学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

中学化学奥林匹克化学竞赛复赛试题

BOOK

内部资料 非卖品

1986 年竞赛试题

原子量： H 1， C 12， O 16， F 19， Ne 20， S 32， Na 23， Ag 107.9， Cl 35.5， Fe 55.85， Al 27。

一、填空题(26 分)

1．化学是研究_____的一门基础自然科学。它是以_____为基础的科学，因此学习化学必须_____。

2．原子具有半充满的 2p 亚层结构的元素是_____(填写元素符号，下同)，具有半充满的 3d 亚层结构的一种元素是_____，具有$(n-1)d^{10}ns^0$结构的元素是_____；原子半径最小的元素是_____，原子半径最大的元素是_____；第一电离能最小的元素是_____，第一电离能最大的元素是_____；最小的阳离子是____，最小的阴离子是____；电负性最大的元素是____。

3．2 克 H_2 和 2 克 D_2，其质子数之比是____，中子数之比是____，核外电子数之比是____，标准状况下的体积比是____。

4．实验室制备 H_2、CO_2、Cl_2、CO、NH_3，可用启普发生器制备的有____，可用排水法收集的有____，可用向上排气法收集的有____，可用向下排气法收集的有_____。这几种气体中，具有氧化性而没有还原性的气体是____。

5．某些化学试剂需要特殊的保存方法，如金属钠需保存于____中，少量白磷需置于____中。

6．用硫化亚铁和稀盐酸反应，得到气体 A 和溶液 B。

(1)取 B 溶液少量，加入氯水得到溶液 C，发生的现象是_____，化学方程式为_____。

(2)取 B 溶液少量，加入氢氧化钠溶液，产生的现象是_____，最后变为____色，化学方程式为_____，_____。

(3)取 C 少量，通入气体 A，有浅黄色沉淀产生，离子方程式为____。该方程式中氧化剂是____，氧化产物是____。

7．一固体混合物，其中可能含有 $MgCO_3$，Na_2SO_4，$Ba(NO_3)_2$，$AgNO_3$ 和 $CuSO_4$。它们溶于水后得无色溶液和白色沉淀；此沉淀可溶于盐酸并冒气泡；而无色溶液的焰色反应呈黄色。试根据以上现象，判断此混合物中一定存在的物质有_____，一定不存在的物质有____。

8．在 $10cm^3$ 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$KI 溶液中加入 8—10 滴相同浓度的 $AgNO_3$ 溶液，边滴边振荡，得到____，通以直流电，则发现____极附近颜色加深。

9．若不慎将 $AgNO_3$ 溶液滴落在皮肤上，则在皮肤上留下黑色斑点。该变化的化学方程式是____。

10．粗盐酸呈黄色，这主要是由于含有____等杂质的缘故。用此种盐酸与锌反应，则溶液褪为无色。褪色的反应式是____。

11．实验室制备的氯水和硫化氢水放置 1—2 天后，往往失效。前者变化的反应式是____，后者变化的反应式是____。

二、选择题(22 分)

下列各题可能有 1～2 个正确答案，也可能没有正确答案。有正确答案者，将其标号(A、 B、 C、 D、 E)填入括号内；没有正确答案者，则填写“×”号。若试题只有一个正确答案，选答两个者不给分；若试题有两个答案者，全对才给分。

1．电子层结构为[Ar]$3d^6$的离子是 [ ]

A. Mn^{2+} B．Fe^{3+} C．Co^{3+} D．Ni^{2+}

2．下列微粒中与 NH^+_4 离子的质子总数和电子总数都相同的是 [ ]

A．Mg^{2+} B．K^+ C．Na^+ D．Ne E．H_3O^+

3．1 克下列气体，在标准状况下占据最大体积的是 [ ]

A．乙烷 B．氟气 C．硫化氢 D．氧气 E．氖气

4．下列气体中，对热最不稳定的是 [ ]

A．H_2O B．H_2S C．PH_3 D．HF

5．下列各组物质，不属于同素异形体的是 [ ]

A．红磷与白磷 B．水和重水

C．^{16}O 与 ^{18}O D．氧气与臭氧(O_3)

6．下列实验事实能证明硫酸是强酸的是 [ ]

A．使石蕊试纸变红 B．和铜反应

C．与锌反应产生氢气 D．与氯化钠固体反应制取氯化氢

E．与磷酸钙反应制取磷酸

7.有一可逆反应：C(固) $+H_2O$(气) $\rightleftharpoons$ CO(气) $+H_2$(气) -热量 在某温度下达到平衡。下列说法中正确的是 [ ]

A．达到平衡时，各反应物与生成物浓度一定相等

B．升高温度，使正向反应速率增大，逆向反应速率减小，故平衡向右移动

C．由于反应前后分子数相等，所以增加压力对平衡无影响

D．加入正催化剂使正向反应速率增大，故平衡向右移动

8．在一定条件下进行的下列反应中，既不是氧化—还原反应，又不是水解反应的是 [ ]

A． $SO_2+H_2O \rightleftharpoons H^++HSO_3^-$ B． $Cl_2+H_2O \rightleftharpoons HClO+HCl$

C．$SO^{2-}_3+H_2O \rightleftharpoons HSO^-_3+OH^-$ D．$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$

9．0.1mol·dm^{-3}碳酸钠溶液中，欲使[CO^{2-}_3]接近 0.1mol·dm^{-3}，则应向溶液中加入或通入 [ ]

A．NaOH B．CO_2 C．HCl D．NaCl 溶液

10．把铁片投入下列溶液中，(必要时加热)，铁片溶解，且没有气体产生的是 [ ]

A．H_2SO_4 B．$Al_2(SO_4)_3$

C．$FeSO_4$ D．$Fe_2(SO_4)_3$

11．下列溶液中 pH 值最小的是 [ ]

pH 值最大的是 [ ]

A．0.1mol·dm^{-3}Hac B．0.01mol·dm^{-3}HAc

C．0.1mol·$dm^{-3}H_3PO_4$ D．0.01mol·$dm^{-3}H_3PO_4$

E．0.1mol·dm^{-3}HCl　　F．0.1mol·$dm^{-3}H_2SO_4$

12．下列说法正确的是　　[　　]

A．将 NaOH 和氨水溶液各稀释一倍，则两者的 OH^-离子浓度均减小到原来的二分之一

B．HCl 溶液的浓度是 HAc 溶液浓度的二倍，则 HCl 溶液中$[H^+]$也为 HAc 溶液中$[H^+]$的二倍

C．中和等体积同浓度的 HCl 和 HAc 溶液所需要的碱量相等

D．弱酸的浓度越小，其电离度也越大，所以酸性也越强

13．胶体区别于其它分散系的本质特征是　　[　　]

A．胶体微粒带电荷

B．分散质微粒直径在 10^{-9}–10^{-7}m 之间

C．可产生了铎尔现象

D．胶体微粒做布朗运动

E．胶体微粒不能穿过半透膜

14．用石墨电极电解下列溶液，一段时间后阴极增重，溶液 pH 值降低的是　　[　　]

A．H_2SO_4 B．$MgCl_2$　C．KOH　D．$CuSO_4$　E．$CuCl_2$

15．氢气和一氧化碳的混合气体 30cm^3，完全燃烧共用去氧气 15cm^3，此混合气体中氢气和一氧化碳的体积比是　　[　　]

A．1∶1　B．2∶1

C．3∶1　D．任意比　E．以上都不对

16．浓度为 0.1mol·dm^{-3}某一元弱酸 HA，其 pH 值等于 3，该酸在 0.1mol·dm^{-3}时的电离度为　　[　　]

A．0.01%　B．0.3%　C．1%　D．3%　E．9%

17．在标准状况下，13 克某气体的分子数与 14 克乙烯的分子数相等，则某气体的密度是　　[　　]

A．11.6 克/分米^3　B．1.16 克/厘米^3

C．1.16 克/分米^3　D．1.25 克/分米^3

E．1.25 克/厘米^3

18．0.2mol·$dm^{-3}Al_2(SO_4)_3$溶液 100cm^3与 0.3mol·$dm^{-3}(NH_4)_2SO_4$溶液 200cm_3混合后，需至少加入 0.4mol·dm^{-3}NaOH 溶液多少 cm^3便仍可得到澄清溶液　　[　　]

A．350　B．400　C．550　D．700　E．850

三、(本题共 12 分)

现有无色晶体 A 和白色固体 B，分别加水配成无色溶液。A 溶液的焰色反应为紫色，B 溶液的焰色反应为黄色。

1．取 A 溶液少许，加入 $Ba(NO_3)_2$溶液，有白色沉淀 C 生成，加入稀 HNO_3后，沉淀仍不消失；

2．取 A 溶液与 B 溶液混合有白色沉淀 D 生成，且有无色气体 E 生成，气体 E 可使澄清石灰水混浊；

3．取 B 溶液少许加入 $MgCl_2$溶液不生成沉淀。然后加热，析出白色沉淀 F 和气体 E；

4．白色沉淀 D 溶于适量盐酸，生成无色溶液 G，D 溶于 NaOH 溶液生成无色溶液 H，G 与 H 混合又生成 D。

根据以上事实判断：A 是____(填分子式，下同)，B 是____，C 是____，D 是____，E 是_____，F 是____，G 是____，H 是____。并写出下列反应的离子方程式：

(1)A 溶液与 B 溶液混合：_____。

(2)B 溶液与 $MgCl_2$ 溶液混合并加热：_____。_____。

(3)D 溶于 NaOH 溶液：_____。

(4)G 溶液与 H 溶液混合：_____。

四、(本题共 7 分)

用标准 NaOH 溶液滴定食醋中醋酸的含量，实验过程如下：

(1)配制 0.1NNaOH 溶液 250cm^3；

(2)准确地取食醋 10cm^3，稀释至 100cm^3，然后取出稀释后的食醋 20cm^3 置于锥形瓶中，并加入指示剂；

(3)滴入 NaOH 溶液，至指示剂刚好变色；

(4)记下 NaOH 溶液的用量。重复操作一次，求出 NaOH 溶液用量的平均值。

回答下列问题：

1．简述配制 0.1NNaOH 溶液的步骤(要求写出所需主要仪器，不要求计算具体数字)

2．如果两次滴定，NaOH 溶液的平均用量为 15cm^3。求①食醋的当量浓度；②假设食醋的密度为 1 克/厘米 ^{3}，求食醋的百分比浓度。

五、(本题共 6 分)

有 A、B、C 三种有机物，A、B 是烃类，分子里所含碳原子数相同；C 是烃的含氧衍生物，并且已知：

(1)每摩 A 在一定条件下能与 4 摩氢气发生加成反应，生成乙基环己烷。而且 A 在一定条件下能发生加聚反应生成高分子化合物。

(2)B 不能使溴水褪色，但能使酸化的 $KMnO_4$ 溶液褪色，它的氧化产物在一定条件下能与乙二醇发生缩聚反应生成一种聚酯纤维。

(3)C 在常温下是无色，有强烈刺激性气味的液体，滴几滴到 Na_2CO_3 溶液中能放出 CO_2 气体，在得到的混合溶液中加入新制的 $Cu(OH)_2$，并加热至沸，出现砖红色沉淀。根据以上情况，推断 A、B、C 的结构简式和名称。

六、鉴别题(12 分)

现象 试剂 物质	
$NaNO_3$	
NH_3 水	
$BaCl_2$	
Na_2S	
KI	

现象 试剂 物质	
KCl	
$(NH_4)_2SO_4$	
$Al(NO_3)_3$	
$MgCl_2$	
$AgNO_3$	

上列两组物质，都是无色溶液，每组只用一种试剂同时鉴别它们。将合适试剂和实验现象填充在下列表格中。

七、计算题(15 分)

1．碳酸钠样品里含有杂质碳酸氢钠，现取 5.00 克碳酸钠样品，加热到质量不再减少为止。将所放出的气体经浓硫酸干燥，用过氧化钠吸收，同时有氧气放出。在 25℃，101kPa 下测得氧气的体积为 38.53cm^3。求样品中碳酸钠的百分含量。

2.在 0.600 克的铁粉、铝粉、氯化钠和碳酸钠混合物中加入 1$mol\cdot dm^{-3}$ 的盐酸溶液 20.0cm^3，产生 205cm^3 气体(标态下)。将所产生的气体通过氢氧化钾溶液，气体的体积减少到 131cm^3(标态下)。又在用酸处理后的溶液中加入过量的硝酸银溶液，得到 3.14 克氯化银沉淀。求此混合物中铁粉、铝粉、氯化钠和碳酸钠的含量各为多少克。

1986 年复赛试题

一、填空题(20 分)

1．氯气和二氧化硫都具有漂白作用，将两种气体同时作用于潮湿的有色物质，物质的颜色____，原因是_____。

2．组成和结构相似的物质随着分子量的增大，熔、沸点升高，如 N_2 的分子量是 28，O_2 的分子量是 32，所以 O_2 的沸点(−183℃)比 N_2 的沸点(−196℃)高。按此推测，NO 的分子量是 30，它的沸点位于 N_2 和 O_2 之间，这一推测____(填对或不对)，原因是_____。

3．根据路易斯酸碱理论，凡能给出电子对的分子或离子都是碱(如 NH_3)，凡能接受电子对的分子或离子都是酸(如 Cu^{2+})。据此，路易斯酸中某原子价层应有____，路易斯碱中某原子的价层应有____。

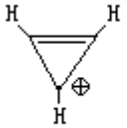
4．从定性的角度来说，“熵”是一种无序性或混乱度的量度。高度无序的物质具有高的熵值，低熵值总是和井然有序的物质联系在一起的。试判断下列过程熵值的变化情况(增大，还是减小？)

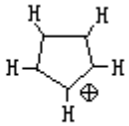
(a)结晶____，(b)气化____，(c)水电解生成氢气和氧气____，(d)装订一本书____。

5．根据现代理论观点，芳香族化合物的分子平面的上面和下面必须具有环状的离域π电子云，而这个π电子云必须含有总数为(4n+2)个π电子，(n≥0 的自然数)。苯、萘、蒽符合此条件。

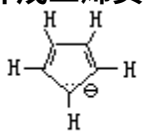
判断下列化合物是否具有芳香性：

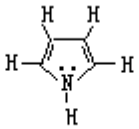
(a)环丙烯正离子 (b)环戊二烯正离子

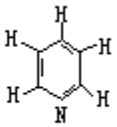




(c)环戊二烯负离子 (d)吡咯 (e)吡啶







6．用高能量的中子($^{1}_{0}n$)轰击$^{285}_{92}U$，发生一系列的裂变反应，其中一个常见的裂变反应如下，请完成之。

$$^{285}_{92}U + ^{1}n \rightarrow ____ + ^{90}_{36}Kr + 3^{1}_{0}n$$

7．现代的原子结构理论认为，在同一电子层上，可有 s、p、d、f、g、h……等亚层，各亚层分别有 1、3、5、……个轨道。试根据电子填入轨道的顺序预测：

(1)第八周期共有____种元素；

(2)原子核外出现第一个 6f 电子的元素的原子序数是_____；

(3)根据“稳定岛”假说，第 114 号元素是一种稳定同位素，半衰期很长，可能在自然界都可以找到。试推测第 114 号元素属于____周期，____族元素，原子的外围电子构型是____。

二、写出下列各过程的有关反应式，并进行有关计算(18 分)

1．由焦炭、水和空气制硝酸；

2．由银制硝酸银。若有 10.8 克纯银需用密度为 1.180 克/厘米^{3}的 30%HNO_3多少毫升？

3．由硝酸银制银镜，如药物材料不够可自己补充。(已知 Ag 的原子量为 108)。

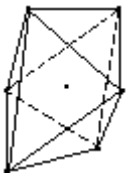
三、(本题共 15 分)

有两种配位化合物具有同一实验式：$Co(NH_3)_3(H_2O)_2ClBr$，但其配离子的组成不同。A 为 $[Co(NH_3)_3(H_2O)BrCl]Br \cdot H_2O$，B 为 $[Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Br_2$。

1．分别为 A、B 命名；

2．试设计两种实验方案来鉴别 A 和 B；

3．A 的配离子为八面体构型(如右图所示)画出它可能的异构体的图形。



四、(本题共 16 分)

有三种苯的取代衍生物甲、乙和丙，分子式均为 C_9H_{12}，其可能的异构体有_____。

甲氧化得到一元羧酸，甲可能的异构体为____，同时经硝化得两种一硝基化合物，因此甲为____。

乙氧化得到二元羧酸，乙可能的异构体为____，经硝化也得到两种一硝基化合物，故乙只能是_____。

丙氧化得到三元羧酸，可能的异构体为_____，但经硝化只得到一种一硝基化合物，故丙只能是____。

五、(本题共 15 分)

温度为 0°C时，三甲胺的密度是压力的函数，有人测得了如下数据：

P/(afm)	0.2	0.4	0.6	0.8
$d/(g \cdot l^{-1})$	0.5336	1.079	1.6363	2.2054

试根据以上数据计算三甲胺的分子量。(提示：要准确测定分子量，必须在实际气体的压力十分低的极限情况下，即 p→0 时，应用理想气体的气态方程式计算，然后作图外推，才能得到较准确的结果。)

六、(本题共 16 分)

实验测得碱土金属卤化物气态分子的几何构型有两种：一种为直线型，一种为弯曲形。如 BeF_2，$CaCl_2$和 SrI_2。分子为直线形(其中键角∠XAX=180°)；MgF_2和 BaI_2分子为弯曲形(∠XAX＜180°)等。

价键理论认为,AX_n型分子的几何构型取决于中心原子 A 所采取的杂化轨道类型，而 A 原子取何类型杂化轨道除考虑对称性因素外，还要考虑能量因素，即激发能尽可能小，而真实键能尽可能大，并假定真实键能与轨道强度 s 的平方和 Σs^2 成正比。对于 AX_2型分于，该理论方法的主要结论如下：

A 杂化轨道类型	键角	激发能	Σs^2
sp	180°	P^*_{sp}	7.465
sp^2	120°	$1.33P_{sp}$	7.928
sp^3	109.5°	$1.5P_{sp}$	8.000

*P_{sp}——是激发一个 ns 电子到 np 轨道上所需要的激发能。

请根据上述实验事实和价键理论的结论

1．找出碱土金属卤化物气态分子几何构型的一般规律。(用图表形式表明)。

2．根据你得出的规律，预言 BaF_2，$BeCl_2$，$CaBr_2$和 MgI_2分子的几何构型。

3．用价键理论定性阐明你得出的规律。分析问题时，可能用到的知识补充如下：

P_{sp}规律：Be＞Mg＞Ca＞Sr＞Ba。

键长规律：M—F＜M—Cl＜M—Br＜M—I。

1987 年竞赛试题

原子量：H 1.01，C 12.0，O 16.0，B 10.8，Cl 35.5，S 32.1，K 39.1

一、填空题(共 20 分)

