

第 2 届全国中学生化学竞赛春季联赛 测试一

2019 年 2 月 12 日 08:30-12:00 河北衡水

第 1 题 (13 分) 简答题: 把现代化学串联成一个整体的三个重要概念是对称性、分子轨道理论和吸收光谱。

1-1 s, p, d 原子轨道对原子核的反演对称性分别是:

1-2 原子轨道可线性组合成分子轨道的三个条件是:

1-3 若键轴与 z 轴平行, 则下列原子轨道中能与 d_{xz} 轨道重叠形成 π 型分子轨道的是:

p_z p_x d_{xz} d_{xy} s

1-4 第二周期同核双原子分子价层分子轨道的能级排布因 s、p 轨道的能级差不同出现两种不同的情况, 试写出这两种排布:

1-5 哪种技术可以证实以上两种排布? (红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱、紫外光电子能谱、X 射线光电子能谱)

1-6 哪种技术可以获得同核双原子分子振动能级的信息? (红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱、X 射线光电子能谱)

1-7 哪种技术可以获得异核双原子分子振动能级的信息? (红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱、X 射线光电子能谱)

1-8 写出同核双原子分子中存在的对称元素种类、数目及其位置。

第 2 题 (7 分) 很多过渡金属配合物都符合 18 电子规则

2-1 根据 18 电子规则, 写出下列化合物中 x 的取值:

(a) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_x$ (b) $\text{Mn}_x(\text{CO})_{10}$ (c) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_x$

2-2 分析上述配合物中 CO 与中心金属的成键情况:

2-3 配合物中 CO 的振动波数与自由 CO 相比 (变大/变小):

2-4 配合物中 C—O 键的键长与自由 CO 相比 (变大/变小):

第 3 题 (10 分) 二元化合物 A, B, C, D, E, F, G 含有同一种元素, 其分子量按顺序依次增大, 这七种化合物的基本性质列入下表:

化合物	熔点 $^{\circ}\text{C}$	沸点 $^{\circ}\text{C}$	颜色	与水作用
A	-23	77	无色	不溶于水, 分层
B	-69	58	无色	形成白色沉淀且有气体产生
C	-24	136	无色	形成白色沉淀且有气体产生
D	-24	148	棕色	形成蓝色溶液且有气体产生
E	-50	86	无色	形成白色沉淀且有气体产生
F	-34	114	无色	形成白色沉淀且有气体产生
G	-7	分解	黄色	形成褐色沉淀且有气体产生(1), 加酸加热变成无色透明溶液(2), 冷却后析出白色针状晶体

3-1 根据所给条件, 写出 A~G 的化学式。

3-2 写出 D 与水反应的离子方程式。

3-3 写出 G 与水反应的离子方程式。

第4题 (29分) 有四种二元化合物 A、B、C、D，组成元素相同但比例不同，称取质量相同的四种物质溶于水，A 得无色溶液，B、C、D 的溶液均为棕黄色。用 0.0500 M 硫代硫酸钠溶液滴定，A 无变化，B、C、D 颜色逐渐褪去，近终点时加入淀粉指示剂，滴至溶液由蓝色变为无色，分别消耗硫代硫酸钠 7.80, 9.40, 10.4 mL；若在 A、B、C、D 溶液中加入适量硫酸酸化的过氧化氢溶液，充分反应，A 亦变为棕黄色，其他体系颜色加深，用碳酸钠溶液调节体系 pH 值，用 0.0500 M 的硫代硫酸钠溶液滴定，分别消耗硫代硫酸钠溶液 7.72, 11.7, 12.5, 13.0 mL。

4-1 根据所给条件，推出 A、B、C、D 的组成，相应数据填写在表中。

4-2 写出 A 与过氧化氢在酸性介质中反应的离子方程式。

4-3 写出 B 和硫代硫酸钠反应的离子方程式。

第5题 (8分)

一只探空气球由充入氢气的气球和携带仪器的负载组成，当气球升空后，随高度逐渐上升，气球体积持续逐渐增大直至最大体积，已知此球形气球的质量为 1.2 kg，最大直径为 6 m，负载质量为 1.7 kg，在 0 °C 下向真空气球中充入了压强为 1 atm 的氢气。共计 3 m³，根据以下不同海拔高度处大气的压强和温度数据，试通过计算说明此探空气球在大气中所能上升的最大高度区间。（如 10~20 km）

海拔高度 / km	压强 / atm	温度 / K	海拔高度 / km	压强 / atm	温度 / K
0	1.0×10^0	288	30	1.2×10^{-2}	230
5	5.4×10^{-1}	256	40	2.9×10^{-3}	250
10	2.7×10^{-1}	223	50	8.1×10^{-4}	250
20	5.5×10^{-2}	217	60	2.3×10^{-4}	256

0~80 km 的大气对流层内，空气的平均摩尔质量可认为不变。

第6题 (12分) 用一束功率为 10 mW，波长为 400 nm 的光照射在金属 Cs 的表面上，有光电子从表面逸出，已知 Cs 的功函数为 2.14 eV。

6-1 在 Cs 表面添加一层内截止电压可减少逸出的光电子数，求 Cs 的最大截止电压。

6-2 计算无截止电压时从 Cs 表面逸出光电子的德布罗意波长。

6-3 若照射 Cs 的光源由 H 原子光谱的巴尔末系（对应电子由更高激发态 n^* 跃迁至 $n = 2$ 能级），请通过计算列出所有不能使光电子从 Cs 表面逸出的跃迁对应的激发态能级 n^* 。

