

第 32 届中国化学奥林匹克(初赛)试题、解答与评分标准

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)。

关于第 1 题的总体说明：方程式中，

- 1) 反应物与生成物之间联系，用等号“=” 亦可；
- 2) 不要求气体和沉淀标注相应的上下箭头，若正确标注“↑”或“↓”，亦可；
- 3) 若虽配平，但系数不是最简整数比，得 1.5 分；
- 4) 若反应物或生成物有错，或未配平，得 0 分；
- 5) 其他答案不得分。

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 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 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，反应后变为蛇纹石 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 和磁铁矿。

1-1 (2 分)	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$	2 分
1-2 (2 分)	$5\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ H_2O 写作 H_2O 、 $n\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{O}(\text{HSO}_4)$ 或 $\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$ ，亦可	2 分
1-3 (2 分)	$2\text{Te} + 4\text{NaBH}_4 + 17\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHTe} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}_2$ $2\text{Te} + 2\text{Na}^+ + 4\text{BH}_4^- + 17\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HTe}^- + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}_2$ NaHTe 写成 NaTeH，或 HTe ⁻ 写成 TeH ⁻ 亦可。	2 分 亦得满分
1-4 (2 分)	$18\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 6\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 26\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 12\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CH}_4$	2 分

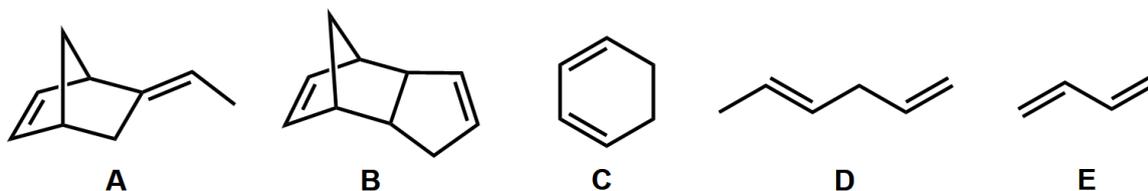
第2题 (8分)

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)。



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

<p>2-1 (2分)</p> <p>2分 其他答案不得分。</p>	<p>2-2 (3分)</p> <p>3分 如果 S 原子周围的五个基团分布错误, 整个题目不得分。 S 原子周围的五个基团分布正确 (1分), 示出 C=S 双键且 S-F 为单键(1分), 合理示出角度关系——即轴向的 F-S-F 不在一条直线上且 F 原子偏向赤道面的 F (1分)。 对于亚甲基中两个 H 的分布不做要求。</p>
<p>2-3-1 (2分)</p> <p>C、E。 2分</p> <p>答案中含错误选项不得分; 若只选 C 或只选 E, 得 1分</p> <p>A、B、D 为非共轭的二烯烃, 参与聚合后可在侧链产生碳碳双键, 利于进一步的交联; 而 C、E 为共轭二烯, 会发生 1,4 位的聚合反应, 导致剩余双键位于主链上, 影响材料耐紫外光、耐臭氧等性能。</p>	
<p>2-3-2 (1分)</p> <p>I 1分</p>	

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 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 处理, 分解产物中有 **A** 的硫化物 **B**; 随后升温至 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $COCl_2$ 反应, 产物冷却后得液体 **E**, **E** 遇水生成 **D**, 在 **E** 的 6 mol 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 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 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。

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。

3-1 (9分) 每个正确答案 1 分, 共 9 分		
A Ge	B GeS_2	C GeS
D GeO_2	E $GeCl_4$	F $H_4[GeMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ 或 $(NH_4)_4[GeMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ 。 若写成 $GeO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$ 等, 得 0.5 分
G $GeHPO_3$	H $Ge(OH)_2$ 或 $GeO \cdot nH_2O$	I GeO
3-2 (2分)		
$3GeS_2 + 2NH_3 \rightarrow 3GeS + N_2 + 3H_2S$		2 分
3-3 (1分)		
$GeO_2 + H_3PO_2 \rightarrow GeHPO_3 + H_2O$		1 分

