

第 31 届中国化学奥林匹克(初赛)试题解析(一)

常泰维*, 戴昱民, 方润亭, 李宇轩, 孙斯达, 孙泽昊, 王泽淳, 曾承禹, 张宇婷

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 详细分析并解答了第 31 届中国化学奥林匹克(初赛)试题。对于每一道题目, 我们都给出了详尽的讨论, 引导读者综合运用所学的化学知识, 通过推理、演算、论证等方法顺利解题。对于特定的题目, 我们还给出了相关的科学背景介绍与知识拓展, 鼓励读者了解题目背后的科学思想, 感受化学学习与科研的乐趣。

关键词: 化学竞赛; 试题解析

中图分类号: G64; O6

Question Analyses for the 31st Chinese Chemistry Olympiad (Preliminary Test)(Part I)

CHANG Taiwei*, DAI Yumin, FANG Runting, LI Yuxuan, SUN Sida, SUN Zehao, WANG Zechun, ZENG Chengyu, ZHANG Yuting

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: The questions in the 31st Chinese Chemistry Olympiad (Preliminary Test) are solved in detail. The manuscript not only provides systematic analyses for all questions, but also guides the readers through the solutions in an intuitive manner. For selected questions, rich introduction to the scientific backgrounds and bibliographical resources are also included.

Key Words: Chinese Chemistry Olympiad; Question solving

第 1 题

题目(10 分)

根据条件书写化学反应方程式。

1-1 工业上从碳酸氢铵和镁硼石[$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$]在水溶液中反应制备硼酸。

1-2 从乏燃料提取钚元素的过程中, 利用亚硝酸钠在强酸溶液中将 Pu^{3+} 氧化为 Pu^{4+} , 放出笑气。

1-3 NaBH_4 与氯化镍(摩尔比 2 : 1)在水溶液中反应, 可得到两种硼化物: 硼化镍和硼酸(摩尔比 1 : 3)。

1-4 通过 KMnO_4 和 H_2O_2 在 KF-HF 介质中反应获得化学法制 F_2 的原料 K_2MnF_6 。

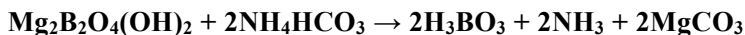
1-5 磷化氢与甲醛的硫酸溶液反应, 产物仅为硫酸磷(盐)。

分析与解答

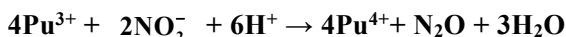
1-1 这是一个非氧化还原反应, 我们通过逐步推理分析:

简单对比反应物和产物可知, 若镁硼石中的硼酸根离子转化为 H_3BO_3 , 需要从反应体系中获得

质子。而体系中可以提供质子的物种有 NH_4^+ 和 HCO_3^- ，其 pK_a 分别为 9.25 和 10.25，相差不大，因此在反应过程中应该同时作为质子的供体，反应生成 NH_3 和 CO_3^{2-} 。随后考虑到镁硼石中还含有 Mg^{2+} ，在 NH_3 和 CO_3^{2-} 存在的碱性环境下会以碳酸镁或者碱式碳酸镁的形式沉淀。最后进行检验，所得的这些物质在题目的条件下可以共存。事实上这可以看作沉淀转化反应，镁硼石逐渐转化为镁的氢氧化物或者碱式碳酸盐沉淀。所以最终的方程式写为：



1-2 由题意得，这是一个简单的氧化还原反应：氧化剂为亚硝酸钠，还原剂为 Pu^{3+} ；氧化产物为 Pu^{4+} ，还原产物为笑气。产生一分子 Pu^{4+} 失去 1 个电子，产生一分子笑气则需要得到 4 个电子，两者系数比例为 4 : 1。因此我们可以直接写出方程式并配平：

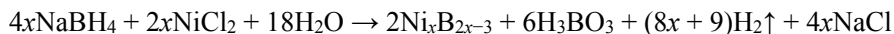


1-3 这是一个氧化还原反应，除了两种含硼化合物外应该还有氯化钠生成，而硼氢化钠中的负氢有可能转化为氢气。对于书写方程式，题目给出了重要的提示：反应物的摩尔比与产物的摩尔比。故假设硼化镍的化学式为 Ni_xB_y ，写出反应式并待定系数求解：



$$\begin{cases} \text{B: } 2x = y + 3 \\ \text{H: } 8x + 18 = 9 + 2a \end{cases}$$

