

第1届全国中学生化学竞赛春季联赛 测试一

2018年2月28日 08:30-12:00 浙江杭州

第1题 (12分) 写出下列反应的方程式。

1-1 用磷酸钙矿物与沙子、焦炭一起加热制备白磷。

1-2 五氧化二碘(I_2O_5)用于定量测定一氧化碳。

1-3 在 ^{235}U 提取过程中, 利用氟化氢和氟分两步将铀矿(UO_2)转化为 UF_6 。

1-4 二氟化氙(KrF_2)是比氟更强的氧化剂, 可在HF液体中直接与金(Au)反应生成Kr和金的六氟配合物。

1-5 P_2S_{10} 是磷在工业上最重要的硫化物, 可由磷铁(Fe_2P)与 FeS_2 一起加热得到。

第2题 (10分) 稀有气体化合物 XeF_2 在室温下为白色晶体, 可溶于水, 在酸性介质中较为稳定 [$\varphi^\ominus(XeF_2/Xe) = 2.20 V$], 但在碱性介质中很快分解。

2-1 写出 XeF_2 在碱性介质中分解的反应方程式。

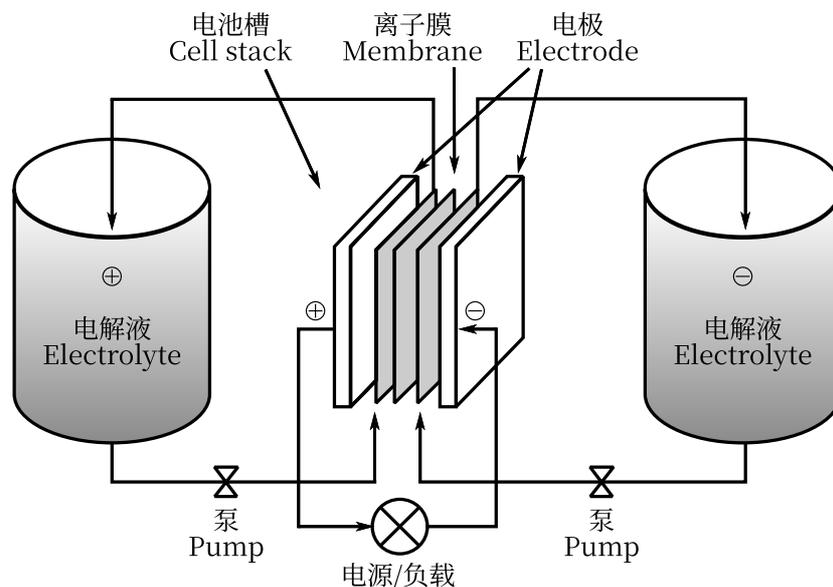
2-2 有人想利用 XeF_2 的水溶液构造电池。

2-2-1 考虑到 XeF_2 的性质, 正极的标准溶液如何组成?

2-2-2 写出正极和负极半反应的方程式。

2-2-3 若正负极均处在标态, 计算该电池的电动势。

第3题 (20分) 氧化还原液流电池是一种新的蓄电池, 它是由电堆和实现充、放电过程的单电池按特定要求串联而成, 利用正负极电解液分开、各自循环等方法实现化学能与电能相互转化的一种高性能蓄电池。目前技术相对成熟的液流电池的正负极活性物质由同一种金属元素M的不同离子组成, 消除了正负极活性物质交叉污染问题。放电时, 在离子交换膜的一侧, 其高电位电对A/B在电池的正极从高价态的A还原成低价态的B; 另一侧, 低电位电对C/D在电池的负极由低价态的D氧化成高价态的C。在A、B、C、D四种离子中M的价态分别为+5、+4、+3、+2。A可由M的最高价态氧化物E溶于硫酸制得(反应1)。E为两性氧化物, 主要显酸性, 溶于NaOH得M的含氧酸盐(反应2)。E有一定的氧化性, 可被浓盐酸还原, 生成含有B离子的物质(反应3); 也可以在酸性条件下被草酸还原得到B(反应4)。在盐酸介质中, 向B中加入Zn粒, 可以看到蓝色的B逐渐被还原为绿色的C(反应5), C继续被还原为紫色的D(反应6)。



3-1 写出 M 和 A、B、C、D 的化学式。

3-2 写出反应 1~6 的离子方程式。

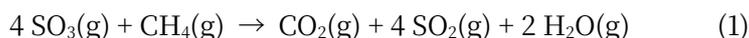
3-3 写出电池充电时的总反应方程式。

第 4 题 (20 分)