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。

<p>4-1-1 (1.5分)</p> <p>阳极室得到的是：硝酸</p> <p>阳极半反应：$\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2$ 或 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$</p>	<p>0.5分</p> <p>1分</p>
<p>4-1-2 (1.5分)</p> <p>阴极室得到的是：氨</p> <p>阴极半反应：$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$</p> <p>氨的生成：$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>若将上述两个方程合为：$2\text{NH}_4^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$,</p>	<p>0.5分</p> <p>0.5分</p> <p>0.5分</p> <p>合起来只得0.5分</p>
<p>4-2-1 (1分)</p> <p>CO_2</p> <p>$\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>0.5分</p> <p>0.5分</p>
<p>4-2-2 (4分)</p> <p>设 Y 的摩尔质量为 M</p> <p>$\rho = M \times Z / (V_c \times N_A)$ 或 $\rho = M \times Z / (a_c^3 \times N_A)$</p> <p>$M = \rho (V_c \times N_A) / Z = \rho (a_c^3 \times N_A) / Z = 0.669 \text{ g cm}^{-3} \times 530.4^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} / 2$</p> <p>$= 30.0 \text{ g mol}^{-1}$</p> <p>因为 Y 是乙酸根电解的产物之一，其中一种为 CO_2，Y 分子中存在三次轴，故 Y 可能为烃类，设为 C_xH_y：</p> <p>$12.01x + 1.008y = 30.0$</p> <p>$x = 2, y = 6$</p> <p>故为乙烷 C_2H_6</p> <p>若采用其他处理方式，计算或推测过程合理，答案正确，亦得满分。</p>	<p>1分</p> <p>1分</p> <p>0.5分</p> <p>0.5分</p> <p>0.5分</p> <p>0.5分</p>
<p>4-2-3 (1分)</p> <p>电解乙酸钠水溶液，阳极半反应的方程式：</p> <p>$2\text{CH}_3\text{COO}^- - 2\text{e} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ 或 $2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{e}$</p>	<p>1分</p>
<p>4-2-4 (1分)</p> <p>单斜晶系的晶胞中 Y 分子的数目：2</p>	<p>1分</p>
<p>4-2-5 (2分)</p> <p>立方晶胞中，处于体心和顶点位置的 Y 分子晶体学上完全等同，故分子取向有一定的无序（沿体对角线方向分布）。进一步降温过程中，Y 分子转动受限，趋于更有序的分布（或排列更规则），导致晶体对称性降低。</p>	<p>2分</p>

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。

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

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。

5-1-1 (2 分) 有 4 种： $^{85}\text{Rb}^{35}\text{Cl}$ ， $^{87}\text{Rb}^{35}\text{Cl}$ ， $^{85}\text{Rb}^{37}\text{Cl}$ 和 $^{87}\text{Rb}^{37}\text{Cl}$ 每个正确答案 0.5 分。	2 分
5-1-2 (2 分) 从质量数来看，有 3 种 质量数分别是：120，122，124 三者比例为：0.54 : 0.39 : 0.07 或 54 : 39 : 7，或 7.7 : 5.6 : 1 要求质量数与其比例对应	0.5 分 0.5 分 1 分
5-2-1 (2 分) ^{176}Lu 发生 β 衰变的核反应方程式： $^{176}_{71}\text{Lu} \rightarrow ^{176}_{72}\text{Hf} + ^0_{-1}\text{e}$ $^0_{-1}\text{e}$ 写成 $^0_{-1}\beta$ 亦可；若上述核反应方程中电子未标电荷和质量数，只写 e 或 β ，只得 1 分。	2 分
5-2-2 (1 分) 放射性同位素衰变为一级反应， $t_{1/2} = \frac{0.6931}{k}$ 衰变反应的速率常数： $k = 0.6931 / (3.716 \times 10^{10} \text{ 年}) = 1.865 \times 10^{-11} \text{ 年}^{-1}$ 说明：0.6931 写作 ln2 或用 0.693 亦可；答案写为	0.5 分 0.5 分
5-2-3 (2 分) 本题中数据不全（误将 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 写作 $^{177}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ），导致本题无法求算。处理办法如下： 第一：只要写出必要的关系式，即可得分； 第二：若指出数据不全后，给出基本关系式，将数据 $^{177}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 作为 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 代入，算得结果，亦得分。	