故有：



由此可见，理论上这并不是一个可以配平出唯一解的方程式，故需要考虑何种组成可以实际存在。常见的硼化镍有 Ni_3B_2 、 Ni_3B 、 Ni_2B 、 NiB_2 几种； $x=2$ 时，化学式为 Ni_2B ，其他情况(Ni_3B_3 ， Ni_4B_5 ， Ni_5B_7 ，……)均不合理。因此可以写出：



1-4 这是一个氧化还原反应，锰的氧化态由 +7 变为 +4，容易判断 H_2O_2 在反应中是还原剂，被氧化为 O_2 。1 mol KMnO_4 被还原需要 3 mol e^- ，1 mol H_2O_2 被氧化则失去 2 mol e^- 。书写方程式时注意 KF-HF 介质中的 KF 最好写为 KHF_2 形式。最后可以写出：



1-5 甲醛在有机反应中常作为亲电试剂，而磷化氢恰好有一对孤对电子，具有强亲核性。需要注意的是磷上质子的结合与解离是可逆的。结合有机化学中的电子效应相关知识可知，羟甲基比氢的给电子能力更强，故该反应的中间产物磷盐会比底物磷化氢的亲核性更强，因此可以最多与四个甲醛分子发生亲核加成反应，得到最终产物。方程式如下：



此外，如果没有想到以上解题要点，可以使用类比法：与 PH_3 类似的 NH_3 可以和甲醛缩合生成乌洛托品，在这个过程中就发生了多次取代反应。此类反应在 2013 年试题中同样出现过，希望大家能洞察出题意图。

知识拓展

硼氢化钠是一种理想的储氢材料，它可以与水直接反应释放大量的氢气，很早就有氢气制备的领域受到关注。这个水解反应在强碱性条件下速率很慢($\text{pH} = 14$ ，半衰期 430 天)，而减小 pH 或者加入某些催化剂(过渡金属的二价盐)可以大幅度加快反应的进行。1953 年，Schlesinger 等人^[1]发现了氯化钴在该体系中转化为一种黑色物质，鉴定为 Co_2B 。经实验发现，这种过渡金属硼化物具有良好的催化硼氢化钠分解的性质。同样，氯化镍则可以产生类似的物质：Dong 等人^[2]对镍催化硼氢化钠水解进行了研究，并通过 X 射线衍射表征其催化剂成分为 $\text{Ni}_{1.5-2}\text{B}$ 以及少量 $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ 。对于硼氢

化钠的水解, 目前已经发展了许多不同种类、效果良好的催化剂, 它们各自具有不同的优缺点, 并应用在不同的领域^[3]。

第2题

题目(10分)

2-1 氨晶体中, 氨分子中的每个 H 均参与一个氢键的形成, N 原子邻接几个氢原子? 1 摩尔固态氨中有几摩尔氢键? 氨晶体融化时, 固态氨下沉还是漂浮在液氨的液面上?

2-2 P_4S_5 是个多面体分子, 结构中的多边形虽非平面状, 但仍符合欧拉定律, 两种原子成键后价层均满足 8 电子, S 的氧化数为-2。画出该分子的结构图(用元素符号表示原子)。

2-3 水煤气转化反应 $[\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})]$ 是一个重要的化工过程, 已知如下键能(BE)数据: $\text{BE}(\text{C}\equiv\text{O}) = 1072 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{BE}(\text{O}-\text{H}) = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{BE}(\text{C}=\text{O}) = 799 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{BE}(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。估算反应热。该反应低温还是高温有利? 简述理由。

2-4 硫粉和 S^{2-} 反应可以生成多硫离子。在 10 mL S^{2-} 溶液中加入 0.080 g 硫粉, 控制条件使硫粉完全反应, 检测到溶液中最大聚合度的多硫离子是 S_3^{2-} , S_n^{2-} ($n=1, 2, 3, \dots$) 离子浓度之比符合等比数列 $1, 10, \dots, 10^{n-1}$ 。若不考虑其他副反应, 计算反应后溶液中 S^{2-} 的浓度 c_1 和其起始浓度 c_0 。