1．36 克水和 100 克重水(D_2O)分别与足量的金属钠反应，产生的气体体积之比为____。

2．不挥发的溶质能降低溶剂的蒸气压，因而使它的溶液的沸点比纯溶剂的沸点____。

3．固体 NaCl 与浓硫酸反应得到 HCl 气体，固体溴化钠与浓 H_2SO_4 反应得到____，说明 Br^-的还原性比 Cl^-强。

4．在浓度一定时，升高温度使反应速度增大的主要原因是_____。

5．氯水中含有____等分子和____等离子。

6．在 $NaHCO_3$、$(NH_4)3PO_4$、$FeCl_3$、KCN、NH_4NO_3、KCl、NH_4Ac 等盐溶液中，____显酸性，____显碱性。

7．在络合物中，影响中心离子配位数多少的因素为：中心离子的电荷数愈高，配位数愈____，中心离子的半径愈大，配位数愈____，配位体的半径愈大，配位数愈____，配位体的电荷数愈高，配位数愈____。

8．已知 A 元素原子最外层电子数为 2，次外层为 8 个电子，B 元素核外电子数比 A 多 10 个，A、B 元素属于同一周期，原子序数小于 36。A 元素的名称是____，B 元素的符号是____，原子半径是____大，两种元素相应氧化物的水化物的碱性是____强。

9．久盛高锰酸钾的滴瓶可用____清洗，久盛石灰水的试剂瓶可用____清洗，做过碘升华实验的烧杯可用____清洗，做过银镜反应的试管可用____清洗。

10．当电石与水反应时，生成的气体通入银氨溶液会析出黑色沉淀，其原因是____。如果要得到纯净的电石气，应将气体通过____溶液，进行净化处理。

11．随着溶液的浓度减小，弱酸的电离度____，$[H^+]$将_____；而弱酸的电离常数与____的变化无关，与____的变化有关。

12．用 NaOH 溶液滴定醋酸时，应选用____作指示剂，等当点时溶液的 pH 值____7；用盐酸滴定氨水时，应选用____作指示剂，等当点时溶液的 pH 值____7。

13．在形成 pH_3 分子的过程中，P 原子的轨道进行____杂化，其中一个杂化轨道被 P 原子的____占有，其余杂化轨道分别与氢原子的 s 轨道沿轨道对称轴方向形成____键，pH_3 分子的几何构型为____形。

14．当强酸与强碱在稀溶液中发生中和反应时，每生成____水，都放出 13.7 千卡的热量，而当弱酸弱碱在稀溶液中发生中和反应时，每生成同样量的水所放出的热量____13.7 千卡。

二、选择题(共 30 分)

下列每题可能有一个或多个正确答案，请将正确答案的标号填入括号内。(注意：全对者才给分)

1．下列物质不是均匀混合物的是 [ ]

A．花岗石样品　　B．澄清的食盐溶液

C．氨水　　D．高山上的清洁空气样品

2．下列化合物中，最易水解的是 [ ]

A．NaCl　B．$MgCl_2$　C．$AlCl_3$　D．$SiCl_4$

3．反应 H_2+I_2(气)$\rightleftharpoons 2HI$，平衡常数 K 的表达式正确的是　[　　]

A．$\frac{[HI]}{[H_2][I_2]}$　B．$\frac{2[HI]}{[H_2][I_2]}$

C．$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$　D．$\frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$

4．金属铁与充足的氯气反应，其产物是　[　　]

A．$FeCl_2$　B．$FeCl_3$

C．$FeCl_2$与 $FeCl_3$的混和物　D．$FeCl_3$和 Fe_2O_3的混和物

5．Ag 的电子层结构是　[　　]

A．$[Kr]4d^{10}5s^1$　B．$[Kr]4d^9 5s^2$

C．$[Kr]4d^{10}4f^{14}5s^1$　D．$[Ar]3d^9 4s^2$

E．$[Ar]3d^{10}4s^1$

6．实践证明，土壤胶体吸附作用主要吸附的离子是　[　　]

A．负离子　B．H_2O 中的 OH^-离子

C．H_2O 中的 H^+离子　D．正离子

7．下列物质既可作氧化剂，又可作还原剂的是　[　　]

A．Al_2O_3　B．H_2S　C．H_2O_2　D．HClO　E．Na_2SO_3

8．下列化学方程式正确的是　[　　]

A．$C_6H_5NH_3Cl+NaOH \rightarrow C_6H_5NH_2+NaCl+H_2O$

B．$2KMnO_4+17H_2O_2+3H_2SO_4=K_2SO_4+2MnSO_4+11O_2+20H_2O$

C．$Fe^{3+}+Sn^{2+}=Fe^{2+}+Sn^{4+}$

D．$C+4HNO_3=4NO_2\uparrow+CO_2\uparrow+2H_2O$

9．下列分子中是极性分子的是　[　　]

A．H_2S　B．C_6H_6　C．CS_2　D．$CHCl_3$　E．SO_2

10．下列说法正确的是　[　　]

A．碳酸氢钠溶液显弱碱性，是由于 HCO_3在水中的电离趋势小于水解趋势

B．Li，Na，K 在氧气中燃烧均能生成氧化物，过氧化物和超氧化物

C．含有杂质镁的锌粒在稀硫酸中比纯锌溶解得更快

D．I^-的还原性比 Cl^-强，所以 I^-易于被还原为 I_2。

11．下列各组物质能发生反应的是　[　　]

A．正丁醇与稀盐酸　B．苯胺水溶液与溴水

C．浓硝酸在常温时置于光照的条件下　D．把白磷投入水中

12．以下化学用语表示正确的是　[　　]

A．$H[\cdot\underset{\cdot\cdot}{\ddot{C}}l:]$　B．$K^+[\cdot\underset{\cdot\cdot}{\ddot{C}}l:]^-$

C．$K_2^+[\cdot\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}\cdot]^{2-}$　D．$\cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\ddot{C}}l}\cdot\underset{\cdot\cdot}{\ddot{C}}l:$

13．下列说法正确的是　[　　]

A．0.2mol·L^{-1} 盐酸中$[H^+]$是 0.1mol·L^{-1} 硫酸中$[H^+]$的 2 倍。

B．0.2mol·L^{-1} 盐酸中$[H^+]$是 0.1mol·L^{-1} 醋酸中$[H^+]$的 2 倍。

C．0.2mol·L^{-1}磷酸溶液中[H^+]是[PO^{3-}_4]的3倍。

D． 0.4mol·L^{-1}氯化钠溶液150毫升和0.2mol·L^{-1}氯化镁溶液350毫升混和，混和液中氯离子的摩尔浓度是0.4mol·L^{-1}。

14.由热化学方程式$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$(液)+ 68千卡，$2NH_3+\frac{3}{2}O_2=N_2+3H_2O$(液)+182千卡，求得$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2=NH_3$的生成热是 [ ]

A．22千卡 B．250千卡 C．114千卡 D．11千卡

15.pH=1的盐酸溶液40毫升和pH=13的氢氧化钠溶液40毫升混和，混和后溶液的pH值是 [ ]

A．14 B．13 C．7 D．0

16．pH=4的盐酸溶液，用纯水将其稀释1000倍后，溶液的pH值是 [ ]

A．pH＜6 B． pH＝7

C．6＜pH＜7 D．pH＞7

17．在下述水溶液中，容易溶解AgBr的是 [ ]

A．氨水 B．溴水 C．碘化钾水溶液

D．NaOH水溶液 E．硫代硫酸钠水溶液

18．制取Al_2S_3的正确方法是 [ ]

A．$AlCl_3$溶液与Na_2S溶液混合 B．$AlCl_3$溶液通入H_2S气体

C．Al与S共热 D．Al与氢硫酸作用

19．分别向Na_3PO_4，NaH_2PO_4，Na_2HPO_4三种溶液中滴加$AgNO_3$溶液，其沉淀物 [ ]

A．都是Ag_3PO_4

B．分别是Ag_3PO_4，$AgH_2PO_4Ag_2HPO_4$

C．都是AgH_2PO_4

D．都是Ag_2HPO_4

20．用下面哪一种试剂可以鉴别出盐酸、氨水、丙醛、丙醇 [ ]

A．$KMnO_4$溶液 B．菲林试剂

C．溴水 D．$AgNO_3$溶液

21．发酵和皂化反应的共同点是它们都能生成 [ ]

A．酯 B．醇 C．酸 D．肥皂

22．下列四组溶液，不用其它试剂可以鉴别的是 [ ]

A．NaBr，HCl，$AgNO_3$，Na_2CO_3，$NaNO_3$

B．NaCl，$MgCl_2$，$Al_2(SO_4)_3$，NH_4Cl

C．Na_2CO_3，$AgNO_3$，NH_4Cl

D．$CuSO_4$，$BaCl_2$，$AgNO_3$，$CaCl_2$

23．由热化学方程式：

2C(固)+O_2(气)=2CO(气)+52.8千卡

$C(固)+O_2(气)=CO_2(气)+94$ 千卡

$C(固)+H_2O(气)=CO(气)+H_2(气)-31.4$ 千卡

$CO(气)+\frac{1}{2}O_2(气)=CO_2(气)+67.6$千卡

可以判断碳的燃烧热是 [ ]

A．26.4 千卡/摩　　B．94 千卡/摩

C．31.4 千卡/摩　　D．67.6 千卡/摩

24．原电池和电解池不同，因为原电池是 [ ]

A．由化学反应产生电流

B．由电流产生化学反应

C．在两个电极上分别发生氧化和还原

D．有离子在电极之间移动

25．下列说法不正确的是 [ ]

A．化学平衡限于化学变化

B．吕·查德里原理不能定量预测平衡移动的程度

C．工业上生产 SO_3，通常是在高温下使 SO_2 氧化，升高温度的目的，并不是为了提高平衡转化率

D．加压很难使溶液中的化学平衡移动

26．镁、铝都是较活泼的金属，下列描述正确的是 [ ]

A．都能很快溶解在水中

B．都能很快溶解在碱溶液中

C．都能很快溶解在 NH_4Cl 溶液中

D．铝能很快溶解在碱溶液中，镁很快溶解在 NH_4Cl 溶液中

27．下列化合物中属于高分子化合物的是 [ ]

A．脂肪　B．石棉　C．蛋白质　D．石油

28．与银氨溶液作用能发生银镜反应的有 [ ]

A．甲酸甲酯　　B．葡萄糖溶液

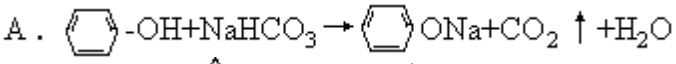
C．淀粉溶液　　D．乙醇

29．与含碱的酚酞溶液共热，红色能褪去的有 [ ]

A．乙酸乙酯　　B．酒精

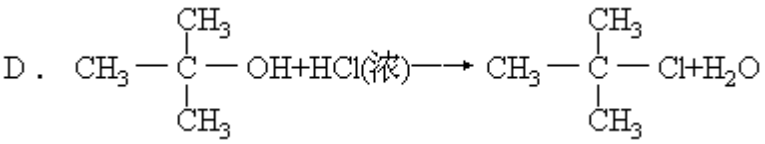
C．醋酸钠溶液　　D．硫化钠溶液

30．下列反应中错误的是 [ ]

A． 

B．$C_2H_5Br+H_2O \xrightarrow{\triangle} C_2H_5OH+HBr\uparrow$

C．$C_2H_5OH+H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5OSO_3H+H_2O$

D． 

三、问答题(9 分)

分子式为 $C_4H_{10}O$ 的醇共有几种异构体？其中哪一种最容易与钠反应？哪一种最容易脱水？分别写出上述各种醇脱水后的主要产物结构和

名称。

四、由实验事实判断未知物(共 21 分)

1．由四种无色气体组成的混合气体，依次通过下表所示的试剂，并将观察到的现象亦列入表中，根据现象试回答下列有关问题：

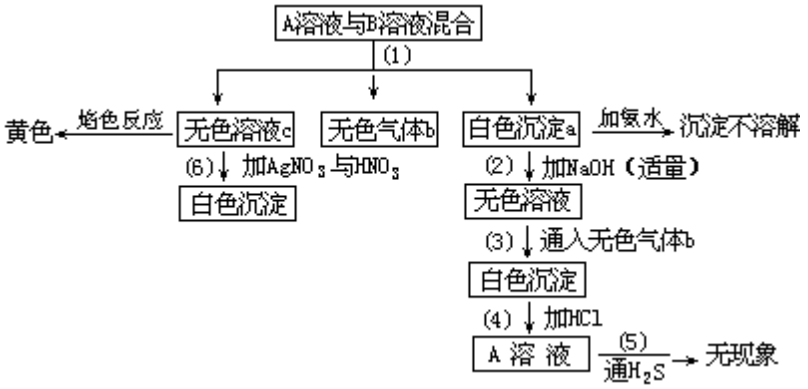
序　　号	所　加　试　剂	现　　象
(1)	稀硝酸与硝酸银溶液	有白色沉淀产生
(2)	溴水与硝酸钡溶液	橙色消失，出现白色沉淀
(3)	氢氧化钠溶液	无明显现象
(4)	浓硫酸	无明显现象
(5)	灼热的氧化铜粉末	有红色固体出现
(6)	无水硫酸铜粉末	粉末变蓝色
(7)	澄清石灰水	变浑浊

(a)判断混合气体是由___ ___ ___ ___组成的。

(b)写出与序号(2)试剂反应的方程式(要求配平)。

(c)写出与序号(5)试剂反应的方程式(要求配平)。

2．有 A、B 两种化合物，其水溶液均为无色。A 溶液呈酸性，B 溶液呈碱性。B 既能与酸反应又能与碱反应都生成水。根据下列实验现象，将适当的化学式填入括号内：



(a)判断 A 是____B 是____。

(b)写出(1)和(3)步的反应方程式(要求配平)。

3．一化合物中，碳、氧、氢元素的含量分别为 63.1%，31.6%，5.30%。根据这些数据，确定该化合物的最简式。(提示：应考虑数据的实验误差，从而作出合理的结论。)

五、由实验事实推定化学反应方程式(共 20 分)

$Na_2S_2O_3$ 是常用的还原剂，与弱氧化剂(如 I_2)作用，被氧化成 $Na_2S_4O_6$。现有下列实验事实：

(1)将 10.0cm^3 SO_2 水溶液稀释到 500.0cm^3，取稀释溶液 10.0cm^3 加到 25.0cm^3 碘溶液中。滴定过量碘需要 9.30cm^3 含 $S_2O^{2-}_3$ 为 100mol·m^{-3} 的硫代硫酸盐溶液。若取 25.0cm^3 的上述碘溶液需要此硫代硫酸盐溶液 22.5cm^3。

(2) 10.0cm^3 S_2Cl_2(密度为 1.68g·cm^{-3})溶于石油醚中，得到 100cm^3 有色溶液，将它慢慢加到 50.0cm^3 上述原始 SO_2 水溶液中，并振荡，当有

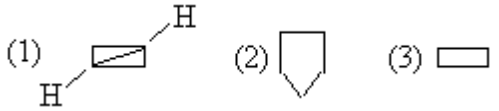
色溶液加到 66.7cm^3 时，反应达到完全。水层以 KOH 水溶液进行中和，得到无水钾盐的结晶，除水外，唯一的另一产物 KCl 保留在水溶液中。

(3)称取上述无水钾盐 50.0mg 作为试样，溶解在 50%HCl 水溶液中，它需要与 23.2cm^3 含 IO^-_3 为 25.0mol·m^{-3} 的碘酸钾溶液完全反应。试推定(a)SO_2 和 S_2Cl_2 在水溶液中的反应方程式；(b)无水钾盐和 KIO_3 在 50%HCl 水溶液中的反应方程式。

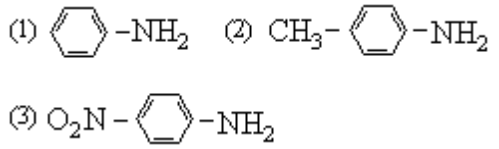
1987 年复赛试题

一、指出下列化合物活性由强到弱的顺序(10 分)

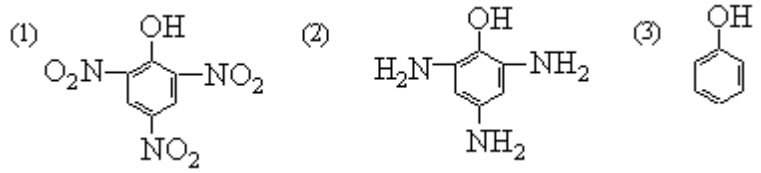
1．环的稳定性____。



2．碱性强弱____。



3．酸性强弱____。



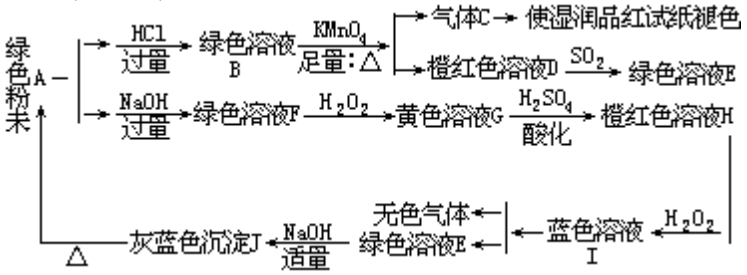
4．水中溶解度____。

(1)甘油　　(2)1—丁醇　　(3)桐油

5．水解速度____。

(1)$CH_3COOC_2H_5$　　(2)CH_3CONH_2　　(3)CH_2COCl

二、根据下列实验事实，鉴别注字母的各物质，将化学式填入相应的空格内(10 分)。



A____，B____，C____，D___，E___，F___， G___， H___， I___，J___。

三、(本题 8 分)

在室温下，铜线暴露在空气中时，其表面逐渐覆盖一层黑色氧化物 CuO。当此铜线被加热超过一定温度后，黑色 CuO 就转变为红色氧化物

Cu_2O。试通过计算解释上述两种现象，并估计后一种现象发生时的温度。

已知有关物质在 298K 时的热力学数据如下：

	Cuo(s)	$Cu_2O(s)$	Cu(s)	$O_2(g)$
$\Delta H_f^{\ominus}$ KJ · mol^{-1} -1	-155	-167		
$S_f^{\ominus}$ J · K-1mol^{-1}	43.5	101	33.3	205

四、(本题共 20 分)

试解释以下现象，并写出有关化学方程式：

1．金属锌溶于氨基钠($NaNH_2$)的液氨溶液中，并释放出氢气；小心加入碘化铵产生白色的沉淀，若继续加入碘化铵，沉淀溶解。

2.电极电势的理论计算公式是 $E=E^{\ominus}+\frac{0.059}{n}\log\frac{[氧化型]}{[还原型]}$(其中 n 表示得到或失去的电子数目)，当 $\varepsilon_{\ominus}=E_{正}-E_{负}>0$ 时，氧化还原反应可以自发的向右进行。已知 $E^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}$ 和 $E^{\ominus}_{I_2/I^-}$ 分别是+0.15V 和+0.54V，但是，在水溶液中，Cu^{2+}离于可以从碘化钾中释放出 I_2。