第一种情况：给出必要的关系式

根据核反应的计量关系， ^{176}Lu 减少的量等于 ^{176}Hf 增加的量，即：

$$(a) \quad ^{176}\text{Lu}_0 - ^{176}\text{Lu} = ^{176}\text{Hf} - ^{176}\text{Hf}_0 \quad 0.5 \text{ 分}$$

根据一级反应含量 c 随时间 t 变化的关系式： $c = c_0 e^{-kt}$ 或 $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ ，有：

$$(b1) \quad ^{176}\text{Lu} e^{kt} - ^{176}\text{Lu} = ^{176}\text{Hf} - ^{176}\text{Hf}_0$$

$$\text{或 (b2) } \quad ^{176}\text{Hf} = ^{176}\text{Hf}_0 + ^{176}\text{Lu} (e^{kt} - 1) \quad 0.5 \text{ 分}$$

两边同除以 ^{177}Hf ，有：

$$(c) \quad \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} = \frac{^{176}\text{Hf}_0}{^{177}\text{Hf}} + \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} (e^{kt} - 1) \quad 0.5 \text{ 分}$$

以上处理中，(a)式为必须给出的关系，之后若跳过(b)式，直接写出(c)式，即有(a)和(c)，可直接得 1.5 分。

因 ^{177}Hf 为稳定同位素且无放射来源，故 $\frac{^{176}\text{Hf}_0}{^{177}\text{Hf}}$ 即为二同位素起始的比值。 0.5 分

至此，按第一种办法处理完成，共 2 分。

第二种情况：利用数据计算

必须示出关系式(a)：(a) $^{176}\text{Lu}_0 - ^{176}\text{Lu} = ^{176}\text{Hf} - ^{176}\text{Hf}_0$ 0.5 分

若未示出(c)，但将样品 1 和 2 的数据分别代入给出如下关系式：

$$0.28630 = \frac{^{176}\text{Hf}_0}{^{177}\text{Hf}} + 0.42850 (e^{kt} - 1) \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$0.28239 = \frac{^{176}\text{Hf}_0}{^{177}\text{Hf}} + 0.01470 (e^{kt} - 1) \quad 0.5 \text{ 分}$$

解得： $t = 5.06 \times 10^8$ 年 0.5 分

说明：对于亿年的数据，若写为 5.1×10^8 年，亦可。

至此，按第二种办法处理完成，共 2 分。

5-2-4 (1 分)

与 5-2-3 类似，写出计算公式或者利用上题得到的数据计算均可。

$$\text{关系式：} \quad \frac{^{176}\text{Hf}_0}{^{177}\text{Hf}} = \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} - \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} (e^{kt} - 1) \quad 1 \text{ 分}$$

或者，若代入数据计算：

$$\frac{^{176}\text{Hf}_0}{^{177}\text{Hf}} = 0.28630 - 0.42850 (e^{kt} - 1) = 0.28220 \quad (\text{或 } 0.2822) \quad \text{亦得 } 1 \text{ 分}$$

岩石生成时 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的比值为 0.28220 (可写为 0.2822)

第6题 (10分) 将 0.0167 mol I₂ 和 0.0167 mol H₂ 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:

- (1) I₂(g) ⇌ 2I(g) $K_{p1} = 2.00$
 (2) I₂(g) + H₂(g) ⇌ 2HI(g) K_{p2}
 (3) HI(g) ⇌ I(g)+H(g) $K_{p3} = 8.0 \times 10^{-6}$
 (4) H₂(g) ⇌ 2H(g) K_{p4}

6-1 计算 1500 K 体系中 I₂(g) 和 H₂(g) 未分解时的分压。(R = 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

6-2 计算 1500 K 平衡体系中除 H(g)之外所有物种的分压。

6-3 计算 K_{p2}。

6-4 计算 K_{p4}。(若未算出 K_{p2}, 可设 K_{p2} = 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	I ₂ (g)起始分压	I ₂ (g)平衡分压	I(g)平衡分压	H ₂ (g)起始分压	H ₂ (g)平衡分压	H(g)平衡分压	HI(g)平衡分压
p _t	x ₀	x ₁	x ₂	y ₀	y ₁	y ₂	z