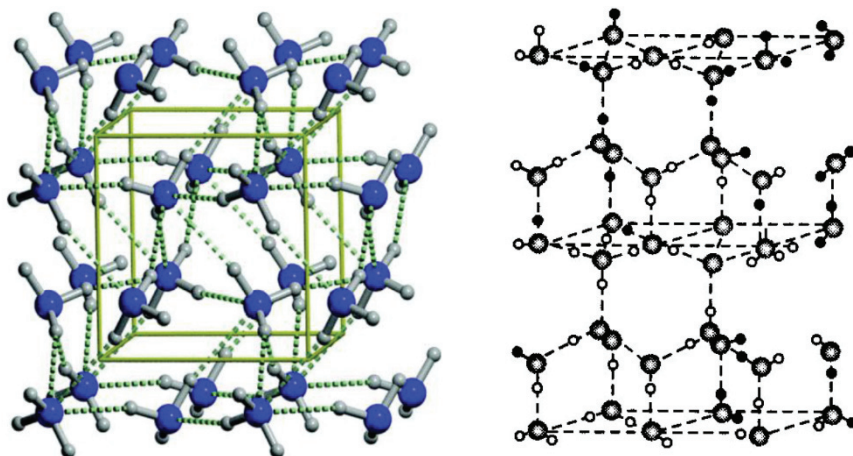
分析与解答

2-1 这道题考查了晶体结构中均分等效思想的应用。由“氨分子中的每个 H 均参与一个氢键的形成”可知, 每一个 H 原子直接与两个 N 原子邻接, 根据均分思想, 每一个 H 原子将会给它周围的每一个 N 原子贡献 1/2 个 H 原子。在整体化学式为 NH_3 的氨晶体中, 每个 N 原子均分后应有三个 H 原子与其相邻, 因此在均分前的晶体结构中, 每个 N 原子应与六个 H 原子邻接。

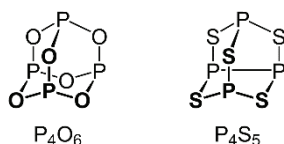
每个 H 原子均参与一个氢键的形成, 显然, 每个氢键也均只由一个 H 原子参与形成, 根据均分思想, 每个氨分子均分得到三个 H 原子, 也即每个氨分子均分得到 3 个氢键, 这也就是说, 1 mol 氨中有 3 mol 氢键。

对于一般的物质, 其固体密度应当比液体密度更大; 而通过文献查得的数据也确实如此: 198 K 时, 液氨的密度为 $0.731 \pm 0.004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 193 K 时固态氨的密度为 $0.820 \pm 0.004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

并且应当指出的是, 这个情景下将液氨、固态氨与水、冰类比并不合适。原因在于氨中的氢键并不像是常见的具有方向性与饱和性的氢键, 而更像是一种带正电的质子与氮上孤对电子的较弱的静电相互作用, 因此才会每个氮原子都形成三根氢键。正因为氨中的氢键键能较低, 不具方向性、饱和性, 因此, 固态氨中不具备冰中由于传统氢键形成的笼状结构中的较大空隙, 故而其密度比液氨更大。下面左右两图分别给出了固态氨^[4]和冰的晶体结构, 可以借此清晰地比较二者的差别。



2-2 本题考查了价键理论。这道题有两种思考方式：其一，可以参考 P_4S_5 的类似物 P_4O_6 ，将基本框架搭建好之后再去掉一个 S 原子即可得到答案；其二，通过题目中给出的信息，“两种原子成键后价层均满足 8 电子，S 的氧化数为 -2”可知，所有的 S 原子都以单键形式与其他两个 P 原子相连，而所有的 P 原子都以单键形式与另外的三个原子相连。经过计算，可知共有 10 根 S—P 单键，1 根 P—P 单键，这样所画出的结果也应当是下图所示的唯一的结构。



2-3 本题考查了键能的应用。整个过程可视作断开一根 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键，两根 $\text{O}-\text{H}$ 键，形成一根 $\text{H}-\text{H}$ 键和两根 $\text{C}=\text{O}$ 键，因此整个过程的焓变可以通过键能进行估算。

