

第 32 届中国化学奥林匹克（初赛）试题答案与解析

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，它可通过等离子法用 SiH_4 与氨气反应制得。



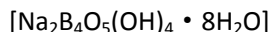
解析： SiH_4 中 Si 正价 H 负价； NH_3 中 N 负价、H 正价，直接配平产物为 H_2 和 Si_3N_4 。

1-2 将擦亮的铜片投入装有足量的浓硫酸的大试管中，微热片刻，有固体析出但无气体产生，固体为 Cu_2S 和另一种白色物质的混合物。



解析：注意题目中说无气体产生，而这个题中由于产生了 Cu_2S ，Cu 显+1 价，失电子数为 $1 \times 2 = 2$ ；S 显-2 价，得电子数为 8，说明该反应是氧化还原反应且还有 3mol Cu 变成了 Cu(II)。产物中除了 Cu_2S 外还有另一种白色固体析出，注意这里是析出不是沉淀，所以该白色固体是 CuSO_4 ，我们常说的 CuSO_4 显蓝色指的是它的溶液和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，而在浓硫酸中，浓硫酸具有脱水性，所以析出的是无水 CuSO_4 ，显白色。再进行配平。

1-3 在 50°C 水溶液中，单质碲与过量 NaBH_4 反应制备碲化钠，反应过程中析出硼砂



解析：这个题目中，注意元素化合价的变动，首先要清楚碲化钠的化学式，由于 Te 是氧族元素，所以碲化钠的化学式 NaHTe （类似于 NaHS ）。根据硼砂的化学式判断参与反应的 NaBH_4 的物质的量为 4mol，所以有 16molH(-1)。根据得失电子数进行配平。失电子的为 H(-1)。得电子的物质为 Te 单质和 H_2O 中的部分 H(+1)。

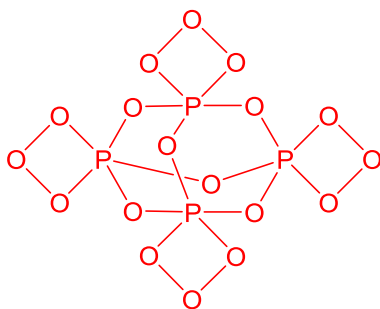
1-4 天然气的无机成因十分诱人。据称，地幔主成分之一的橄榄石与水和二氧化碳反应，可生成甲烷。橄榄石以 Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 表示，反应后变成蛇纹石 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 和磁铁矿。



解析：这个题目中首先要确定磁铁矿的化学式为 Fe_3O_4 ，在 Fe_3O_4 可以看作是 2mol Fe(III) 和 1 mol Fe(II)，所以这个反应是氧化还原反应。而在蛇纹石 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 中，元素化合价不变。产物除了蛇纹石和 Fe_3O_4 外还有 CH_4 ，在 CH_4 中，C 由+4 变成了-4 价，得 8 个电子，所以甲烷与 Fe_3O_4 的物质的量之比为 $8:(1 \times 2) = 4:1$ 的倒数，即 1:4，由此进行配平。

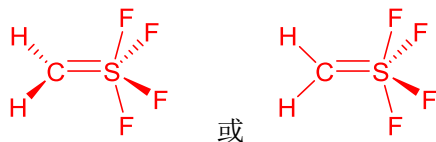
第 2 题（8 分）

2-1 195K，三氧化二磷在二氯甲烷中与臭氧反应生成 P_4O_{18} ，画出 P_4O_{18} 分子的结构示意图。



解析：题目中所说的反应物只有 P_2O_3 和 O_3 ，根据 P_2O_3 的结构，P 上有孤对电子。而 O_3 的共振结构式为： $\ominus O=O^+=O \longleftrightarrow O=O^+=O \longleftrightarrow O^+=O-O \longleftrightarrow O^+=O-O$ ，所以反应的时候臭氧的首尾两个氧原子可以直接与 P 相连形成 P_4O_{18} 。

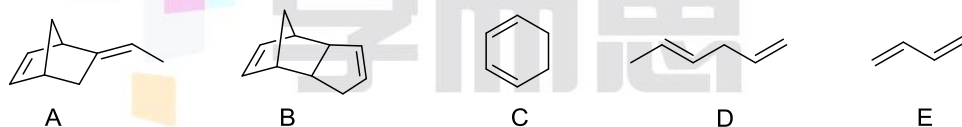
2-2 CH_2SF_4 是一种极性溶剂，其分子几何构型符合价层电子对互斥理论(VSEPR)模型。画出 CH_2SF_4 的分子结构示意图（体现合理的成键及角度关系）



