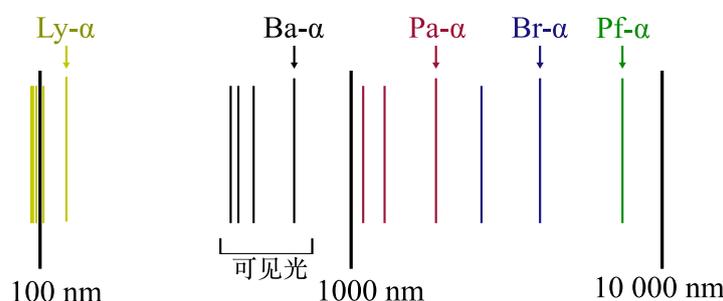


# 2019 年中学生化学金秋营试题 I 答案

2019 年 10 月 19 日 9:00-12:00 北京

**第 1 题** (12 分) 原子发射光谱是研究原子内部结构的有效手段, 使用原子发射光谱对氢原子进行分析。已知电子跃迁的选律:  $\Delta n$  不限,  $\Delta l = \pm 1$ , 将氢原子的发射光谱如下图所示:



**1-1** 已知该图中氢原子最高被激发至  $n = 6$  的激发态, 通过计算求出图中有几条分立的谱线。

**1-2** 写出从  $n_1 = 5$  到  $n_2 = 3$  所有选律允许的跃迁, 要明确写出  $n$  和  $l$ 。

**1-3** 当外界施加磁场后, 由于磁量子数不同, 谱线会发生裂分。跃迁对  $\Delta m$  有额外要求:  $\Delta m = 0, \pm 1$ 。据此分析上图所示光谱从  $n_1 = \underline{\quad}$  到  $n_2 = \underline{\quad}$  的跃迁分立谱线最多。

**1-1** 跃迁至  $n = 1$  有 5 条, 至  $n = 2$  有 4 条……一共  $5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 15$  条

**1-2**  $5s \rightarrow 3p, 5p \rightarrow 3s, 5p \rightarrow 3d, 5d \rightarrow 3p, 5f \rightarrow 3d$ , 其中  $s, p, d, f$  分别表示  $l = 1, 2, 3, 4$

**1-3** 从 6 到 5

**第 2 题** (14 分) 电化学还原  $\text{CO}_2$  是电化学中一个很重要的研究方向, 是绿色化学的代表反应。

**2-1**  $\text{Na-CO}_2$  电池是近年来化学电池研究的一个热门, 以  $\text{NaClO}_4$ -醚溶液为电解液, 多孔石墨和金属钠为电极, 写出放电时的正极负极的反应方程式。

**2-2** 在弱碱性水溶液中, 科学家设计了用硫修饰的 In 催化  $\text{CO}_2$  还原到甲酸的电解池, 其意义重大。试着写出其阴极和阳极的反应方程式。

**2-3** 在催化剂  $\text{Fe SAs/N-C}$  电极存在下, 将 2-2 中的溶液加  $\text{NaCl}$  至饱和, 再用氯碱工业的阳极反应耦合 2-2 中电池的阴极反应, 可以得到更具有经济附加值的阳极产物。写出阳极反应方程式。

**2-4**  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  是常用的电极材料, 其制备方法如下: 将  $\text{RuCl}_3$  溶于乙醇钠-乙醇 (反应 1), 将得到的物质均匀涂抹在粗糙的 Ti (处理过) 表面, 在空气中加热 (反应 2), 用去离子水清洗晾干得到  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  电极。写出以上两个反应的化学反应方程式。

**2-1** (+)  $4 \text{Na}^+ + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$

(-)  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$

10.1002/ange.201602504

**2-2** (+)  $4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$

(-)  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$

10.1038/s41467-019-08805-x

**2-3**  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

**2-4**  $\text{RuCl}_3 + 3 \text{EtONa} \rightarrow \text{Ru}(\text{OEt})_3 + 3 \text{NaCl}$

$4 \text{Ru}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 37 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{RuO}_2 + 24 \text{CO}_2 + 30 \text{H}_2\text{O}$

**第3题** (10分) 过渡金属 **M** 是银白色物质, 其最高价氧化物 **A** 是白色固体, 可以由其硫化物矿 **B** 于 600 °C 在空气中灼烧得到。A 是酸性氧化物, 难溶于水, 可以溶解于氨水中得到含氧酸盐 **C**, **C** 可以与磷的含氧酸根得到黄色沉淀 **D**。该反应用于检验磷酸根。向 **C** 的溶液中加入浓盐酸, 用 Zn 进行还原, 溶液先是变蓝, 然后变绿, 最后变为棕色氯化物 **E**。写出化合物 A~E 的化学式。