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{m}} &= \text{BE}(\text{C}\equiv\text{O}) + 2\text{BE}(\text{O}-\text{H}) - \text{BE}(\text{H}-\text{H}) - 2\text{BE}(\text{C}=\text{O}) \\ &= 1072 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 2 \times 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2 \times 799 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

可以看到，这是一个放热反应，因此在低温时反应更有利。

2-4 本题考查了水溶液中的物料守恒和电荷守恒。根据题意，以反应前后溶液中 S^{2-} 的浓度 c_0 、 c_1 列出电荷守恒方程和物料守恒方程，即：

$$\begin{aligned}2c_1 + 20c_1 + 200c_1 &= 2c_0 \\ 10c_1 + 2 \times 100c_1 &= \frac{0.080 \text{ g}}{32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0.010 \text{ L}} = 0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

由此解得，

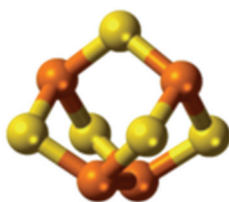
$$\begin{aligned}c_1 &= 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ c_0 &= 0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

评注

在 **2-3** 中涉及了键能的概念，这一概念在严格意义上与键焓是不同的。显然，通过键能的加减得到的应是化学反应的内能改变量，即 ΔU ；而通过键焓的加减得到的应是化学反应的焓变，即 ΔH 。这二者之间的差值为化学反应的 $\Delta(pV)$ ，也即等温过程的 $\Delta(nRT)$ 。但这些键焓数据都采用的是大量实验数据的平均值，它的误差范围较大，而其中体积功的影响与之相比却非常小，因此我们常常将这两者的概念通用，即在此类估算的情况下可以认为 $\Delta H \approx \Delta U$ 。

知识拓展

在 **2-2** 中考查了 P_4S_5 的结构，除了解答中给出的思路，也可由以下思路解出。 P_4S_5 符合多面体骨架电子对理论(PSEPT)中的 $5n$ 规则。 P_4S_5 的总价电子数 $= 4 \times 5 + 5 \times 6 = 50 = 5n + 5$ ，其中总原子数 $n = 9$ 。根据 $5n + k$ 规则，可形成 $n - k$ 个顶点的三连多面体，还有 k 个顶点在棱边里。因此， P_4 构成四面体，而 5 个 S 放在四面体的五个棱边里，如下图所示。



第3题

题目(12分)

在金属离子 M^{3+} 的溶液中, 加入酸 H_mX , 控制条件, 可以得到不同沉淀。pH < 1, 得到沉淀 **A** ($M_2X_n \cdot yH_2O$, $y < 10$); pH > 7, 得到沉淀 **B** [$MX(OH)$]。A 在空气气氛中的热重分析显示, 从 30 °C 升温至 100 °C 失重 11.1%, 对应于失去 5 个结晶水(部分); 继续加热至 300 °C, 再失重 31.2%, 放出无色无味气体, 残留物为氧化物 M_2O_3 。B 在氮气气氛中加热至 300 °C 总失重 29.6%。

3-1 通过计算, 指出 **M** 是哪种金属, 确定 **A** 的化学式。

3-2 写出 **A** 在空气中热解的反应方程式。

3-3 通过计算, 确定 **B** 在 N_2 气氛中失重后的产物及产物的定量组成(用摩尔分数表示)。

3-4 写出 **B** 在氮气气氛中分解的反应方程式。

分析与解答

3-1 本题可通过空气气氛中的热重分析给出的数据计算得到结果。若要确定 **M** 是哪种金属, 只需算出它的相对原子质量; 通过热重分析的数据, 可以比较直观地得到氧化物 M_2O_3 的式量。遵循这种思路, 我们先算出 **A** 的式量。

$$M(A) = 5M(H_2O) \div 11.1\% = 5 \times (2 \times 1.008 + 16.00) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \div 11.1\% = 811 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