解析：根据等电子体原理， CH_2SF_4 与 SOF_4 互为等电子体，所以分子构型相同，S 采取 sp_3d 杂化，分子构型为双角三锥形， CH_2 位于平面上，且与 S 形成双键。又由于双键之间的电子云密度大于单键间的电子云密度，所以在上下侧的 F 原子要略向右偏移，使得竖直平面上的 $\angle CSF$ 角度略大于 90° ，且水平方向上， $\angle FSF$ 略小于 120° 。

2-3 2018 年足球世界比赛用球使用了生物基元三元乙丙橡胶(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）



选 CE

解析：C 和 E 中有共轭双键存在，由于共轭 π 键的反应活性较高，且易受到紫外辐射使得电子跃迁至 π^* 轨道，所以 C 和 E 都是不耐臭氧，不耐紫外光的。

2-3-2 合成高分子主要材料分为塑料、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

选 H、I

解析：对于高中基础高分子化学常识的考察

第 3 题（12 分）

为纪念门捷列夫发现元素周期表 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 即为其中一种。

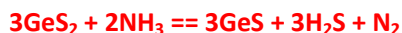
将含元素 A 的硫化物矿在 N_2 气氛中 $800^\circ C$ 处理，分解产物中有 A 的硫化物 B；随后升温至 $825^\circ C$ 并向体系中同入氨气，得到红色化合物 C，C 溶于发烟硝酸得到白色沉淀 D。经过滤洗涤，D 在 $600^\circ C$ 与 $CoCl_2$ 反应，产物冷却后得到液体 E，E 遇水生成 D，在 E 的 $6 mol \cdot L^{-1}$ 盐酸溶液中通入 H_2S 得到沉淀 B；将 D 溶于 NaOH 溶液，用硝酸调节 H^+ 浓度至约 $0.3 mol \cdot L^{-1}$ ，

加入钼酸铵溶液常温下反应产生橙黄色沉淀 **F**, **F** 与十二钼酸结构等同; 将 **D** 加入 H_3PO_2 和 H_3PO_3 的混合溶液可得到黄绿色的亚磷酸盐沉淀 **G**, **G** 在碱性溶液中转换为黄色沉淀 **H**, **H** 放置时脱水变成 **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. Ge **B. GeS_2** **C. GeS** **D. GeO_2** **E. GeCl_4** **F. $(\text{NH}_4)_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}$**
G. GeHPO_3 **H. $\text{Ge}(\text{OH})_2$** **I. 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 H_3PO_2 和 H_3PO_3 中生成 **G** 的反应方程式。



解析: 这个推断题刚开始不好判断, 题目破题点应该在: “**D** 在 600°C 与 CoCl_2 反应, 产物冷却后得到液体 **E**, **E** 遇水生成 **D**”, 由此可以判断 **D** 应该是 **A** 的氧化物, 而 **E** 是氯化物, “将 **D** 加入 H_3PO_2 和 H_3PO_3 的混合溶液可得到黄绿色的亚磷酸盐沉淀 **G**”可以判断 **D** 应该是高价的氧化物, **G** 是低价的亚磷酸盐, “**G** 在碱性溶液中转换为黄色沉淀 **H**, **H** 放置时脱水变成 **I**”可以判断 **I** 是 **A** 的低价氧化物, 假设 **D** 为 AO_2 , **I** 为 AO , 再根据 “**D** 变为 **I** 失重 15.3%” 可以判断 **A** 元素为 **Ge** 元素。由此可以推出 **D** 为 GeO_2 , **I** 为 GeO 。 “**D** 在 600°C 与 CoCl_2 反应, 产物冷却后得到液体 **E**, **E** 遇水生成 **D**”可以确定 **E** 为 GeCl_4 , “将 **D** 加入 H_3PO_2 和 H_3PO_3 的混合溶液可得到黄绿色的亚磷酸盐沉淀 **G**”可以判断 **G** 为 GeHPO_3 (注意 H_3PO_3 的结构, 有个 **H** 是直接和 **P** 相连, 所以 **G** 并不是酸式盐) “**G** 在碱性溶液中转换为黄色沉淀 **H**, **H** 放置时脱水变成 **I**”可以判断 **H** 是 $\text{Ge}(\text{OH})_2$, **I** 是 GeO 。 “将 **D** 溶于 NaOH 溶液, 用硝酸调节 H^+ 浓度至约 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入钼酸铵溶液常温下反应产生橙黄色沉淀 **F**, **F** 与十二钼酸结构等同”可以判断 **F** 的化学式为 $(\text{NH}_4)_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}$, 与磷钼酸铵结构类似。 “在 **E** 的 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中通入 H_2S 得到沉淀 **B**”可以判断 **B** 为 GeS_2 , “向 **B** 中通入氨气, 得到红色化合物 **C**, **C** 溶于发烟硝酸得到白色沉淀 **D**”可以通过化学方程式配平得到 **C** 为 GeS 。

