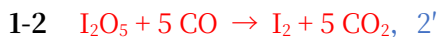


2018 年春季联赛决赛测试一 答案

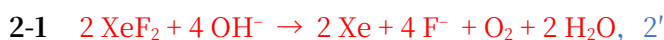
2018 年 2 月 28 日 08:30-12:00 浙江杭州

答案和小题分仅供参考

第 1 题 (12 分)



第 2 题 (10 分)



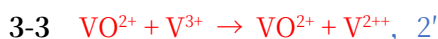
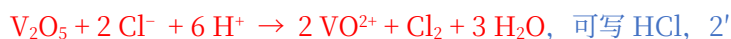
2-2-1 应当为 $\text{XeF}_2 + \text{HClO}_4$ 的水溶液, 2'



2-2-3 总反应为: $2 \text{XeF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Xe} + 4 \text{HF} + \text{O}_2$ 。由 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O})$ 可知 $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$, 因此电动势为 0.97 V , 3'

第 3 题 (20 分)

3-1 M: V、A: VO_2^+ 、B: VO^{2+} 、C: V^{3+} 、D: V^{2+} , M 的化学式 2', 其余 1', 共 7'



第 4 题 (20 分)

4-1 产生 BrF_4^- 以及 BrF_3^+ , 只回答自偶电离得 2', 本题 4'

4-2 NO 的 HOMO 为 π_{2p}^* 轨道, 2'。其能量较高, 与 N 的 p 轨道能量更接近, 1'。因此反应发生在 N 上, 得到 HNO, 1'。本题 4'

4-3 反应 1 是主反应, 2'。H₂S 在高温下不稳定易分解, 1'。SO₂ 可通过接触法制硫酸, 1'。本题 4'

4-4 因为 CuI₂ 的晶格能过低, 2'。而 I 的电子亲合能没有 F 那么负, 2'。本题 4'

4-5 高温下 ZnO 失 O, 形成 ZnO_{1-x}, 2'。导致电子进入带隙中间, 让材料可吸收紫光, 2'。本题 4'

第 5 题 (18 分)

5-1 NH₃、N₂H₄、NH₂OH、NF₃, 4'



N₅⁺ 共振式有多个 (略), 但中间的 N 必须为 sp² 或 sp³ 杂化, 各 2', 共 4'

5-2-2 因为直线形的 N_5^+ 拥有的共振式数量更少, 更不稳定, 2'

5-3 活性从强到弱: $(C_6H_5)_3CCl > (C_6H_5)_2CHCl > C_6H_5CH_2Cl > C_6H_5Cl$, 必须写明顺序否则不得分, 3'

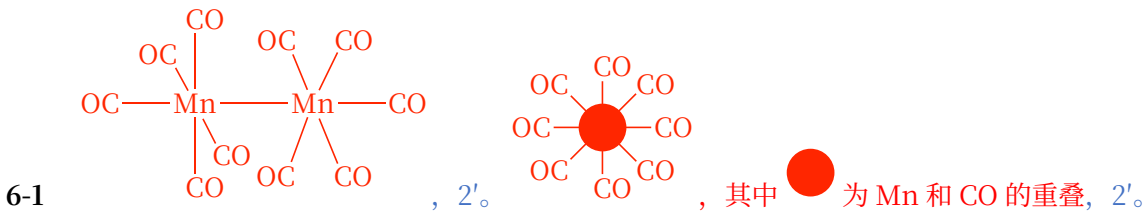
1. 苯基共轭稳定碳正离子。2. $(C_6H_5)_3CCl$ 的位阻较大。3. 苯基正离子很不稳定

其中第一点 2', 剩下每条 0.5'。共 3'

5-4 NO 的第一电离能小, 1'。因为 NO 的 HOMO 在 π_{2p}^* 轨道上, 能量高, 易失去。或回答:

因为 NO 失去电子能形成键级更大的 NO^+ , 1'。共 2'

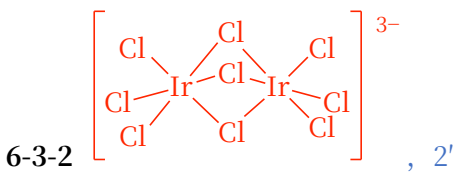
第 6 题 (14 分)



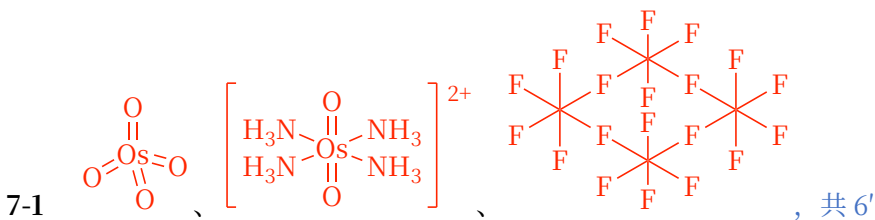
存在的对称元素: $C_4, 4 C_2, S_8, 4 \sigma$, 可不写对称元素的个数, 2'。

6-2 形成 Co 的水合配合物, 配位结构由 $CoCl_6$ 转变为 $Co[Cl/(H_2O)]_6$ 。水是更强的配体, 增加晶体场分裂能, 导致吸收更高能量的光, 回答到水作为配体得 2', 回答到分裂能增加得 2', 共 3'

6-3-1 $(NH_4)_2[IrCl_5(H_2O)]$, 3'



