

# 第 2 届全国中学生化学竞赛春季联赛 测试一

2019 年 7 月 8 日 08:30-11:30 北京

## 第 1 题 (19 分)

1-1 SO 的价层分子轨道与 O<sub>2</sub> 类似, 写出其基态价层电子组态。

1-2 SO 的紫外光电子能谱中观察到 6 个峰, 按照电离能从大到小的顺序写出各谱线对应的分子离子的电子组态。

1-3 从紫外光电子能谱的精细结构可以获得\_\_\_\_\_ (分子/分子离子) 的振动能级信息, 成键电子电离形成的谱图与反键电子电离形成的谱图相比, 谱线间隔更\_\_\_\_\_ (大/小)。

1-4 分析 C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 分子的成键情况。

1-5 比较 C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 分子与乙烯中 C—C 键长。

1-6 画出 C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 分子的骨架。

1-7 指出 C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 分子中存在的对称元素及其数目和位置。

## 第 2 题 (11 分)

现代原子结构理论指出: 核外电子运动服从量子力学规律。主量子数取  $n$ , 角量子数  $l = 0, 1, \dots, n - 1$ , 磁量子数  $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ , 自旋量子数  $m_s = \pm 1/2$ , 电子排布遵循能量最低原理和泡利不相容原理。假如存在一种“新的类原子”, 其核外电子运动与排布规律与上述原子类似, 唯一的差别是自旋量子数亦由角量子数决定:  $m_s = -l/2, -l/2 + 1, \dots, l/2 - 1, l/2$ 。其余量子数的取值以及原子电子的排布规则均不变, 请根据条件回答表中的问题。

电子亚层	s	p	d	f
$m_s$				
一个轨道中可填入的电子数				
$n$	1	2	3	4
该能层中最多容纳的电子数				
50 号元素的核外电子排布				
60 号元素的价层电子排布				
类卤素的价层电子排布				

## 第 3 题 (18 分)

向含有 Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 六种阳离子的混合溶液中加入过量 NaOH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 得到沉淀 1 和溶液 1; 沉淀 1 完全溶于盐酸得到溶液 2, 溶液 2 加入氨水得到沉淀 2; 溶液 1 加入 NH<sub>4</sub>Cl 得到沉淀 3。请完成下面的离子方程式和问题 (方程式计量系数要求最简整数比)

3-1 请写出和沉淀 1 的生成有关的方程式。

3-2 请写出和溶液 1 的生成有关的方程式。

3-3 请写出溶液 1 的颜色。

3-4 请写出沉淀 1 完全溶于盐酸发生的方程式。

3-5 请写出溶液 2 加入氨水发生的反应方程式。

3-6 请写出沉淀 2 的颜色。

3-7 请写出溶液 1 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  后发生的反应方程式。

3-8 该过程能有效分离出什么离子？

#### 第 4 题 (14 分)

根据磁性测定结果知  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  是顺磁性,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  是抗磁性。

4-1 指出他们的几何构型并解释形成不同的空间构型的原因。

4-2 请画出两者晶体场中 d 轨道的分裂情况。

4-3 请分析  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  中金属原子和配体的相互作用。

#### 第 5 题 (21 分)

某种化合物晶体结构可看作是 A 作立方最密堆积, B 填入全部四面体空隙。

5-1 该晶体的组成为\_\_\_\_, 点阵型式为\_\_\_\_。

5-2 以 B 为原点, 请写出晶胞中所有原子的坐标。

5-3 将该晶体中一半 A 原子以性质相似的 A' 无序取代, 则所形成的晶体点阵型式为\_\_\_\_, 结构基元为\_\_\_\_; 若取代方式为沿 c 方向隔一层取代一层, 则所形成的晶体的点阵型式为\_\_\_\_, 结构基元为\_\_\_\_, 以 A 为原点, 写出一个晶胞中所有原子的坐标。

#### 第 6 题 (10 分)

某种金属晶体的结构可以看作是等径圆球的最密堆积。沿 c 方向的堆积可表示为  $\cdots\text{ABAC}\cdots$ 。

6-1 该晶体的点阵型式是\_\_\_\_, 结构基元是\_\_\_\_。

6-2 若将 A 替换为阳离子, B、C 替换为阴离子, 则阴离子作\_\_\_\_堆积, 阳离子填充入\_\_\_\_空隙, 占有率为\_\_\_\_。

#### 第 7 题 (15 分)

对于一个有以下初始浓度的化学电池反应:



已知 298 K 时, 水溶液中的标准电极电势:  $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800 \text{ V}$ , 该电池反应的  $\Delta_r S_m^\ominus = -208.33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus = -65.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

7-1 通过计算判断刚开始时电池反应的进行方向。

7-2 计算 298K 下反应达到平衡时  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度。

7-3 请推导非标态下电池电动势随温度和物种浓度变化的公式 (形式为  $E_{\text{cell}}(T_1) - E_{\text{cell}}(T_2) = \cdots$ ), 并利用该公式计算使该电池反应各物种均保持初始浓度不变所维持的温度。

#### 第 8 题 (12 分)

8-1 判断化学反应进行的方向:

(1)  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ , 这是一个焓\_\_\_\_ (增/减) 熵\_\_\_\_ (增/减) 反应, \_\_\_\_\_ (正向/逆向/高温正向/低温正向) 自发。

(2)  $\text{C}(\text{石墨}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ , 这是一个焓\_\_\_\_ (增/减) 熵\_\_\_\_ (增/减) 反应, \_\_\_\_\_ (正向/逆向/高温正向/低温正向) 自发。

8-2  $\text{N}_2\text{O}$  是线性分子, 在单晶体中 N 端和 O 端交替有序地排列, 为有序态, 而在快速冷凝的情况下,  $\text{N}_2\text{O}$  分子为无序态 (N 端和 O 端随机排列)。设晶体中分子个数为  $N$ , 则无序状态的微观状态数为\_\_\_\_。由从无序态转变为有序态的熵变为\_\_\_\_。

8-3 放射性元素钚-239 经常用于核反应堆和原子弹中，其半衰期为  $2.44 \times 10^5$  a。某小型原子弹中有  $5.0 \times 10^2$  g 的钚-239，试问经过\_\_\_\_\_年后这些放射性物质将衰减到  $1.0 \times 10^2$  g，从而使得该原子弹失效。

8-4  $N_2O$  的热分解反应遵循一级动力学反应机理，在  $45^\circ C$  下，以  $\ln[N_2O]$  对  $t$  作图，斜率为  $-6.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ，该反应的半衰期为\_\_\_\_\_ min。

### 第 9 题 (16 分)

9-1 硝酸铵自发溶于水，该过程的主要的驱动力是什么？为什么？

9-2  $He_2$  分子不能稳定存在，但有证据表明，激发态的 He 原子间却可以形成分子。请画出分子轨道能级图说明之。

9-3 第 IVA 族元素 C、Si、Ge、Sn、Pb 的电负性依次是 2.52, 1.90, 2.01, 1.88, 2.10，请说明为何该族元素电负性没有呈现单调递减的递变规律。

9-4 共振能是一个共振分子和分子式相同的非共振分子间的能量差，已知苯、环己烯、环己烷的标准摩尔生成焓分别为 49.0、-38.5、-156.4  $\text{kJ mol}^{-1}$ ，请估算苯的共振能。（写出过程）

### 第 10 题 (14 分)

10-1 (1)  $K_2O_3$  中有两种不同的含氧阴离子，写出  $K_2O_3$  晶体中的一个式单位。

(2)  $ClF_3$  和  $AsF_5$  反应形成离子型产物，请分别指出产物中 Cl 和 As 的杂化型式。

(3)  $NO^-$  和  $H^+$  结合可以生成  $HNO$  或  $HON$ ，其中更稳定的是\_\_\_\_\_，原因是\_\_\_\_\_。

(4)  $NSO^-$  和  $SNO^-$  互为同分异构体，两者中，具有更短的氮硫键的是\_\_\_\_\_。

10-2 请将下列铅的化合物按照溶解度由低到高顺序排列。

(1)  $PbCl_2$             (2)  $PbBr_2$             (3)  $PbI_2$             (4)  $PbS$

10-3 根据 Slater 规则计算 Cu 的 3d 和 4s 轨道的  $Z_{\text{eff}}$ : 3d\_\_\_\_、4s\_\_\_\_。因此，电子首先填入的是\_\_\_\_\_轨道。

10-4 (1) 火星大气层充满了二氧化碳。火星地表温度为 220 K，压强 6.0 mmHg，将此定义为火星的标况，则在该“标况”下理想气体的体积是\_\_\_\_\_ L。

(2) 火星南极地表覆盖有干冰，温度 150 K。已知  $CO_2$  的升华焓为  $25.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，则火星南极气压为\_\_\_\_\_ mmHg。（已知 1 atm 下，干冰在  $-78.5^\circ C$  升华）