

# 第1届全国中学生化学竞赛春季联赛 测试一

2018年2月5日 08:30-12:00 湖南长沙

## 第1题 (20分) 单项选择题

1-1 下列单质中密度最大的是

- A. 固态氢                      B. 铅                              C. 钨                              D. 铀

1-2 生铁和钢相比本质上最显著的区别是

- A. 生铁含有 Mn 等其他金属元素                      B. 生铁含有较多的碳  
C. 生铁含有较少的碳                                      D. 它们的基本结构类型不同

1-3 锡瘟 (又称锡疫) 源于锡的

- A. 氧化                              B. 相变                              C. 腐蚀                              D. 挥发

1-4 导致水俣病的污染物是

- A. 铅及其化合物                      B. 汞及其化合物                      C. 镉及其化合物                      D. 铬及其化合物

1-5 可见光的波长范围是

- A. 200~400 nm                      B. 400~700 nm                      C. 700~1000 nm                      D. 1000~1700 nm

1-6 反应  $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$  是吸热反应, 下列说法正确的是

- A. 温度升高反应平衡常数增大                      B. 温度升高反应平衡常数减小  
C. 反应总压力增大转化率增大                      D. 反应总压力增大转化率不变

1-7 1 mol 理想气体温度升高 1 °C, 其总动能将升高

- A. 3.7 kJ                              B. 4.16 J                              C. 12.5 J                              D. 4.16 kJ

1-8 在 25 °C、恒定压力下, 温度升高 1 °C, 一定量的理想气体体积增加值是其在 0 °C 体积的

- A. 1/25                              B. 1/125                              C. 1/273                              D. 1/298

1-9 常压下, 101 °C 过热水变成 101 °C 的气体, 在此过程中

- A.  $\Delta G < 0, \Delta H > 0$                                       B.  $\Delta G > 0, \Delta H > 0$   
C.  $\Delta G = 0, \Delta H = 0$                                       D.  $\Delta G < 0, \Delta H < 0$

1-10 在乙烷、乙烯、乙炔分子中, C—H 键键能的关系是

- A. 乙烷 > 乙烯 > 乙炔                                      B. 乙烷 < 乙烯 < 乙炔  
C. 乙烯 > 乙烷 > 乙炔                                      D. 乙烯 > 乙炔 > 乙烷

## 第2题 (8分) 写出下列反应的方程式

2-1 自然界中最重要 的锰矿是软锰矿, 可用金属铝与软锰矿反应制备金属锰。

2-2 一种管道疏通剂由铝粉和氢氧化钠固体组成。当该产品溶于水时, 会放出气体和大量热量, 请写出离子反应方程式。

2-3 黄铜矿( $FeCuS_2$ )冶炼过程中, 在高温下与空气反应得到  $Cu_2S$  和  $Fe_3O_4$ 。

2-4 氟磷灰石( $Ca_5(PO_4)_3F$ )与硫酸反应得到磷酸二氢钙和石膏。

### 第3题 (24分)

3-1 将橙红色溶液 A 用硫酸酸化，加入适量浅绿色溶液 B，得到绿色溶液 C。在绿色溶液中加入过量 NaOH，得到棕红沉淀 D 和亮绿色溶液 E。在分离沉淀 D 后的清液 E 中加入过氧化氢，得到黄色溶液 F，充分加热处理后再加酸，溶液变回橙红色。写出代表相应物种特征的 A-F 化学式。

3-2 某元素的最高氧化态含氧酸的钠盐 G 可以将某近无色的硫酸盐溶液 H 氧化为紫红色溶液 I，I 为实验室中常用的氧化剂。H 与 NaOH 反应得白色沉淀 J，J 在空气中不稳定，易被氧化，如加入试剂 L，则可立即得到黑色沉淀 K。K 在酸性条件下与 L 反应又会得到 H，写出化合物 G-L 的化学式。

### 第4题 (22分)

4-1 (1) 画出  $H_2O_2$  的立体结构。 (2) 写出其中存在的对称元素及其具体位置。

(3) 该分子有没有偶极矩? (4) 有没有旋光性?

4-2 某种金属 M 的氮化物晶体属立方晶系，其中 M 占据立方体的顶点和面心位置，N 占据体心位置。

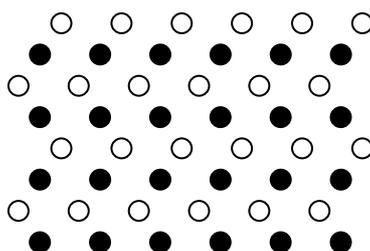
(1) 此结构可看成 M 作什么堆积? (2) N 填入哪种空隙?

(3) 填隙率是多少? (4) 该晶体的结构基元是什么?

