

第38届中国化学奥林匹克(初赛)第1题解析与溯源

陈建托, 尚凡朋*

首都师范大学附属中学, 北京 100048

摘要: 第38届中国化学奥林匹克(初赛)第1题命题别出心裁, 以炼金术士制备“红龙血”的方法为情境考查 Sb_2S_3 、 Au 等物质的性质与转化。详细解析考题, 并追溯题目的来源, 拓展介绍相关物质, 加深读者对竞赛试题的理解, 为竞赛生备考提供参考。

关键词: 化学; 奥林匹克; 试题解析

中图分类号: G64; O6

Analysis and Tracing of Question 1 from the 38th China Chemistry Olympiad (Preliminary)

Jiantuo Chen, Fanpeng Shang *

Capital Normal University High School, Beijing 100048, China.

Abstract: The first question of the 38th China Chemistry Olympiad (Preliminary) showcases a notable degree of innovation, utilizing the alchemical method of preparing “Red Dragon Blood” as a scenario to explore the properties and transformations of substances such as Sb_2S_3 and Au . This analysis provides a detailed examination of the question, traces its origins, and offers an expanded introduction to relevant materials. These insights aim to deepen readers' understanding of the competition questions and serve as a valuable reference for students preparing for chemistry competitions.

Key Words: Chemistry; Olympics; Test question analysis

中国化学奥林匹克竞赛是我国化学教育研究者非常关注的重要赛事, 深入研究剖析历年考题, 充分探讨和科学利用真题可以进一步提升化学竞赛的训练水平。2024年9月1日上午, 第38届中国化学奥林匹克(初赛)在全国各地举行。本次考试第1题的设计相比往届有很大改变和突破, 命题别出心裁, 情境新颖有趣。本文深度解析该题, 为竞赛生准确理解考题、掌握解题思路以及备考复习提供参考。

1 考题及答案

第1题 炼丹与化学^[1] (22分, 占8%)

十六世纪一位托名为Basil Valentine的炼金术士系统研究了制备“红龙血”的方法, 并在他的著作中进行了详细记载。后来, 英国化学家Robert Boyle验证了他的实验。在Basil Valentine的记载中, 某种天然矿物因其颜色而被称为“灰狼”, 加热熔融的“灰狼”可以“吞噬”金属铜, 得到另一种

灰白色金属和漂浮在熔融金属上的“矿渣”。现代研究证明，“灰狼”和“矿渣”均为二元化合物，上述反应过程中只有金属的化合价发生了改变。“矿渣”难溶于水和稀盐酸，其化学式中两种元素的计量比为1。每得到1.000 g灰白色金属需要“吞噬”0.7826 g铜。

1-1 写出“灰狼”A、灰白色金属B和“矿渣”C的化学式。

1-2 Basil Valentine 还进行了后续实验：

(i) “灰狼”可以提纯一种金黄色的金属“国王”。在加热条件下，“灰狼”可“吞噬”“国王”，然后除去漂浮在熔融金属上的固体，高温加热剩下的物质；如此重复三次便可得到“经过救赎的国王”。

(ii) “老鹰”和“冷龙”都含有三种元素，均为1:1型无机盐，它们共含有五种元素，都位于前20号元素中。“老鹰”因易升华而得名，并可以分解为两种酸碱性相反的气体；“冷龙”因溶解时吸热而得名，常用于制造黑火药。将“老鹰”和“冷龙”进行密闭加热，用水吸收蒸馏出的气体，得到“矿泉浴”。

(iii) 让“国王”在“矿泉浴”中充分“沐浴”，然后把“矿泉浴”蒸干，得到的不再是“国王”，而是“国王”的化合物形态“公鸡”。“公鸡”进一步纯化后即为“红龙血”。

分别确定“经过救赎的国王”D、“老鹰”E、“冷龙”F、“矿泉浴”G以及“公鸡”H的名称。

1-3 现代研究发现“公鸡”可以发生分解反应，生成一种非金属单质和一种化合物，分解反应方程式中各物质计量比相同。实验测得“公鸡”分解反应的标准焓变为 $77.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，标准熵变为 $161.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，“公鸡”分解反应的标准平衡常数和标准电动势。

