

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)

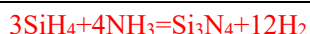
题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	总分
满分	8	8	12	12	10	10	10	11	9	10	100
得分											
评卷人											

- 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。

H																相对原子质量																He
1.008																																4.003
Li		Be												B	C	N	O	F	Ne													
6.941		9.012												10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18													
Na		Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar													
22.99		24.31												26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	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	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	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	[98]	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3															
Cs	Ba	La—	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn															
132.9	137.3	Lu	178.5	180.9	183.8	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	[210]	[210]	[222]															
Fr	Ra	Ac—	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo															
[223]	[226]	La																														
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 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 Cu_2S 和另一种白色物质的混合物。



1-3 在 50°C 水溶液中, 单质碲与过量 NaBH_4 反应制备碲氢化钠, 反应过程中析出硼砂 $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 。

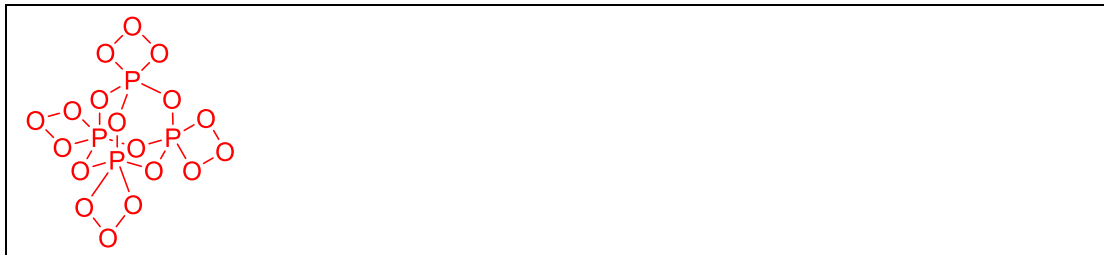


1-4 天然气的无机成因说十分诱人。据称, 地幔主成分之一橄榄石与水和二氧化碳反应, 可生成甲烷。橄榄石 Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 表示, 反应后变为蛇纹石 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 和磁铁矿。

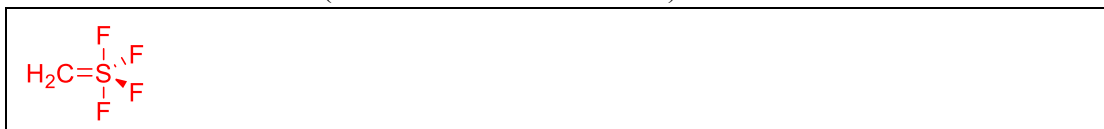


第 2 题 (8 分)

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

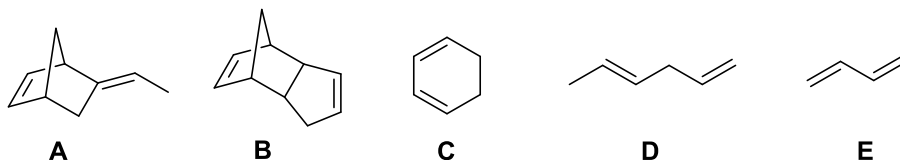


2-2 CH_2SF_4 是一种极性溶剂, 其分子几何构型符合价层电子对互斥(VSEPR)模型。画出 CH_2SF_4 的分子结构示意图(体现合理的成键及角度关系)。



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)

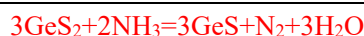
为纪念门捷列夫发现元素周期律 150 周年, 国际纯粹和应用化学联合会将 2019 年设为“国际化学元素周期表年”。门捷列夫预言了多种当时未知的元素, **A** 即为其中之一。

将含元素 **A** 的硫化物矿在 N_2 气氛中 800°C 处理, 分解产物中有 **A** 的硫化物 **B**; 随后升温至 825°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°C 与 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 H_2S 得沉淀 **B**; 将 **D** 溶于 NaOH 溶液, 用硝酸调 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 H_3PO_2 和 H_3PO_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%。

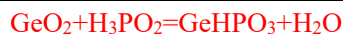
3-1 写出 **A**~**I** 的化学式。

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Ge	GeS_2	GeS	GeO_2	GeCl_4	$(\text{NH}_4)_2\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}$	GeHPO_3	$\text{Ge}(\text{OH})_2$	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。



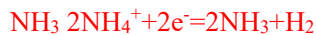
第 4 题 (12 分)

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, $a = 422.6 \text{ pm}$, $b = 562.3 \text{ pm}$, $c = 584.5 \text{ pm}$, $\beta = 90.41^\circ$ 。