3．在工矿企业工作长期接触重金属的人，如果防护不严，吸入重金属积聚体内可引起中毒，其原因是重金属离子如 Hg^{2+}等，能使含有巯基的蛋白酶

($\begin{matrix}HS\\HS\end{matrix}\rangle$酶)失去活性，产生汞中毒，临床常用的一种解毒剂如二巯基丙醇

($\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHSH\\|\\CH_2SH\end{matrix}$)可以解毒使蛋白酶恢复活性。

4．人体血浆中正常的 pH 值为 7.35～7.42，如果 pH 值高于 7.50 或低于 7.20 分别表现为代谢性碱中毒或酸中毒，为纠正酸碱失调，临床上一般给患者补给化学药物(既可口服又可静脉注射)来纠正。试分别指出补给的药物名称及纠正的过程。

5．解释下列分子的空间构型：BF_3(平面三角形)，NF_3(三角锥形)，ClF_3(T 形)

6．解释三卤化硼接受电子对的能力是 $BF_3 << BCl_3 < BBr_3$

五、(本题 10 分)

在叔丁醇中加入金属钠，当钠被消耗后，在反应混合物中加入溴乙烷，这时可以得到 $C_6H_{14}O$；若在乙醇和金属钠反应的混合物中加入 2–甲基–2–溴丙烷，则有气体产生，在留下的混合物中仅有一种有机物—乙醇，写出上述反应方程式。

六、(本题共 10 分)

等电点是氨基酸和蛋白质的一个重要物理化学特征。当溶液的 pH 值与等电点(等电 pH)一致时，化合物的总电荷为零，下表中列出某些氨基酸的等电点，指出在标明的 pH 值下，各氨基酸在电场中的移动方向(向正极或负极)，并说明原因。

氨基酸	等电点(pH)	指明的 pH	氨基酸在电场中移动方向
缬氨酸	5.96	8	
丝氨酸	5.68	1	
赖氨酸	9.74	12	
谷氨酸	3.22	7	

七、(本题 12 分)

有一 PbO 和 PbO_2 的混合物，用高锰酸钾法测定其含量。称取该样品 0.7340 克，加入 20.00 毫升 0.2500mol·L^{-1} 草酸溶液，将 PbO_2 还原为 Pb^{2+}，然后用氨水中和溶液使全部 Pb^{2+}形成 PbC_2O_4 沉淀。过滤后将滤液酸化，用标准 $KMnO_4$ 溶液滴定，计用去 0.0400mol·$L^{-1}$$KMnO_4$ 溶液 10.20 毫升，沉淀溶解于酸中再用同一 $KMnO_4$ 标准溶液滴定，用去 30.25 毫升，计算试样中 PbO 和 PbO_2 的百分含量(铅的原子量：207.2)。

八、(本题共 20 分)

760℃和 1013.3kPa 下,令氢气和某稀有气体(体积比为 1：1)慢慢通过盛有熔融 AgI 的舟皿，而使部分 AgI 还原为 Ag。然后让反应后的气体通过盛有 20.00$cm^3$0.1000mol·dm^{-3}NaOH 的洗气瓶，并收集干燥后的尾气。某次实验后，洗气瓶内的溶液可以被 4.500$dm^3$0.1000mol·dm^{-3} 的 HCl 溶液中和，并在 17.0℃101.3kPa 下收集得干燥尾气 254.9cm^3(已知 760℃时纯 HI 气体有 30.00%分解为单质)。

1．写出该实验过程中所发生的全部反应的方程式，并配平。

2．计算尾气中氢气的物质的量。

3．计算舟皿中银的物质的量。

4．如何将银从 AgI 中分离出来。

1988 年复赛试题*
(时限：3 小时，满分 110 分)

原子量：N(14.0)，H(1.01)，C(12.0)，O(16.0)，Ca(40.0)，F(19.0)，U(238.0)，V(50.9)

*1988 年初赛采用全国试题。

一、选择题(28 分)

注意：下列各题中，个别题有两个正确答案，全对者才得分。

1．若氦气和氢气都含有 N 个质子，则它们具有相同的 [ ]

A．原子数 B．分子数 C．体积

D．中子数 E．质量

2．下列各物质中，有固定沸点的是 [ ]

A．汽水 B．软水 C．重水

D．溴水 E.王水

3．具有下列外围电子层排布的元素，它们的单质 W 克分别与足量的稀盐酸反应，相同状况下产生氢气最少的是 [ ]

A． $3s^2$　　B．$3s^23p^1$　　C．$4s^2$

D．$3d^64s^2$　　E．$3d^{104}s^2$

4．加入 $KHSO_4$，可使下列哪种离子在溶液中的浓度降低 [　　]

A．Al^{3+}　　B．NH^+_4　　C．AlO^-_2

D．S^{2-}　　E．Cl^-

5．汞与硝酸反应时，若两者消耗的物质的量之比为 3∶8，则反应中生成的唯一还原产物是 [　　]

A．NH_3　　B．N_2　　C．N_2O

D．NO　　E．NO_2

6．肥皂溶于热水，冷却后再加盐酸，将有沉淀产生，这沉淀是 [　　]

A．氯化钠　　B．高级脂肪酸钠

C．高级脂肪酸　　D．油脂

7．某金属硝酸盐的水溶液，用铂电极电解时，阳极产生的气体在标况下的体积为 $560cm^3$，在阴极上析出的金属为 m 克，若金属的化合价为 +n，则金属的原子量为 [　　]

A．m·n　　B．m/n

C．20m·n　　D．10m·n

8．土豆淀粉溶于热水，制成的胶体溶液，加入淀粉酶与它作用，然后，把这个溶液装入玻璃纸袋里浸入水中时，从玻璃纸袋里渗出来的物质是 [　　]

A．淀粉酶　　B．糊精　　C．乳糖

D．麦芽糖　　E.葡萄糖

9．在氯化铵的水溶液中，含量最多的是 [　　]

A．NH^+_4　　B．NH_4Cl　　C．$NH_3·H_2O$

D．Cl^-　　E．H_3O^+

10．一元弱酸 HA 的电离度为α，在含有 1molHA 的水溶液中，未电离的 HA 分子和离子的总数为阿佛加德罗常数的 [　　]

A．一倍　B．α倍　　C．(1−α)倍　　D．(1+α)倍

11．在 $50cm^3$ $0.025mol·dm^{-3}$ $Ba(OH)_2$ 溶液中，通入 CO_2 后，过滤，若在滤液中加入 $0.1mol·dm^{-3}$ 盐酸 $20cm^3$，就可以中和，$Ba(OH)_2$ 吸收 CO_2 的体积(标况下)是 [　　]

A．$2.8cm^3$　　B．$5.6cm^3$　　C．$7.8cm^3$

D．$11.2cm^3$　　E．$15.6cm^3$

12．a 摩的 C_2H_4(气)和 b 摩的 H_2(气)反应，达到平衡时，生成 C 摩的 C_2H_6(气)，平衡时混合气体中 C_2H_6 的体积百分数是 [　　]

A．$\frac{100c}{ab}$　　B．$\frac{100c}{(a-c)(b-c)}$　　C．$\frac{100c}{a+b+c}$

D．$\frac{100c}{a+b}$　　E．$\frac{100c}{a+b-c}$

13．在下列四个反应式中，如果反应从左到右进行，氧化剂由强到弱的顺序是 [　　]

$2Y^-+W_2=2W^-+Y_2$　　$2Y^-+X_2=2X^-+Y_2$

$2W^-+X_2=2X^-+W_2$　　$2X^-+Z_2=2Z^-+X_2$

A．$X_2>W_2>Y_2>Z_2$　　B．$W_2>Y_2>Z_2>X_2$

C．$Z_2>X_2>W_2>Y_2$　　D．$Y_2>Z_2>X_2>W_2$

14．下列不能用于提纯的方法是　　[　　]

A．升华　　B．蒸馏　　C．重结晶

D．滴定　　E．吸附

15．烟花的主要成分是氧化剂、还原剂、着色剂，下列几种配方较合理的是　　[　　]

A．KNO_3 ，C，S　　B．$KClO_3$，KNO_3，S

C．$Sr(NO_3)_2KNO_3$，Mg–Al 粉　　D．KNO_3，C，Mg–Al 粉

16．为了使鸡蛋保鲜，可在蛋壳上涂上一层水玻璃溶液，这是利用了水玻璃的　　[　　]

A．氧化性　　B．还原性

C．碱性　　D．易水解性

17．晴朗的天气，天空总是蓝色的，这是由于　　[　　]

A．太阳光本身的颜色　　B．光线的反射

C．胶态粒子的散射　　D．水蒸气的影响

18．在地壳内，深度每增加 1km，压力大约增加 25250—30300kPa，在这样大的压力下，对固体物质的平衡会发生较大影响。如

$CaAl_2Si_2O_8+Mg_2SiO_4=CaMg_2Al_2Si_3O_{12}$

	钙长石	镁橄榄石	(钙镁)石榴子石
摩尔质量/$g\cdot mol^{-1}$	278	140.6	413.6
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.70	3.22	3.50

在地壳区域变质的高压条件下，有利于　　[　　]

A．钙长石生成　　B．镁橄榄石生成

C．钙长石和镁橄榄石共存　　D．(钙镁)石榴子石生成

19．浸在水中的铁桩，受腐蚀最严重的是　　[　　]

A．水下部分　　B．水上部分

C．水与空气交界处　　D．各处相同

20．已知 H_3PO_4 的 $K_{a,2}=6.3\times10^{-8}$， $K_{a,3}=3.6\times10^{-13}$，将 $0.1mol\cdot L^{-1}Na_3PO_4$ 溶液加强酸调至 pH=7.2，此时溶液中　　[　　]

A．PO^{3-}_4 占优势　　B．HPO^{2-}_4 占优势

C．$H2PO^-_4$ 占优势　　D．$[HPO^{2-}_4]/[H2PO^-_4]=1$

21．HAc(醋酸)在下列溶剂中离解常数最大的是　　[　　]

A．液 NH_3　　B．H_2O

C．液态 HF　　D．纯 H_2SO_4

22．称取 0.3300 克漂白粉与过量 HCl 作用，所放出的 $Cl_2(g)$全部通入酸性 KI 溶液中，再用 $0.1200mol\cdot L^{-1}Na_2S_2O_3$ 滴定所析出的 I_2，用去 $Na_2S_2O_3$ 溶液 $25.00cm^3$，则此漂白粉的“有效氯”是　　[　　]

A．16.11%　　B．64.45%　　C．32.23%

D．31.66%　　E．上述结果都不对

23．欲处理含 Cr(VI)的酸性废水，选用的试剂是　　[　　]

A．$FeSO_4$，NaOH　　B．H_2SO_4，$H_2C_2O_4$

C．$FeCl_3$NaOH　　D．NaOH，$Al(OH)_3$

24．在以 MnO_2 为原料制备 $KMnO_4$ 的过程中，先将 MnO_2 放入 $KClO_3$ 和 NaOH 混合熔融液中反应，得一固熔体，再将固熔体用水浸取，过滤得绿色溶液，将绿色溶液在空气中久置，表面出现了紫红色，在这些过程中 Mn 的价态变化是　　[　　]

A．Mn(IV)→Mn(VI)

B．Mn(IV)→Mn(VI)

C．Mn(IV)→Mn(VI)→Mn(VII)

D．$Mn(IV) \rightarrow Mn(VI) \begin{cases} \nearrow Mn(VII) \\ \searrow Mn(IV) \end{cases}$

二、填空题(28 分)

1．用过量的 Ca^{2+}处理 1.76 克的氟化铀样品，得到 1.17 克 CaF_2，则铀的氟化物的最简式为____。

2.已知 $MnO_2(s) \rightarrow MnO(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$，$\triangle H^{\ominus}=+134.8kJ$，$MnO_2(s)+Mn(s) \rightarrow 2MnO(s)$，$\triangle H^{\ominus}=-250.1kJ$，则 $Mn(s)+O_2(g) \rightarrow MnO_2(s)$的$\triangle H^{\ominus}$为____kJ。

3．光化学烟雾中，主要的眼睛刺激物是丙烯醛，其分子的结构式是____，并注明各 C 原子的杂化类型。

4．指出下列物质中，各存在的最强的力：

a．He____，b．H_2____，

c．CaF_2____，d．石棉____，

e．Na____，f．H_2S____。

5．某纯液体在 0°C时是良导电体，它不溶于水，在 25°C时具有极低的蒸气压，则此物质为____。

6．理想气体定律____(能或不能)用来测定恒温下蒸气压如何随体积变化而改变。

7．已知 $H_2(g)+S(s)=H_2S(g)$，$Kc=1.0\times10^{-3}$；$S(s)+O_2(g)=SO_2(g)$，$K_C=5.0\times10^{6}$。则反应 $H_2(g)+SO_2(g)=H_2S(g)+O_2(g)$的 k_C 为____。

8．在某温度下，反应 $4HCl(g)+O_2(g)=2H_2O(g)+2Cl_2(g)$的 $K_C=1.6$，若反应从 HCl 为 1.20mol、O_2 为 0.60mol、H_2O 为 1.40mol、Cl_2 为 0.80mol 开始，在 4.0dm^3 的容器中进行，反应向____方向进行才能达到平衡。

9．下列溶液的浓度均为 0.1mol·L^{-1}，KBr，HI，NH_3，KCN，NaOH，NH_4Br。试按 pH 值递增的次序排列_____。

10．已知在 476°C时，反应 $Ag_2S(s)+H_2(g)=2Ag(s)+H_2S(g)$的 Kp=0.36，若在该温度下，密闭容器中将 3molAg_2S 还原为 Ag，则最少需要 H_2____摩。

11．已知反应 $H_2(g)+Cl_2(g)=2HCl(g)$的活化能为 155kJ.mol^{-1}，反应

$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=HCl(g)$的热效应为 $-92.3kJ\cdot mol^{-1}$，则反应 $2HCl(g)=H_2(g)+Cl_2(g)$的活化能为____$kJ\cdot mol^{-1}$。

12．25cm^3 Na_2CO_3和 $NaHCO_3$混合液，用酚酞为指示剂时，能与浓度为 0.11$mol\cdot dm^3$的 HCl 溶液 11.36cm^3反应；而用甲基橙作指示剂时，需耗此 HCl39.77cm^3，则混合液中(a) Na_2CO_3的浓度是____$mol\cdot dm^{-3}$，(b) $NaHCO_3$的浓度是____$mol\cdot dm^{-3}$。

13．戊醇有____种同分异构体，其中有旋光性的是_____，能够氧化成羧酸 $C_5H_{10}O_2$的是____，不能够生成烯烃的是____。

14．草酸的实验式是____，分子式是____，构造式是____。

三、(本题共 10 分)

化合物 A、B、C 的蒸气对甲烷的相对密度分别为 4.9，5.5，2.75。A 为烃类，燃烧能生黑烟，与 $KMnO_4$和 Br_2水不发生反应。B 与银氨溶液作用时，生成银镜，与 10%NaoH 溶液作用时则得 D 和 E。化合物 C，E 在碱性条件下与 I_2–KI 溶液作用均能产生黄色沉淀(提示：与羰基成邻位的甲基才有此反应，生成的 CHI_3，为难溶于水的黄色沉淀)。试推导出 A，B，C，D，E 的结构式，并说明推导的依据(注意：无推导根据者，不给分)。

A：____　B：____

C：____　D：____

E：____。

推导的根据：

四、分离提纯(共 15 分)

1．当乙酸与乙醇在硫酸作用下回流酯化后，最后反应混合物中含有乙酸、乙醇、硫酸、水和乙酸乙酯，试述分离纯化乙酸乙酯的手续。

2．请用五种试剂(或溶剂)把下列五种固体从混合物中逐一溶解，每种试剂(或溶剂)只溶解一种物质，并说明溶解顺序：

AgCl　KNO_3　SnS_2　CuS　$PbSO_4$

五、(本题共 13 分)

根据下列实验事实，判断注字母的化合物，并写出各变化的方程式。

有一种白色固体 A，加入无色油状液体 B，可得紫黑色固体 C。C 微溶于水，加入 A 后 C 的溶解度增大，成棕色溶液 D。将 D 分成两份，一份中加一种无色溶液 E，另一份通入气体 F，都褪色成无色溶液。E 溶液遇酸有淡黄色沉淀。将气体 F 通入溶液 E，在所得的溶液中，加入 $BaCl_2$溶液有白色沉淀，后者难溶于 HNO_3。

A：_____　B：_____　C：_____

D：_____　E：_____　F：_____

反应方程式：

六、(本题共 16 分)

钒在现代化工业和国防技术中有着广泛而重要的用途。我国四川攀枝花地区蕴藏着世界上少有的极为丰富的钒钛磁铁矿，为我国四化建设提供了优厚的物质条件。钒有多种价态，钒的化学是丰富多彩的。

1．试配平下列反应式：

$$VO_4^{3-} + \cdots \xrightarrow{H+} VO_2^+ + \cdots$$

$$VO_2^+ + SO_2 + \cdots \xrightarrow{H+} VO^{2+} + \cdots$$

$$VO^{2+} + MnO_4^- + \cdots \xrightarrow{H+} \cdots\cdots$$

2．25.0cm^3 钒酸铵溶液以 H_2SO_4 酸化。加热至沸，通 SO_2 使之还原。在过量 SO_2 被煮沸除去后，该溶液需要加入 18.73mol·m^{-3}KMnO$_4$ 溶液 23.2cm^3，方能得到持久的粉红色，计算钒酸铵溶液的浓度。

3．若将上述钒酸铵溶液 10cm^3 酸化后通过锌汞齐柱进行还原，从柱中流出的紫色溶液，需要加入上述 KMnO$_4$ 溶液 27.8cm^3 才能产生持久的粉红色。计算紫色溶液中钒的化合价是多少？

4．加钒酸铵溶液于热的草酸铵和草酸溶液中，能制得蓝色络合物晶体，应用下述实验结果，求其化学式$(NH_4)_xVO(C_2O_4)_Y \cdot 2H_2O$ 中的 x 和 y 值。

称取蓝色络合物 237.4mg，溶解在过量的热的稀硫酸中，用 19.4mol·m^{-3} 的 KMnO$_4$ 溶液滴定，需要 38.95cm^3。当再加少量亚硫酸钠晶体于此溶液中，加热，溶液又变成蓝色。使溶液沸腾，以除去过量的 SO_2，然后冷却。再用 19.4mol·m^{-3}KMnO$_4$ 溶液滴定，只需要 7.8cm^3。

1989 年竞赛试题
(时限：150 分；满分：110 分)