第 4 题 (12 分)

4-1 利用双离子交换膜电解法可以从含硝酸氨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。



解析: 首先这个题目中要注意从含硝酸氨的工业废水中生产硝酸和氨。在这之中只是 NO_3^- 与 H^+ 结合形成硝酸, NH_4^+ 与 OH^- 结合形成氨。所以电解的其实是水。(1) 中, 阳极失电子, 所以半反应是水失电子产生 H^+ 和氧气, H^+ 再于 NO_3^- 结合形成硝酸。(2) 中, 阴极失电子, 注意这里失电子的仍然是水而不是 H^+ , 因为 H^+ 在阳极产生, 而阳极和阴极之间隔着离子交换膜, 所以阴极仍然是水失电子产生氢气和 OH^- , OH^- 再于 NH_4^+ 结合形成氨。

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 90.23K , 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 $\rho=0.669 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。继续冷却, 晶体转换为单斜晶体, $a=422.6 \text{ pm}$, $b=562.3 \text{ pm}$, $c=584.5 \text{ pm}$, $\beta=90.41^\circ$ 。

4-2-1 写出 X 的化学式；写出 X 与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)。

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{a^3} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3} \Rightarrow M = \frac{\rho \cdot N_A \cdot a^3}{Z}$$

$$M = \frac{0.669 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (530.4 \times 10^{-10} \text{ cm})^3}{2} = 30.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 Y 的化学式为 C_2H_6 。

4-2-3 写出点解乙酸钠水溶液时阳极板反应的方程式。



4-2-4 写出单斜晶系的晶胞中 Y 分子的数目。

$$Z=2$$

4-2-5 降温过程中晶体转换为对称性较低的单斜晶体，简述原因。

根据热胀冷缩，降温之后分子间间距变小，分子不再是交叉式构象，所以对称性降低。

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}Cl 和 ^{37}Cl ，二者丰度比为 0.75:0.25；Rb 有 ^{85}Rb 和 ^{87}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。



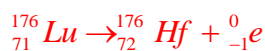
5-1-2 这些分子有几种质量数？写出质量数，并给出其比例。

$$3 \text{ 种 } Z=120, 122, 124 \quad 0.75 \times 0.72 : (0.25 \times 0.72 + 0.75 \times 0.28) : 0.25 \times 0.28 = 54:39:7$$

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、质子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}Lu 和 ^{177}Lu ；Hf 有六种天然同位素： ^{176}Hf 、 ^{177}Hf 、 ^{178}Hf 、 ^{179}Hf 、 ^{180}Hf 和 ^{181}Hf 。 ^{176}Lu 发生 β 衰变生成 ^{176}Hf ，半衰期为 3.716×10^{10} 年。 ^{177}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}Hf 与 ^{177}Hf 的比值为 0.28630 (原子比，记为 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$)， $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 为 0.42850；样本 2， $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 为 0.28239， $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 为 0.01470。

(一级反应，物种含量 c 随时间 t 变化的关系式： $c=c_0e^{-kt}$ 或 $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ ，其中 c_0 为起始含量)

5-2-1 写出 ^{176}Lu 发生 β 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}Lu 衰变反应速率常数 k。

$$\text{由 } t_{1/2} = 3.716 \times 10^{10} \text{ year 可知: } k = \ln 2 / t = 1.865 \times 10^{-11} \text{ year}^{-1}$$

5-2-3 计算该岩石的年龄

解：设 ^{177}Hf 的含量为 1,

则在样品 1 中： ^{176}Hf 含量为 0.28630 ^{176}Lu 含量为 0.42850

则在样品 2 中： ^{176}Hf 含量为 0.28239 ^{176}Lu 含量为 0.01470

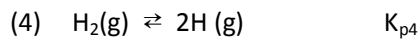
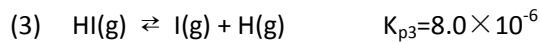
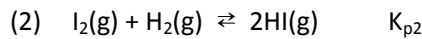
由 $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_t = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_0 + (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_0 - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_t = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_0 + (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_0 \cdot e^{(-kt)}$ 可知：