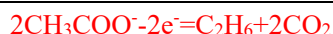
4-2-1 写出 X 的化学方程式; 写出 X 和石灰水的反应的方程式。



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}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。

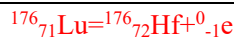
$^{85}\text{Rb}^{35}\text{Cl}$	$^{87}\text{Rb}^{35}\text{Cl}$	$^{85}\text{Rb}^{37}\text{Cl}$	$^{87}\text{Rb}^{37}\text{Cl}$
120	122	122	124
0.54	0.21	0.18	0.07

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}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 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$), $^{177}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 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}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 。

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

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}Lu 应为 ^{176}Lu 设原始 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = c_0$, 则:

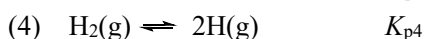
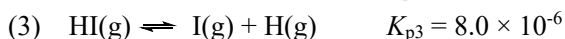
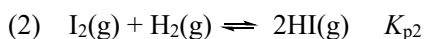
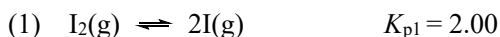
$$0.28630 = c_0 + 0.42850(e^{kt} - 1)$$

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

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

第6题(10分)

将 0.0167 mol I_2 和 0.0167 mol 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 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。

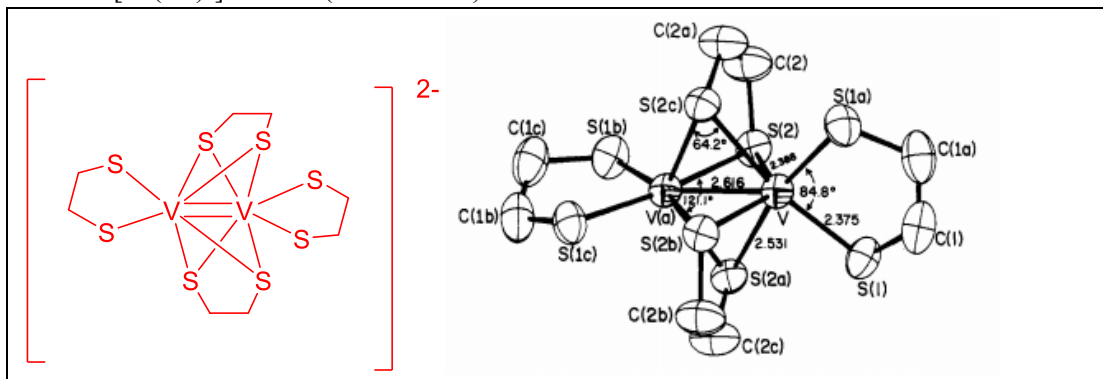
体系总压	$\text{I}_2(\text{g})$ 起始分压	$\text{I}_2(\text{g})$ 平衡分压	$\text{I}(\text{g})$ 平衡分压	$\text{H}_2(\text{g})$ 起始分压	$\text{H}_2(\text{g})$ 平衡分压	$\text{H}(\text{g})$ 平衡分压	$\text{HI}(\text{g})$ 平衡分压
p_t	x_0	x_1	x_2	y_0	y_1	y_2	z

第7题(10分)

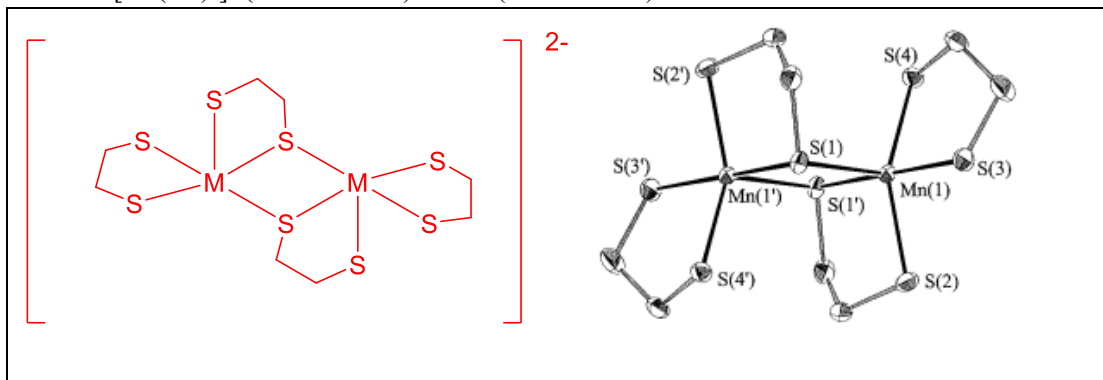
蛋白质中的巯基可以作为配体。多种酶中存在金属-硫簇。在含硫配体的研究中, 得到一类过渡金属离子与乙二硫醇离子($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, 简称为 edt^2-)形成的双核络离子 $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ ($\text{M} =$

