

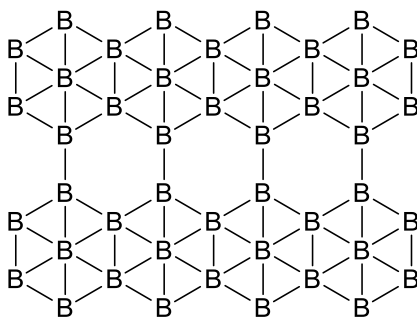
第1届HChO化学竞赛联考试题

第1题 (13分)

- 1-1 在有水存在的情况下, CuCl 会被氧气氧化, 写出该反应的方程式。
- 1-2 氯化物与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和浓硫酸一起加热时, 得到暗红色的馏出物, 写出该反应的方程式。
- 1-3 光照下, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 分解, 留下绿色的沉积物 (唯一气体产物为 CO_2), 写出该反应的方程式。
- 1-4 用氰化钠的水溶液淋洗金矿, 可以将其中的单质金溶解:
- 1-4-1 写出该反应的方程式, 并说明该反应为何能够发生。
- 1-4-2 王水同样可以溶解金单质, 为什么不用王水处理金矿?
- 1-5 亚硝酰正离子, NO^+ , 在反应中体现很强的 Lewis 酸性, 写出下列反应的方程式。
- 1-5-1 二氧化氮溶于浓硫酸中, 可生成亚硝酰正离子。
- 1-5-2 三氯化铁溶于液态四氧化二氮, 可制备无水硝酸铁。

第2题 (7分)

- 2-1 今年, 我国科学家合成出一种新型的硼单质, 从而填补了二维结构超导材料的空白。其具有如下的单层结构, 试用粗线画出该结构的两种面积最小的二维晶胞。



- 2-2 最近合成出一种新型铬络合物, 其阴离子的化学式为 $[\text{CrN}(\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)_2]^-$, 由该络合物的结构特点, 科学家将其命名为 “CrN123”。指出 CrN123 中铬元素的氧化态并画出它的结构简式 (二异丙基氨基用 NR_2 表示即可)。

第3题 (6分)

在水溶液中存在如下的平衡:



- 3-1 计算 0.05 mol L^{-1} 硫酸酸化的 0.1 mol L^{-1} 重铬酸钾溶液中, HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的浓度。
- 3-2 计算该体系中 CrO_4^{2-} 离子的浓度。
- 3-3 计算 Ag_2CrO_4 在该体系中的溶解度 (物质的量浓度), 忽略溶解后溶液中铬元素的总浓度发生的变化, Ag_2CrO_4 的溶度积为 1.12×10^{-12} 。

第4题 (8分)

- 4-1 当一种溶质在水中和有机溶剂中分配达到平衡时, 溶质在两相中的质量浓度之比称为分配系数, 用符号 D 表示; 萃取出的溶质占溶质总量的比例称为萃取率, 用符号 E 表示:

$$D = \frac{c(\text{有})}{c(\text{水})}; E = \frac{D}{D + V(\text{水})/V(\text{有})}$$

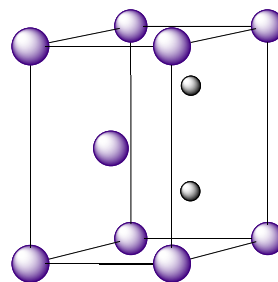
室温下碘在四氯化碳中和在水中的 D 为 60, 若 100 毫升水中溶解有 0.030 克的碘, 试计算:

- 4-1-1 为了使水中碘的含量降低至 0.015 克, 问应加入多少毫升的四氯化碳?
- 4-1-2 若用 10mL 四氯化碳萃取, 碘含量将降低至多少? 若用 5mL 四氯化碳萃取两次呢?

4-2 1g 的纯金可以被打制成 0.5m^2 的金箔, 试求算: 这样的金箔薄到了多少层金原子?
已知: 单质金为立方最密堆积, 金原子的原子半径为 144pm。

第5题 (7分) 称取 0.9987g 重铬酸钾, 配制为 250.00mL 标准溶液。以稀硫酸溶解 0.3170g 铁矿石样品(样品中只有铁元素参与后续反应)后, 滴加三氯化钛溶液至出现浅蓝色, 以将全部的铁元素还原为二价铁。加入 10 mL 硫磷混酸与 2 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 用上述重铬酸钾标准溶液滴定。溶液变为紫红色时, 消耗滴定剂 22.91mL。
为使测量结果准确, 做如下的空白实验: 将硫磷混酸加入 5.00mL 硫酸亚铁铵溶液中, 加入适量去离子水与 2 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 用重铬酸钾标准溶液滴定, 消耗滴定剂 24.82mL; 随即再加入 5.00 mL 相同的硫酸亚铁铵溶液, 立即滴定, 消耗滴定剂 24.37mL。写出滴定反应的化学方程式, 并计算样品中铁元素的含量。

第6题 (11分) 某二元化合物的晶胞如右图所示, 图中小球为金属原子, 大球为非金属原子, 所有原子均在晶胞中。其晶胞参数 $a = 0.3374\text{ nm}$, $c = 0.5187\text{ nm}$, $\gamma = 120^\circ$ 。



6-1 观察该化合物的晶胞, 回答下面的问题:

6-1-1 写出该化合物的化学式(金属用 **M** 表示, 非金属用 **N** 表示)。

6-1-2 写出该晶体的结构基元的内容。

6-1-3 金属原子占据何种类型的多面体空隙, 填隙率是多少?