带入数据得 $t = 5.043 \times 10^8 \text{ year}$

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

$$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.28225$$

第 6 题 (10 分) 将 0.0167mol I_2 和 0.0167mol H_2 置于预先抽真空的特制 1L 密闭容器中，加热 1500K，体系达到平衡，总压强为 4.56 bar (1 bar=100KPa)。体系中存在如下反应关系：



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

由 $pV=nRT$ 得， $p=nRT/V$ ，所以

$$p(\text{I}_2) = 0.0167 \times 8.314 \times 1500 / 1 = 2.08 \text{ bar}$$

$$p(\text{H}_2) = 0.0167 \times 8.314 \times 1500 / 1 = 2.08 \text{ bar}$$

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

$$p(\text{I}_2) + p(\text{H}_2) + p(\text{I}) + p(\text{H}) + p(\text{HI}) = 4.56 \text{ bar}$$

$$(p(\text{I}) + p(\text{H})) + p(\text{I}_2) + p(\text{H}_2) + p(\text{HI}) = 2.08 + 2.08 = 4.16 \text{ bar}$$

$$p(\text{I})^2 / p(\text{I}_2) = 2.00$$

$$p(\text{I}) \times p(\text{H}) / p(\text{HI}) = 8.0 \times 10^{-6}$$

$$p(\text{I}_2) + p(\text{I})/2 = p(\text{H}_2) + p(\text{H})/2$$

$$\text{解得：} p(\text{I}_2) = 0.32 \text{ bar} \quad p(\text{I}) = 0.8 \text{ bar} \quad p(\text{H}_2) = 0.72 \text{ bar} \quad p(\text{H}) = 2.72 \times 10^{-5} \quad p(\text{HI}) = 2.72 \text{ bar}$$

6-3 计算 K_{p2} 。

$$K_{p2} = p(\text{HI})^2 / (p(\text{I}_2) p(\text{H}_2)) = 2.72^2 / (0.32 \times 0.72) = 32.11$$

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

$$K_{p4} = p(\text{H})^2 / p(\text{H}_2) = (2.72 \times 10^{-5})^2 / 0.72 = 1.03 \times 10^{-9}$$

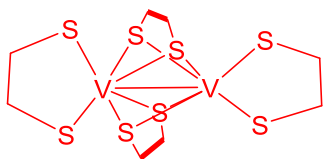
为使处理过程简洁方便，计算中请务必使用如下约定符号！在平衡表达式中默认各分压项均除以标准分压。

体系	$\text{I}_2(\text{g})$ 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
总压	X_0	X_1	X_2	Y_0	Y_1	Y_2	Z

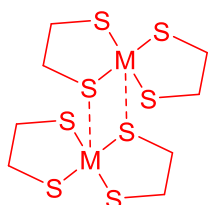
第 7 题 (10 分) 蛋白质中的巯基可以作为配体。多种酶中存在金属-硫簇。在含硫配体的研究中，得到一类过渡金属离子和乙二硫醇离子 ($^-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ ，简称为 edt^{2-}) 形成的双核络离子 $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ (M=V, Mn, Fe)。它们尽管通式相同，但结构不同。 $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 中，每个钒原子周围有

6 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 或 Fe 时，M 周围有 5 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。

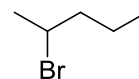
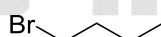
$3d^2$ V 与 V 之间形成双键，无成单电子，所以显抗磁性。

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

$4MnCl_2 + 8 Na_2(edt) + O_2 + 2H_2O = 2Na_2 [Mn_2(edt)_4] + 8NaCl + 4 Na OH$

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。



A

B

C

D

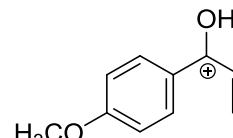
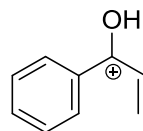
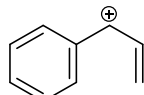
E