通过失重推出剩余物的重量占总重的比例, 并推出剩余物的式量。

$$M(M_2O_3) = M(A) \times (1 - 11.1\% - 31.2\%) = 811 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1 - 11.1\% - 31.2\%) = 468 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此可以得到 **M** 的相对原子质量。

$$M(M) = 1/2 \times (M(M_2O_3) - 3 \times M(O)) = 1/2 \times (468 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 3 \times 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这样通过查阅元素周期表便可以确定 **M** 为 Bi。接下来我们需要确定 **A** 中 **X** 是什么。通过沉淀 **B** 的化学式可以看出, **X** 为一种二价阴离子, 因此在 **A** 的化学式中的未知量 n 可以确定为 3。到目前为止, 我们推出了 **A** 的化学式为 $Bi_2X_3 \cdot yH_2O$ ($5 < y < 10$)。另一方面, 这个二价阴离子热分解会放出无色无味的气体, 在常见的二价阴离子中, 只有碳酸根、草酸根具有这种性质, 并且常见碳酸盐中在 300 °C 以下分解为氧化物和 CO_2 的只有碳酸铵, 其他化合物的热分解温度都高于 300 °C。而草酸盐的热分解温度通常较低。易求得:

$$M(CO_3^{2-}) = 60.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(C_2O_4^{2-}) = 88.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

并且, 通过前面的条件可推得:

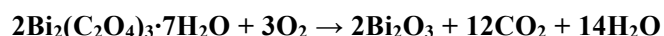
$$3M(X) + yM(H_2O) = 811 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 391 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在 y 取相应的值时, $M(X)$ 计算结果如下表。

y	6	7	8	9
$M(X)/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	94	88	82	76

显然 $y = 7$, **X** 为草酸根为唯一答案, 即 **A** 为 $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ 。

3-2 根据 3-1 的结论可直接写出方程式, 即:



唯一需要注意的地方是: 这个热解反应是在空气中进行的, 氧气参与反应, 因此碳全部转化为 CO_2 。

3-3 **B** 的化学式为 $BiC_2O_4(OH)$, 易求得:

$$M(B) = 314.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此剩余物总式量为:

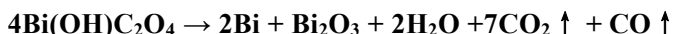
$$M(\text{剩余物}) = M(\text{B}) \times (1 - 29.6\%) = 314.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1 - 29.6\%) = 221.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这个式量介于 Bi 的式量和 Bi_2O_3 的式量之间, 因此剩余物中应当有 Bi 和 Bi_2O_3 两种物质, 下面只需要计算出二者的比例即可。设单质 Bi 占产物中所有 Bi 的摩尔分数为 x , 则可列出如下方程:

$$xM(\text{Bi}) + \frac{1-x}{2}M(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 221.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解得 $x = 0.5$, 即两个组分中 Bi 的摩尔比为 1 : 1, 因此 Bi 和 Bi_2O_3 的摩尔比为 2 : 1, Bi 的摩尔分数为 0.33, Bi_2O_3 的摩尔分数为 0.67。

3-4 根据 3-3 得出的摩尔比, 很容易写出方程式:

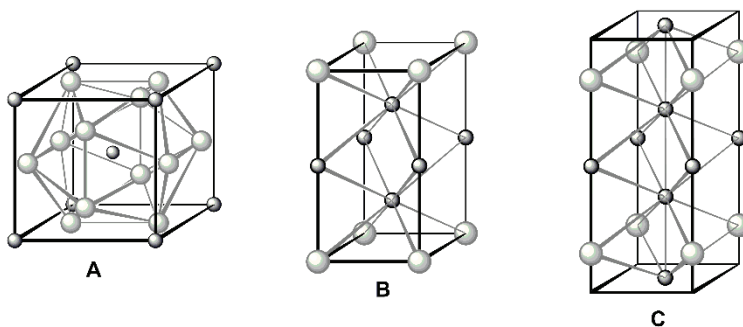


第 4 题

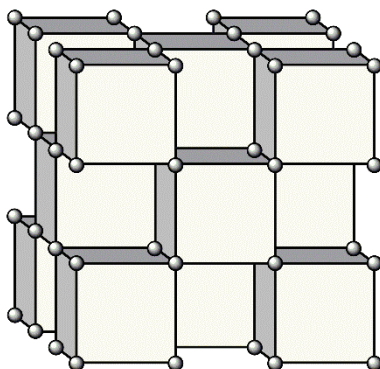
题目(10 分)

随着科学的发展和大型实验装置(如同步辐射和中子源)的建成, 高压技术在物质研究中发挥着越来越重要的作用。高压不仅会引发物质的相变, 也会导致新类型化学键的形成。近年来就有多个关于超高压下新型晶体的形成与结构的研究报道。