4-1 尽管 BrF_3 是一个共价分子, 但液态 BrF_3 有一定导电性。解释其中原因。

4-2 NO^- 可与 H^+ 结合形成分子。两种可能分子 HNO 与 HON 中, 哪一个是最可能的产物? 根据分子轨道理论解释其原因。

4-3 一位同学建议用如下方法使废硫酸再生, 首先将废硫酸与天然气(CH_4)共同加热至 1000 K 左右, 得到气态含硫化合物, 然后再生成 H_2SO_4 。发生的化学反应可能为以下两种:



哪一个反应是主反应? 解释原因。

4-4 已知固体 CuI_2 不稳定, 在室温下可迅速分解为 CuI 和 I_2 。但 CuF_2 、 CuCl_2 和 CuBr_2 都比相应的卤化亚铜稳定。假设 CuX 、 CuX_2 分别具有相似的晶体结构。根据 Born-Haber 循环解释上述现象。

4-5 锌白(ZnO)受热变为亮黄色, 降温又恢复白色。请用能带理论解释现象。

第 5 题 (18 分)

5-1 将下列含氮化合物按碱性由强至弱排序。



5-2 已知 C_3O_2 为直线形, 而 N_5^+ 为弯曲形, 具有 C_{2v} 对称性。

5-2-1 画出上述两个分子的 Lewis 结构。若有共振式, 只画出一个符合要求的即可。如有必要, 须标出形式电荷。

5-2-2 解释为何 N_5^+ 是弯曲形而不是直线形。

5-3 比较下列分子中 Cl 的活泼性并解释原因。



5-4 比较 CO 及 NO 第一电离能的大小并解释原因。

第 6 题 (14 分)

6-1 推测 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 分子最稳定的构象, 画出其沿最高对称轴的投影图, 写出其中存在的对称元素。

6-2 CoCl_2 吸湿后会由蓝色变为红色, 解释其原因。

6-3 加热 2.0 mol 某配合物, 得到 1.0 mol NH_3 、2.0 mol H_2O 、1.0 mol HCl 和 1.0 mol $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}_2\text{Cl}_9]$ 。

6-3-1 写出该配合物的分子式。

6-3-2 画出 $[\text{Ir}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 的分子结构。

第 7 题 (20 分)

7-1 画出 OsO_4 、 $\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $(\text{OsF}_5)_4$ 的空间构型。

7-2 钶单质可以从电解精炼 Ni 的阳极泥中获得。提炼钶的步骤是: 粗钶粉与过氧化钠共熔, 然后用水浸渍, 将钶元素转化为可溶性离子; 溶液调至酸性后, 加入硝酸蒸馏, 得到挥发性的钶氧化物; 用 NaOH 的水溶液收集钶氧化物, 再次将钶元素转移至水溶液中, 以达到精炼的目的。写出上述三步反应的方程式。

7-3 化合物 $\text{Os}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3\text{py}_2$ 在 py 溶液中与 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 反应, 得到化合物 **A**。A 的 py 溶液在光照条件下生成无色无味的气体和 OsCl_3py_3 , 反应过程包含关键的中间体 **B**, **B** 是 Os 的双核配合物, 分子量是 A 的两倍。

7-3-1 化合物 $\text{Os}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3\text{py}_2$ 和 OsCl_3py_3 分别有几种立体异构体?

7-3-2 写出 A 在光照条件下的反应方程式。

7-3-3 画出 A (不要求异构体) 和中间体 **B** 的立体结构。

第 8 题 (18 分)

8-1 在 250~300 GPa 之间, MgAr 的稳定结构为反 NiAs 型, 300 GPa 时转变为 CsCl 型($a = 2.4314\text{\AA}$)。以 Ar 为原点, 写出两种结构中一个晶胞内所有原子的坐标。

8-2 300 GPa 下 Mg 与 Ar 能形成一种六方晶系晶体, 若 Ar 的位置用 ABC 表示, Mg 的位置用 abc 表示, 则晶体沿 c 方向的堆积可表示为: $\cdots\text{AbcAcb}\cdots$ 。以 Ar 为原点, 其中一个 Mg 的坐标为 $(1.3, 2/3, 0.1693)$ 。通过晶胞原点及 $c = 1/2$ 处都有镜面。