**3-1 A: MoO<sub>3</sub>, B: MoS<sub>2</sub>, C: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, D: (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, E: MoCl<sub>3</sub>**

**第4题** (16分) 元素 Li、N、H 组成的化合物 **F** 是一种储氢材料, **F** 在 200 °C、20 bar 下吸收相当于其自身质量 6.9% 的 H<sub>2</sub>, 生成两种含 Li 化合物。当温度为 280 °C 时又脱氢生成 **F**。**F** 中的氢很难释放, 但加入含 Li 的简单化合物 **G**, 可有效地促进 **F** 放氢, 当 **F** 和 **G** 的混合比例合适时, 450 °C 下放氢生成不含氢的化合物 **H**。

4-1 通过计算给出 **F** 的化学式。

4-2 写出 **F** 吸氢的化学反应方程式。

4-3 写出 **F** 与 **G** 作用放出氢气的化学反应方程式, 并解释为什么 **G** 可以使放氢反应易于进行。

4-4 由 **F** 吸氢生成的两种化合物在按一定比例混合加热, 也可反应放出氢气, 写出化学反应方程式。

4-5 若把 4-4 中两种物质中的一种, 将其 Li 换成 Mg, 可以使反应在更低的温度下进行。应把何种物质换成 Mg, 并解释原因。

**4-1 假设 **F** 为 Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> 吸氢后的化合物为 LiH 和 LiNH<sub>2</sub>, 那么反应方程式为:**



有:

$$\frac{x + y - z}{6.94x + 14.01y + 1.008z} = 0.069$$

实验发现 Li<sub>2</sub>NH 符合要求

10.1021/ie0506901

**4-2 Li<sub>2</sub>NH + H<sub>2</sub> → LiH + LiNH<sub>2</sub>**

**4-3 Li<sub>2</sub>NH + LiH → Li<sub>3</sub>N + H<sub>2</sub>, 因为 Li<sub>2</sub>NH 脱氢将导致 N 价态变化, 较为困难。加入 LiH 后产物稳定。**

**4-4 2 LiH + LiNH<sub>2</sub> → Li<sub>3</sub>N + 2 H<sub>2</sub>**

**4-5 将 LiH 换成 MgH<sub>2</sub>, 因为反应关键是 LiH 中的 H<sup>-</sup> 与 LiNH<sub>2</sub> 中的 H<sup>+</sup> 反应。更换 LiH 为 MgH<sub>2</sub> 能增加 H<sup>-</sup> 活性, 而更换 LiNH<sub>2</sub> 为 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 不增加 NH<sub>2</sub><sup>-</sup> 的活性。**

10.1016/j.jallcom.2004.03.119

**第5题** (16分) 光气俗称碳酰氯, 是剧毒物质, 曾用作毒剂用于一战。工业上生产光气过程存在如下化学平衡, 已知该反应在 99.8 °C 时  $K^\ominus = 6.8 \times 10^{-9}$ , 在 395 °C 时,  $K^\ominus = 4.5 \times 10^{-2}$ 。



5-1 已知反应体系的温度为 395 °C, 总压为 3.00 bar, 计算此时混合气体的平均摩尔质量。

5-2 保持压强为 3.00 bar, 计算 15% COCl<sub>2</sub> 分解时体系的温度。

5-3 将体系压强降为 1.00 bar, 要使 COCl<sub>2</sub> 的摩尔分数为 5-2 中的 70%, 应该如何改变温度和体积?

**5-1  $x^2/(3 - 2x) = 4.5 \times 10^{-2}$ , 解得  $x = 0.325$ , 此时  $\bar{M}_r = 88.2 \text{ g mol}^{-1}$**

**5-2  $p(\text{COCl}_2) = 2.217 \text{ bar}$ ,  $p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = 0.391 \text{ bar}$ ,  $K^\ominus = 0.0690$ 。反应  $\Delta H = 110.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。所以温度为 683 K (410 °C)**

**5-3  $x(\text{COCl}_2) = 0.517$ ,  $K^\ominus = 0.113$ 。此时温度为 701 K (428 °C), 体积变为原来的 3.53 倍。**

第6题 (28分) 有机金属化合物为无机化学开拓了新的领域。许多过渡金属配合物倾向于满足18电子规则。

6-1 根据18电子规则, 写出下列配合物x值



6-2 有机金属化合物一个典型例子莫过于 Zeise 盐  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ 。