6-1-4 非金属原子处于金属原子的何种配位中?

6-2 对该晶胞进行晶胞变换, 画出得到的新晶胞。

6-3 若该晶体的密度 $D = 5.910\text{ g cm}^{-3}$, 则通过计算写出该物质的化学式

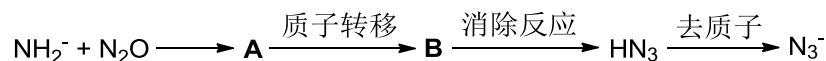
第7题 (8分)

7-1 工业上生产联氨(N_2H_4)的主要方法为: 在碱性溶液中, 用次氯酸钠对氨进行部分氧化, 其方程式为: $2\text{NH}_3 + \text{NaOCl} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 。该反应的过程可分为两个阶段: 氨分子发生反应生成中间体 **X**, **X** 和另一分子的氨反应生成联氨。写出 **X** 的化学式, 并写出这两个阶段各自的方程式。

7-2 叠氮化钠(NaN_3)可由一氧化二氮通入熔融的氨基钠制得。

7-2-1 写出该反应的方程式。

7-2-2 这个反应的反应过程如下:



若用 ^{15}N 标记的 N^{15}NO 做反应物, 则可得到中间的氮被标记的 N^{15}NN^- 离子。试画出带负电荷的中间体 **A** 和 **B** 的结构简式。

7-3 白磷(P_4)于 30% 的氢氧化钠溶液中歧化, 生成膦和次磷酸钠(NaH_2PO_2)。

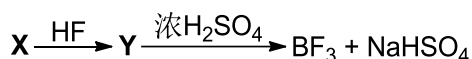
7-3-1 写出该反应的方程式。

7-3-2 该反应可认为是白磷先水解生成膦和中间体 **C**, **C** 进一步水解生成次磷酸钠。画出中间体 **C** 的结构简式。

第8题 (10分)

8-1 化学式为 $\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ 的配合物的结构可看作一个铜原子构成的四面体环绕着一个中心氧原子, 而氯原子有桥基氯原子和端位氯原子两种化学环境。画出该络合物的结构示意图。

8-2 制备三氟化硼的步骤如下图所示：

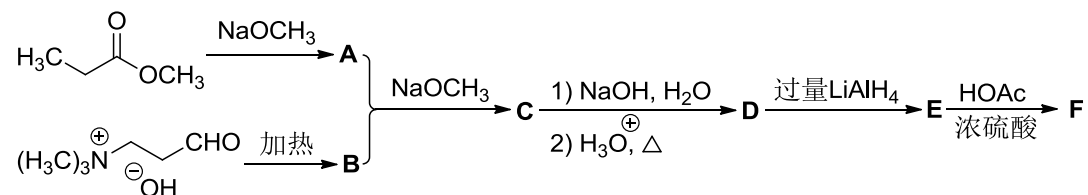


X 是一种常见的硼酸盐，在分析化学中广泛用作酸碱滴定基准试剂；**Y** 的摩尔质量为 333.22。写出 **X** 和 **Y** 的分子式，画出 **Y** 中阴离子的结构，并写出第一步反应的化学方程式。

8-3 在四乙氧基钛的四聚体 $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_4$ 中，有两种化学环境不同的钛原子以及两个成四根键的氧原子。画出该络合物的结构示意图（乙氧基以 O 表示即可）。

第 9 题 (10 分)

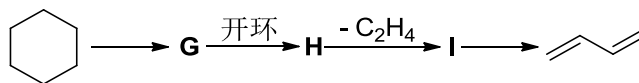
9-1 根据所列反应条件，画出有机物 **A**、**B**、**C**、**D**、**E** 和 **F** 的结构简式。已知：**C** 中不含乙基；**F** 的化学式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 。