参考答案：

1-1 A-Sb₂S₃, B-Sb, C-CuS

1-2 D-纯金, E-氯化铵, F-硝酸钾, G-王水类的强酸, H-氯化金或三氯化金或六氯化二金。

1-3 $\text{AuCl}_3 = \text{AuCl} + \text{Cl}_2$

$T = 250 \text{ }^\circ\text{C} = 523.2 \text{ K}$ 时，

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T\Delta_r S_m^0 = 77.4 - 523.2 \times 161.1 \times 10^{-3} = -6.89 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{6.89 \times 10^3}{8.3145 \times 523.2}\right) = 4.9$$

$$E^0 = \frac{-\Delta_r G_m^0}{nF} = \frac{6.89 \times 10^3}{2 \times 9.6485 \times 10^4} = 0.036 \text{ (V)}$$

2 题目解析

题中大部分物质赋予形象的假名，这些假名看似让人眼花缭乱，干扰阅读和解题，实际上有效利用可成为解题的突破口，降低分析难度。1-1题分析如表1所示。

题中Sb₂S₃与铜的反应可以结合软硬酸碱理论理解。1963年皮尔逊首次提出软硬酸碱理论，将路易斯酸碱分成软、硬两类。具有接受电子对能力的原子或者原子团，半径小正电荷集中，可极化程度低，称为硬酸；反之，半径大正电荷数较低或是等于零，可极化程度高，称其为软酸。同理具有给电子能力的原子或者原子团，可极化程度低、电负性强，不容易给出电子，称为硬碱；可极化程度高，电负性低，容易给出电子，称其为软碱。介于软、硬酸碱之间的酸碱称为交界酸碱。皮尔逊总结出软硬酸碱相互作用的经验性规律：硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管^[2]。大体上来说，“软亲软，硬亲硬”生成的化合物较稳定。

S²⁻为软碱，本题涉及Sb³⁺、Cu²⁺都是比较软的酸，可以与S²⁻很好的结合。理论上软酸金属阳离子都能在自然界形成硫化物矿，这样的金属可以称为亲硫元素。硬度相近的阳离子往往容易相互替换^[3]，题中灰狼“吞噬”铜的情景就是进行了“替换”，也正因为如此，亲硫元素(如贵金属)很易形成硫化矿伴生矿。

表1 1-1分析

信息	推理
加热熔融的“灰狼”可以“吞噬”金属铜，得到另一种灰白色金属和漂浮在熔融金属上的“矿渣”	“灰狼”与铜发生置换反应
“矿渣”难溶于水和稀盐酸，其化学式中两种元素的计量比为1	“矿渣”化学式为CuX，结合“难溶于水和稀盐酸”，可以确定“矿渣”为CuS，“灰狼”是某种金属硫化物
每得到1.000 g灰白色金属需要“吞噬”0.7826 g铜	部分同学猜测“矿渣”为CuCl，但CuCl在后续计算中无法得出合理解，可排除 另外，大部分天然矿物是硫化物或者氧化物，很少有氯化物，“灰狼”是氯化物的可能性很小 置换反应可写作： $AS_n + nCu \rightarrow A + nCuS$ 。假设A的相对原子质量为M，存在比例关系： $\frac{M}{n \times 63.5} = \frac{1.000}{0.7826}$ ，n可以取0.5、1、1.5、2等数值，计算M依次为40.6、81.1、121.7…… 当n=0.5时，M=40.6，与Ca接近，但是化合价不合理，可排除； 当n=1.5时，M=121.7，对应元素为Sb，“灰狼”是Sb ₂ S ₃