第7题 (19分) A 是一种白色粉末，含有两种物质（定性组分相同），差热热重分析结果如下：

	阶段 I	阶段 II	阶段 III
温度 / °C	50~250	300~530	600~800
失重分数%	17.6	18.0	28.3

失重所得的残渣是一种纯净的金属氧化物 MO，亦是白色，若将 24.0 mg A 置于微天平，通入氧气，从室温起加热至 850 °C，尾气（无色）导入如下装置：先通过无水高氯酸镁吸收液，再通过氢氧化钠吸收液，反应完成后，前者增重 4.20 mg，后者增重 13.62 mg，天平上固体残渣质量为 8.67 mg。

7-1 推出 A 的名义组成。（必须给出表中要求数据，否则可能导致后续结果不得分）

7-2 若组成样品 A 的两种物质 A1 和 A2（化学式量高的一个）的组成原子均为简单整数比，写出这两种物质的化学式，给出 A1 在混合物中的质量分数。

7-3 写出 A 失重过程中发生的反应方程式。

第8题 (12分) 金属 Mg 和 Bi 可形成金属间化合物, 其晶胞参数 $a = b = 466.6 \text{ pm}$, $c = 740.1 \text{ pm}$, 其中 Mg 做 A1 型堆积 ($\cdots ABC \cdots$), Bi 填入 Mg 形成的空隙中, 若用 abc 表示 Bi 的位置, 则晶体的堆积可表示为 $\cdots AcBCb \cdots$ 。

8-1 该化合物所属晶系是什么?

8-2 该晶体的化学式是什么?

8-3 Bi 填入 Mg 堆积形成的何种空隙? 填隙率为多少?

8-4 假设各堆积层沿堆积方向是等间距的, 以 Mg 为原点, 写出一个晶胞中所有原子的坐标。

第9题 (20分) 一定条件下 C_{60} 可以进行六方最密堆积形成晶体。

9-1 写出此晶体的空间点阵形式。

9-2 写出此晶体的正当晶胞中空隙的种类及数量。

9-3 若 C_{60} 的直径为 710 pm , 则这些空隙可容纳多大半径的粒子?

9-4 已知碳的原子量为 12.011 , $N_A = 6.02203 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 计算该晶体的密度。

9-5 试写出(110)面的堆积结构及其点阵单位, 找出结构基元。

第10题 (13分) 在 298 K 下, 将 0.080 M 的 Ag_2SO_4 悬浊液和 0.060 M 的 $BaCl_2$ 溶液等体积混合。已知 $K_{sp}(Ag_2SO_4) = 1.20 \times 10^{-5}$, $K_{sp}(Ag_2CO_3) = 8.46 \times 10^{-12}$, $K_{sp}(AgCl) = 1.77 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(BaSO_4) = 1.08 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(BaCO_3) = 2.58 \times 10^{-9}$, $K_{a1}(H_2CO_3) = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2}(H_2CO_3) = 4.7 \times 10^{-11}$, CO_2 在 298 K 水中的溶解度为 $0.169 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。

10-1 试计算说明体系中存在何种沉淀。

10-2 取上层清液, 通 CO_2 至饱和, 请通过计算说明能否产生沉淀。

10-3 取上层清液与等体积 Na_2CO_3 混合, 请计算能产生沉淀的 Na_2CO_3 溶液的最小浓度。

第11题 (30分) 氧化物 AO_n 和 BO_n 均呈淡黄色, 若加热失去一半氧则颜色变深甚至呈黑色。 AO_n 用于制备导电材料。将 AO_n 与过氧化氢反应, 形成沉淀 X, X 加热失重 21.3% , 得到有导电性的目标产物 Y ($AO_{n/2}$)。将 AO_n 溶于 KOH 溶液的带橘红色溶液(1), 处理溶液析出具有顺磁性的固体 S1 ($K_2 AO_n \cdot H_2O$); BO_n 溶于 KOH 形成红色溶液(2), 其中含有 B 未变价且具有反式八面体配位环境的抗磁性阴离子。向溶液(2)中加入乙醇, 反应的粉红色溶液(3), 从该溶液中可析出抗磁性紫色固体 S2 ($K_2 BO_n \cdot 2H_2O$, 阴离子 Z 之中心离子亦为八面体配位环境), BO_n 也常用于低碳烯烃的高效氧化, AO_n 和 BO_n 的摩尔质量比为 $1:1.540$, S1 与 S2 的摩尔质量之比为 $1:1.410$ 。

10-1 推出 A 和 B 的原子量, 确定氧化物 AO_n 和 BO_n 的化学式。

10-2 给出 X 的组成, 写出 X 和 Y 的反应方程式。

10-3 写出生成并析出 S1 的离子方程式。

10-4 写出生成形成溶液(2)和(3)所发生反应的离子方程式

10-5 写出 S2 中阴离子(Z)的结构简式, 画出其中心离子 d 轨道在配位场中分裂的能级示意图并填充电子。