第 7 题 (20 分)



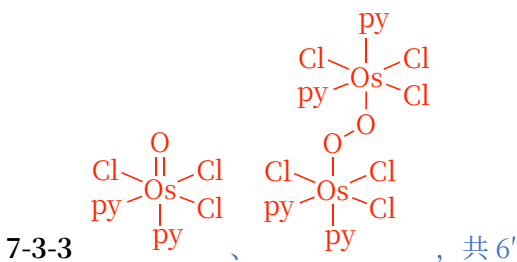
7-2 $Os + 4 Na_2O_2 \rightarrow Na_4OsO_6 + 2 Na_2O$

$Na_4OsO_6 + 4 HNO_3 \rightarrow 4 NaNO_3 + OsO_4 + 2 H_2O$

$OsO_4 + 4 NaOH \rightarrow Na_4OsO_6 + 2 H_2O$, 共 3'

7-3-1 3 个、2 个, 3'

7-3-2 $2 OsOCl_3py_2 + 2 py \rightarrow 2 OsCl_3py_3 + O_2$, 2'



第 8 题 (18 分)

8-1 反 NiAs 型: Ar (0, 0, 0) (0, 0, 1/2) Mg (1/3, 2/3, 3/4) (2/3, 1/3, 1/4), 可交换 1/3 和 2/3, 4'

CsCl 型: Ar (0, 0, 0) Mg (1/2, 1/2, 1/2), 2'

8-2-1 2:1, 2'

8-2-2 Ar (0, 0, 0) (0, 0, 1/2)

Mg (1/3, 2/3, 0.1693) (1/3, 2/3, 0.8307)

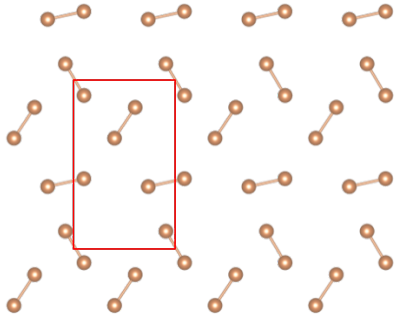
(2/3, 1/3, 0.3307) (2/3, 1/3, 0.6693), 6'

8-2-3 M (1/3, 2/3, 7/8) (0, 0, 3/8)

X (0, 0, 0) (1/3, 2/3, 1/2), 可交换 1/3 和 2/3, 4'

第 9 题 (14 分)

9-1 结构基元为 A, 底心正交, 各 2', 共 4'



9-2

, 可平移, 2'。结构基元为 3(Sb₂), 2'。共 4'

9-3-1 BaTi₂As₂O, 2'

9-3-2 简单四方, 2'

9-3-3 共顶点, 2'

第 10 题 (10 分)

10-1 $\Delta G^\ominus(298.2 \text{ K}) = -RT \ln K = 79.92 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G^\ominus(313.2 \text{ K}) = 81.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S^\ominus = -83.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$\Delta H^\ominus = 55.08 \text{ kJ mol}^{-1}$, 各 1', 共 3'

10-2-1 不可以, 因为 $\Delta G^\ominus > 0$, 1'

10-2-2 电离形成的离子会让减少周围的水分子可能的取向, 导致微观状态数降低, 使得熵降低, 2'

10-3 总方程式: $\text{HgO(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Hg(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$, $\Delta G^\ominus = nFE = -178.91 \text{ kJ mol}^{-1}$, 1'

因此 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$, $\Delta G^\ominus = -237.41 \text{ kJ mol}^{-1}$, 1'

根据 10-1 的结果, $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, $\Delta G^\ominus = 79.92 \text{ kJ mol}^{-1}$

且根据定义, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+) = 0$, 因此 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{OH}^-) = -157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, 2'。共 4'

第 11 题 (14 分)

11-1 计算亨利系数, $k(\text{O}_2) = 1.34 \text{ mmol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, $k(\text{N}_2) = 0.068 \text{ mmol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 。1 L 空气含 41.6 mmol 气体, 其中 N₂ 33.3 mmol、O₂ 8.3 mmol, 水的体积变化可忽略不计, $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2 + \text{N}_2) = 0.977 \text{ atm}$ 。预计有较多 O₂ 溶解在其中, 假设通过后的 O₂ 分压为 $x \text{ atm}$, 溶解的 O₂ 为 $1.34x \text{ mmol}$, 溶解的 N₂ 为 $(0.977 - x)0.068 \text{ mmol}$, 那么有:

$$(8.3 - 1.34x) : [33.3 - (0.977 - x)0.068] = x : (0.977 - x)$$

解得 $x = 0.191$, 过程 4'。

因此溶解了 0.26 mmol O₂、0.053 mmol N₂。O₂ 和 N₂ 的比例为 1:4.12, 体积为 0.992 L, 干燥前 1.015 L, 答案 4'

11-2 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ $\Delta_r G_m^\ominus = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$, 因此 $K = 4.89 \times 10^{-7}$ 。

计算 CO_2 的亨利系数, $k(\text{CO}_2) = 0.33 \text{ mmol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, 因此 $[\text{CO}_2] = 1.32 \times 10^{-6} \text{ M}$, 假定 $[\text{HCO}_3^-] = x \text{ M}$, 解得 $x = 8.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, 过程 4'

因此 $[\text{H}^+] = 8.1 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 6.1$, 答案 2'