1-2题分析如表2所示。

表2 1-2分析

信息	推理
金黄色的金属“国王”	由金黄色可知“国王”只能是金 呈现金黄色的金属只有金和铯(淡金黄色)，但铯的发现时间及活泼性都不符合题目，可以排除
高温加热剩下的物质	“剩下的物质”为Sb和Au形成的合金，高温加热，Sb可以挥发(Sb沸点低于Au)
“经过救赎的国王”	经过救赎的国王即为经过提纯的金，Sb ₂ S ₃ 将金中杂质去除，“漂浮在熔融金属上的固体”就是杂质形成的硫化物
“老鹰”因易升华而得名，并可以分解为两种酸碱性相反的气体	“老鹰”为氯化铵，氯化铵加热升华，分解为酸性的氯化氢和碱性的氨气
“冷龙”因溶解时吸热而得名，常用于制造黑火药	制造黑火药的原料有硝酸钾、木炭、硫磺，再结合溶于水吸热可以确定“冷龙”为硝酸钾
“国王”在“矿泉浴”中充分“沐浴”	常见可以溶解金的溶液只有王水，因此“矿泉浴”就是王水(盐酸、硝酸混合物)
把“矿泉浴”蒸干，得到的不再是“国王”，而是“国王”的化合物形态“公鸡”。“公鸡”进一步纯化后即“红龙血”	金溶于王水是竞赛生比较熟悉的知识点，溶解方程式为 $HNO_3 + 4HCl + Au = NO + H[AuCl_4] + 2H_2O$ 把“矿泉浴”蒸干，H[AuCl ₄] (氯金酸)分解，得到AuCl ₃ ，AuCl ₃ 经提纯外观呈红色至暗红色，与题目“红龙血”的假名吻合

王水中盐酸来源于氯化铵分解，硝酸的来源有多种可能，一种形成可能是加热硝酸钾生成氮氧化物，氮氧化物通入水中形成硝酸。

1-3题中，“公鸡”分解生成一种非金属单质和一种化合物，方程式中各物质计量比相同，可以推得反应方程式为： $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$ 。

根据如下热力学函数关系可以顺利解答本题：

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \Delta_r S_m^0 = -RT \ln K^0 = -nFE^0$$

该题中物质与假名的关联如表3所示。

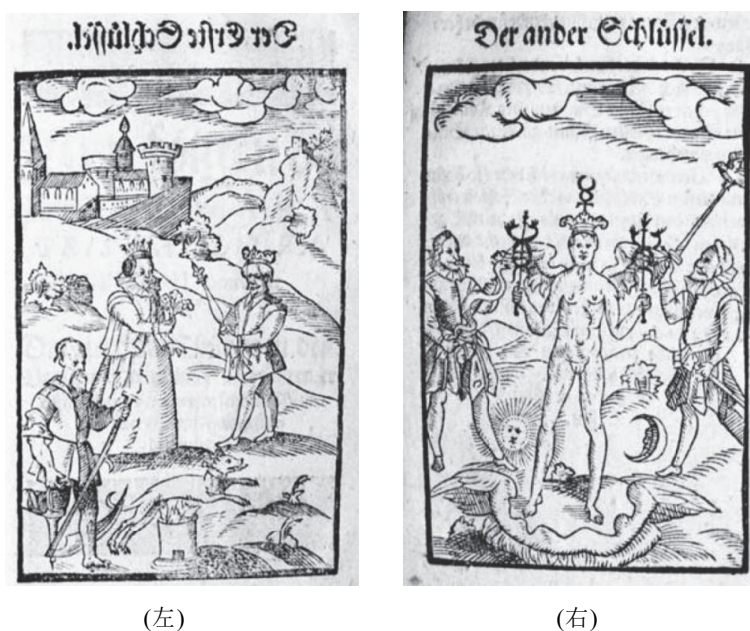
表3 物质与假名的关联

假名	对应物质	关联
灰狼	Sb ₂ S ₃ (辉锑矿)	颜色关联, 辉锑矿呈铅灰色 性质关联, 辉锑矿熔化时会以惊人的速度溶解(吞噬)某些金属, 就好像狼吞噬食物一般
国王	Au	象征关联, 金仿佛是金属中的国王 单词“King”在翻译时, 有时会被译为“金”, 有时则会被译为“王”
老鹰	NH ₄ Cl	性质关联, 老鹰可飞, NH ₄ Cl加热升华, 在容器顶部遇冷凝结, 仿佛能飞
冷龙	KNO ₃	性质关联, KNO ₃ 溶于水吸热
矿泉浴	王水	来源关联, 实验中制备王水原料之一是矿石(硝石)
红龙血	纯化的AuCl ₃	颜色关联, 纯净的AuCl ₃ 呈现红色

3 题目溯源

该题源于Basil Valentine的第一本书《论古人的伟大石头》，书中前半部分提出了关于哲人石的一般介绍和神秘建议(哲人石被炼金术士认为是世界上物质的最高境界, 西方传说中哲人石可以炼金, 又可以炼制长生不老药的石头, 每一位炼金术士都希望炼出哲人石), 后半部分有十二短章, 带有“十二把钥匙”的附标题, 用寓意形式讲述了哲人石的制备, “通往我们前辈的古代石头的大门由此得以打开”。每把钥匙均有文本解释和木刻画, 分别揭示(和隐藏)了工序的一个部分。