6-1 (1分) 1500K, 体系中 I₂(g)和 H₂(g)未发生反应未分解时的分压:

$$x_0 = y_0 = 0.0167 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1500 \text{ K} / 1 \text{ L} = 2.08 \text{ (bar)}$$

1分

即, 起始 p₁(I₂) = p₁(H₂) = 2.08 (bar)

6-2 (6分)

关系式与主要计算过程

根据所给反应的平衡常数: $K_{p3} \ll K_{p1}$, 可以估计 $K_{p4} \ll K_{p1}$ 。

故只需考虑反应(1)和(2)

1分

根据反应(1), 可得达平衡时如下关系式:

$$K_{p1} = x_2^2 / x_1 = 2.00$$

0.5分

根据体系各物种起始分压以及反应关系可知:

$$p_t = x_1 + x_2 + y_1 + z = 4.56 \text{ bar}$$

0.5分

$$x_0 = x_1 + x_2 / 2 + z / 2 = 2.08 \text{ bar}$$

0.5分

$$y_0 = y_1 + z / 2 = 2.08 \text{ bar}$$

0.5分

有: $p_t = x_0 + y_0 + x_2 / 2$ (或写为: $4.56 \text{ bar} = 4.16 \text{ bar} + x_2 / 2$)

1分

计算结果

$$x_2 = 0.80 \text{ bar} \quad 0.5 \text{ 分}$$

或 80 kPa

$$x_1 = 0.32 \text{ bar} \quad 0.5 \text{ 分}$$

或 32 kPa

$$y_1 = 0.72 \text{ bar} \quad 0.5 \text{ 分}$$

或 72 kPa

$$z = 2.72 \text{ bar} \quad 0.5 \text{ 分}$$

或 272 kPa

若采用其他处理方式, 关系式和主要计算过程合理, 答案正确, 亦得满分; 若未列出关系式和主要计算过程, 即使计算结果正确, 亦不得分。答案数字允许最后一位数字有合理误差

6-3 (1分) 根据反应 (2) 的平衡关系, 有:

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

0.5分

$$K_{p2} = 2.72^2 / (0.32 \times 0.72) = 32 \quad (\text{或 } 32.1)$$

0.5分

若采用 6-2 中所得合理数据, 计算式正确, 计算结果在合理误差范围, 亦可。

6-4 (2分)

反应(4)可由反应(1)~(3) 组合得到: (a) 反应式(4) = 反应式(2) - 反应式(1) + 2×反应式(3)