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（1 表示最快，5 表示最慢）

$B > A > C > E > D$

8-3 判断下列正离子（用字母表示）稳定性的顺序（1 表示稳定性最高，5 表示稳定性最低）



F

G

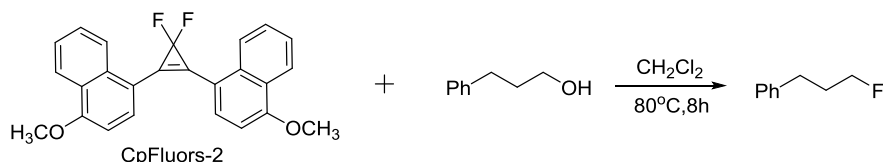
H

I

K

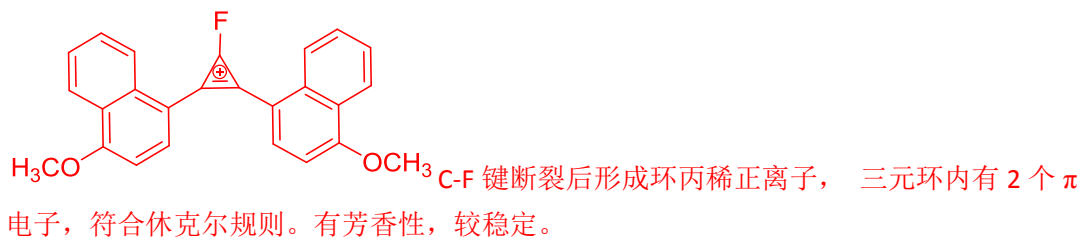
$K > I > H > G > F$

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 **CpFluors** 系列。在这些氟化试剂中，**CpFluors-2** 与醇反应可以高产率、高选择性的生成氟代物：

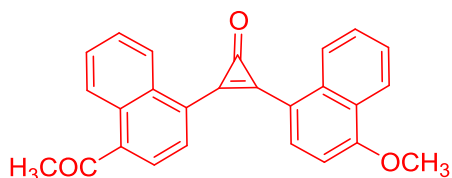


（提示：画结构简式时可用 **Ar** 代替 **CpFluor-2** 中的芳香取代基）

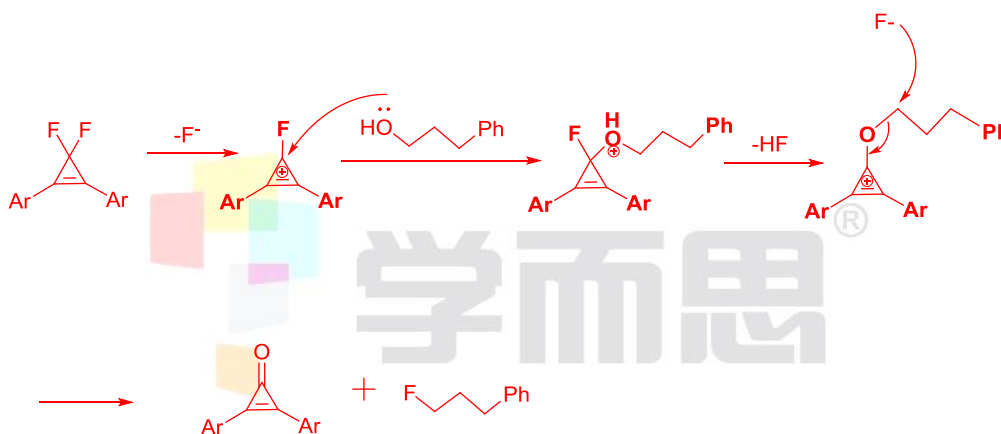
9-1 简要解释 CpFluor-2 中 C-F 键容易断裂的主要原因



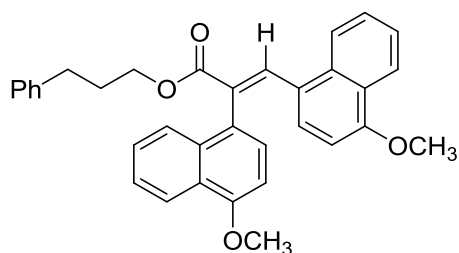
9-2 研究表明，反应体系中存在的痕量水可以加快反应进程，画出 CpFluor-2 与水反应所得产物的结构简式。



