

第7届“金水杯”化学竞赛试题

命题人：妖梦麻薯

知识范围：国初+/国决- 难度：国初+/国决-

测试时间：3 小时 试卷共 4 页

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分值	10	18	20	10	12	9	21	100
得分								

第1题 小S的考验（10分）

很屑的小S擅长无机化学，他嫖了几道方程式题来考验你。

1-1 N_2H_4 与 ClF_3 剧烈反应，生成 2 种气体单质和一种二元化合物。

1-2 MoO_3 溶于氨水中，生成仲钼酸铵。

1-3 Au 可用通入空气的 NaCN 稀溶液溶解，氧化为一价金。

1-4 H_2AsO_3^- 与 BH_4^- 的混合溶液在酸化时生成 AsH_3 ，同时产生少量 As_2H_4 。（两个方程式）

第2题 小S的特种钢计划（18分）

作为大佬，小S想要自己炼钢，不过普通的钢无法匹配小S的实力，因此小S决定炼制合金特种钢。有 2 种金属元素 M_I 和 M_II ，它们的单质是优良的特种钢材料，其单质及化合物在钢铁的炼制与应用过程中也有重要应用。在制取合金的同时，小S也会制取一些它们的化合物，以研究它们的性质。

M_I 最常见的矿石 **A** 在电弧炉中用焦炭还原即可制得 M_I 与铁合金。此外，将 **A** 与 NaOH 混合熔融后用空气氧化①，可制得在工业上有重要作用的盐 **B**。然而，小S既没有电弧炉也无法将 NaOH 熔融，因此他使用钞能力购得 **B** 继续实验。将 **B** 用硫还原后可制得 M_I 最稳定的氧化物，绿色的 **C**。将 **C** 用铝热法还原有即可得到 M_I 的单质。

M_II 最常见的矿石 **D** 是一种氧化物，它同时也是一种重要的氧化剂。将 **D** 与 KOH 混合熔融后用 KNO_3 氧化，可制得暗绿色的 **E**，**E** 歧化得到 **F**。将 **D** 用 H_2 还原后用 H_2SO_4 溶解，可得到 **G**。电解 **G** 的水溶液，即可得到 M_II 的单质。而若是像小S一样有钱，可以用 **Pb** 加入 **G** 与 K_2SO_4 的混合溶液中氧化 **G**②，也可以得到 **F**。

2-1 请写出 M_I 、 M_II 的元素名称。

2-2 请写出 **A-G** 的化学式。

2-3 请写出①和②的化学方程式。

2-4 铁的锈蚀一直是钢铁应用上的一个难题。小S发现，用 **B** 的碱性水溶液处理铁，可以将其钝化。请写出反应方程式。

2-5 在 Bessmer 法炼钢中，Mushet 提出在用空气氧化熔融生铁中的碳时加入 M_II ， M_II 形成两种化合物进入炉渣，有效提高了钢的纯度。请写出反应方程式。（生铁中的杂质元素主要有 C、Si、P、S）

第3题 小S的奇妙结构（20分）

小S喜欢神奇的化学理论和各种复杂的结构，并把它分享给小Q欣赏。

3-1 硫元素的单质有多重环状同素异形体，小S分享了 S_8 和 S_{12} 。

3-1-1 S_8 是最常见和最稳定的同素异形体，它为 D_{4d} 点群，请画出 S_8 的结构。（可用楔形键表示）

3-1-2 S_{12} 的稳定性仅次于 S_8 ，然而 Pauling 曾错误地认为它不稳定，原因是 S_{12} 的实际结构比 Pauling 设想的更为复杂。 S_{12} 中 S 原子共面，且在平面内呈正六边形。请画出 S_{12}

的结构。(可用楔形键表示)

3-2 S 与 N 化合会形成许多有趣的二元化合物或离子。小 S 分享了 $S_4N_4^{2-}$ 与 S_4N_4 。

3-2-1 $S_4N_4^{2-}$ 为简单的平面八元环结构, 请画出结构, 并指出 $\angle N-S-N$ 与 $\angle S-N-S$ 哪个更大。

3-2-2 S_4N_4 形式上类似于 S_8 , 但结构却大不相同, 为 D_{2d} 点群, 原因是 S 原子之间有较强的相互作用。请画出 S_4N_4 的立体结构, 并用虚线表示 S 原子之间的相互作用。