$$K_{p4} = K_{p2} / K_{p1} \times (K_{p3})^2$$

1分

若未写 $K_{p4} = K_{p2} / K_{p1} \times (K_{p3})^2$, 但已写出关系式(a),

也得 1分

$$= 32 / 2.00 \times (8.0 \times 10^{-6})^2 = 1.0 \times 10^{-9}$$

1分

若采用 $K_{p2} = 10.0$, 计算值: $K_{p4} = 3.2 \times 10^{-10}$

若利用 H₂(g)和 H(g)的分压, 关系式和主要计算过程合理, 答案正确, 亦得满分。

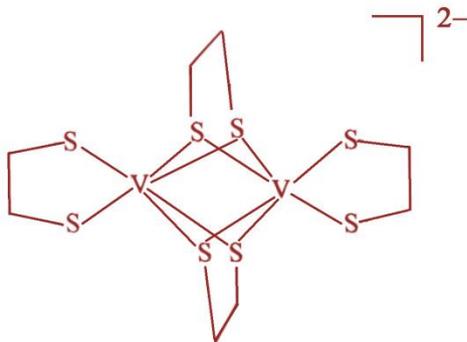
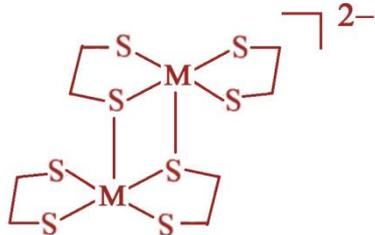
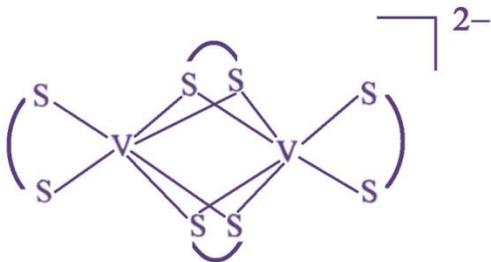
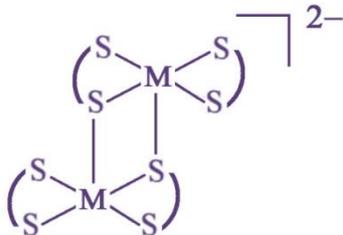
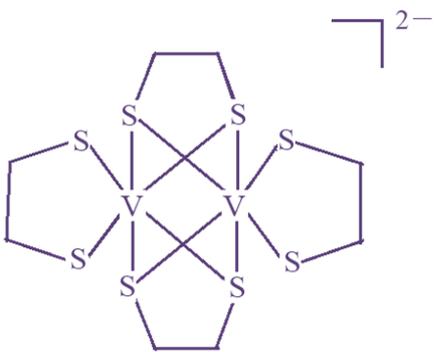
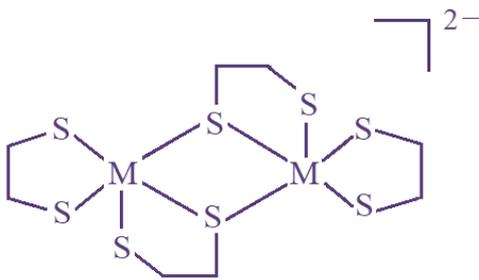
第7题 (10分) 蛋白质中的巯基可以作为配体。多种酶中存在金属-硫簇。在含硫配体的研究中, 得到一类过渡金属离子与乙二硫醇离子 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$, 简称为 edt^{2-}) 形成的双核络离子 $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$)。它们尽管通式相同, 但结构不同。 $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 中, 每个钒原子周围有六个硫原子配位, 通过两个V连线中心有三个互相垂直的2次轴; 当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

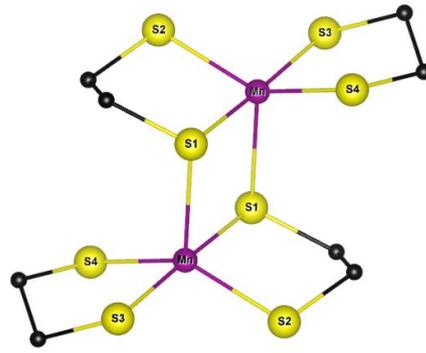
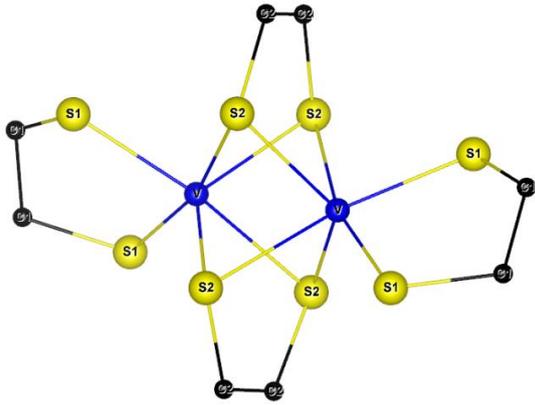
7-1 画出 $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 的结构(忽略氢原子)。

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 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。

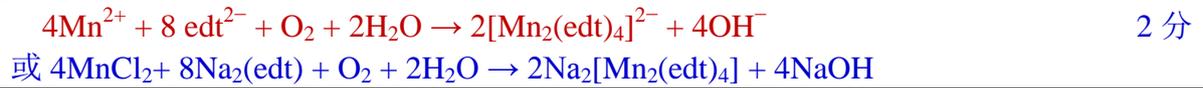
要求: 成键与配位合理, 体现三个 2 次轴,	要求: 成键与配位合理, 体现对称中心
<p>7-1 (3分)</p>  <p style="text-align: right;">3分</p> <p>若图中未标电荷, 扣 0.5 分</p>	<p>7-2 (3分)</p>  <p style="text-align: right;">3分</p> <p>若图中未标电荷, 扣 0.5 分</p>
	