8-2-1 写出晶体中 Mg 与 Ar 的比例。

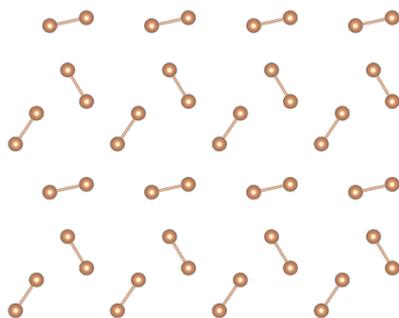
8-2-2 写出晶胞中所有原子的坐标。

8-2-3 若把此晶体中的 Ar 去掉, 相邻两层 Mg 一层用阴离子 **X** 取代, 一层用阳离子 **M** 取代, 由于阴阳离子间会形成离子键, 从而使离子 c 方向的坐标发生变化。假设 **MX** 是典型离子晶体, 以 **X** 为原点, 写出一个晶胞中阳离子 **M** 及阴离子 **X** 的坐标。

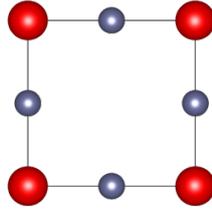
第 9 题 (14 分)

9-1 某正交晶系晶体, 每个晶胞中有两个 A 原子, 位置为 $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 1.2)$ 。则其结构基元是什么? 点阵型式是什么?

9-2 具有热电性质的 $\beta\text{-Zn}_8\text{Sb}_7$ 晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 15.0291\text{\AA}$, $b = 7.7310\text{\AA}$, $c = 12.7431\text{\AA}$, $Z = 4$ 。右图为该晶体中 Sb_2^{4+} 层沿 a 方向的投影。在所示投影图上画出此二维周期性结构的点阵单位, 并指出结构基元。



9-3 由 Ba、Ti、As、O 组成的超导体具有层状结构。Ba 单独组成四方平面层。导电层由 Ti、As、O 组成, 其中 Ti (小球) 和 O (大球) 按右图所示正方形单位并置而成, As 位于正方形的上下方, 与 Ti 组成八面体。晶体结构按一层 Ba 一层导电层的方式堆积而成, 沿堆积方向 O 与 Ba 的中心正好重合。



9-3-1 写出晶体的组成。

9-3-2 写出晶体所属点阵型式。

9-3-3 写出 Ti-As 八面体的连接方式。

第 10 题 (10 分) 水的自耦电离如下: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 。已知 25 °C 和 40 °C 水的离子积 K_w 分别为 1.00×10^{-14} 和 2.90×10^{-14} 。

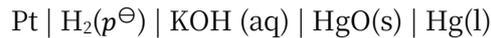
10-1 计算 25 °C 水自耦电离过程中, 标准 Gibbs 自由能变 ΔG^\ominus 、标准焓变 ΔH^\ominus 、标准熵变 ΔS^\ominus 。

10-2 根据计算结果, 回答以下问题。

10-2-1 该过程标态下能否自发进行? 为什么?

10-2-2 反应熵变的原因。

10-3 已知下述电池的 $E^\ominus = 0.927 \text{ V}$:



并已知反应 $\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}, p^\ominus) = \text{HgO}(\text{s})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -58.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, 法拉第常数 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ 。

计算 298 K 时 OH^- 标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 。

第 11 题 (14 分)

11-1 在 20 °C, 气体分压为 101.3 kPa 时, 1 L 水中可溶解 0.043 g 纯氧气或 0.0019 g 纯氮气。20 °C 时水的饱和蒸汽压为 2.34 kPa。在总压为 101.3 kPa 的条件下, 将 1 L 由 20% O_2 和 80% N_2 组成的干燥空气, 通过 1 L 纯水, 水中溶解的 O_2 和 N_2 各为多少? 湿空气干燥后, N_2 和 O_2 的比例变为多少? 体积变为多大? 其干燥前体积多大?

11-2 蒸馏水放在敞开容器中会导致空气中的 CO_2 溶于水, 使水的 pH 偏离 7。298 K 下, CO_2 的压力为 101.3 kPa (1 atm) 时, 0.1 L 水含有 $1.45 \times 10^{-3} \text{ g}$ 分子状态的 CO_2 。已知如下的数据:

	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	HCO_3^-	$\text{CO}_2(\text{aq})$
$\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-237	-587	-386

忽略碳酸的二级电离, 计算 298 K 下, 空气中 CO_2 分压为 $4.00 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 时, 蒸馏水的 pH。