3-2-3 对于这种相互作用, 可用共振杂化体解释。请画出能解释上述作用的共振结构式。(不必画出全部结构)

3-3 S 作为配位原子有着丰富的结构。小 S 分享了 S^{2-} 与 S_2^{2-} 的一些神奇结构。

3-3-1 均由 S^{2-} 参与配位的 $S_4[Fe(NO)]_4$ 与 $SZn_4(S_2AsMe_2)_6$ 属于相同的点群, 请画出它们的结构。(双齿配体 S_2AsMe_2 可用 -L- 表示)

3-3-2 S^{2-} 与 S_2^{2-} 均参与配位的 $(CoCp)_4S_2(S_2)_2$ 中每个 Co 均与 3 个 S 原子配位且化学环境各不相同, 请画出它的结构。(可省略 Cp)

3-3-3 由 S_2^{2-} 参与配位的 $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ 中, 每个 Mo 与 8 个 S 原子配位, 但是它的对称性很低, 仅有一个穿过 2 个 Mo 原子的 C_2 轴。并且经过若干次任意对称操作后, 两个 Mo 仍可明确区分。请画出它的结构。

第 4 题 小 S 的含氧晶体 (10 分)

小 S 喜欢神奇的晶体结构, 由于氧元素是矿物中分布最广的元素, 小 S 用氧为关键字在网上搜索晶体, 搜到了一种神奇的, 化学式为 $BaCaFe_4O_8$ 的晶体。于是, 小 S 把这个晶体分享给了小 Q。

4-1 已知该晶体为六方晶系, $Z=1$, $a=b=5.407\text{\AA}$, $c=7.703\text{\AA}$ 。请求出它的密度。

4-2 小 S 之所以觉得这个晶体神奇, 是因为在这个晶体中 Ba 与 12 个 O 配位。已知 Ba 的配位多面体有一个 S_6 反轴, 请画出它的结构。

4-3 在这个晶体中, 所有金属原子都填充在六方晶系普遍的 a,b,c 位置上。小 S 进一步发现, 它们都只与 O 配位, 并且 Ca 为正八面体配位, Fe 为正四面体配位。请画出以 Ba 原子为顶点时, 它的一个晶胞的 a 轴与 c 轴投影, 并指出 O 的各种配位数和它们的个数比。

第 5 题 小 S 的尾气研究 (12 分)

汽车尾气一直是环境污染的罪魁祸首之一, 特别是小 S 经常在堵车时横穿马路, 每次都要吸一大口尾气, 他因此对尾气深恶痛绝。于是, 小 S 决定发挥自己的实力, 研究汽车尾气的产生与反应。

5-1 汽车尾气中的 N_2O 分解需要催化剂, 可以使用半导体催化。 N_2O 在 n 型半导体和 p 型半导体表面上的吸附反应如下:

n 型: $N_2O + \bullet (\text{自由电子}) \rightarrow N_2O(\text{ads})$

p 型: $N_2O \rightarrow N_2O(\text{ads}) + \oplus (\text{空穴})$

请比较两种吸附反应的快慢, 并说明理由。

5-2 汽车尾气中含有 NO 和 CO, 它们之间可以反应。 $2NO(g) + CO(g) \rightleftharpoons N_2O(g) + CO_2(g)$ 这个反应被小 S 看上了, 小 S 希望让 NO 和 CO 这么反应来去除它们。热力学数据如下表:

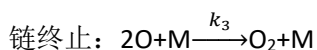
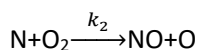
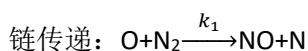
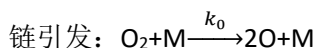
	NO(g)	$N_2O(g)$	CO(g)	$CO_2(g)$
$\Delta_f H_m(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	+91.3	+81.6	-110.5	-413.3
$S_m(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	+210.8	+220.0	+197.7	+119.4

5-2-1 请求出 350K 下该反应的 ΔG 。

5-2-2 小 S 失望地发现, 在汽车尾气的环境下该反应几乎不发生, 需要在过渡金属催化才

快速发生。请据此推测出一个关键中间体，并解释造成以上现象的原因。

5-3 汽车尾气中的 NO 是在汽缸的高温环境下由 N_2 和 O_2 反应产生的，该反应为链式机理：



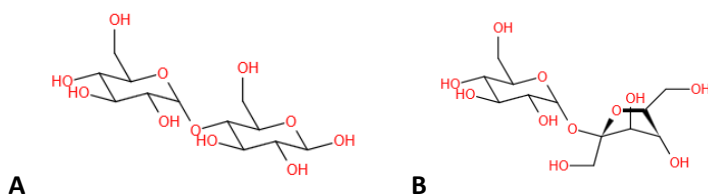
该反应的速率方程表达式为： $-\frac{d[N_2]}{dt} = k[N_2][O_2]^{\frac{1}{2}}$ 。