原子量：H(1.0)　He(4.0)　N(14)　S(32)　O(16)　Na(23)　C(12)　Cu(64)　Ag(108)

第一、二大题都是选择题，每题各有一个或两个正确答案。

全对者才给分。

一、选择题(每题 1 分，共 25 分)

1．下列变化中属于化学变化的是　[　　]

A．木材干馏　　B．木炭使有色溶液褪色

C．金刚石变为石墨　　D．CO_2 变为干冰

2．关于离子晶体的性质，下列说法错误的是　[　　]

A．离子晶体的饱和水溶液都具有一定的导电性

B．所有高熔点物质都是离子晶体

C．离子键没有方向性

D．离子键不具饱和性

3．将同温同压下的氦气和氮气按 1：2 体积比混合，混合气体的平均分子量是　[　　]

A．30　B．32　C．20　D．21.3

4．下列物质中能使酚酞变红的是　[　　]

A．NH_4Cl　　B．Na_2SiO_3

C．$Fe(OH)_3$　　D．$Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$

5．白铁与马口铁的镀层破损后　[　　]

A．白铁的铁腐蚀快　　B．马口铁的铁腐蚀快
C．一样快　　D．无法比较

6．对于氧和臭氧，下列说法中正确的是　　[　　]

A．同分异构体　　B．同素异性体
C．同位素　　D．以上说法都不正确

7．在溶液中能大量共存的离子组是　　[　　]

A．NH^+_4　Al^{3+}　Cl^-　OH^-
B．HSO^-_3　Na^+　OH^-　NO^-_3
C．NH^+_4　Fe^{3+}　SO^{2-}_4　Cu^{2+}
D．Cu^{2+}　SO^{2-}_4　I^-　K^+

8．某元素 X 的最外层电子排布是 $2s^22p^3$，下列说法中错误的是　　[　　]

A．该元素的氢化物在冰醋酸中是一种强碱
B．其最高氧化物的分子式是 X_2O_5
C．其含氧酸的分子式是 H_3XO_4
D．含氧酸中存在分子内氢键

9．在澄清的石灰水中，通入下列过量气体，有浑浊产生的是　　[　　]

A．CO_2　B．NO_2　C．HF　D．H_2S

10．313K 时水的 Kω是 3.8×10^{-14}。若在 313K 时 $[H^+]=1.0\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$，溶液酸碱性是　　[　　]

A．酸性　B．中性　C．碱性　D．无法判断

11．用同浓度 NaOH 滴定 pH 值和体积相同的氟硅酸(H_2SiF_6)和盐酸，所用去的 NaOH 溶液的体积是　　[　　]

A．一样多　　B．H_2SiF_6比 HCl 多
C．HCl 比 H_2SiF_6多　　D．无法比较

12．室温下饱和 H_2S 溶液中，离子浓度最小的是(已知 $K_1=9.1\times10^{-8}$，$K_2=1.1\times10^{-12}$)　　[　　]

A．HS^-　B．H^+　C．OH^-　D．S^{2-}

13．若某元素最外层电子排布是 $7s^27p^1$，该元素的原子序数是　　[　　]

A．87　B．89　C．113　D．115

14．A、B、C 三个电解槽，A 槽是 $CuCl_2$作电解液，纯铜片作阴极；B，C 两槽以 $AgNO_3$作电解液，纯银丝作阴极。先将 A，B 槽并联，再与 C 槽串联进行电解。若 B 槽中银丝增重 0.108 克，C 槽银丝增重 0.216 克，A 槽中铜片增重是　　[　　]

A．0.216 克　　B．0.108 克
C．0.064 克　　D．0.032 克

15．下列各对物质中，相互间作用力最弱的是　　[　　]

A．$Ne+H_2$　　B．H_2O+O_2

C．Ne+He　　D．H_2O+HF

16．下列几种弱酸中，电离常数的大小顺序是　　[　　]

①CH_3COOH　②$ClCH_2COOH$　③$Cl_2CHCOOH$　④Cl_3CCOOH

A．①＞②＞③＞④　　B．②＞①＞③＞④

C．④＞③＞②＞①　　D．③＞④＞②＞①

17．把 pH=3 的盐酸溶液和 pH=9 的 KOH 溶液混合，使成 pH=7 的溶液，则 pH=3 和 pH=9 溶液的体积比为　　[　　]

A．1∶100　　B．100∶1　　C．1∶100000

D．100000∶1　　E．1∶3

18．下列反应中，属于非氧化还原反应的是　　[　　]

A．$5Cl_2+I_2+6H_2O=2HIO_3+10HCl$

B．$IF_5+3H_2O=HIO_3+5HF$

C．$2F_2+2NaOH=2NaF+OF_2+H_2O$

D．$2CCl_4+K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$(浓)$=2COCl_2+2CrO_2Cl_2+K_2SO_4+H_2O$

19．三种金属元素 A、B、C。A 不与热水反应，但在高温时与水蒸气反应产生 H_2；B 的硝酸盐加热分解成单质 B，并有红棕色气体生成；C 的碳酸盐受热不易分解，其硝酸盐分解时不生成红棕色气体。这三种金属的活动性是　　[　　]

A．A＞B＞C　　B．C＞B＞A

C．C＞A＞B　　D．B＞A＞C

20．下列说法错误的是　　[　　]

A．H_2 在化学反应中只能作还原剂

B．H_2O_2 在化学反应中只能作氧化剂

C．浓硫酸可作催化剂

D．石墨可作润滑剂

21．下列叙述中，正确的是　　[　　]

A．阴阳离子通过静电作用形成的化学键叫离子键

B．卤化银均难溶于水，且其溶解度随分子量的增大而减小

C．碱金属的熔点随原子量的增大而降低

D．活化分子所具有的能量叫活化能

22．某元素原子的质量数 A=1，中子数 N=0，它与 A=3，N=2 的原子是　　[　　]

A．互为同位素

B．互为同素异性体

C．是两种不同的元素

D．两者的中性原子核外有相同电子数

23．下列说法正确的是　　[　　]

A．全部含碳的化合物都是有机化合物

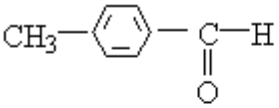
B．环丙烷是乙烷的同系物

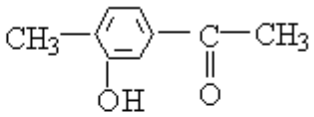
C．石棉和有机玻璃都是有机化合物

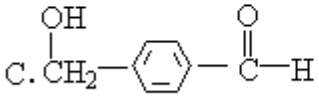
D．石蜡和石膏都是有机化合物

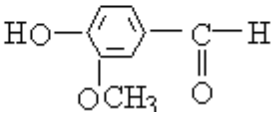
E．石炭酸不是羧酸

24．能与 $FeCl_3$ 显紫色，又能起银镜反应的物质是　　[　　]

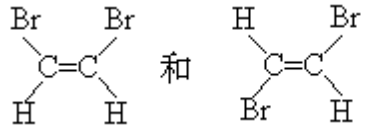
A. 

B. 

C. 

D. 

25．下列说法正确的有　　[　　]

A.  是同一化合物

B．凡含有羟基的有机化合物都是醇或酚类

C．葡萄糖只具有醛的性质

D．溴乙烷中的溴可被氰基(CN)取代

二、选择题(每题 2 分，共 10 分)

1．体积为 Vdm^3 的 $0.1mol\cdot dm^{-3}$ 苯甲酸溶液，要使电离度增加 0.5 倍，应将原溶液稀释到　　[　　]

A．1.5V　　B．3V　　C．2.25V　　D．6V

2．同温同压下氧气与氢气的扩散速度之比是 1∶4，那么氦气与二氧化硫气体的扩散速度之比是　　[　　]

A．1∶4　　B．4∶1　　C．16∶1　　D．8∶1

3．久放的 NaOH 常吸收空气中的 CO_2 而生成部分 Na_2CO_3 称取这样的试样 W 克，溶解后加酚酞指示剂，用浓度为 $Cmol\cdot dm^{-3}$HCl 标准溶液滴定至红色刚消失，用去 $HClV1dm^3$；然后加甲基橙指示剂，继续用 HCl 滴定至橙红色，又用去 $HClV_2dm^3$。该试样中 Na_2CO_3 的百分含量是　[　　]

A．$\frac{C\times V_2\times(106/2)}{W}\times100\%$　　B．$\frac{C\times 2V_2\times(106/2)}{W}\times100\%$

C．$\frac{C\times 2V_2\times 106}{W}\times100\%$　　C．$\frac{C(V_1-V_2)\times 106}{W}\times100\%$

4．反应 $Mg^{2+}+2OH^-\rightleftharpoons Mg(OH)_2(s)$的平衡常数 $K=8.3\times10^{10}$，$Mg(OH)_2$ 饱和溶液的[OH]是　　[　　]

A．$2.8\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$　　B．$2.3\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$

C．$4.6\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$　　D．$4.8\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$

5.将 $0.2molNO_2$,$0.1molCO_2$,0.5molHCl 气体分别依次通入含 0.4mol NaOH 的溶液中，最后所得的尾气的主要成分是　　[　　]

A．NO、CO_2　　B．NO_2、CO_2

C．NO、CO_2、HCl　　D．NO_2、NO、CO_2

三、填空题(共 16 分)

1．将 5.040 克某二元有机酸晶体(无水化学式量为 72)制成 $1dm^3$ 水溶液。$25cm^3$ 此溶液需与 $19.97cm^3$ $0.1mol\cdot dm^{-3}$ 的 NaOH 溶液完全反应。则可确定每摩该晶体酸中结晶水的量是____摩。

2．将 $60cm^3$ O_2 通入 $10cm^3$ 某气体烃中，点火燃烧并冷却后，得气体

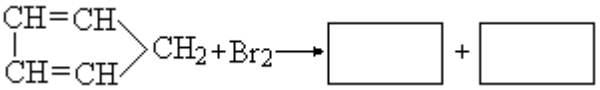
体积为 50cm^3，用 KOH 溶液吸收后尚余 30cm^3。则此气态烃的分子式为____(室内状况)。

3．在绿色植物光合作用量子效率的测定中发现：每放出一个 O_2 分子要吸

收8个6880Å 的红光量子。光合作用中每释放1molO_2 平均储能469kJ・mol^{-1}。

那么，在此实验中能量转换效率是__。(已知 h=6.626×10^{-34}J・S)。

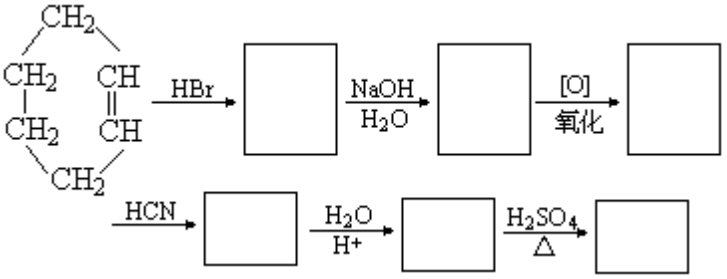
4．以最小整数比配平下列反应方程式：[ ]RUS_2+[ ]$KClO_3$+[ ]HCl=[ ]RuO_4+[ ]$RuCl_3$+[ ]H_2S+[ ]S+[ ]KCl

5． 

6．戊烷在光的照射下与氯起反应，生成有旋光性的一氯戊烷，该物质的结构式是__。

四、填空题(共 12 分)

把下列各步反应的有机产物结构式填入空格内：



五、推理题(共 15 分)

1．Na_2S 和 Na_2CO_3 以 2：1 的摩尔比配成溶液，然后通入足量的 SO_2，可制得 $Na_2S_2O_3$。试根据你所学的知识，推测上述反应分几步完成？按反应顺序写出各步的反应式，并写出总反应式。

2．某芳香烃分子式为 C_9H_{12}，用重铬酸钾和浓硫酸混合液氧化后可得一种二元羧酸。将原芳烃硝化，只得两种一元硝化产物，试推导此芳烃的构造式，并写出各步反应式。

六、判断题(共 18 分)

现有九瓶白色固体药品，因瓶签脱落，需要进行鉴别。已知它们可能是：Na_2SO_4，Na_2CO_3，Na_2SO_3，$BaCl_2$，$MgSO_4$，$Ba(NO_3)_2$，KI，$NaHCO_3$，$AgNO_3$，NH_4Cl，$Pb(NO_3)_2$，Al2$(SO_4)_3$，NaOH。实验结果如下表所示：

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 2									
3	白↓								
4	白↓								
5 6				白↓且↑					
7					白↓				
8	白↓				△↑	白↓后溶	白↓后溶		
9		黄↓	无现象					白↓ 后棕↓	

表中横行与纵行的数字为未知药品的编号，表内示出了它们相互反应的现象。“白↓”表示有白色沉淀生成；“白↓且↑”表示有白色沉淀生成且有气体逸出；“△↑”表示加热时有气体逸出；“白↓后溶”表示最初生成的白色沉淀一摇动则溶解；“白↓后棕↓”表示生成的白色沉淀立即变为棕色沉淀；表中空格，表示没有进行实验。

由上述实验事实，可以判断出各编号药品是：

1. _____　2. _____　3. _____

4. _____　5. _____　6. _____

7. _____　8. _____　9. _____

七、计算题(14 分)

请先阅读以下的叙述，再解答后面提出的问题。

对于有气体参加的可逆反应，可以用各气体的平衡分压力代替平衡浓度来表示其平衡常数。用分压(以大气压为单位)表示的平衡常数叫做压力平衡常数，以 K_p 表示。例如反应：

$$3Fe(固)+4H_2O(气) \rightleftharpoons Fe_3O_4(固)+4H_2(气)$$

$$K_p = \frac{P_{H_2}^4}{P_{H_2O}^4}$$

式中 P_{H_2} 和 P_{H_2O} 分别表示平衡时 H_2 和 H_2O(气)的分压力，其指数与反应式中相应物质的系数相等。注意：K_p 表达式中不包括纯固体，纯液体的压力项，由于它们的蒸气压在一定温度下为定值，可以包含在平衡常数 K_p 内。

问题：将纯 H_2S 通入放有固态 $FeCl_2$ 并已抽真空的密闭烧瓶内，加热烧瓶到 329.9℃，并恒温，四天之后假定已达到平衡。此时烧瓶中含有两种固体 $FeCl_2$ 和 FeS_{1+x}。气相中仅有 H_2S，HCl 和 H_2，其分压分别为 0.300，0.803 和 0.0563 大气压。(1)求化学式 FeS_{1+x} 中 x 的值；(2)写出烧瓶中所发生的平衡反应方程式(相对于 1 摩 $FeCl_2$ 而言)，并求出其 $\lg K_p$ 值。(已知 lg0.300=–0.523，lg0.803=–0.0953，lg0.0563=–1.25)。

1989 年复赛试题

原子量：Al(26.98)　Mg(24.31)　O(16.00)　Cr(52.0)　Br(79.9)　N(14.0)　Cl(35.5)

一、(本题共 20 分)

在氨氧化制硝酸的过程中，先将氨氧化为 NO，NO 在常压下温度低于 150°C时，几乎 100%氧化成 NO_2。

NO_2 在低温时，容易聚合成 N_2O_4，$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$，此反应且能很快建立平衡，在 140°C左右，气体完全由 NO_2 组成。

NO 与 NO_2 可发生下列可逆反应：$NO+NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$，$N_2O_3$ 很不稳定，在液体和蒸气中大部分离解为 NO 和 NO_2，所以在 NO 氧化为 NO_2 过程中，含 N_2O_3 只有很少一部分。

亚硝酸只有在温度低于 0°C和浓度很小时才稳定。试问：

(1)在 NO 的氧化过程中，可能有哪些气体产生？

(2)写出(1)所产生的气体与水的反应式。

(3)写出 75°C时用水吸收(1)所产生的气体来制取硝酸的总反应式。

(4)当 NO 通过三次氧化三次吸收(假设每次氧化和吸收率均为 100%)，求 NO 转化为 HNO_3 的转化率。

(5)对于反应：$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$，若开始时，$NO_2$ 的压力为 P，密度为 d_o，维持压力 P 和温度不变，使其达到平衡，测得混合气体的密度为 d，求该反应在此温度下的 K_p。

二、(本题共 20 分)

镁、铝都是较活泼的金属，在一定条件下能与氧、氮等起反应。镁铝合金粉可用作烟火材料。

(a)取此合金粉与足量的稀硫酸反应，在大气压为 101325Pa，温度为 25°C时，在水面上收集到气体的体积为 $0.5052dm^3$。

(b)另取等量的此合金粉在氧气中燃烧，将燃烧产物用足量的稀硫酸处理，将不溶物用水洗净烘干，称重为 0.3399 克。

(c)再取等量的此合金粉使之在空气中燃烧，将燃烧产物用足量的稀氢氧化钠溶液处理，将溶液滤去，残渣先用氢氧化钠溶液洗涤，然后用水洗净，再将残渣在高温下灼烧至恒重，得 0.7090 克。(25°C时，饱和水蒸气压为 3167Pa，$R=8.314kPa \cdot dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)。

(1)求产生 H_2 的物质的量；

(2)求在氧气中燃烧时生成 MgO 的质量；

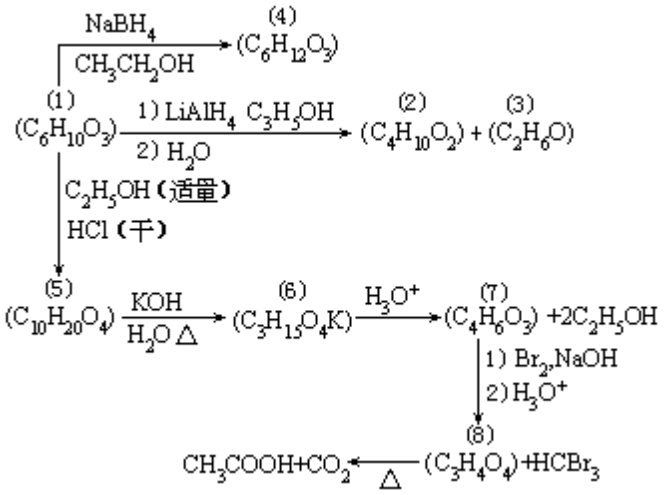
(3)写出(c)中的各步化学反应方程式；

(4)求在空气中燃烧时生成 Al_2O_3 的质量；

(5)求合金粉中 Al 的百分含量。

三、(本题共 20 分)