4-1 NaCl 晶体在 50–300 GPa 的高压下和 Na 或 Cl_2 反应, 可以形成不同组成、不同结构的晶体。下图给出其中三种晶体的晶胞(大灰球为氯, 小黑球为钠)。写出 A、B、C 的化学式。



4-2 在超高压(300 GPa)下, 金属钠和氢可形成化合物。结构中, 钠离子按简单立方排布, 形成 Na_8 立方体空隙(如下图所示), 电子对($2e^-$)和氢原子交替分布填充在立方体的中心。



4-2-1 写出晶胞中的钠离子数。

4-2-2 写出体现该化合物结构特点的化学式。

4-2-3 若将氢原子放在晶胞顶点, 写出所有电子对($2e^-$)在晶胞中的位置。

4-2-4 晶胞边长 $a = 395 \text{ pm}$, 计算此结构中 Na-He 的间距 d 和晶体的密度 ρ (单位: $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

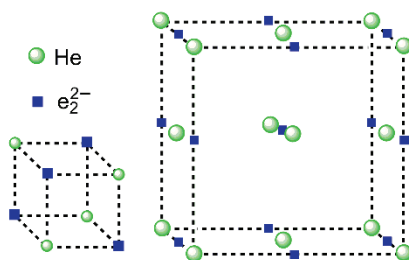
分析与解答

这是一道比较常规的晶体结构题, 考查了解读晶胞结构示意图、理解晶体空隙和计算晶体密度的能力。

4-1 观察晶胞示意图, 晶胞 **A** 的钠离子位于顶点和体心, 共 $8 \times 1/8 + 1 = 2$ 个; 氯离子分布在立方体的六个面上, 每个面上两个原子, 共 $6 \times 2 \div 2 = 6$ 个。晶胞 **B** 的钠离子位于棱心和晶胞内, 共 $4 \times 1/4 + 2 = 3$ 个; 氯离子位于顶点, 共 $8 \times 1/8 = 1$ 个。晶胞 **C** 的钠离子分布在上下底面、棱心和体内, 共 $2 \times 1/2 + 4 \times 1/4 + 2 = 4$ 个; 氯离子在棱上, 共 $8 \times 1/4 = 2$ 个。可以得出 **A**、**B**、**C** 的化学式分别为 NaCl_3 、 Na_3Cl 、 Na_2Cl 。

4-2 对于金属钠晶胞, 钠离子作简单立方堆积, 最小重复单位为一个立方体。在立方体体心交替掺杂电子对($2e^-$)和氦原子之后, 晶胞扩展为一个 $2 \times 2 \times 2$ 的立方体, 钠离子位于顶点、面心和棱心, 共 8 个; 电子对和氦原子交替分布在 8 个小立方体的中心, 各 4 个。晶胞中钠离子、氦原子和电子对个数之比为 $2:1:1$, 化学式为 $[\text{Na}^+]_2\text{He}[e_2]^{2-}$ 。

将大立方体中 8 个小立方体的中心作为新的顶点, 也可以连接成一个小立方体, 这个小立方体单位由 4 个氦原子和 4 个电子对构成。扩展这个单元, 很容易得到电子对位于棱心和体心, 位置坐标为 $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$, 如下图所示。



还有一种更普遍的方法。以钠离子为晶胞顶点时, 考虑一个位置坐标为 $(1/4, 1/4, 3/4)$ 的氦原子, 如果把这个氦原子作为晶胞顶点, 相当于对原来的坐标叠加一个 $(-1/4, -1/4, 1/4)$ 的位移矢量, 平移到 $(0, 0, 0)$ 的位置(注: 晶胞具有三维周期性, 0 和 1 对应的是同一个位置)。相应地, 对于坐标为 $(1/4, 3/4, 3/4)$ 的电子对, 平移后的坐标为 $(0, 1/2, 0)$ 。另外三对电子对也如上处理, 或直接根据对称性得出电子对的位置坐标为 $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。

晶胞结构中 Na-He 的间距为体对角线的 $1/4$, 计算结果如下:

$$d = \frac{1}{4} \times \sqrt{3} \times 395 \text{ pm} = 171 \text{ pm}$$

晶胞中含有 8 个 Na 和 4 个 He, 晶体密度计算如下:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} = \frac{4 \times (22.99 \times 2 + 4.00)}{(6.02 \times 10^{23}) \times (395 \times 10^{-10})^3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 5.39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