请利用稳态近似，用 k_0, k_1, k_2, k_3 表达出 k 。

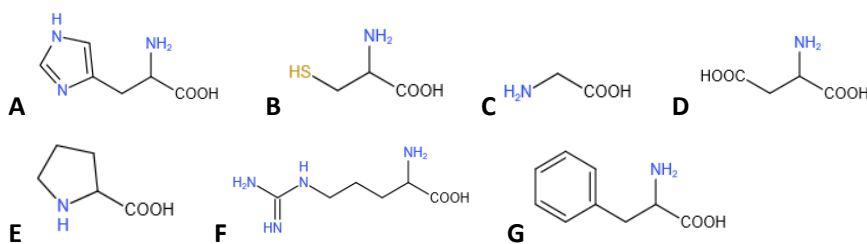
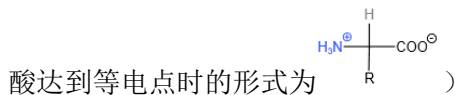
第 6 题 小 Q 的考验（9 分）

很细的小 Q 擅长有机化学，他希望你能知道一些有机物的基本性质。

6-1 小 Q 给出了两种二糖，请找出哪种二糖拥有半缩醛羟基，并指出它的位置。



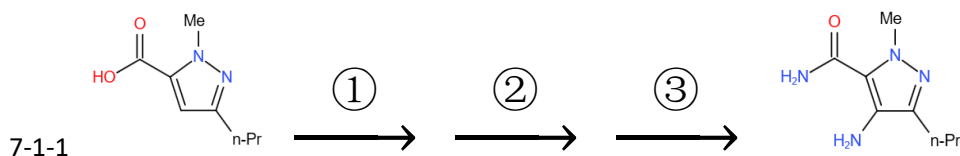
6-2 小 Q 给出了七种氨基酸，请对这七种氨基酸达到等电点时的 pH 从大到小排序。（氨基



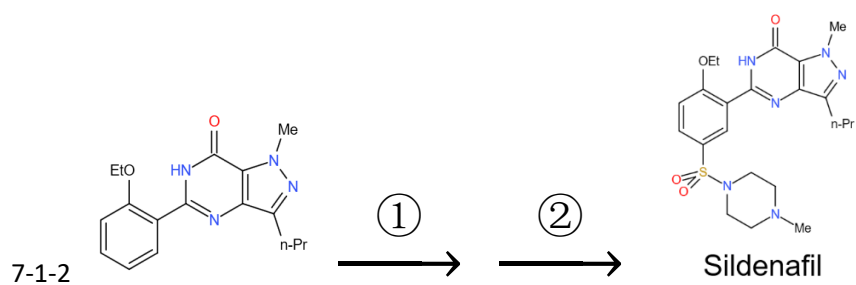
第 7 题 小 Q 的降压药（21 分）

小 Q 和小 S 是好朋友，他们经常一起组队打《荒野乱斗》。但是，由于小 S 的操作过于下饭，小 Q 经常被小 S 搞得血压拉满，长此以往，小 Q 觉得应该早做打算，不然自己迟早要得高血压。于是小 Q 找了两款降压药。

7-1 小 Q 找的第一款降压药名为 Sildenafil，然而，令人失望的是，小 Q 在将它制取出来后发现这种药降压效果并不显著，并且有一种很大的，出乎意料的副作用。以下是小 Q 制取 Sildenafil 的某几步反应，小 Q 希望你补全反应条件。



请写出①，②，③代表的条件。



请写出①，②代表的条件。

7-2 小 Q 找的第二款降压药名为 Reserpine，这是一款经典的降压药，小 Q 算是找对了。虽然 Reserpine 的制取过程有些复杂，但是小 Q 仍然将它制取了出来。下面是小 Q 制取 Reserpine 的步骤节选，小 Q 希望你补出用数字代表的物质。

