶体、原子晶体、离子晶体、金属晶体、混合晶体几种类型。ikaite 晶体分解温度接近冰的熔点,体积随温度的变化趋势也接近冰,可认为晶体中的化学微粒是 $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,它们以分子间作用力(氢键和范德华力)构成分子晶体。

第6题

题目(11分)

在 900 °C 的空气中合成出一种含镧、钙和锰(摩尔比 2 : 2 : 1)的复合氧化物,其中锰可能以 +2、+3、+4 或者混合价态存在。为确定该复合氧化物的化学式,进行如下分析:

6-1 准确移取 25.00 mL 0.05301 mol L⁻¹ 的草酸钠水溶液,放入锥形瓶中,加入 25 mL 蒸馏水和 5 mL 6 mol L⁻¹ 的 HNO₃ 溶液,微热至 60~70 °C,用 KMnO₄ 溶液滴定,消耗 27.75 mL。

写出滴定过程发生的反应的方程式;计算 KMnO₄ 溶液的浓度。

6-2 准确称取 0.4460 g 复合氧化物样品,放入锥形瓶中,加 25.00 mL 上述草酸钠溶液和 30 mL 6 mol L⁻¹ 的 HNO₃ 溶液,在 60~70 °C 下充分摇动,约半小时后得到无色透明溶液。用上述 KMnO₄ 溶液滴定,消耗 10.02 mL。

根据实验结果推算复合氧化物中锰的价态,给出该复合氧化物的化学式,写出样品溶解过程的反应方程式。已知 La 的相对原子质量为 138.9。

分析与解答

6-1 这一步实验的目的是标定用来返滴定样品的高锰酸钾溶液,发生的反应如下:



KMnO₄ 溶液浓度为

$$2/5 \times 0.05301 \text{ mol L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL} / 27.75 \text{ mL} = 0.01910 \text{ mol L}^{-1}$$

6-2 化合物中金属离子摩尔比为:La : Ca : Mn = 2 : 2 : 1, 镧和钙的氧化态分别为 +3 和 +2, 锰的氧化态为 +2~+4。故可以假设复合氧化物的化学式为 La₂Ca₂MnO_{6+x}(La₂O₃ · 2CaO · MnO_{1+x}), x = 0~1, M = (508.9 + 16.0x) g mol⁻¹。

样品溶解的过程中, La 与 Ca 均不参与氧化还原反应,故可认为样品有效成分为 MnO_{1+x}。发生的反应为: MnO_{1+x} + xH₂C₂O₄ + 2H⁺ = Mn²⁺ + (x+1)H₂O + 2xCO₂, 即 MnO_{1+x} ~ xH₂C₂O₄。被样品氧化的 H₂C₂O₄ 量为

$$\begin{aligned} n'_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} - \frac{5}{2}n_{\text{KMnO}_4} \\ &= 25.00 \text{ mL} \times 0.05301 \text{ mol L}^{-1} - \frac{5}{2} \times 10.02 \text{ mL} \times 0.01910 \text{ mol L}^{-1} \\ &= 0.8468 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

据此可列方程:

$$\frac{0.4460 \text{ g}}{(508.9 + 16.0x) \text{ g mol}^{-1}} = \frac{0.8468 \times 10^{-3} \text{ mol}}{x}$$

$$x = 0.996$$

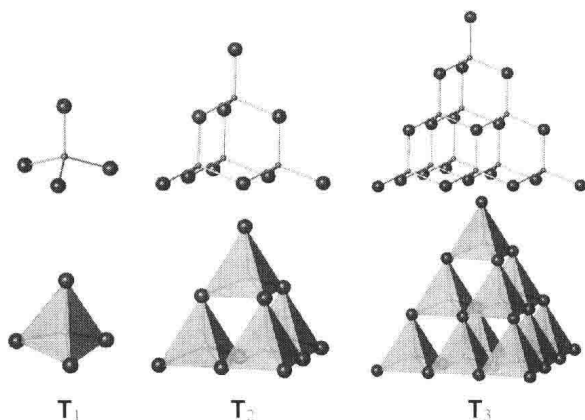
故样品成分为 La₂Ca₂MnO₇, 溶解方程式为



第 7 题

题目(14 分)

AX_4 四面体(A 为中心原子,如硅、锗; X 为配位原子,如氧、硫)在无机化合物中很常见。四面体 T_1 按下图所示方式相连可形成一系列“超四面体”($\text{T}_2, \text{T}_3, \dots$):



7-1 上图中 T_1, T_2 和 T_3 的化学式分别为 $\text{AX}_4, \text{A}_4\text{X}_{10}$ 和 $\text{A}_{10}\text{X}_{20}$, 推出超四面体 T_4 的化学式。

7-2 分别指出超四面体 T_3, T_4 中各有几种环境不同的 X 原子, 每种 X 原子各连接几个 A 原子? 在上述两种超四面体中每种 X 原子的数目各是多少?

7-3 若分别以 $\text{T}_1, \text{T}_2, \text{T}_3, \text{T}_4$ 为结构单元共顶点相连(顶点 X 原子只连接两个 A 原子), 形成无限三维结构, 分别写出所得三维骨架的化学式。

7-4 欲使上述 T_3 超四面体连接所得三维骨架的化学式所带电荷分别为 $+4, 0$ 和 -4 , A 选 $\text{Zn}^{2+}, \text{In}^{3+}$ 或 Ge^{4+} , X 取 S^{2-} , 给出带三种不同电荷的骨架的化学式(各给出一种, 结构单元中的离子数成简单整数比)。

分析与解答

7-1 观察结构可知, T_n 中有 n 层 A 原子(小球), 从上向下的第 i 层的 A 原子数为

$$1 + 2 + \dots + i = \sum_{x=1}^i x = \frac{i(i+1)}{2}$$

故 T_n 中 A 原子总数为

$$\begin{aligned} A_n &= \frac{1 \times 2}{2} + \dots + \frac{n(n+1)}{2} = \sum_{i=1}^n \frac{i(i+1)}{2} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n i \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{n(n+1)(2n+1)}{6} + \frac{1}{2} \cdot \frac{n(n+1)}{2} \\ &= \frac{n(n+1)(n+2)}{6} \end{aligned}$$

另外, 可观察到, T_n 中 X 原子的排列与 T_{n+1} 中 A 原子的排列相同。故 T_n 中 X 原子总数为