V, Mn, Fe)。它们尽管通式相同, 但结构不同。[V₂(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, [M₂(edt)₄]²⁻离子有对称中心。

7-1 画出[V₂(edt)₄]²⁻的结构(忽略氢原子)。



7-2 画出[M₂(edt)₄]²⁻(M = Mn, Fe)的结构(忽略氢原子)。



7-3 写出[V₂(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。

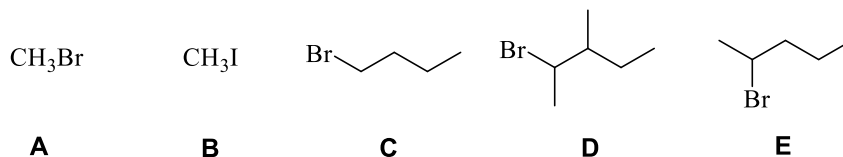
3d² V 之间形成了金属-金属键

7-4 [Mn₂(edt)₄]²⁻可由 MnCl₂ 溶液和 Na₂(edt)溶液在空气中反应得到, 写出反应方程式。

4MnCl₂+O₂+8Na₂Edt+4H₂O=2Na[Mn₂(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。

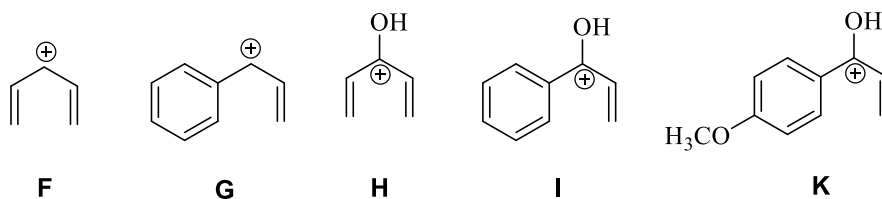


全为 Sn2

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)。

1	2	3	4	5
B	A	C	E	D

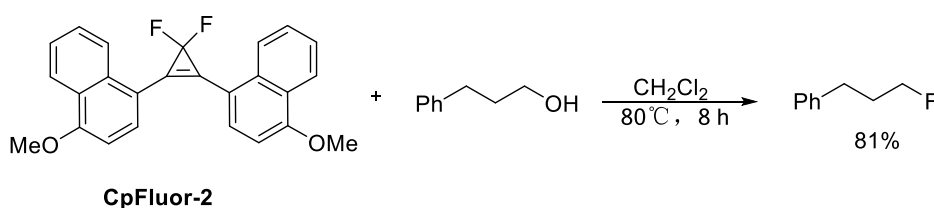
8-3 判定一下正离子(用字母表示)稳定性的顺序(答题框中, 数字 1 表示稳定性最高, 5 表示稳定性最低)。



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:

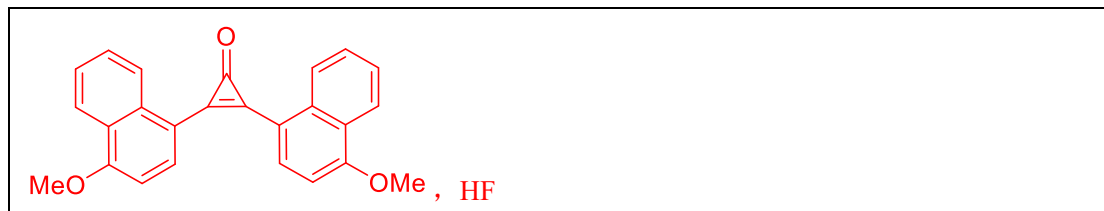


(提示:画结构简式时可用 **Ar** 代替 **CpFluor-2** 中的芳香取代基)