该考题主要与前两把钥匙相关。书中第一幅图(如图1左)肆意跳跃至第二幅图(如图1右), 两幅图似乎毫无关联, 对应的文本解释也令人眩晕, 表4尝试分析并解读两幅图。



(左) (右)

图1 第一把钥匙和第二把钥匙的木刻画

4 物质拓展

4.1 Sb₂S₃及辉锑矿

纯净的Sb₂S₃外观为红色粉末, 不溶于水, 受热时体积缩小, 并变为红褐色。Sb₂S₃是两性硫化物, 可溶于浓NaOH和浓盐酸, 也可溶于碱金属硫化物溶液^[4]。

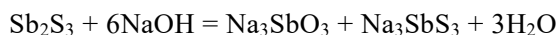
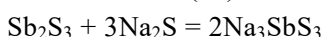
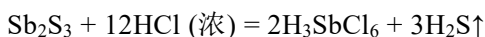


表4 木刻画解读

钥匙	书中文本	化学原理解读
第一把钥匙	将国王的身体扔在贪婪的灰狼面前，也许可以从它身上得到营养。当它吞噬国王的时候，再燃起篝火，把狼扔进火中，使之完全燃烧；这样国王便得到了救赎。如果这样做三次，那么狮子就征服了狼，狼身上将不再有什么东西可吃	国王是金，贪婪的灰狼是辉锑矿。把一块不纯的金扔进熔融的辉锑矿，它几乎会瞬间熔解。金以外的金属会变成硫化物漂浮在表面。锑与金的白色合金沉到熔融物底部，冷却后很容易取回。当这种合金(即狼吞噬了国王)被烘烤(燃起篝火，把狼扔进火中)时，锑会蒸发，留下提纯的金，国王得到救赎(提纯)，就这样，狮子征服了狼，这里狮子就是金(野兽之王=金属之王)。作者狡猾的(也许是俏皮的)给同一种物质赋予多个假名，甚至在同一段话中用不同的假名，例如第二把钥匙中的阿波罗也是金的假名
第二把钥匙	新郎阿波罗在与新娘狄安娜结婚之前必须小心地用水沐浴，“你必须学会用各种蒸馏方式来准备”这些水 新郎所需的珍贵的洗澡水必须由两位斗士最为聪明和小心地制得 当你向老鹰引介长期居住在岩石之间、并从地穴中爬入爬出的老龙，并把两者置于一个地狱位置时，冥王普鲁托就会猛烈吹气，从冷龙中遣出一种飞行的、火热的精神，其巨大的热量将会烧掉老鹰的羽毛，准备好一场蒸汽浴，因此高山上的雪必定会完全融为水，从而正确地准备了矿泉浴，可以给国王以好运和健康	阿波罗是太阳神，太阳与金有关，此处的阿波罗即为金 新郎的洗澡水是通过鹰和龙这两位斗士的战斗而制备出来的一种液体。鹰是氯化铵，其典型特征是易于升华，即温和加热后，这种盐会蒸发，然后在烧瓶较冷的位置重新凝聚成一种白色的盐。鉴于氯化铵的升华能力，鹰是它的一个合适假名—这种盐和鹰都能飞到空中 “高山上的雪”是指纯净的白色氯化铵的沉积物，升华时聚集在容器顶部 龙居住在洞穴和石头周围，这暗示了龙是硝石(硝酸钾)，这种盐作为一种结晶沉积物天然地存在于洞穴壁上。说龙是“冷”的进一步暗示了硝石，因为它尝起来舌头上是冷的，溶解时会明显降低水的温度 “一种飞行的、火热的精神”即为硝酸 至此该过程的原理就已经清晰：把氯化铵和硝酸钾混合起来(“向老鹰引介老龙”)，将其放入熔炉中的蒸馏器(“一个地狱位置”)，并强劲加热(地狱之神普鲁托开始吹气)，一种强腐蚀性的酸被蒸馏出来。这种“矿泉浴”就是王水，能够溶解金(给国王以好运和健康)