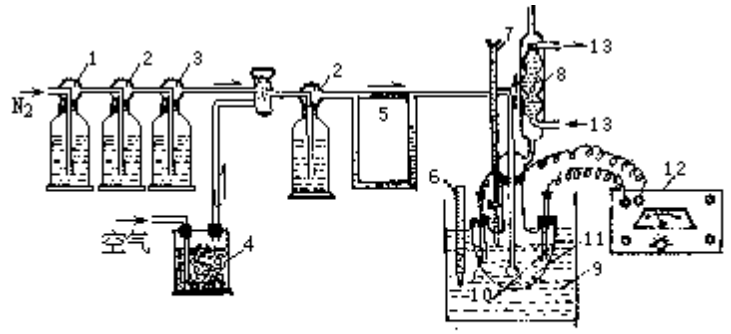
推测化合物(1)～(8)的结构式，并指出哪些结构式有光学异构。



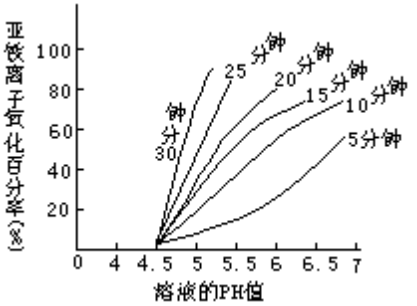
(1)_____ (2)_____
(3)_____ (4)_____
(5)_____ (6)_____
(7)_____ (8)_____

四、(本题共 20 分)

许多作者研究过以空气氧化水溶液中 Fe^{2+}的反应速率及其反应机理。图是一种实验装置图：每次实验时，先校正 pH 计的零点，加热恒温槽至 40℃±1℃，在反应器中加入已知浓度的 $FeSO_4$ 储备液 100ml，加水稀释至 300ml，通入氮气作为保护气氛，鼓入空气，空气流速为 4L/min。随时加酸碱维持恒定的 pH 值(误差范围±0.1)，至一定时间取出样品溶液进行分析。



1．浓H_2SO_4 2.H_2O 3.焦性没食子酸碱性溶液 4.玻璃丝 5.气体流量计
6.温度计 7.滴定管 8.回流冷凝管 9.恒温槽 10.电极 11.反应瓶
12.pH计 13.冷却水



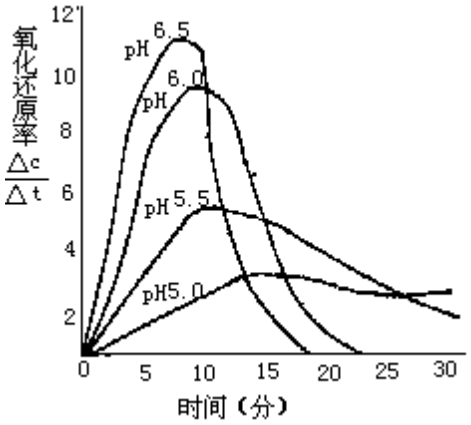
实验结果绘制成下图和 P311 图。

请回答下列问题：

1．指出上图中(1)，(2)，(3)，(4)装置的作用

2．由下图得出哪些结论？

3．p311 图中的曲线为何有极大值？

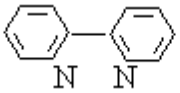


4．在$[Fe(H_2O)_5]^{2+}$中，水分子对中心 Fe^{2+}有“遮蔽效应”，据此说明上述反应的速率与 pH 值的关系。

5．若 Fe^{3+}水解产物对 Fe^{2+}氧化有自催化作用，试阐述催化机理。

五、(本题共 20 分)

为合成某些铬的络合物，进行了如下反应：(a)新制备的 $CrBr^2$ 加入溶有 2，

2′-联吡啶,(缩写为 diPy)( ,分子量=156.18)的稀 HCl 溶液,得

到黑色晶体 A，A 的质量%组成为：N：11.0，Br：21.0，Cr：6.9；磁矩 μ=3.27B.M.B．A 加入 5%的 HClO 溶液，在空气中摇动，得到黄色晶状沉淀 B，B 的磁矩 μ=3.76B.M.(c)在惰性气氛中，将 A 溶解在无空气的并含有过量 NH_4ClO_4 的蒸馏水中，加镁粉，得到深蓝色的化合物 C，C 的磁矩 μ=2.05B.M，试回答：

(1)写出化合物 A，B，C 的化学式及络离子的结构式。

(2)化合物 A，B，C 中 Cr 离子的外围轨道排布式及所取的杂化轨道类型。

(3)简要解释它们的磁性数据。

(4)计算与 0.1906 克的化合物 C 发生反应，需要 $0.1000mol \cdot L^{-1}$ 的碘溶液多少毫升。

1990 年竞赛试题

(时限：150 分；满分 120 分)

原子量：H(1.0)，C(12.01)，N(14.0)，O(16.0)，F(19.0)，Al(27.0)，S(32.1)，Cl(35.5)，K(40)，Ba(137)，Fe(56)，Cu(63.5)，Ag(108)，I(127)， Na(23.0)，Mg(24.3)

注意：(1)答题一律不准使用计算器；

(2)第一二大题都是选择题，各有 1～2 个正确答案，全对者才给分。

一、选择题(共 10 分)

1．下列说法错误的是 [ ]

A．氢原子只有一个 1s 轨道

B．氢原子的 1s 轨道呈球形

C．氢原子的电子在核附近出现的机会最多

D．氢原子的电子在核附近单位体积内出现的机会最多

2．在铜跟稀硝酸的反应中，如果有一摩的硝酸被还原，则被氧化的铜的物质的量为 [ ]

A．$\frac{3}{8}$摩　B．$\frac{8}{3}$摩　C．3摩　D．$\frac{3}{2}$摩

3．下列物质中熔点最高的是 [ ]

A．水晶　B．干冰　C．冰　D．冰晶石

4．下列各组离子中，能大量共存于同一溶液的是 [ ]

A．Fe^{3+}　Fe^{2+}　Cu^{2+}　Cl^-

B．F^-　SO^{2-}_4　I^-　H^+

C．$H_2PO_4^-$　PO^{3-}_4　Na^+　Cl^-

D．I^-　Fe^{3+}　K^+　H^+

5．pH=2.7 的一元弱酸，加水稀释，若溶液体积扩大 10 倍，则[H+]或[OH−]的变化是 [ ]

A．$[H^+]$增大　B．$[H^+]$、$[OH^-]$都减小

C．$[OH^-]$增大　D．$[OH^-]$减小

6．在 NaCl 晶体中，每个 Cl^-周围的 Na^+个数是 [ ]

A．8　B．4　C．6　D．以上都不对

7．元素 X 的气态氢化物的分子式为 H_2X，这种元素的最高价氧化物的水化物的分子式可能是 [ ]

A．H_2XO_3　B．$X(OH)_2$

C．H_2XO_4　D．H_6XO_6

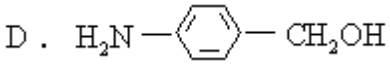
8．将 H_2，Cl_2 等体积混合于密封容器中，用强紫外线照射时，则容器内的压力 [ ]

A．增大　B．减小　C．不变　D．难以确定

9．下列化合物不具两性的是 [ ]

A．$NaHCO_3$　B．$NaHSO_4$

C．$H_2N—CH_2COOH$

D． 

10．单糖类是 [ ]

A．多羟基化合物　B．醛类或酮类

C．多羟基醛或多羟基酮　D．多羟基醛

二、选择题(共 40 分)

1．在下列操作中，原溶液不能保持澄清的是 [ ]

A．往饱和的 $CaCl_2$ 溶液中通入 CO_2

B．往硫酸铜溶液中加入少量氨水

C．往硅酸钠溶液中加入氯化铵溶液

D．往氢氧化钠溶液中滴入少量硫酸锌溶液

2．对于可逆反应：$C(固)+H_2O(气) \rightleftharpoons CO(气)+H_2(气)-Q$ 下列说法正

确的有 [ ]

A．达到平衡时各产物浓度相等

B．恒容充入水蒸气，使体系压强增大，平衡向右移动

C．加入正催化剂，正反应速率增大，平衡向右移动

D．升高温度，正反应速率增大，逆反应速率减小，平衡向右移动

3．将 0.2 摩某固体硝酸盐 $M(NO_3)_2$ 加热分解，反应式为 $2M(NO_3)_2 \xlongequal{\triangle} 2MO+4NO_2+O_2$，将产生的气体用排水法收集，在标况下，收集到的气体体积接近 [ ]

A．11.2 升　B．5.23 升　C．1.74 升　D．0 升

4．下列反应方程式中，书写不正确的是 [ ]

A．$NH_4NO_3 \xlongequal{\triangle} N_2O+2H_2O$

B．$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3$

C．$Fe^{3+}+Cu=Cu^{2+}+Fe^{2+}$

D．$Mg(HCO_3)_2+Ca(OH)_2=MgCO_3\downarrow+CaCO_3\downarrow+2H_2O$

5．下列说法正确的有： [ ]

A．离子晶体一定含有金属离子

B．H_2O 分子中氢与氧化合价已饱和，不能再与原子或离子形成化学键

C．PH_3 的分子量比 NH_3 大，因此 PH_3 的熔沸点比 NH_3 高

D．金刚石中的共价键比石墨中的共价键弱

6．用 Zn 与稀 H_2SO_4 反应制取 H_2 气时，观察到反应速率变化是 [ ]

A．由快→慢　B．由慢→快

C．由慢→快→慢　D．由快→慢→快

7．已知 $2BrO_3^-+Cl_2=Br_2+2ClO_3^-$　$5Cl_2+I_2+6H_2O=2HIO_3+10HCl$　$ClO_3^-+5Cl^-+6H^+=3Cl_2+3H_2O$ 判断下列物质的氧化能力的顺序是 [ ]

A．$ClO_3^- > BrO_3^- > IO_3^- > Cl_2$

B．$BrO_3^- > Cl_2 > ClO_3^- > IO_3^-$

C．$BrO_3^- > ClO_3^- > Cl_2 > IO_3^-$

D．$Cl_2 > BrO_3^- > ClO_3^- > IO_3^-$

8．粘土胶体溶液中，粘土粒子带负电，为了使粘土粒子凝聚，下列物质中用量最少最有效的电解质是 [ ]

A．磷酸钠　B．硫酸铝　C．氯化钡　D．硫酸钾

9．以已知浓度的 NaOH 溶液滴定未知浓度的醋酸溶液，下列操作中会使测定结果偏低的有 [ ]

A．以甲基橙作指示剂

B．锥形瓶沾有少量的蒸馏水

C．滴定前，滴定管尖端有气泡未排出

D．滴定后，滴定管尖端有气泡未排出

E．滴定到达终点，即刻读数

10．将 ^{12}C 的 1 摩原子的质量作为 12.00 克时，^{13}C 的 1 摩原子的质量是 13.00 克，天然存在的碳的同位素原子含量比 $^{12}C/^{13}C$ 接近为

[　　]

A．100　　B．90　　C．80　　D．70

11．化学反应 aA+bB=dD+eE，已知 40 克 A 和 21 克 B 恰好完全反应生成 28 克 D，则 B、E 两种物质的摩尔质量之比是　　[　　]

A．$\frac{7}{d}:\frac{10}{a}$　　B．$\frac{10}{d}:\frac{7}{a}$　　C．$\frac{11}{e}:\frac{7}{b}$　　D．$\frac{7}{b}:\frac{11}{e}$

12．已知 1123K 时，反应：$CaCO_3$(固)$\rightleftharpoons$CaO(固)+CO_2(气)的平衡常数 K_p=0.5 大气压，在 1123K 时，下列各种情况能建立化学平衡的是

[　　]

A．密闭容器中有 CaO、CO_2(1 大气压)

B．密闭容器中有 $CaCO_3$、CO_2(1 大气压)

C．密闭容器中有 CaO、CO_2(0.1 大气压)

D．密闭容器中有 $CaCO_3$、CaO、CO_2(0.1 大气压)

13．取 2.5cm^3　0.1mol·$dm^{-3}$$Na_2S$，1$cm^3$ 0.1mol·$dm^{-3}$$Na_2SO_3$ 和 7cm^3 0.1mol·dm^{-3}HCl 三种溶液混合后，体系中硫以各种形式存在的相对含量是　　[　　]

A．$H_2S>SO_2>S^{2-}>S$　　B．$H_2S>S^{2-}>S>SO_2$

C．$S>H_2S>S^{2-}>SO_2$　　D．$H_2S>S>S^{2-}>SO_2$

14．将装有 15 毫升 NO_2 和 O_2 的试管，倒立在盛水的水槽中，最后试管内剩余 3 毫升气体，则试管中原气体的组成可能是　　[　　]

A．NO_2：9.6 毫升，O_2：5.4 毫升

B．NO_2：13.8 毫升，O_2：1.2 毫升

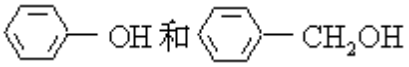
C．NO_2：6 毫升，O_2：9 毫升

D．NO_2：11.25 毫升，O_2：3.75 毫升

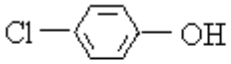
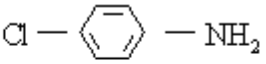
15．下列每组有机化合物，一定属于同系物的有　　[　　]

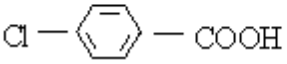
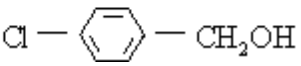
A．C_2H_6 和 C_4H_{10}　　B．C_2H_2 和 C_4H_6

C．C_2H_4 和 C_4H_8

D． 

16．某化合物不溶于水，不溶于稀盐酸，不溶于稀 NaOH，不溶于稀 $NaHCO_3$ 溶液，该物质可能是　　[　　]

A．  　　B． 

C．  　　D． 

17．化合物 $CH_2=CH—CH=CH—CH=CH_2$ 与一分子溴反应时，可能得到异构体的种类数是　　[　　]

A．一种　　B．二种　　C．三种　　D．四种

18．下列物质中自身既不能发生加成聚合反应也不能发生缩合聚合反应的是　　[　　]

A．氨基乙酸　　B．苯酚　　C．甲醛　　D．苯乙烯

19．有 CH_4、C_2H_2、C_6H_6、CH_3COCH_3、油脂五类有机化合物，它们的共性是 [ ]

A．难溶于水　　B．燃烧时产生浓烟

C．发生取代反应　　D．完全燃烧时只生成 CO_2 和 H_2O

20．在下列物质的水溶液中加入几滴稀硫酸，加热后再用碱中和，与新制氢氧化铜悬浊液共热，有红色沉淀产生的是 [ ]

A．乙酸　B．淀粉　C．福尔马林　D．乙醇

三、填空题(共 15 分)

1．A、B 两元素，A 原子的 M 层和 N 层电子数分别比 B 原子的 M 层和 N 层的电子数少 5 个和 4 个，则 A 原子可能是_____，B 原子可能是____。

2．H_2O 的沸点(100℃)比 HF 的沸点(20℃)高，这是由于_____。

3．IO^-_3 与 I^- 在中性或碱性溶液中不起反应，在酸性溶液中能起反应析出 I_2。取 KIO_3、KI、$KHSO_4$ 溶液各 10cm^3，混合后恰好反应，反应后的溶液用 0.10mol·dm^{-3} $Na_2S_2O_3$ 滴定，耗 $Na_2S_2O_3$ 20cm^3。$KHSO_4$ 原来溶液的浓度是__。

4．虽然氟元素早在 1810 年就被发现，但 170 多年来化学家试图用化学方法制取单质氟的尝试一直未获成功。直到 1986 年 Karl christe 终于由 HF 制得 F_2。他提出的三步反应如下，试将它们完成并配平：

(1)$KMnO_4+KF+H_2O_2 \longrightarrow K_2MnF_6+\cdots\cdots$

(2)$SbCl_5+HF \longrightarrow SbF5+\cdots\cdots$

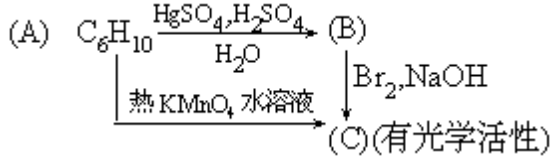
(3)$K_2MnF_6+SbF_5 \longrightarrow KSbF_6+MnF_3+F_2$

5．在合成氨反应中，入口气体体积比为 N_2：H_2：NH_3=6：18：1，出口气体体积比为 N_2：H_2：NH_3=9：27：8。则氢的转化率为____。

6．于 100 毫升 0.1 摩/升的稀 H_2SO_4 中加入 1 摩/升的氨水 20 毫升，溶液变成___性。在上述溶液中加入 0.1 摩/升 $BaCl_2$ 溶液，使溶液中的硫酸根离子和氯离子的摩尔浓度相等，加入氯化钡溶液的量是___毫升。

四、填空题(共 19 分)

1．写出化合物 A、B、C 的结构式：



(A)_____　(B)_____　(C)_____

2．将质量相等的铜片和铂片插入硫酸铜溶液中，铜片与电源正极相接，铂片与电源负极相接，以电流强度 A 通电 10 分钟，然后将电源反接，以电流强度 2A 继续通电 10 分钟，试回答：

(1)以电极质量为纵坐标，时间为横坐标，分别作出铜电极、铂电极质量和两电极总质量与时间的关系图。

(2)上述过程中两电极发生的现象是：

铜电极_____，

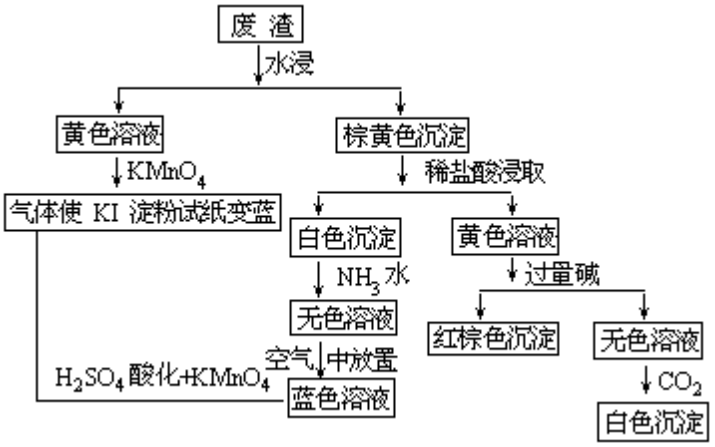
铂电极_____。

(3)最后时刻两电极的电极反应是：

铜电极_____，

铂电极_____。

3．为了治理三废，对一废渣进行如下实验



试推断废渣中可能存在的物质是____。

五、实验题(共 16 分)

1．有八瓶 0.5mol·L^{-1} 的无色溶液，它们可能是 $NaHCO_3$、Na_2CO_3、Na_2SiO_3、$NaNO_3$、Na_3PO_4、Na_2SO_3、Na_2SO_4 和 $Na_2S_2O_3$。请设计一实验方案，用最少试剂将它们一一鉴别出来。

要求：(1)用化学方法鉴别；(2)所用试剂尽可能少。本题按所用试剂多少记分：用最少试剂记满分；否则相应扣分；所用试剂超过四种或不能全部鉴别者，一律记 0 分。

2．有一混合溶液含苯甲醇、对甲苯酚、环己胺和苯。请设计一实验方案，将它们分离提纯。要求用框图简明表达，注明所用试剂及物质的存在形式。

六、计算题(共 20 分)