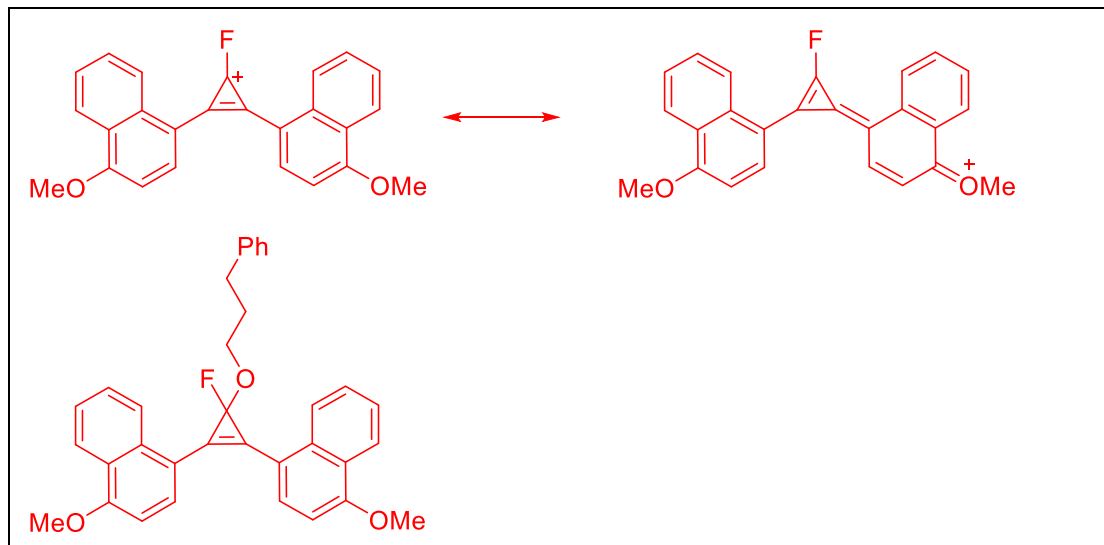
9-1 简要解释 **CpFluor-2** 中 C-F 键容易断裂的主要原因。

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。

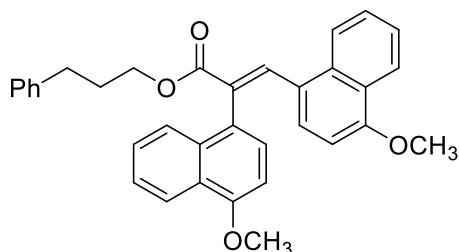


9-3 画出 3-苯基丙醇氟化过程中三个关键中间体的结构简式。

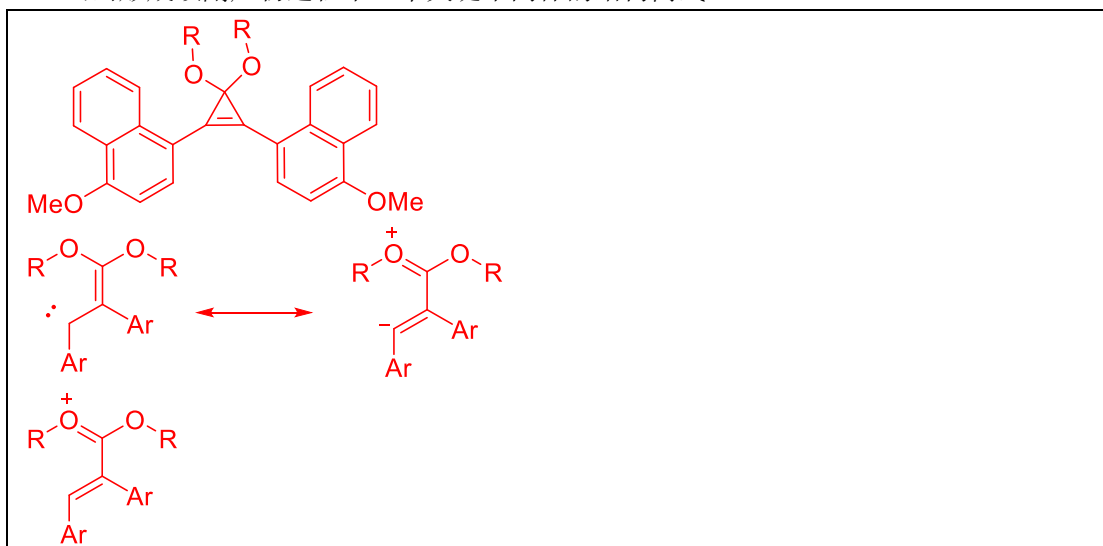




9-4 研究表明, 9-3 的反应中存在一个重要的副产物, 其结构式如下:

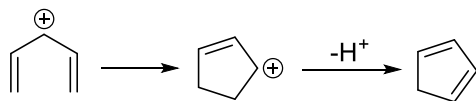


画出形成该副产物过程中三个关键中间体的结构简式。

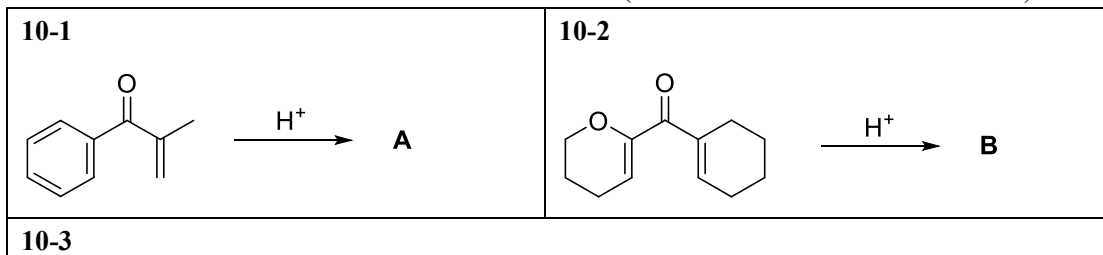


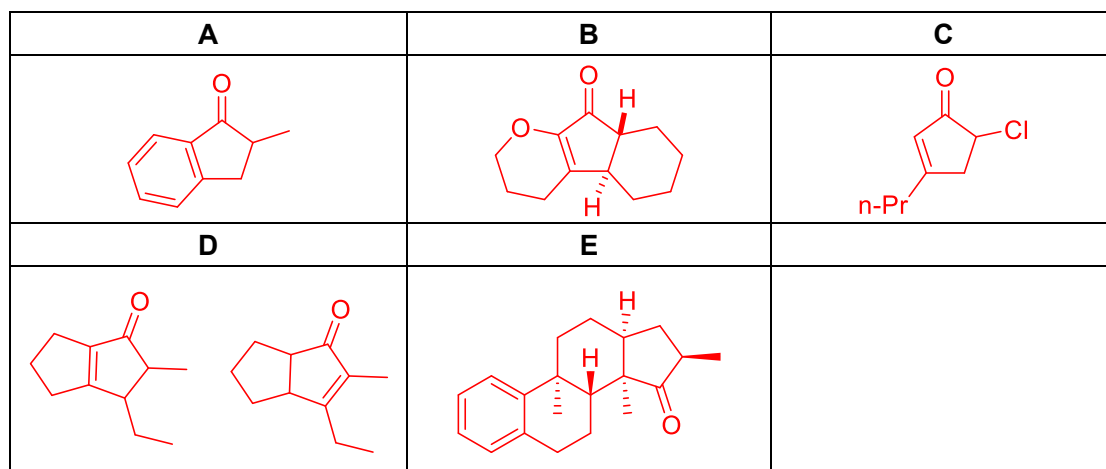
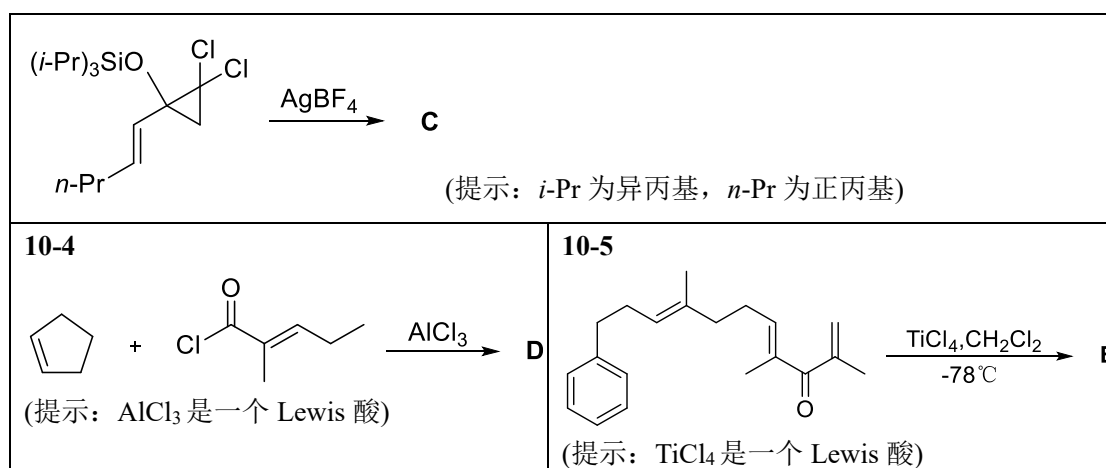
第 10 题 (10 分)

以下正离子可以经过 4π 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 Chemy 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。