

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，它可通过等离子法用 SiH_4 与氨气反应制得。

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。

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。

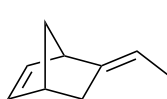
第 2 题（8 分）

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

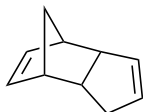
2-2 CH_2SF_4 是一种极性溶剂，其分子几何构型符合价层电子对互斥理论(VSEPR)模型。画出 CH_2SF_4 的分子结构示意图（体现合理的成键及角度关系）

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）



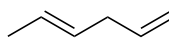
A



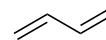
B



C



D



E

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

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 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 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 溶于发烟硝酸得到白色沉淀 D。经过滤洗涤，D 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 与 COCl_2 反应，产物冷却后得到液体 E，E 遇水生成 D，在 E 的 6 mol L^{-1} 盐酸溶液中通入 H_2S 得到沉淀 B；将 D 溶于 NaOH 溶液，用硝酸调节 H^+ 浓度至约 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。

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。

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）。

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。

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。

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： $c = c_0 e^{-kt}$ 或 $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ ，其中 c_0 为起始含量）

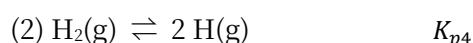
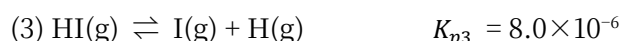
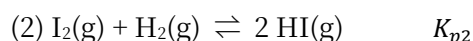
5-2-1 写出 ^{176}Lu 发生 β 衰变的核反应方程式（标出核电荷数和质量数）。

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。

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 1500 K，体系达到平衡，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。（ $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）

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_{p2} 。

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

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($^-SCH_2CH_2S^-$, 简称为 edt^{2-})形成的双核络离子 $[M_2(edt)_4]^{2-}$ ($M = V, Mn, Fe$)。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)。

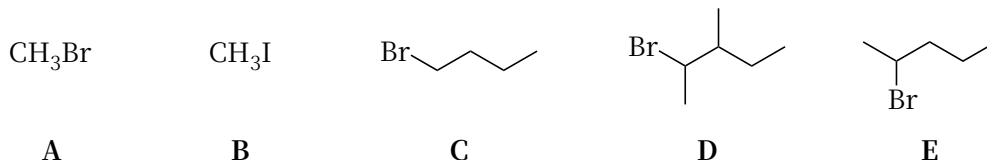
7-2 画出 $[M_2(edt)_4]^{2-}$ ($M = Mn, Fe$)的结构(忽略氢原子)。

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。

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。

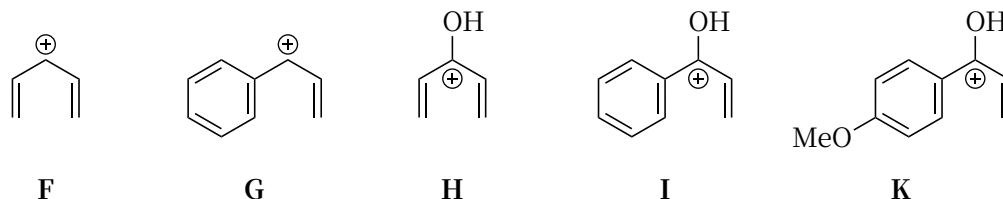
第8题 (11分)

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。

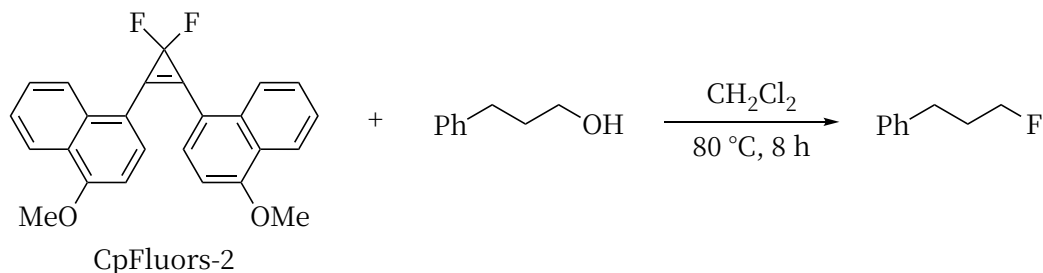


8-2 按亲核取代反应进行的快慢, 对以上化合物(用字母表示)进行排序(从快到慢)。

8-3 判断下列正离子(用字母表示)稳定性的顺序(从稳定到不稳定)。



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:



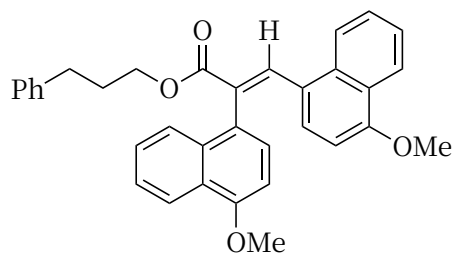
提示: 画结构简式时可用Ar代替CpFluors-2中的芳香取代基。

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。

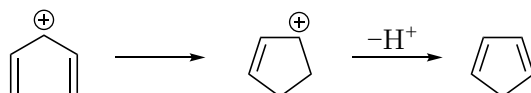
9-3 画出3-苯基丙醇氟代过程中三个关键中间体的结构简式。

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:



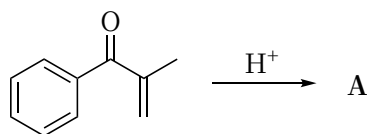
画出形成该副产物过程中三个关键中间体的结构简式。

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:

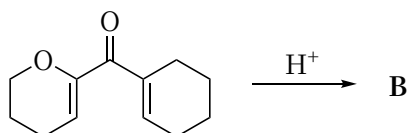


根据以上信息, 画出下列反应主要产物的结构简式 (产物指经后处理得到的化合物)。

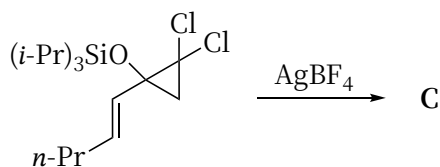
10-1



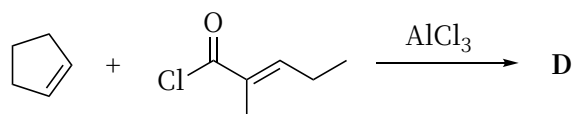
10-2



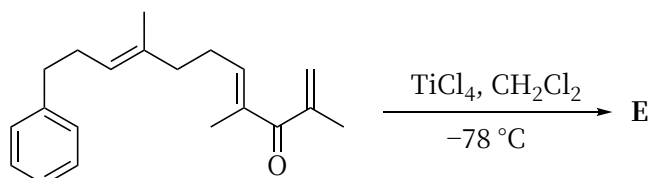
10-3



10-4



10-5



涉及的缩写: *n*-Pr: 正丙基、*i*-Pr 异丙基 提示: AlCl_3 和 TiCl_4 为 Lewis 酸