4-3 某晶体中，阴离子作六方最密堆积，阳离子占据所有八面体空隙。

(1) 此晶体的点阵型式是什么? (2) 阴阳离子数目比是多少?

4-4 (1) 画出下图二维周期性结构的点阵单位: (2) 指出结构基元。



### 第5题 (16分)

5-1 将  $H_2O(l)$  与  $D_2O(l)$  混和，则会发生自发反应： $H_2O(l) + D_2O(l) \rightarrow 2 HOD(l)$ 。说明该反应自发进行的主要推动力是什么? 为什么?

5-2 冬季时车载铅蓄电池过度放电会导致电解液结冰。根据放电反应方程式，说明其原因。

5-3 已知反应  $2 NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$  是一个两步反应：第一步生成中间体  $N_2O_2(g)$ ，随后与  $O_2$  反应得到产物。总反应速率表达式为： $v = k[NO]^2[O_2]$ 。该反应具有“负活化能”，即升温时表观反应速率常数  $k$  下降。写出决速步的反应方程式，并解释为何该反应的表观速率常数  $k$  随温度上升而下降。

5-4 在高温和适当催化剂下，一氧化碳可与氢气反应得到甲醛。最近研究人员发现，超酸  $HSbF_6$  可高效催化这个反应，催化反应分两步完成。超酸的作用是什么? 并画出第一步反应的可能产物。

### 第6题 (10分)

含  $NO_2^-$  的废水中可用多种方法处理。

6-1 写出酸性条件下用尿素( $CO(NH_2)_2$ )处理含  $NO_2^-$  的废水的化学反应方程式。

6-2 写出酸性条件下用氨基磺酸( $NH_2SO_3H$ )处理含  $NO_2^-$  的废水的化学反应方程式。

6-3 碱性条件下，可用次氯酸盐处理含  $NO_2^-$  的废水。

6-3-1 写出上述反应的离子方程式。

6-3-2 已知 $\phi^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0.93 \text{ V}$ ,  $\phi^{\ominus}(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0.84 \text{ V}$ ,  $\text{HNO}_2$ 的 $K_a = 5.6 \times 10^{-4}$ , 计算上述反应的平衡常数。

第7题 (20分)

7-1 考虑三甲基甲硼烷 $[\text{B}(\text{CH}_3)_3]$ 与下列的 Lewis 碱发生酸碱反应的反应焓变 $\Delta_r H^{\ominus}$ :

Lewis 碱	反应焓变 $\Delta_r H^{\ominus}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\text{NH}_3$	-57.5
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	-73.7
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-42
	-83.4

7-1-1 以 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 作为参照, 解释为什么其他的 Lewis 碱有着更小或更大的反应焓。

7-1-2 解释为什么 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 不与 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 形成稳定的配合物。

7-2 将下列硼的含氧酸按酸性由强至弱排序, 并画出它们的结构:

- (1)  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$                       (2)  $\text{H}_3\text{BO}_3$                       (3)  $\text{H}_5\text{B}_3\text{O}_7$                       (4)  $\text{H}_6\text{B}_4\text{O}_9$

7-3 一个硼基化合物的分子式是 $\text{B}_4\text{CCl}_6\text{O}$ , 谱学测定结果表明, 该分子中存在两种硼原子, 分别形成四面体和平面三角形两种构型, 二者之比为 1:3, 画出此化合物的立体结构。

第8题 (14分)

8-1  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 和 $\text{P}_4\text{O}_6$ 分别是磷完全燃烧和不完全燃烧的产物。

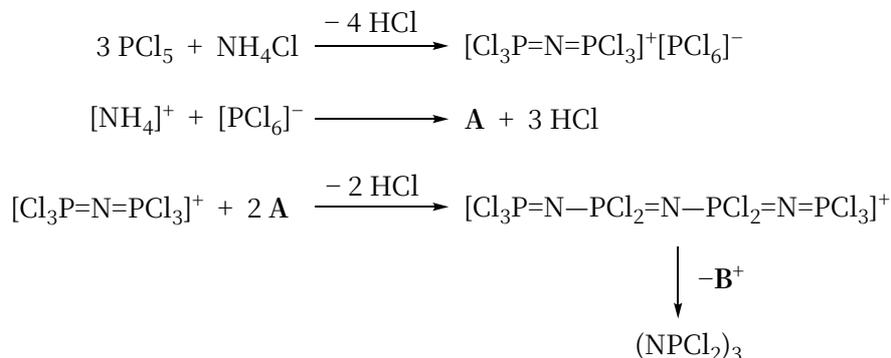
8-1-1  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 溶于冷水中生成偏磷酸, 加热后最终生成磷酸。磷酸在 $240^\circ\text{C}$ 加热脱水可生成焦磷酸, 继续加热生成三聚磷酸。写出偏磷酸和焦磷酸的化学式, 画出三聚磷酸的结构示意图。