1．某白色粉末 A 为含一份金属的盐，难溶于水。灼烧 6.90 克 A 到 300℃，生成金属 B5.40 克和两种气体 C、D 组成的混合物 0.84dm^3。将此混合气体通过灼热铜粉，充分反应，铜粉变黑，气体体积减少到 0.56dm^3。所有气体体积都已换算为标准状况下的值。试通过计算确定上述注字母的物质。并写出所发生的热分解方程式。

2．有一密闭抽成真空的容器内，放有无水 $FeSO_4$ 与 0.095mol 硫磺，通入纯氧，把体系加热，使它们发生化学反应。在恒定一大气压及 927K 下长时间保持平衡。经分析该条件下平衡气相含氧 0.005mol，残渣中并未发现残存的硫。试通过计算说明在该条件下残渣是什么？已知此条件下：

$2FeSO_4(s) \rightleftharpoons Fe_2O_3(s)+SO_2(g)+SO_3(g)$

$K_p=0.159$(大气压)^2

$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g)+O_2(g)$　　$K_p=0.050$ 大气压

1990 年复赛试题

(时限 150 分；满分 100 分)

注意：1)答卷可用计算器；

2) 原 子 量 ： S(32.06)　　Ru(101.1)　　H(1.008)　　O(16.00)　Fe(55.85)

一、(本题 6 分)

400℃下，1dm^3 容器内 N_2、H_2、NH_3 三种气体的平衡浓度分别是：$[N_2]=1.0mol\cdot dm^{-3}$，$[H_2]=0.50mol\cdot dm^{-3}$，$[NH_3]=0.50mol\cdot dm^{-3}$。如果保持温度不变，而要使 N_2 的平衡浓度增加到 $1.1mol\cdot dm^{-3}$，需从容器中取走多少摩尔的氢气才能使体系重新达到平衡？

二、(本题 10 分)

足量的硫酸铁溶液在煮沸条件下被 25.00cm^3 的 $0.0494mol\cdot dm^{-3}$ 羟胺(NH_2OH)酸性溶液还原为亚铁离子。生成的亚铁离子可与 24.65cm^3 的高锰酸钾溶液作用完全。若用上述高锰酸钾溶液滴定 25.00cm^3 $0.0500mol\cdot dm^{-3}$ 的硫酸酸化的草酸钠溶液，则耗高锰酸钾溶液 24.80cm^3。

由上述事实，推导 NH_2OH 被硫酸铁氧化的产物，并写出二者反应的方程式。

三、(本题 20 分)

钌(Ru)的硫化物可用元素合成法(下称干法)和湿法获得。干法用 99.9%的纯钌粉和 99.99%的硫按化学计量配料，充分混合，置于石英管中，抽真空并加热至 800℃反应生成，经 X–射线检定为晶态。湿法：可在六氟合钌(IV)

酸溶液中，加硫代乙酰胺($CH_3-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2$)水解沉淀生成，X–射线检定为非

晶态。制得的两种硫化物，在较高温度下用氢气还原，生成的 H_2S 利用库仑滴定法进行测定，可计算出硫量，还原后得到的金属钌进行称量测定。两种方法制得的硫化物在空气中都有微吸湿性，利用失重法可计算出化合物的含水量。其实验数据如下：

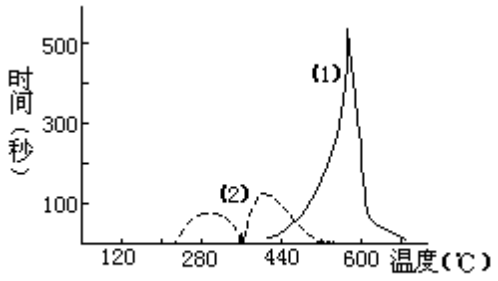
试样组成	S	Ru	H_2O
(1)干法	37.26 %	60.06 %	2.73 %
(2)湿法	20.63 %	41.84 %	37.36 %

1．试推断干法和湿法制得的两种硫化物的化学式。

2．写出湿法制备硫化物的反应方程式(要求配平)。

3．哪种方法制得的硫化物测定结果偏高？导致结果偏高的原因可能是什么？

4．用氢还原钌的硫化物，每升温 20℃，保温 5 分钟，同时库仑滴定这一期间释放的 H_2S 量，直到无 H_2S 逸出，化合物还原为金属钌为止。若以滴定 S^{2-}离子的时间(s)为纵坐标，温度(℃)为横坐标作图，得钌硫化物被氢还原的反应速率相对于温度的动力学曲线，如下图：



(1)干法获得的钌硫化物　(2)湿法获得的钌硫化学

据此，比较两种硫化物对氢作用的稳定性

5．图中湿法制得的硫化物有两个脱硫峰，而且由第一个峰测得的硫含量大约为化合物含硫总量的$\frac{1}{3}$。据此，推测氢还原湿法制得的钌硫化物的过程。

6．图中(2)的第二个脱硫峰的温度区间比(1)脱硫峰要低，其可能原因是什么？

四、(本题共 15 分)

组成晶体的最小重复单位称为晶胞。氯化钠晶体的晶胞是大家熟知的：它是一个立方体，在立方体的体心和立方体的每条棱边的中点各有一个 Na^+(或 Cl^-)，在立方体的每一个角顶和每个面心各有一个 Cl^-(或 Na^+)。已知一种铁的氧化物 Fe_xO(富氏体)为氯化钠型结构，由于存在缺限 $x<1$，测得其密度为 $5.71g\cdot cm^{-3}$。用 MoK_a 射线(λ=71.07pm)测得其晶胞边长为 428pm($1pm=10^{-12}m$)。

(1)算出 Fe_xO 中的 x 值；

(2)Fe_xO 中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)各占总铁量的百分之几？

(3)写出标明铁的价态的该晶体化学式；

(4)在 Fe_xO 晶体中，O^{2-}的堆积方式是立方密堆积、六方密堆积，还是简单立方堆积？Fe 在此种堆积中占据哪一类空隙？占有分数是多少？

(5)Fe_xO 晶体中 Fe—Fe 之间的最短距离是多少 pm？

五、(本题共 19 分)

同位素有稳定同位素和放射性同位素之分。前者不具有放射性，如 ^{206}Pb，^{87}Sr 等；后者能自发地放射出射线，如 ^{87}Rb 放射出β射线，$^{238}_{92}U$ 经一系列α和β射线放射，最终衰变为 ^{206}Pb。

1．写出下列衰变反应：

(1)^{87}Rb 的β–衰变反应式____；

(2)从 $^{238}_{92}U$ 到 ^{206}Pb 衰变的总反应式_____。

2．放射性衰变是一级反应，其速率方程满足下式：

$N=N_0e^{-\lambda t}$

式中 N_0 为开始时放射性核的数目，N 为 t 时间时放射性核的数目，λ称为衰变常数。放射性核有半数发生衰变需要的时间称为半衰期，以$t_{\frac{1}{2}}$表示。如上述核反应(1)的$t_{\frac{1}{2}}=5.7\times10^{10}$年，核反应(2)的$t_{\frac{1}{2}}=4.5\times10^{9}$年。

某些放射性同位素的功能就像一座“天然钟”，协助人们记录古代某些岩石沉积物固化的时间。如从月球表面取回的岩石试样，经分析获得下列摩尔比：

$^{87}Sr/^{87}Rb=0.041$，$^{206}Pb/^{238}U=0.66$

用上列数据，求此岩石试样的年龄。

3．对这种估算岩石年龄的方法进行评价。

六、(本题共 18 分)

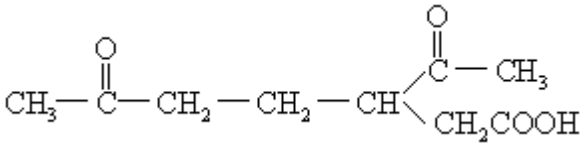
“蜂皇质”可经下列反应合成来推导它的结构。一个酮 $A(C_7H_{12}O)$与 CH_3MgI 作用后水解生成一个醇 $B(C_8H_{16}O)$。B 脱水后生成烯 $C(C_8H_{14})$。C 臭氧氧化还原水解仅得一个化合物 $D(C_8H_{14}O_2)$。D 在碱存在下，与丙二酸二乙酯反应得到的产物在热酸中水解得到“蜂皇质”$E(C_{10}H_{16}O_3)$。E 经催化加一摩氢生成酮酸 $F(C_{10}H_{18}O_3)$。F 与 I_2+NaOH 反应(碘仿反应)生成 CHI_3 和壬二酸。请写出 A、B、C、D、E 和 F 的结构。

A：____ B：____ C：____

D：____ E：____ F：____

七、(本题共 12 分)

化合物 $A(C_{10}H_{16})$是存在于桔子、柠檬及柚子皮中的一个烯烃。A 吸收两摩的氢形成烷烃 $B(C_{10}H_{20})$。A 被高锰酸钾酸性溶液氧化成化合物 C：



A 在催化剂作用下加两摩水，生成一个无手性的醇类 D。试问：

1．化合物 A 的结构中有无环？如有的话，有几个环？

2．哪些结构可能氧化成 C？

3．写出 D 的结构。

4．A 最可能是哪种结构？

5．B 最可能是哪种结构？

1991 年竞赛试题

(时限：150 分；满分：140 分)

一、选择题(每题 2 分，共 60 分)

下列各题各有 1～2 个正确答案，全对者才得分。

1．原子量有小数，最好的解释是 [ ]

A．由于电子的质量　B．由于同位素存在

C．由于测定原子质量不够准确

D．由于有杂质　E．上述四条都有关

2．提供在原子中存在能级证据的是 [ ]

A．原子序数　B．原子半径

C．质量亏损　D．光谱线

E．电离能数据

3．在碱金属的焰色反应中，钠盐呈黄色是由于　　[　　]

A．钠被氧化的结果

B．钠发生离子化的结果

C．钠原子中的电子从高能级降到低能级的结果

D．钠原子中电子从低能级升到高能级的结果

E．钠离子中的电子跃迁的结果

4．下列各组离子中，可能大量存在于同一溶液中的一组离子是　　[　　]

A．Cu^{2+}，Al^{3+}，Cl^{-}，HCO^{-}_{3}

B．Fe^{2+}，K^{+}，Cl^{-}，I^{-}

C．H^{+}，K^{+}，MnO^{-}_{4}，Cl^{-}

D．H^{+}，Fe^{2+}，Cl^{-}，NO^{-}_{3}

E．S^{2-}，Na^{+}，HS^{-}，Cl^{-}

5．在一定条件下，将 2molA，3molB 放在一密闭容器中反应：2A(气)+3B(气)$\rightleftharpoons$C(气)，达平衡后测得 C 为 0.5mol。再通入 8molA，达新平衡后 C 的物质的量是　　[　　]

A．2mol　　B．小于 2mol，大于 1.5mol

C．小于 1.5mol，大于 1mol

D．1mol　　E．小于 lmol，大于 0.5mol

6．物质的量相等的$(NH_4)_2HPO_4$、$(NH_4)H_2PO_4$、$(NH_4)_3PO_4$ 三种盐分别与浓度相同的 NaOH 溶液完全反应时，消耗氢氧化钠溶液的体积比是　　[　　]

A．1∶1∶1　　B．1∶2∶3　　C．2∶1∶3

D．3∶2∶3　　E．1∶3∶2

7．假设 A 元素不存在同位素，A^{n-}阴离子的原子核内有 x 个中子，A 元素的质量数为 m，则 W 克 A^{n-}阴离子所含电子的物质的量是 [　　]

A．$\frac{W(m-x-n)}{m}$　　B．$\frac{W(m-x+n)}{m}$

C．$\frac{m-x+n}{m\cdot W}$　　D．$\frac{m-x-n}{mW}$

E．以上答案都不对

8．在一定温度下，密闭容器中的反应：N_2(气)+3H_2(气)$\rightleftharpoons$$NH_3$(气)达到平衡的标志是　　[　　]

(式中υ_{N2}表示反应物N_2的平均消耗反应速率，其余类推)

A．$\upsilon_{N2}=\upsilon_{NH3}$　　B．$3\upsilon_{N2}=\upsilon_{H2}$

C．$2\upsilon_{N2}=\upsilon_{NH3}$　　D．$\upsilon_{N2}=2\upsilon_{NH3}$

E．总压不随时间而变化

9．下列变化属于克服分子间力的是　　[　　]

A．碘的升华　　B．硫黄变为硫蒸汽

C．二硫化碳汽化　　D．汞变成汞蒸汽

E．以上变化都是

10．下列叙述错误的是　　[　　]

A．H_3PO_4的酸性比H_3AsO_4强

B．H_3PO_4的氧化性比H_3AsO_4强

C．H_3PO_4溶液中只含有H_+，$H_2PO^-_4$，HPO^{2-}_4，PO^{3-}_4四种离子

D．1molH_3PO_4与1mol NaOH反应，其水溶液显酸性

E．H_3PO_4的酸性比焦磷酸$H_4P_2O_7$弱

11．某酸的$K_a=1\times10^{-4}$，它与NaOH反应的平衡常数应为 [　　]

A．1×10^{-4}　　B．1×10^{-10}

C．1×10^{10}　　D．1×10^{4}

E．1×10^{18}

12．下列元素中在自然界没有游离态存在的是　　[　　]

A．C　　B．Si　　C．S　　D．P　　E．O

13．某学生配制100毫升1摩/升的H_2SO_4溶液，进行以下操作，然后精确滴定，发现结果偏低。从他的操作中，可能使结果偏低的有

[　　]

A．量筒用蒸馏水洗净后即用来量取所需要的浓硫酸，再将浓H_2SO_4注入洗净的烧杯中

B．用少量蒸馏水多次冲洗量筒，洗液倒入上述烧杯中

C．将烧杯中的H_2SO_4沿玻棒全部移入100毫升的容量瓶内，烧杯用少量蒸馏水多次冲洗，洗液也倒入容量瓶内

D．加蒸馏水于容量瓶到接近标线2～3厘米处，盖紧玻塞，上下颠倒摇匀

E．最后用胶头滴管加蒸馏水到标线，盖塞再次摇匀

14．已知：C(石墨)+O_2(气)=CO_2(气)+393.7kJC(金刚石)+O_2(气)=CO_2(气)+395.8kJ

则石墨转变为金刚石的反应热是　　[　　]

A．+789.5kJ　　B．−789.5kJ

C．+2.1kJ　　D．−2.1kJ

E．0

15．用$NaHSO_3$与酸反应制备SO_2气体，最好选用下列酸中的

[　　]

A．浓HCl　　B．稀HCl　　C．浓H_2SO_4

D．稀H_2SO_4　　E．HNO_3

16．除去CO_2中混有的HCl和SO_2气体，最好选用下列试剂中的

[　　]

A．饱和碳酸钠溶液　　B．饱和亚硫酸钠溶液

C．饱和小苏打溶液　　D．饱和亚硫酸氢钠溶液

E．品红溶液

17．在配离子中，配体(L)与金属离子(M)之间可发生L→M的电子跃迁。金属离子越易被还原，L→M跃迁所需能量越小。光可提供跃迁的能量，下列离子发生L→M跃迁时，所吸收光的波长最长的是　[　　]

A．VO_4^{3-}　　B．CrO_4^{2-}　　C．WO_4^{2-}

D．MnO_4^-　　E．MnO_4^{2-}

18．乙烷与丙烷混合气体完全燃烧得 $CO_2$26.4 克和 H_2O15.3 克，则混合气体中乙烷与丙烷物质的量之比为　　[　　]

A．1∶1　　B．1∶2　　C．2∶1

D．2∶3　　E．3∶2

19．将锌粉加入到含有 $FeCl_3$和 $CuCl_2$的溶液中，反应完成后，容器底部有金属粉末存在，同时溶液里有较多的 Fe^{2+}，则下列叙述中正确的是　　[　　]

A．金属粉末肯定有 FeB．金属粉末肯定有 Cu

C．金属粉末肯定有 Zn

D．溶液中可能有较多的 Cu^{2+}

E．溶液中 Cu^{2+}浓度可以忽略不计

20．下列 0.1 摩/升的盐溶液的 pH 值由大到小排列正确的是

[　　]

A．$NaHCO_3$＞CH_3COONa＞C_6H_5ONa＞Na_2CO_3

B．Na_2CO_3＞C_6H_5ONa＞CH_3COONa＞$NaHCO_3$

C．Na_2CO_3＞C_6H_5ONa＞$NaHCO_3$＞CH_3COONa

D．CH_3COONa＞$NaHCO_3$＞C_6H_5ONa＞Na_2CO_3

E．Na_2CO_3＞$NaHCO_3$＞C_6H_5ONa＞CH_3COONa

21．下列化合物中，键角最小的是　　[　　]

A．Cl_2O　　B．ClO_2　　C．OF_2

D．XeF_2　　E．ICl_2^-

22．下列化合物中，具有顺磁性的是　　[　　]

A．Cl_2O　　B．ClO_2　　C．OF_2

D．$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$　　E．$[Ag(NH_3)_2]^+$

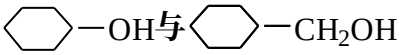
23．能与碳酸氢钠溶液在一定条件下反应，又能使酸性高锰酸钾溶液和溴水褪色的物质是　　[　　]

A．葡萄糖　　B．对甲基苯酚　　C．茶油

D．丙烯醛　　E．丙烯酸甲酯

24．下列物质互为同系物的是　　[　　]

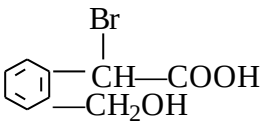
A．软脂酸与油酸　　B．苯与萘

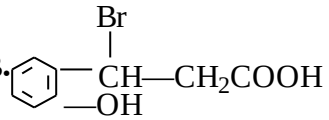
C． 

D．硬脂酸甘油酯与乙酸乙酯

E．以上都不是

25．下列化合物中，既显酸性，又能发生分子内酯化反应和消除反应的是　　[　　]

A. 

B. 

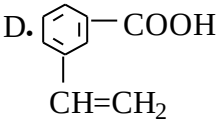
C．3–羟基丁酸　　D．2–羟基丙酸

E．2–羟基丙酸丙酯

26．某有机物(1)有银镜反应；(2)与 NaOH 溶液共煮可溶解；(3)加 Na_2CO_3 溶液无气体放出；(4)在一定条件下使溴水褪色。根据以上实验事实，则该有机物可能是　　[　　]

A．HCOOH　　B．CH_2=CH–$COOCH_3$

C．$HCOOCH=CH_2$

D. 