Sb_2S_3 是工业上最有实际用途的锑的化合物，主要用于生产安全火柴、鞭炮、烟火、炸药、有色玻璃、油漆颜料、各种锑盐和橡胶硫化剂等。

考题中，Basil Valentine实验所用“灰狼”，实为天然存在的辉锑矿(Sb_2S_3 矿物)。辉锑矿是提炼锑的最重要的矿物原料，呈铅灰色，条痕黑灰色，强金属光泽，不透明，沿柱面发育有一组完全板面解理，性脆。辉锑矿常与黄铁矿、雌黄、雄黄、辰砂、方解石、石英等共生，是分布最广的锑矿石。

Basil Valentine最著名的书《锑的凯旋战车》于1604年问世，记述了二十多种以锑为基础的实际制剂。

中国是世界上发现、利用锑较早的国家之一。据《汉书·食货志》记载：“王莽居摄，变汉制，铸作钱币均用铜，淆以连锡。”《史记》记载：“长沙出连锡”。秦墓出土文物的秦代箭，经光谱分析含锑，由此可知中国对锑的利用很早，但当时不叫锑，而称“连锡”。明朝末年，中国发现了世界最大的锑矿产地—湖南锡矿山，但当时把锑误认为锡，故命名锡矿山，至清朝光绪年间经化验始知是锑。1897年这里兴办起中国第一家锑厂，使我国的“连锡”转入锑生产的时代。1908年从法国引进挥发焙烧法，开始用此法炼锑，开创了我国金属锑的生产工业。尽管出产的是“锑”而不是

“锡”，但由于“锡矿山”一名在当地民间相传已久，人们便将错就错，一直管这座山称为“锡矿山”，沿用至今。1942年中国著名的锑冶金专家之一王宠佑与美国人霍德森共同取得飘浮熔炼—气态还原熔炼的专利权。随着科技进步，逐步发展了多种挥发熔炼和挥发焙烧的炼锑法。

截至目前，我国锑矿储量和产量均居世界首位，并大量出口。我国生产的高纯度金属锑及优质特级锑白，代表着世界锑矿业的先进生产水平。湖南冷水江市锡矿山以锑资源储量世界第一、锑品产量世界第一、锑产品质量世界第一，毫无争议地摘得“世界锑都”的桂冠^[5]。

4.2 AuCl₃

金在化合态时的氧化数主要是+3，AuCl₃无论在固态还是气态，该化合物均有二聚体结构单元，且具有氯桥结构，如图2所示，单元中各原子共平面。正因为如此，六氯化二金也是“公鸡”H的正确答案。AuCl₃加热到160 °C分解为AuCl和Cl₂，若温度再升高将有单质金生成^[4]。

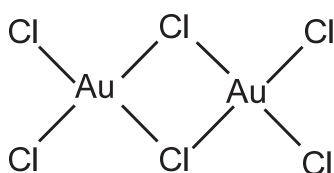


图2 氯化金的二聚体结构

5 结语

化学起源于炼丹术，当时的炼金术士不了解物质的组成和反应原理。炼金术士在那个科技落后的时代仍然可以发挥丰富的想象力通过自己的方式来解释许多当时无法解释的科学现象。

第38届中国化学奥林匹克(初赛)第1题巧妙选用了炼丹素材，考生解题过程中可以体会早期化学研究情况，感受学科发展和学科魅力。考题丰富有趣，融合知识和思维的考查，具有良好的选拔功能，为竞赛学习和备考提供一定的指引和参考。

当然，考生也不必因为这道题的出现而投入大量精力和时间钻研化学方向的古书，这是舍本求末的备考方式，夯实基础、内化能力、锤炼思维，才是备考的关键所在。

参 考 文 献

- [1] 中国化学会. 第38届中国化学奥林匹克竞赛初赛试题. [2024-09-01]. <https://www.chemsoc.org.cn/notice/a6093.html>
- [2] 叶明富, 曹云钟, 丁仁浩, 雷智平, 金玲, 张婧. 化工时刊, **2019**, 33 (2), 28.
- [3] 刘绍乾, 王稼国. 化学通报, **2018**, 81 (2), 185.
- [4] 宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 王莉. 无机化学(下册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 602, 741.
- [5] 张慧, 唐晖, 刘筱舟. 四川有色金属, **2023**, No. 3, 5.