8-1-2  $\text{P}_4\text{O}_6$ 与冷水缓慢反应生成亚磷酸; 与热水发生剧烈的歧化反应。写出这两个反应的化学方程式。

8-1-3 写出亚磷酸和磷酸分别是几元酸。

8-2 磷腈是可作为阻燃剂、杀虫剂, 也可以通过聚合反应合成功能更为广泛的复合材料。磷腈的通式为 $(\text{NPR}_2)_n$ , 是环状或链状的 P(V)/N(III)化合物, 其中 R 为 F、Cl、Br、OH 或其他有机官能团, 可以把磷腈看作是 $\text{N}\equiv\text{PR}_2$ 的聚合物。

8-2-2  $\text{PCl}_5$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 反应制备 $(\text{NPCl}_2)_3$ 的机理如下:



写出 A 和 B 的化学式。

8-2-3  $(\text{NPCl}_2)_3$ 中 P 采用  $\text{sp}^3$  杂化, N 采用  $\text{sp}^2$  杂化。画出它的结构示意图, 标明单、双键。

8-3 硫代亚磷酸锰是一种整比的层状化合物, 可用高温固相方法合成: 将具有一定化学计量比的高纯元素 Mn、P、S 于高真空下封管反应, 经后处理可得硫代亚磷酸锰晶体。

8-3-1 实验测得所得晶体中 Mn、P、S 的质量百分比分别是 31.52%，17.71%和 50.77%。通过计算给出硫代亚磷酸锰的化学式。

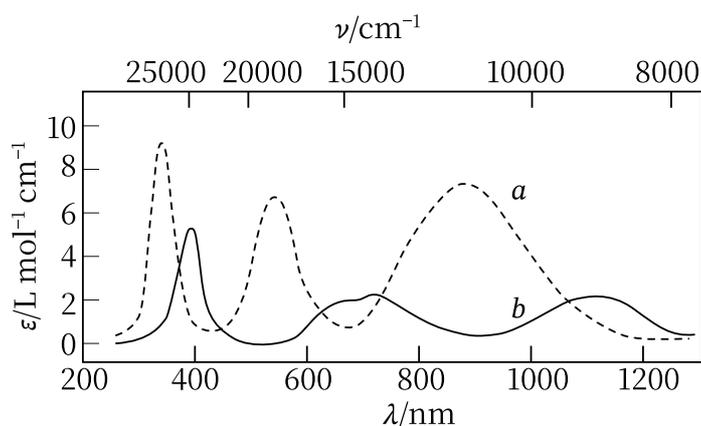
8-3-2 硫代亚磷酸锰晶体中酸根离子以二聚形式存在，其中包含有一个三重反轴。画出酸根离子的结构。

**第 9 题 (20 分)**

9-1 画出  $\text{Ni}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  可能的异构体，写出其中的对称元素并判断其旋光性。

9-2 已知  $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$  中的 Co 为六配位，且该配合物室温下不与  $\text{AgNO}_3$ 、en 反应。请画出符合该条件的一个异构体。

9-3 下图是  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  的光谱，请指出 *a* (虚线) 和 *b* (实线) 哪条属于  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ? 并说明原因。



9-4 某八面体的  $\text{Co}^{2+}$  配合物的磁矩为  $4.0 \beta_e$ ，试推测其未成对电子数及电子组态，计算配位场稳定化能。

**第 10 题 (8 分)**

$\text{NiO}$  晶体为  $\text{NaCl}$  型结构，将它在氧气中加热，部分  $\text{Ni}^{2+}$  被氧化为  $\text{Ni}^{3+}$ ，成为  $\text{Ni}_x\text{O}$  ( $x < 1$ )。今有一批  $\text{Ni}_x\text{O}$ ，测得其密度为  $6.47 \text{ g cm}^{-3}$ ，晶胞参数为  $416 \text{ pm}$ 。

10-1 算出 *x* 的值，写出标明 Ni 的价态的化学式；

10-2 在  $\text{Ni}_x\text{O}$  晶体中，Ni—Ni 间最短距离是多少？

**第 11 题 (8 分)**

在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  下的  $1 \text{ L}$  密封容器中，充入  $31.0 \text{ kPa NO}_2$  和  $18.6 \text{ kPa NO}$  的混合气体，体系中发生如下两个反应：



体系达平衡后总压为  $39.2 \text{ kPa}$ 。已知反应(1)的标准平衡常数  $K^\ominus = 7.5$ ，求反应(2)的标准平衡常数  $K^\ominus$ 。