E．核糖

27．某烃的一卤代物有四种同分异构体，则此烃可能是　[　　]

A．甲苯　　B．二甲苯　　C．乙苯

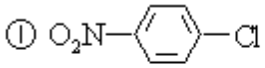
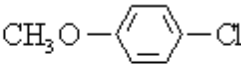
D．C_4H_{10}　　E．α–甲基萘

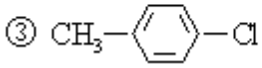
28．在下列物质中加入浓 H_2SO_4 加热没有反应的是　　[　　]

A．萘　　B．蔗糖　　C．甲醇

D．环己烷　　E．脲素

29．下列化合物中，硝化反应时硝基进入氯原子的邻位的化合物是　　[　　]

①  　② 

③ 

A．①　B．②　C．③　D．①和③　E．①②③

30．某有机物的氧化产物 A，还原产物 B，B 只能生成一种一溴代物 C。C 与镁反应后，可与 A 反应生成一个 C_4 化合物，该有机物是 [　　]

A．乙烯　　B．乙醛　　C．乙醇

D．乙酸　　E．乙烷

二、填空题(共 24 分)

31．$Hg^{2+}+Hg \rightleftharpoons Hg^{2+}_2$ 的平衡常数为 66。取稀 HNO_3 与过量汞作用，当反应达到平衡时，Hg^{2+}_2 浓度为 0.1mol·L^{-1}，则 Hg^{2+}浓度为____mol·L^{-1}。若 Hg 与过量稀 HNO_3 作用，当 Hg^{2+}浓度为 0.1mol·L^{-1} 时，则 Hg^{2+}_2 浓度为____mol·L^{-1}。

32．某金属 M 与 HNO_3 作用生成含氧酸 H_2MO_4，H_2MO_4 不溶于水，加热干燥后得 MO_3。取 M 与 Ag、Au 的合金 W_1 克(其中含 AgW_2 克，AuW_3 克)与

HNO_3完全作用，再过滤洗涤，将不溶物加热、干燥、称重得W_4克。则金属 M 的摩尔质量为____克/摩。

33．气态氯原子与一个电子结合比气态氟原子与一个电子结合放出更多的能量，这是由于____。

34．将装有压缩CO_2气体的钢瓶阀突然打开，可得到干冰(固体)，这是由于_____。

35．某蛋白质水解得一溶于水的固体化合物 A，A 在电场中因 pH 不同分别移向阴极和阳极。A 无旋光性，加热得一固体化合物 B，其摩尔质量为 114 克/摩，则 A 的结构简式是____。B 的结构简式是____。

36．将一试管NO_2和O_2的混合气体，倒置于盛水的水槽中，水面能升至试管体积的四分之三，则混合气体中NO_2与O_2体积比是____。

37．有人设计以 Pt 和 Zn 为电极材料，埋入人体内作为某种心脏病人的心脏起搏器的能源。它依靠人体内体液中含有一定浓度的溶解氧，H^+和Zn^{2+}进行工作。

(1)请写出正极反应和负极反应的方程式：

正极：_____；

负极：_____。

(2)若该电池在 0.8 伏，40 微瓦条件下工作，则工作电流为____A。

(3)将 5 克 Zn 埋入人体内，则可以维持____年才需要进行第二次手术更换。(每摩电子电量为 96500 库)。

38．肼(N_2H_4)可用作火箭的推进燃料，在 $K_3[Cu(CN)_4]$催化剂存在下，与H_2O_2水溶液反应。配平的反应式是：

$N_2H_4+H_2O_2\rightarrow$

后来改用液氧或N_2O_4氧化不对称二甲基肼和有机混合物的方法配平的反应式是：

$(CH_3)_2NNH_2+N_2O_4\rightarrow$

三、判断未知物，并写出有关方程式(本题共 24 分)

39．有一固体混合物，可能含有$FeCl_3$、$NaNO_2$、$Ca(OH)_2$、$AgNO_3$、$CuCl_2$、NH_4F 和 NH_4Cl 七种物质中的若干种。若将此混合物加水后，可得白色沉淀和无色溶液。在此无色溶液中加入 KSCN 溶液没有颜色变化。将无色溶液加热有气体逸出。无色溶液可使酸化的$KMnO_4$溶液褪色。白色沉淀可溶于氨水。根据以上事实，判断

(1)肯定存在的物质是：_____。

(2)肯定不存在的物质是：_____。

(3)写出“加热无色溶液有气体放出”的反应方程式。_____。

(4)写出“无色溶液使酸化的 $KMnO_4$ 溶液褪色”的离子反应式。_____。

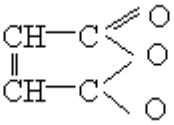
40．某卤代烃 A($C_6H_{11}Cl$)有旋光性。A 可使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色。A 经下列变化得到化合物 B、C、D：

$A \xrightarrow[\text{水溶液}]{NaOH} B$　　$A \xrightarrow[\text{醇溶液}]{NaOH} C$　　$A \xrightarrow[Ni]{H_2} C$ (无旋光性)

(1)写出 A、B、C、D 的结构式。

A_____；B_____；C_____；D_____。

(2) B 和 C 是否有旋光性？

(3)写出B、C分别与Br_2，  以及酸性$KMnO_4$溶液反应的方程式(如可反应的话)。

四、鉴定题(10 分)

41.某溶液中含有Cl^-，OH^-，I^-，CO_3^{2-}和PO_4^{3-}五种阴离子。只允许取一次该溶液，即能将五种阴离子一一鉴别出来。按你设计的鉴定顺序，完成下列表格。

实验步骤	加入试剂	实验现象	可鉴定的离子
1			
2			
3			
4			
5			

五、(本题共 12 分)

42.在 A、B 两元素组成的化合物中，B 的含量占 80%。在 460K，1.01kPa 压力下测得该化合物蒸汽 378cm^3 的质量是 0.0267 克。该化合物的每个分子中共含有 128 个质子。B 元素的原子 M 层上有一个未成对电子。试

(1)求此化合物的摩尔质量。

(2)推导此化合物的分子式。

(3)写出该化合物的结构式。

六、(本题共 10 分)

43.已知某金属 M 浸入 M^{n+}溶液中，其电极电势 E 与$[M^{n+}]$有如下关系：

$$E=E^{\ominus}+\frac{0.0591}{n}\lg[M^{n+}]$$

式中 $E^{\ominus}$ 为某一常数。

现设计如下实验：在两个烧杯中分别注入相同的混合溶液，即由 50.0cm^3 0.0100mol·dm^{-3} $AgNO_3$和 50.0$cm^3$0.100mol·$dm^{-3}$$NH_4NO_3$组成的混合溶液。将两根银电极用铜线相连，分别浸入到上述两烧杯的混合溶液中；两根相同的参比电极(电极电势为定值)通过电位计相连，也分别浸入到上述混合溶液中。现往其中一个烧杯中逐渐加入 50.0$cm^3$0.100mol·dm^{-3}的氨水，生成$[Ag(NH_3)_2]^+$。由电位计测得两参比电极间电势差为 0.254 伏特。据此求$[Ag(NH_3)_2]^+$的解离常数。

1991 年复赛试题

(时限：150 分；满分：100 分)

一、(12 分)含有银、铜、铬的一种合金，质量为 1500 毫克，溶解后溶液中含有 Ag^+、Cu^{2+}、Cr^{3+}，用水稀释到 500cm^3。

(1)取出 50cm^3 溶液，加入过量稀碱溶液，分离出沉淀物，滤液用足量 H_2O_2 氧化，发生如下反应：

$OH^- + Cr^{3+} + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$

酸化上述溶液，用 25.00cm^3 0.100 mol·dm^{-3} 的 Fe(Ⅱ)盐溶液，还原其中的 CrO_4^{2-} 成 Cr^{3+}，未反应完的 Fe(Ⅱ)盐溶液，用 0.0200mol·dm^{-3} $KMnO_4$ 溶液滴定，耗 $KMnO_4$ 溶液 17.20cm^3。

(2)在另一个实验中，取 200cm^3 原始溶液进行电解。电解析出金属的电流效率为 90%，电流为 2A，在 14.50 分钟内，三种金属定量析出。

求该合金样品中 Cu、Ag、Cr 的质量百分含量。(已知原子量：Cu：63.55，Cr：52.00，Ag：107.9。一摩电子电量：96480 库)。

二、(8 分)催化作用在近代化学工业中占有极其重要的地位。目前认为，V_2O_5 是催化氧化 SO_2 的较理想的催化剂。研究表明，在 V_2O_5 的晶体中，每个 V^{5+} 离子周围有六个氧负离子 O^{2-}，构成一个拉长的八面体，其中长轴方向的 V–O 间距离为 281pm。

不少学者对 V_2O_5 的催化氧化 SO_2 的机理(反应历程)进行了研究，虽然得到的结论不尽相同，但可互为补充。

Mars 曾提出在 V_2O_5 固体表面上催化反应的机理为：

$SO_2 + 2V^{5+} + O^{2-} \rightleftharpoons SO_3 + 2V^{4+}$ (1)

$\frac{1}{2}O_2 + 2V^{4+} \rightarrow 2V^{5+} + O^{2-}$ (2)

近来，Happle 用示踪原子 ^{35}S 和 ^{18}O 及动力学模型，研究了 SO_2 的氧化过程，提出了如下机理：

$$\left.\begin{array}{l} O_2 + 2L \underset{\upsilon_{-3}}{\overset{\upsilon_{+3}}{\rightleftharpoons}} 2OL \cdots (3) \\ SO_2 + L \underset{\upsilon_{-4}}{\overset{\upsilon_{+4}}{\rightleftharpoons}} SO_2L \cdots (4) \end{array}\right\} \underset{\upsilon_{-5}}{\overset{\upsilon_{+5}}{\rightleftharpoons}} SO_3L \cdots (5) \underset{\upsilon_{-6}}{\overset{\upsilon_{+6}}{\rightleftharpoons}} SO_3 + L \cdots (6)$$

式中L为催化剂表面活性中心，$\upsilon_{\pm3}$、$\upsilon_{\pm4}$、$\upsilon_{\pm5}$、$\upsilon_{\pm6}$ 分别为各基元反应(一步完成的简单反应)的正、逆反应速度。通过测定和计算，求出 υ_{+4}/u_{-4}，$\upsilon_{+5}/\upsilon_{-5}$，$\upsilon_{+6}/\upsilon_{-6}$ 均接近于1，只是 $\upsilon_{+3}/\upsilon_{-3} < 1$。试根据以上叙述回答下列问题。

1．(1)、(2)式分别与(3)、(4)、(5)、(6)式中的哪些相当？

2．哪一步骤为 SO_2 氧化反应的控制步骤(即决定反应速度的关键步骤)？

3．为什么说 V_2O_5 在 SO_2 的催化氧化中起了“电子泵”(传输电子的泵)的作用？

4.根据 V_2O_5 的晶格结构特点，图示并说明 V_2O_5 催化氧化 SO_2 的过程？

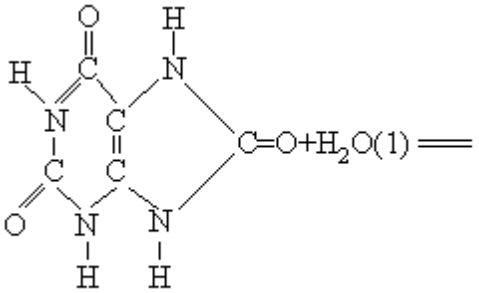
三、(8 分)NSF 是一种不稳定的化合物，它可以聚合成三聚分子 A．；也可以加合一个氟离子，生成(B)，或失去一个氟离子变成(C)。

(1)写出 NSF 和产物(A)、(B)、(C)的结构式。

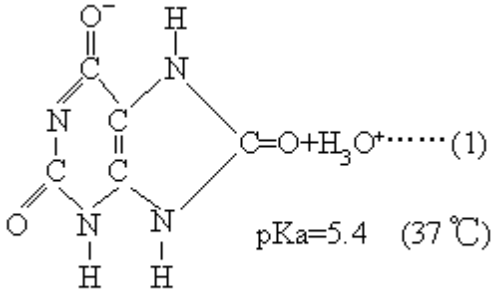
(2)预期(A)、(B)、(C)中何者 N—S 键最长？何者 N—S 键最短？为什么？

四、(22 分)痛风是以关节炎反复发作及产生肾结石为特征的一类疾病。

关节炎的原因归结于在关节滑液中形成了尿酸钠晶体。反应式如下：



尿酸：HUr（水溶液）



尿酸根离子Ur^-（水溶液）

$Ur^-(aq)+Na^+(aq)=NaUr(s)$…(2)

1．37℃时 1.0 升水中可溶解 8.0mmol 尿酸钠。计算反应(2)的平衡常数。

2．头一次关节炎发作大都在脚趾和手指的关节处，这说明温度对反应(2)的平衡常数影响如何？反应(2)是放热的，还是吸热的？

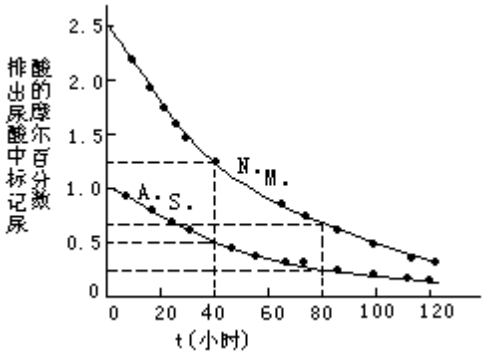
3．37℃时，每升水仅能溶解 0.5mmol 的尿酸。通过计算说明，尿酸在血清(pH=7.4，$[Na^+]=130mmol\cdot l^{-1}$)中沉淀与关节炎的发作无关。

痛风病人常患肾结石，肾结石是由尿酸晶体所组成。形成它的原因是病人尿中的尿酸和尿酸盐浓度过高。

4．若病人尿中尿酸与尿酸盐总浓度为 $2.0mmol\cdot l^{-1}$，计算尿的 pH 值为何值时，病人的尿中能够形成尿酸结石。

痛风病人出现肾结石，可能是体内尿酸合成速率较高或通过肾排出的尿酸减少的缘故。对它的研究可做如下实验：用放射性标记尿酸进行静脉注射。这些放射性尿酸与体内已有的尿酸相混合，一起从尿中排出，然后对排出的尿进行几天的放射性测量，确定放射性尿酸所占尿酸的百分数。

5．下图为病人(A.S.)和正常人(N.M.)在各注射 20mg 放射



性标记尿酸后测量的结果。试确定病人(A.S.)和正常人(N.M.)排出尿酸的速率相对尿酸浓度的反应级数是多少？并说明理由。

6．病人(A.S.)和正常人(N.M.)排出尿酸的速率常数各是多少？由此说明，病人的尿毒症可能是何种原因引起的？

五、简答下列问题(20 分)

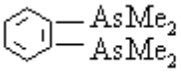
1．高氯酸根离子(ClO_4^-)与金属离子生成配合物的倾向很小，试解释之。

2．高碘酸根离子(IO^{5-}_6)与 Ag^{3+}离子生成稳定配合物。画出 IO^{5-}_6 及其与 Ag1 形成的配合物的可能结构。磁化率的测定可以帮助确定其结构吗？为什么？

3．下列反应用于合成某些镍的配位化合物：

(1)溶解在乙醇中的$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + diars→红色溶液 $\xrightarrow{+稀HClO_4}$ 粉红色沉淀A；

diars 表示 0–苯撑双(二甲胂)，其结构式为：



Me —表示 CH_3

摩尔质量 286 克/摩

(2) 反应(1)的红色溶液 + HCl $\xrightarrow{在空气存在下回流}$ 黄棕色晶状化合物B；

(3)B+H_2O ⟶ 绿色溶液 $\xrightarrow{+SO_2}$ 红色溶液 +$HClO_4$

↓ +$HClO_4$

黄色沉淀 C

(4)B+浓 HNO_3 ⟶ 深蓝色溶液 $\xrightarrow{+HClO_4}$ 深蓝色化合物 D $\xrightarrow{+SO_2}$ C。

元素分析的部分结果：

B：含 Ni 7.96%，含 Cl 14.4%

C：含 Ni7.33%，含 07.99%

根据以上事实，写出 A、B、C、D 的结构，并预测它们的磁性。

(已知原子量：Ni：58.7；Cl：35.5；0：16.0)

六、(17 分)(–)–水芹醛($C_{10}H_{16}O$)是自然界存在的萜烯。它可以被新制的氢氧化铜氧化，生成(–)–水芹酸($C_{10}H_{16}O_2$)，后者只能吸收 1 摩氢，而生成二氢水芹酸($C_{10}H_{18}O_2$)。

(±)–水芹醛可按下列步骤合成：

化合物 A(C_9H_{12})+H_2SO_4(浓)$\xrightarrow{\triangle}$P($C_9H_{12}O_3S$)

$P+KOH \xrightarrow{熔} \xrightarrow{H^+} Q(C_9H_{12}O)$

$Q+H_2 \xrightarrow{Ni\ \triangle} R(C_9H_{18}O)$

$R+K_2Cr_2O_7(H_2SO_4) \xrightarrow[\triangle]{} S(C_9H_{16}O)$

$S+KCN \xrightarrow{H^+} T(C_{10}H_{17}ON)$

T+醋酸酐→U($C_{12}H_{19}O_2N$)

$U \xrightarrow{600\ ℃} V(C_{10}H_{15}N)+CH_3COOH$

V+H_2O(H_2SO_4)→W($C_{10}H_{15}O_2$)

W+$SOCl_2$→X($C_{10}H_{15}OCl$)

$X \xrightarrow{还原}$ (±)-水芹醛。

试问：

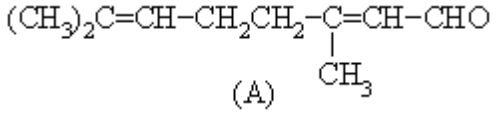
1．写出 A—X 的结构式。

2．写出水芹醛的结构式。

3．为什么合成的水芹醛无旋光性？这种不旋光性在合成过程中首先出现在哪一步？

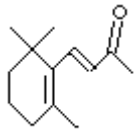
4．二氢水芹酸事实上是两个无旋光性的异构体的混合物。写出它们的结构式，并说明各异构体不旋光的理由。

七、(13 分)我国盛产山苍子油，其主要成分是柠檬醛(A)，以(A)为原料和化合物(B)经过缩合、消除、关环等主要步骤，可合成具工业价值的β-紫罗蓝酮(一种香料)。



(A)

试问：



β-紫罗蓝酮

1．给(A)系统命名。

2．写出化合物(B)的结构式。

3．写出β-紫罗蓝酮合成路线及反应历程。

4．β-紫罗蓝酮是否有旋光性？它是否是合成中的唯一产物？如不是，请写出另一产物，并注明主次和说明理由。

参考答案

上篇

第一部分

一、原子结构

1．(1)(E)；(2)可能是 D 和 A，但最可能的是 D；(3)可能是 B、D 和 A，但最可能的是 B；(4)(A)；(5)根据 Q 元素的电离能数据，推测它可能是 IVA、VA、VIA、VIIA 或 VIIIA 族中的一种元素。但本小题所给的五种元素中，外层电子没有 4、5、6、7 或 8 个电子。考虑到题目指的是“化