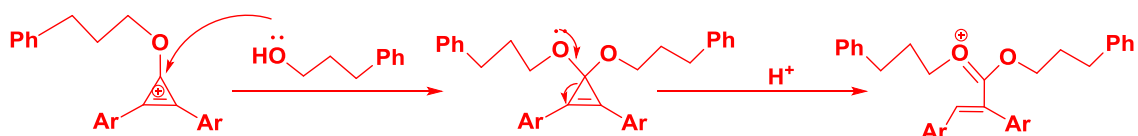
9-3 画出 3-苯基丙醇氟代过程中三个关键中间体的结构简式。



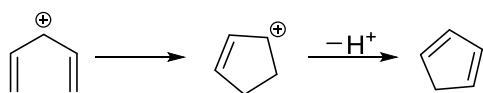
9-4 研究表明，9-3 的反应中存在一个重要的副产物，其结构简式如下：



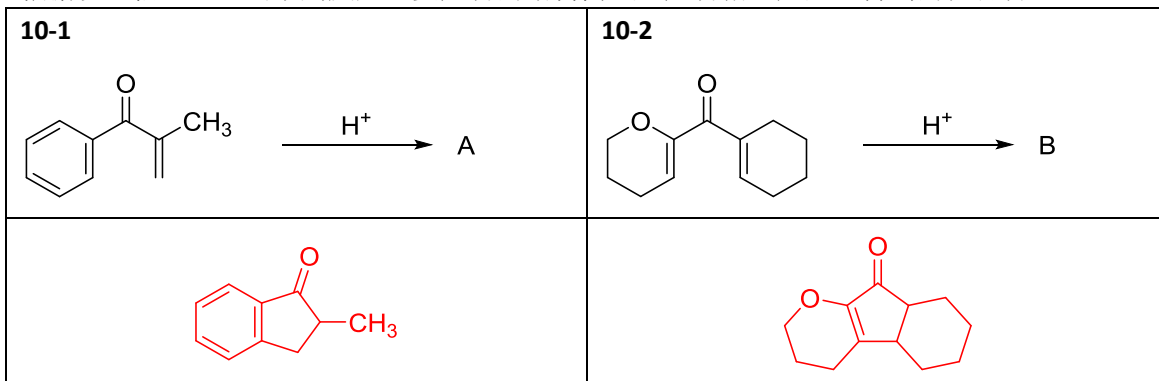
画出形成该副产物过程中三个关键中间体的结构简式。



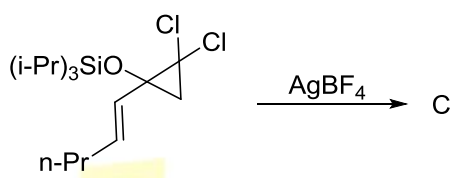
第 10 题 (10 分) 以下正离子经过 4π 电子体系的电环化反应形成戊烯正离子，该离子可以失去质子形成共轭烯烃：



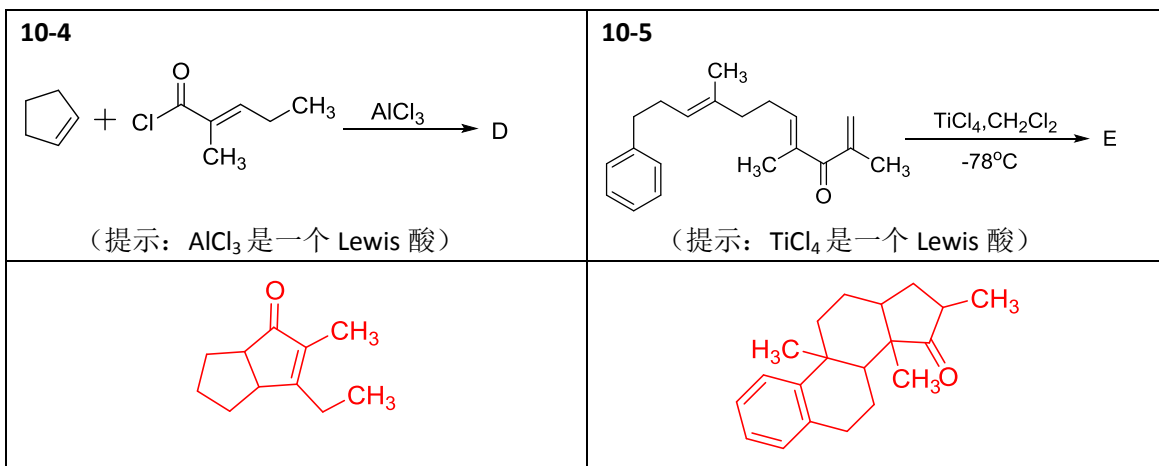
根据以上信息，画出下列反应主要产物的结构简式（产物指经后处理得到的化合物）。



10-3



（提示：*i*-Pr 为异丙基，*n*-Pr 为正丙基）



*本次试题答案与解析由武汉学而思化学竞赛组制作，答案仅作参考。具体答案以官方发表为准*对化学竞赛有兴趣的同学欢迎咨询：