	



7-3 (2分)

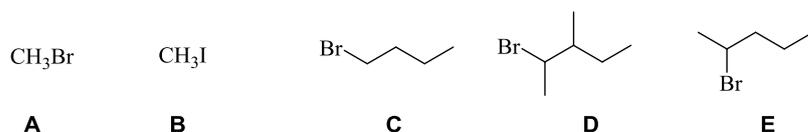
钒为 III 价，有 2 个 d 电子，组态为： $3d^2$ 。(或 d^2 、 t_{2g}^2) 1 分
 处在六个硫形成配位场中的钒(III)，正常情况下，2 个 d 电子应为高自旋，但化合物显抗磁性，
 说明 V-V 之间成键（或发生作用）而使电子配对。 1 分

7-4 (2分)



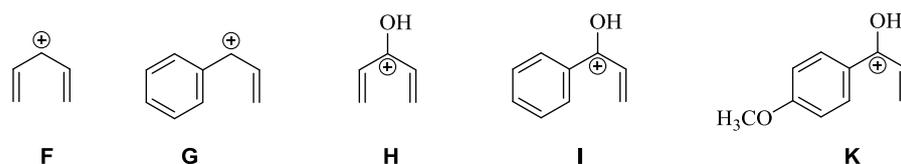
第 8 题 (11 分)

8-1 以下化合物与乙胺均可发生取代反应，写出亲核取代反应的类型。



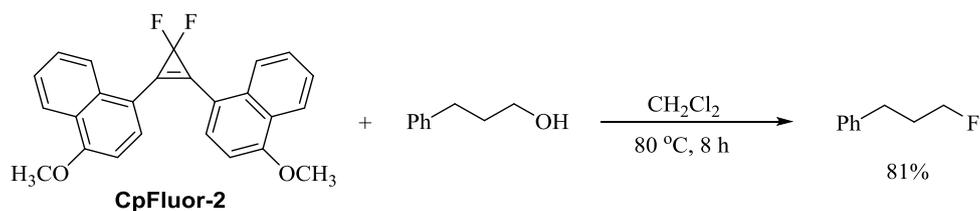
8-2 按亲核取代反应进行的快慢，对以上化合物(用字母表示)进行排序(答题框中，数字 1 表示最快，5 表示最慢)。

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 8 题 (11 分)					
8-1 (1 分)	S _N 2 1 分；其他答案不得分。				
8-2 (5 分)	1	2	3	4	5
	B	A	C	E	D
	1 分	1 分	1 分	1 分	1 分
答案按格对应；每正确填写一格得 1 分，填错不得分；若未用字母，而是画出结构简式且表示准确，亦可得满分。其他答案不得分。					
8-3 (5 分)	1	2	3	4	5
	K	I	H	G	F
	1 分；其他答案不得分。	1 分；其他答案不得分。	1 分；其他答案不得分。	1 分；其他答案不得分。	1 分；其他答案不得分。
答案按格对应；若未用字母，而是画出结构简式且表示准确，亦可得满分。					

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:



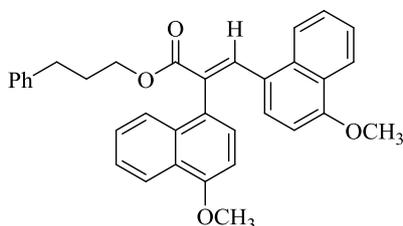
(提示:画结构简式时可用 **Ar** 代替 **CpFluor-2** 中的芳香取代基)

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 9 题 (9 分)

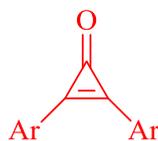
9-1 (1 分)

C-F 键断裂,首先转化为单氟代的环丙烯正离子,环丙烯正离子具有芳香性,与醇或水反应后还可以再失去另一个氟离子,形成具有芳香性的环丙烯酮体系。

1 分

只要写出芳香性即可。

9-2 (2 分)