9-2 烷烃的热裂反应可以得到乙烯等简单化合物，如：



环己烷热裂，则可得到丁二烯和乙烯，该反应的反应过程如下：



9-2-1 画出含有自由基的中间体 **G**、**H** 和 **I** 的结构简式。

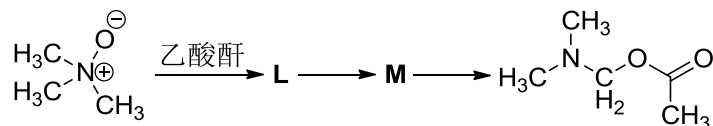
9-2-2 该反应还生成了什么物质？

第 10 题 (8 分) 在有机化合物中，如果我们使两个由共价单键相连的原子的电性相同，那么这根共价键就倾向于断开而发生新的反应。

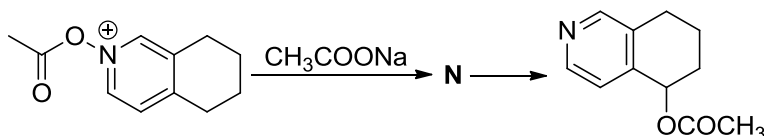
10-1 (E)-苯基甲基酮肟在酸性条件下会发生贝克曼重排反应，画出该反应的关键中间体的 **J**（带电荷）的共振式以及产物 **K** 的结构简式。

10-2 在氧化三甲胺与乙酸酐反应得到 α -乙酰氧基三甲胺的过程中，同样具有相同电性的原子形成的共价键发生了断裂。

10-2-1 完成以下反应，画出关键带电荷中间体 **L** 和 **M** 的结构简式。



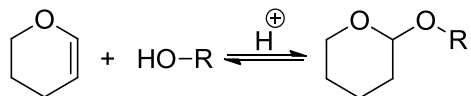
10-2-2 完成下列反应，画出关键中间体 **N** 的结构简式。



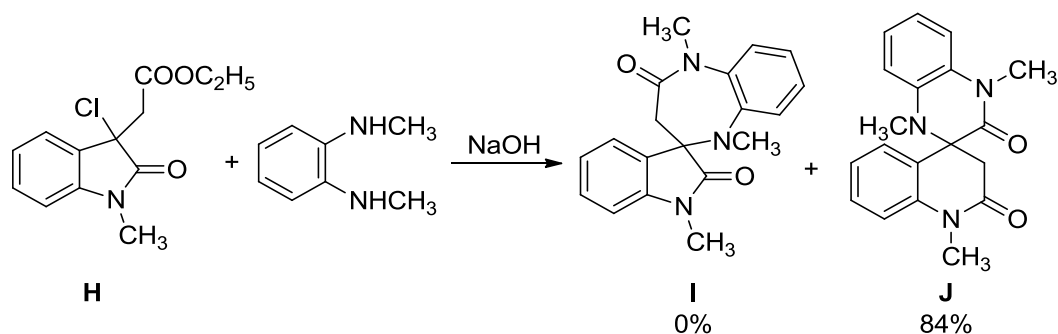
第 11 题 (12 分)

11-1 简述在对苯胺进行硝基化反应时,邻位硝化的产物与间位硝化的产物的比例为 1 : 23.5 的具体原因。

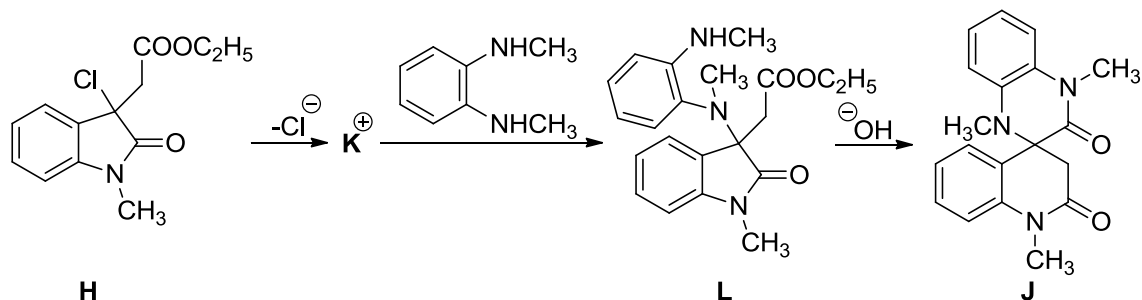
11-2 采用弯箭头表示电子对的转移,画出如下反应详细的,分步的反应机理。



11-3 在试图由内酰胺 **H** 与 *N,N'*-二甲基邻苯二胺进行缩合反应时,并没有观察到预期的含有七元环的化合物 **I** 的生成。事实上,该反应反而以高产率生成了 **I** 的异构体 **J**:



生成 **J** 的过程如下:



11-3-1 化合物 **H** 失去氯离子形成了正离子 K^+ , 简述该正离子能够稳定存在的具体原因。

11-3-2 画出由 **L** 生成 **J** 的反应过程。

11-3-3 观察如下的反应,画出产物 **M** 和 **N** 的结构简式。已知 **N** 中有 6 种化学环境的氢; 体系中还观察到甲基乙基醚的生成。