6-2-1 试着根据你学过的理论分析画出其几何构型, 并指出其中心金属配位场分裂情况。

6-2-2 计算它中心原子的价电子数, 解释不遵循一般的 EAN 规则的原因。

6-2-3 请尝试画出乙烯与 Pt 的配位分子轨道示意图, 并解释之。

6-2-4 尝试分析 Zeise 盐中乙烯的碳碳键, 相比自由乙烯是增长还是缩短。

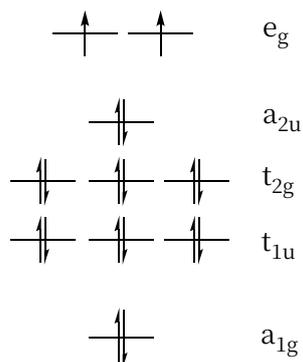
6-3 科学家发现, 4 K 下碱土金属 Ca、Sr、Ba 能与 CO 形成羰基配合物, 结果符合 EAN 规则。红外光谱中只有一个 C—O 峰。

6-3-1 写出羰基化合物的组成, 指出配合物的结构。

6-3-2 写出该配合物的所有对称元素。

6-3-3 请比较该配合物中羰基的红外振动波数较自由羰基而言是增加还是减小。

6-3-4 已知碱土金属配合物的分子轨道如下, 请判断配合物一价正离子的几何构型是否有变化, 并解释原因。

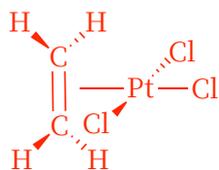


6-1 3、2、2



6-2-1 平面四方, 分裂情况为: — —

6-2-2 价电子为16个, 因为Cl为σ配体, 当配体以σ配体为主时, 12~18电子填入的是非键轨道, 即使不满足18电子规则也具有大致相同的稳定性



6-2-3 , 需要画出 Pt 的 d 电子填入乙烯π\*形成反馈π, 以及乙烯的π填入 Pt 的 d 轨道

6-2-4 增长

6-3-1  $\text{M}(\text{CO})_8$ , 具有立方体结构

6-3-2  $3 C_4$ 、 $4 C_3$ 、 $6 C_2$ 、 $6 \sigma_d$ 、 $3 \sigma_h$ 、 $i$ 、 $E$

6-3-3 减小

**第7题** (14分) 科学家发现 NbCoSb 有望成为新一代高温热电材料, 对其晶体结构进行了分析, 发现其为面心立方堆积, 已知一个 Nb 的坐标为(0, 0, 0), 一个 Co 的坐标为(0.25, 0.25, 0.25), 一个 Sb 的坐标为(0.5, 0.5, 0.5), 其在体对角线方向有三重轴, a轴方向过顶点有四重轴。

7-1 请给出一个晶胞的结构基元。

7-2 写出所有原子的原子坐标。

7-3 科学家发现其结构并不完美, 实验测得的分子式为 Nb<sub>0.84</sub>CoSb。假设 Nb 与空穴无序分布在晶胞原点, 指出实际晶体的点阵形式。

7-4 理论分析表明, Nb<sub>x</sub>CoSb 中价电子数总和会倾向于满足 18, 而晶体中多余的电子是其热电性质的关键。请写出x取何值最为合适?

7-1 Nb<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>

7-2 Nb: (0, 0, 0)、(0.5, 0.5, 0)、(0, 0.5, 0.5)、(0.5, 0, 0.5)

Co: (0.25, 0.25, 0.25)、(0.75, 0.75, 0.25)、(0.75, 0.25, 0.75)、(0.25, 0.75, 0.75)

Sb: (0.5, 0.5, 0.5)、(0.5, 0, 0)、(0, 0.5, 0)、(0, 0, 0.5)

7-4 立方 P

7-5 取 0.8

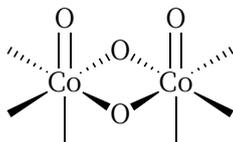
10.1021/acs.chemmater.6b04583

**第8题** (10分) CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>是一种有用的过渡金属材料。它由硝酸钴、硝酸铬和尿素混合反应获得。

8-1 写出合成 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的反应方程式。

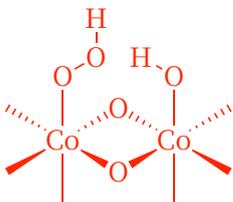
8-2 请问加入尿素的作用是什么? 这是个固相反应, 其快速进行的驱动力是什么?

8-3 高价金属的氧化物有诸多应用, 例如其可以催化水氧化产生氧气的反应。请画出下图中的钴(IV)化合物中间体和水的反应第一步获得的结构。



8-1  $3 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 20 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 3 \text{CoCr}_2\text{O}_4 + 20 \text{CO}_2 + 32 \text{N}_2 + 40 \text{H}_2\text{O}$

8-2 还原硝酸根以免硝酸盐残留在固体中。产生大量气体, 熵驱动



8-3