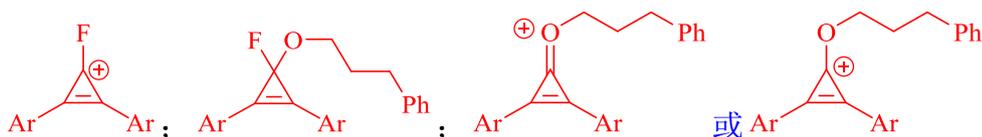


2 分

若画电荷分离态: C^+ 和 O^- 亦可;若画成质子化产物(OH)且正确标出电荷,得 1 分。

其他答案不得分。

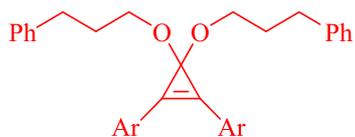
9-3 (3 分)



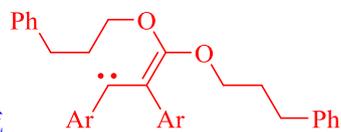
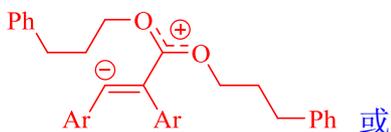
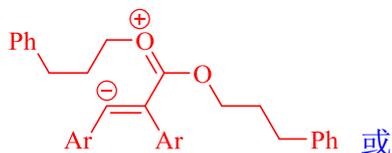
每个 1 分,共 3 分

考虑到水加速反应的因素,第二个中间体中的 F 画成羟基也得 1 分。其他答案不得分。

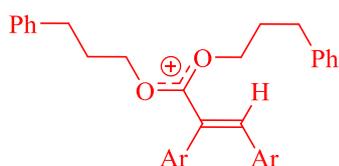
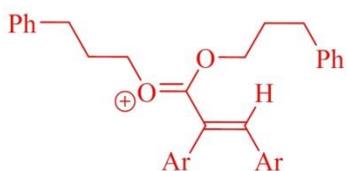
9-4 (3分)



1分



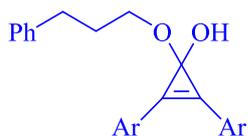
1分



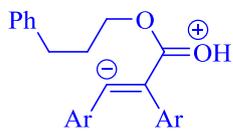
或

1分
共3分

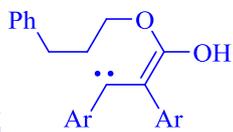
若画成如下形式，也可得分：



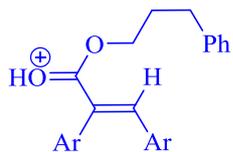
1分



或



1分



1分

其他答案不得分。

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:

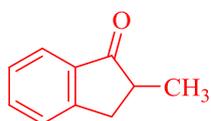


根据以上信息, 画出下列反应主要产物的结构简式 (产物指经后处理得到的化合物)。

<p>10-1</p>	<p>10-2</p>
<p>10-3</p> <p>(提示: <i>i</i>-Pr 为异丙基, <i>n</i>-Pr 为正丙基)</p>	
<p>10-4</p> <p>(提示: AlCl_3 是一个 Lewis 酸)</p>	<p>10-5</p> <p>(提示: TiCl_4 是一个 Lewis 酸)</p>

第 10 题 (10 分)

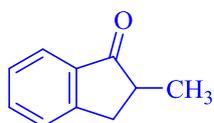
10-1 (2 分)



A

2 分

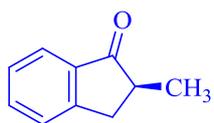
若画成



A

(±)

或



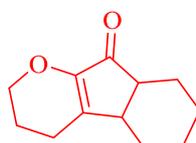
A

也得 2 分。

若画手性结构但只出了一个, 只得 1 分。

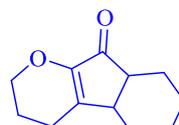
其他答案不得分。

10-2 (2 分)



B

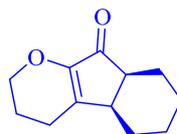
2 分



B

(±)