第 5 题

题目(10 分)

由元素 **X** 和 **Y** 形成的化合物 **A** 是一种重要的化工产品, 可用于制备润滑剂、杀虫剂等。**A** 可由生产 **X** 单质的副产物 FeP_2 与黄铁矿反应制备, 同时得到另一个二元化合物 **B**。**B** 溶于稀硫酸放出气体 **C**, 而与浓硫酸反应放出二氧化硫。**C** 与大多数金属离子发生沉淀反应。纯净的 **A** 呈黄色, 对热稳定, 但遇潮湿空气极易分解而有臭鸡蛋味。**A** 在乙醇中发生醇解, 得到以 **X** 为单中心的二酯化

合物 **D** 并放出气体 **C**, **D** 与 Cl_2 反应生成制备杀虫剂的原料 **E**、放出刺激性的酸性气体 **F** 并得到 **Y** 的单质(产物的摩尔比为 1:1:1)。**A** 与五氧化二磷混合加热, 可得到两种与 **A** 结构对称性相同的化合物 **G**₁ 和 **G**₂。

5-1 写出 **A**、**C**、**D**、**E**、**F**、**G**₁、**G**₂ 的分子式。

5-2 写出由生产 **X** 单质的副产物 FeP_2 与黄铁矿反应制备 **A** 的方程式。

5-3 写出 **B** 与浓硫酸反应的方程式。

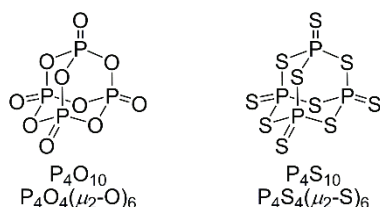
分析与解答

这是一道综合性的元素推断题, 考查了氧化还原反应、溶剂解反应和磷、硫元素的相关性质, 具有一定的难度。

5-1 黄铁矿的化学式为 FeS_2 。**A** 可由 FeP_2 与 FeS_2 反应制备, 且由两种元素 **X** 和 **Y** 组成。根据题目, “**A** 是重要的化工产品, 可用于制备润滑剂、杀虫剂” 等信息进行推断: 常见的有机杀虫剂通常含有 P、S 和 Cl 元素, 如敌敌畏、对硫磷、甲胺磷等; 而润滑剂通常为层状化合物, 如石墨、滑石、二硫化钼、氮化硼。综上, **A** 不太可能是 Fe 与 S 或 P 形成的离子化合物, 而是 P、S 两种元素组成的二元化合物。根据生产 **X** 单质的副产物为 FeP_2 可知: **X** 为 P 元素, **Y** 为 S 元素。

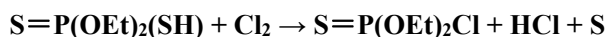
FeP_2 与 FeS_2 的反应中铁元素必然进入了二元化合物 **B**, 另一元素可能为硫或磷, 与冷酸反应生成对应的氢化物。考虑到磷化氢还原性较强, 且 “**C** 能与大多数金属离子发生沉淀反应”, **B** 应为硫化铁, 与稀硫酸反应产生的气体 **C** 应为 H_2S 。

接下来的部分涉及到很多未知反应, 如硫化磷醇解生成二酯类化合物, 这不能作为推断的入手点, 故暂时跳过此部分。注意题目最后一句话 “**A** 与五氧化二磷混合加热, 可得到两种与 **A** 结构对称性相同的化合物 **G**₁ 和 **G**₂”, 这说明 **A** 具有某种值得题目提及的对称性。我们知道另一反应物五氧化二磷实际上是十氧化四磷, 是一种高对称性(T_d 点群)的分子, 故可以合理猜测这种硫化磷可能是类似的十硫化四磷, 如下图(μ_2 代表与两个中心原子相连的桥连配体)。