或



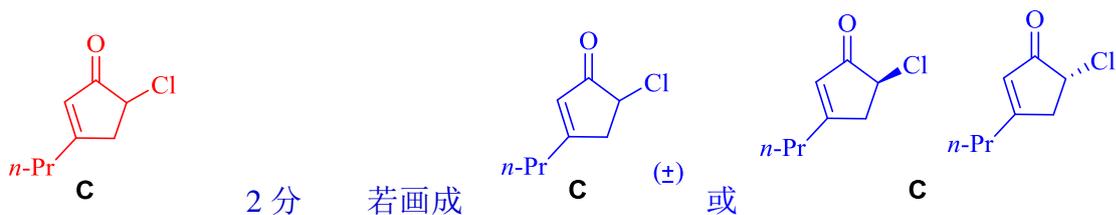
B

也得 2 分。

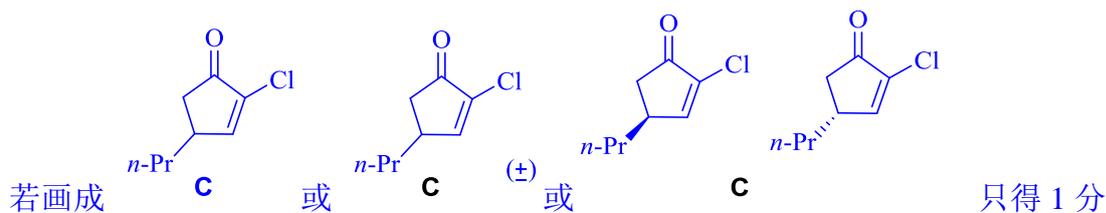
若画手性结构但只出了一个, 只得 1 分;
若答案中两种产物且正确标出量的多少, 只得 1 分,
写两种但未标多少不得分, 含错误答案不得分。

其他答案不得分。

10-3 (2分)

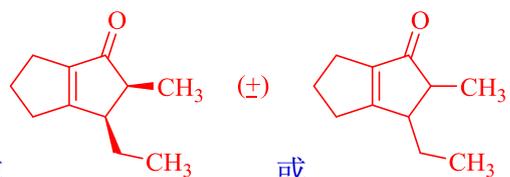
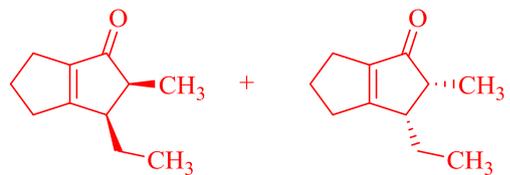


若只画出一个手性结构, 只得1分。



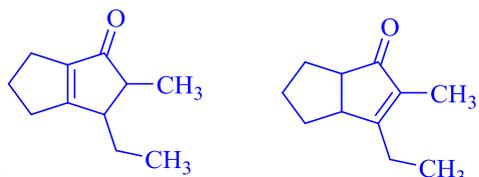
其他答案不得分。

10-4 (2分)

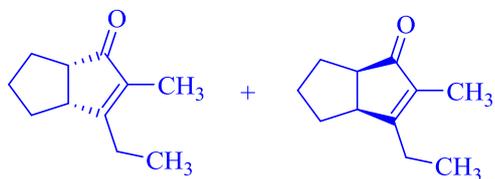


或

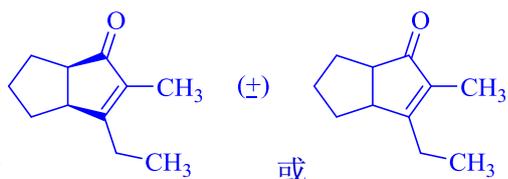
若画成



或



或

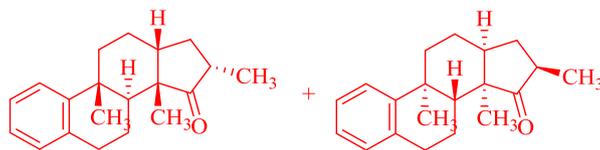


或

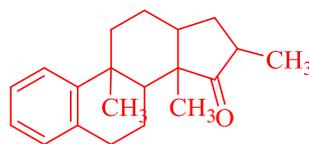
只得1分。

其他答案不得分。

10-5 (2分)



或



若画手性结构但只出一个, 只得1分; 或将左边两个顺式甲基画成反式只得1分。

其他答案不得分。

郑重声明：本试题及答案版权属中国化学会所有，未经中国化学会化学竞赛负责人授权，任何人不得翻印，不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、赢利，违者必究。本试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.chemsoc.org.cn 网站上公布。