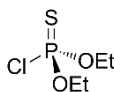


在此猜测的基础上进行前面的推断: **A** 遇潮湿空气分解产生有臭鸡蛋味的气体, 应是水解生成偏磷酸和硫化氢。**A** 的乙醇解反应可以类比为水解, 得到的二酯化合物 **D** 应为硫代磷酸酯, 可以类比为磷酸, 这个反应类似于 P_4O_{10} 吸水转化为酸的反应。这种二酯化合物含有两个 P-OEt 单键, 考虑到醇解反应的价态应该没有改变, 磷仍形成五根键, 应该还有一个双键和一个单键。由于乙醇中氧和乙基的键在该反应中应该不会断裂, 所以剩余两个位置不会是 $=\text{O}$ 或 $-\text{OH}$, 只可能是 $=\text{S}$ 和 $-\text{SH}$ 。故 **D** 的结构简式为 $\text{S}=\text{P}(\text{OEt})_2(\text{SH})$ 。

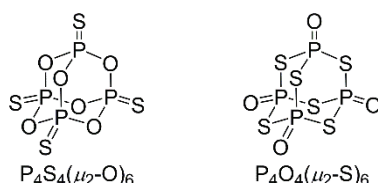
D 与 Cl_2 反应可认为是 $-\text{Cl}$ 取代了 $-\text{SH}$, 方程式为:



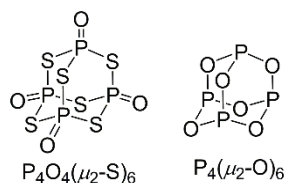
E 的结构为:



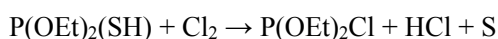
最后考虑 **A** 与 P_4O_{10} 混合加热发生的反应。由于反应前后对称性还始终是相同的，说明物质在整体结构上没有发生显著的变化，只发生了硫原子与氧原子的简单交换。注意到 P_4S_{10} 分子中的磷硫键有两种，如果 $\text{P}-\text{S}$ 单键发生断裂，需要破坏整个分子的结构，比较困难；更可能发生的是端基的 $\text{P}=\text{S}$ 双键断裂，与 P_4O_{10} 端基的 $\text{P}=\text{O}$ 双键发生交换。这样可以得到如下两个化合物，恰好生成对称性相同的 **G**₁ 和 **G**₂，分子式分别为 $\text{P}_4\text{S}_6\text{O}_4$ 和 $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$ ，如下图所示：



此外，笔者推断 **A** 的化学式时考虑到了另一种情况：**A** 是与 P_4O_6 相似的笼状结构 P_4S_6 ，发生配体交换后产物如下：

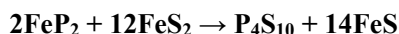


仅从理论上分析，该反应相比原题答案的反应更合理：它相当于 P_4S_6 和 P_4O_6 的竞争性氧化，富电子的硫化物四面体更容易氧化，反应平衡倾向于 $\text{P}_4\text{S}_6\text{O}_4$ 这一侧；而原题答案中的配体交换更像是熵驱动的反应，无法进行完全。进一步推断，**P** 为 +3 价，二酯 **D** 为 $\text{P}(\text{OEt})_2(\text{SH})$ ，**D** 与 Cl_2 反应的方程式如下，生成的二乙氧基亚磷酰氯可以转化为毒性较高的三价磷化合物，也可能作为杀虫剂原料：

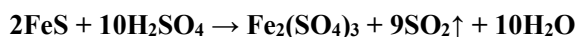


笔者认为，仅从推断的方面考虑，该答案不失为一个正确答案。但是事实上 P_4S_6 并非这种结构，而是相当于一个桥连氧转移到了端基，不满足对称性要求；而且这些化合物实际上并不具备题目中所说的润滑剂、杀虫剂原料等性质。若不查阅资料，这两个答案较难取舍。

5-2 确定了 **A** 为 P_4S_{10} 之后， FeP_2 与黄铁矿反应制备 **A** 的方程式就很容易给出。此题考查了氧化还原反应方程式的配平。分析各元素氧化数的改变：**Fe** 始终为 +2，**P** 由 -1 上升到 +5，**S** 由 -1 降低为 -2。由此得出 FeP_2 、 FeS_2 前的系数比应为 6 : 1，配平后的反应方程式为：



5-3 前面已经推出 **B** 是 FeS_2 ，与浓硫酸发生氧化还原反应，**Fe** 被氧化到 +3 价，放出 SO_2 气体。“这是一道送分题。”



(未完待续)