学性质和物理性质最像 Q 元素的”， 因此可能的选择是氦(即 E)和氢(即 D)。前者类似于稀有气体元素，后者类似于卤素，但前者更相似，所以本题的正确答案应为 E。(6)(A、D、 E)；(7)(C)；(8)(E)；(9)(A、B、C)；(10)(D)。

2．(1) H；(2) Cs(或 Fr)；(3)Cl；(4)He；(5)F、O、Cl、N。

3．都不正确(理由从略)。

7．从能级交错考虑。

8．(3)Br(4)Hg(5)Rb(6)As(7)K、Cr、Cu(8)Cr、Mn(9) Eu、 Gd(10) Cr(其余从略)

9．A 为钒(V)，$[Ar]3d^34s^2$；B 为硒(Se)，$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$。(推理过程从略)。

二、共价键与分子结构

1.(1)(D) (2)(B) (3)(A) (4)(C) (5)(B) (6)(E) (7)(B，C) (8)(A)注意 H_3PO_3 分子中有一个 H 原子直接与 P 原子键合，其结构接近四面体形。(9)(D) (10)(C)

2．sp^3 杂化；sp^3d 杂化；sp^2 杂化；不等性 sp^3 杂化；sp 杂化；不等性 sp^3 杂化；sp^3d^2 杂化。……

3．四面体，四面体，V 形，变形四面体，平面正方形，V 形，V 形，直线形，V 形，直线形，四面体，三角双锥，八面体，四方锥。

4．从孤对和配位原子电负性的影响方面考虑。

5．(4) NH_3 分子中孤对产生的偶极与键对产生的偶极方向相同；NF_3 分子中恰反。

7．都不正确，理由从略。

8．有差别，使 HNO_3 的稳定性比 NO_3^- 差。

9．T 形，中心 I 原子取 sp^3d 杂化；四方锥，sp^3d^2 杂化；直线形，sp^3d 杂化；平面正方形，sp^3d^2 杂化；V 形，sp^3 杂化；直线形，sp^3d 杂化。

10．都不正确，理由从略。

三、晶体结构

1．(1)(C) (2)(B) (3)(D) (4)(A， C) (5)(B， D) (6)(B，D) (7)(A) (8)(D) (9)(D) (10)(B， D)。

2． $\triangle H_f^\theta[NaCl_2(s)] \simeq 2300kJ \cdot mol^{-1} \gg \triangle H_f^\theta[NaCl(s)] = -411kJmol^{-1}$；$\triangle H_f^\theta[CaCl(s)] \simeq -150kJ \cdot mol^{-1} > \triangle H_f^\theta[CaCl_2(s)] = -798kJ \cdot mol^{-1}$，且 CaCl(s)歧化为 Ca(s)和 CaCl2(s)的倾向很大。

3．NaF，RbF，CsCl 为离子化合物；AgBr，HI，CuI，HF 为共价化合物。

5.. MgO＞BaO＞NaF＞KF＞KI

6．铜：74.05%钨：68.02%；金刚石：34%。

7．考虑色散力大小；色散力大小与分子半径、电子数目有关；氦是单质中沸点最低的。

四、配位化合物的结构

1．(1)(B) (2)(C) (3)(D) (4) (A) (5)(B) (6)(D)

2．(1)$[Ni(H_2O)_4Cl_2]$ (2)$[Ni(H_2O)_3Cl]Cl$ 和 $K[Ni(H_2O)Cl_3]$

(3) $[Ni(H_2O)_5Cl]^+$　(4)$[Ni(H_2O)_3Cl]^+$

3．(1)2　(2) 3　(3) 5　(4) 1　(5) 2。(立体结构图从略)。

4．(1)八面体，sp^3d^2杂化　(2)八面体，d^2sp^3杂化　(3)四面体，sp^3杂化(4)平面正方形，dsp^2杂化

6．$[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$。

7．$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$。

8．(1)15　(2)3　(3)4　(4)4

9．(1)6 种，(2)10 种

10．(1)有　(2)有　(3)无　(4)有　(5)有(图从略)

第二部分

二、溶解度

1．0.119dm^3　2．−67.38kJ · mol^{-1}　3．降低 9.86K 4．−75.1kJ · mol^{-1}　5．降低 9.4K

三、溶液的浓度

1．1107g　2.5000g　3.1.88mol　4.6.22mol · kg^{-1}　5.1∶3.75

四、非电解质溶液的依数性

1．(1)−0.78℃ (2)100.22℃　(3)1022.6kPa　2.104.167　3．9.0g 4.49527.6　5.98.45kPa

第三部分

一、化学反应中的能量变化

1．(1)−14.94kJ　(2)−602kJmol^{-1}　(3)0.0406g

2．−1214kJmol^{-1}　3．76kJmol^{-1}

4．236kJmol^{-1}，196.6kJmol^{-1}　5．9545.5K

6．(1)C　(2) C

7．(1) A.−286kJmol^{-1}　B.−286kJmol^{-1}　C.1g

8．2.89MJmol^{-1}

9．412kJmol^{-1}

10．690kJmol^{-1}

11．−1014kJmol^{-1}

13．101.3kJmol^{-1}，48.6kJmol^{-1}，175.2k$J^{-1}mol^{-1}$，13.7kJmol^{-1}

14．61.2−0.133T

15．①115.4kJmol^{-1}　②162k$J^{-1}mol^{-1}$　③1010K

16．2 或 3 种　17．(1)5.1kJ　(2)2.6×10^2g

22.. 2.176kJmol^{-1}，−38.032kJmol^{-1}，−40.208kJmol^{-1}

23．B　24.−1135.7kJmol^{-1}，−1126kJmol^{-1}

二、化学平衡

2．0.14　3．15.05Pa　4．−0.5276kJmol^{-l}，3.141kPa

5．3.73×10^{41}　6．3.2×10^{-3}

7．(1)27%，53%　(2)1.14×10^{-2}mol

(3) 2.3×10^{-3}mol · dm^{-3}，3.0×10^{-3}mol · dm^{-3}，6.0×10^{-3}mol · dm^{-3} (4)6.82

8．(1)4.3×10^{-6}moldm^{-3}　(2)106ppm

9．1×10^{-22}，1×10^{-17}moldm^{-3}

11．(1)−384kJmol^{-1}　(2)9.6g，12.370℃

13．(1)−9.8kJmol^{-1}　(2)3.25atm^{-1}　(3)2.67×10^{2}

14．5.5×10^{-3}

21．0.618，0.905，1.29，1.66

22．0.06，1.16，1.9(mol)

23．23386Pa，96695Pa，4605Pa

第四部分

2．(1)二级，一级(2)6.00×10^{-2}　3.75kJmol−1

7.8 倍　8.(4)　11.(1)44kJmol^{-1}，(2)0.1213atm

12.9.36 倍　13.80.2kJmol^{-1}　14.1.4×10^{10}

第五部分

一、弱电解质的电离平衡

1．1.76×10^{-5}　2.7×10^{-5}mol·dm^{-3}

3.16.6 倍　4.[H+]=[HCO^{-}_{3}]=1.3×10^{-4}mol·dm^{-3}[CO^{2-}_{3}]=5.6×10^{-11}mol·dm^{-3}

二、强电解质的电离

1．a_{k+}=0.0164mol·dm^{-3}　aso^{2-}_{4}=0.0045mol·dm^{-3}

2．0.95

三、水的电离 溶液的 pH 值

1．(1)[H^{+}]=0.07mol·dm^{-3}　pH=1.2　(2)1.57g

2．1.5 倍　3.0.82　4.0.42

四、缓冲溶液

1．8.95　2．35.9g　3.选择 HAc—NaAc 溶液，并控制其物质的量浓度比为 5.75∶1　4.3.49

5.(1) 9.25(2)pH 值增大 0.03 单位(3)pH 值增大 5.3 单位

五、盐类的水解

3.(1) 5.47　(2)11.15　(3)6.27　(4)11.28

4.1.76×10^{-5}　5.[S^{2-}]=9.09×10^{-5}

六、沉淀溶解平衡

1．1.08×10^{-10}　2．1.3×10^{-4}mol·dm^{-3}　3.2.73.7

4.2×10^{-8}mol·dm^{-3}　5.不形成沉淀

6.1×10^{-10}～5.66×10^{-7}mol·dm^{-3}　7.AgCl 先沉淀

9.溶液中剩余的[Cd^{2+}]=3.27×10^{-10}mol·dm^{-3}，沉淀是很完全的。

第六部分

一、氧化还原反应的基本概念

1．(1) 1、5、3=3、3、3

(2)3、8=3、3、8、4

(3)3、1、1=1、3

(4)15、44=22、88、5、90

(5)1、2=1、1、1、1

2．(1)$PbO_2+2Cl^{-}+4H^{+}===Pb^{2+}+Cl_2+2H_2O$

(2)$HgS+2NO_3^-+4Cl^-+4H^+===HgCl_4^{2-}+2NO_2+S+2H_2O$

(3)$2CrO_4^-+3HSnO_2^-+H_2O===2CrO_2^-+3HSnO_3^-+2OH^-$

(4)5、12、36=12、10、8

(5)3、1、8=3、2、7

二、原电池和标准电极电势

1．1.47V

2.(1)$E_{HClO/Cl_2}-E_{Cl_2/Cl^-}=1.63-1.35>0$，能

(2)$E_{MnO_4/MnO_2}-E_{MnO_2/Mn^{2+}}=1.68-1.208>0$ 能

(3)$E_{IO_2^-/I^-}-E_{I_2/I}=1.19-0.535>0$ 能

3.从电极电势$E_{SD^{4+}/Sn^{2+}}=0.15V$，$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.77V$，$E_{O_2+H^+/H_2O}=0.81V$，发现$Fe^{2+}$、$Sn^{2+}$很容易被空气中的氧气氧化，成为高价状态，加入铁屑和锡粒，根据$E_{Fe^{2+}/Fe}=-0.469V$，$E_{Sn^{2+}/Sn}=-0.1364V$，能使Fe^{3+}和Sn^{4+}被还原成Fe^{2+}和Sn^{2+}。

4.首先查出它们的电极电势，然后按大小排序：$E_{F_2/F^-}=2.87V>E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}=1.49V>E_{Cl_2/Cl^-}=1.36V>E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}=1.33V>E_{Br_2/Br^-}=1.087V>E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.77V>E_{I_2/I^-}=0.535V>E_{Cu^{2+}/Cu}=0.34V$

5.还原能力排序为 $Li>Mg>Al>H_2>Sn^{2+}>I^->Fe^{2+}$

三、电解池

1．(1)阳极：$2I^--2e=I_2$ 阴极：$2H^++2e=H_2\uparrow$

(2)阳极：$2Cl^--2e=Cl_2$ 阴极：$Cu^{2+}+2e=Cu$

2．Cl_2 $2Cl^--2e=Cl_2$；溶解 $Cu-2e=Cu^{2+}$ 变粗

$Cu^{2+}+2e=Cu$。

3.(1)用碳棒作电极，看通电后两个电极上发生的现象，便可确定阴、阳极。若有气泡产生的那一极为阳极，与此极相连的电池极则为正极。反之，为阴极和负极。

(2)①因 $AgNO_3$ 是强电解质，故接通直流电时灯泡会亮。在溶液中滴入甲基橙试剂，溶液显红色。②长时间通电后，由于 Ag^+ 不断减少，最后会变成电解硝酸溶液，即电解水了，则两极都会产生气体。

(3)①通电前，溶液中加入与 $AgNO_3$ 等摩尔的 NaCl 时，会产生白色沉淀，再通直流电，则是电解 $NaNO_3$ 溶液，两极均产生气泡。

②长时间通电后再加与 $AgNO_3$ 等摩尔的 NaCl，则是电解 NaCl 溶液了。

4.(1)原电池(2)电解池，Ag 极：$Ag-e=Ag^+$ Fe 极：$Ag^++e=Ag$

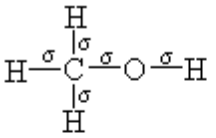
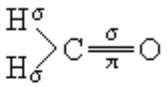
5.6(略)

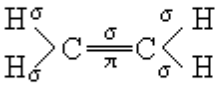
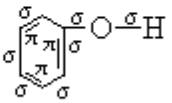
第七部分

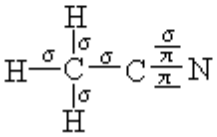
8.0.5347　12.19.79%　13.2.3×10^{-2}mol·dm^{-3}

第八部分

一、有机化合物中的基本价键

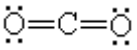
1．(1)  　(2) 

(3)  　 

(5) 

2．(4)，因 H—O 键中电负性相差最大。

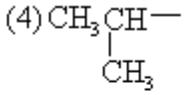
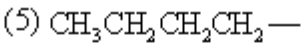
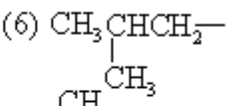
3.CO_2是直线型分子：

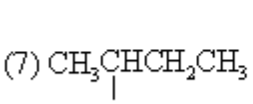
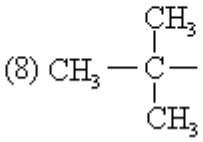
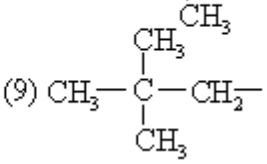


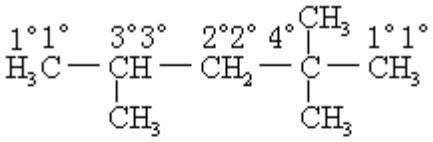
H_2O 是弯型分子：

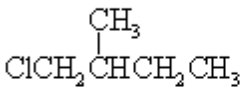
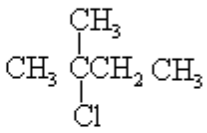
二、各类有机化合物的基本性质

1．(1)CH_3—　(2)C_2H_5—　(3)$CH_3CH_2CH_2$—

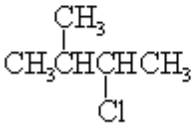
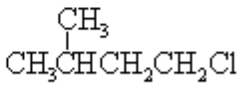
(4)  　(5)  　(6) 

(7)  　(8)  　(9) 

2． 

3．  　 

1-氯-2-甲基丁烷　2-氯-2-甲基丁烷

2-氯-3-甲基丁烷　1-氯-3-甲基丁烷

4.如果在异丁烷分子中的十个氢原子活性是等价的话，那么一级氢和三级氢上反应的相对量应是 9∶1，这样异丁基氯和叔丁基氯的比例应是 9∶1，现在的比例是：

$$\frac{62.5/9}{37.5/1} \approx \frac{1}{5.4}$$

因此说明 3°H 比 1°H 活泼得多。

5.(1)$CH_3CH_2CH_2Cl$ 43% $CH_3CH(Cl)CH_3$ **57%**

(2)$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ 20%

$CH_3CH_2CH_2CH(Cl)CH_3$ 53 %

$CH_3CH_2CH(Cl)CH_2CH_3$ 27 %

(3)$ClCH_2-C(CH_3)_2-CH(CH_3)_2$ 45 %

$(CH_3)_3CC(Cl)(CH_3)_2$ 25 %

$(CH_3)_3C-CH(CH_3)CH_2Cl$ 30 %

6.(1)$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$

(2) $(CH_3CH_2)_2C=C(CH_2CH_3)_2$

(3) $(CH_3CH_2)(CH_3)C=CH_2$

(4) $CH_3CH(CH_3)-C(CH_3)_2-C(CH_3)=CH_2$

(5) $CH_2(I)-CH(Br)-CH=CH_2$

7. (1)$CH_3CH_2CH_2CBr_2CH_3$

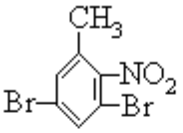
(2)$CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_3$

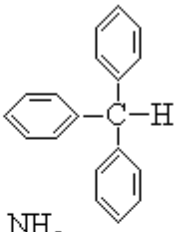
(3)$CH_3C\equiv CAg+NH_3+NH_4^+$

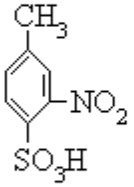
(4)$\left(CH_2-C(Cl)=CHCH_2\right)_n$

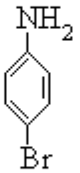
(5)$CH_2(Br)CH(Br)CH_2C\equiv CH$

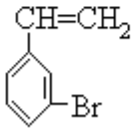
8.

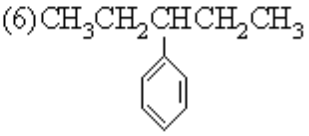
(1) 

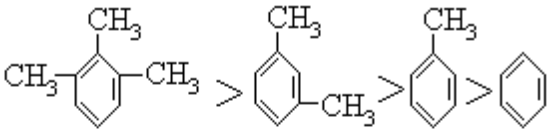
(2) 

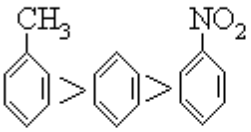
(3) 

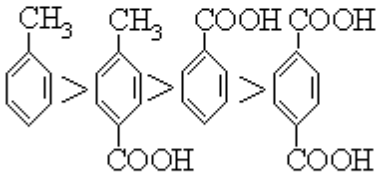
(4) 

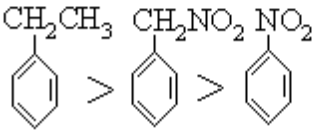
(5) 

(6) 

9．(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

10．(1)$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$　　(2)$CH_3CH_2CH{=}CH_2$

(3)$CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$　　(4)$CH_3CH_2CH_2CH_3$+$HC{\equiv}CMgBr$

(5)$CH_3CH_2CH_2CH_2I$　　(6)$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

(7)$CH_3CH_2CH_2CH_2\ C{\equiv}CCH_3$　　(8)$CH_3CH_2CH_2CH_2CN$

(9)$CH_3CH_2CH_2CH_2ONO_2$　　(10)$CH_3CH_2CH_2CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

11．(1)用 $AgNO_3-C_2H_5OH$ 溶液试之，在室温下立即反应，有浅黄色 AgBr 沉淀者为 4–溴–2–戊烯，温热反应者为 5–溴–2–戊烯，不反应者为 3–溴–2–戊烯。

(2)正氯丁烷、己烷、环己烯、对异丙基甲苯

△ | $AgNO_3$、C_2H_5OH

正反应 → 正氯丁烷

负反应 → 己烷、环己烯、对异丙基甲苯

| Br_2/CCl_4

负反应 → 己烷、对异丙基甲苯

正反应 → 环己烯

| $KMnO_4$

正反应 → 己烷

负反应 → 对异丙基甲苯

(3) 氯乙醇、乙二醇、1，2-二氯乙烷

CrO_3 | H_2SO_4

正反应 → 氯乙醇、乙二醇

负反应 → 1，2-二氯乙烷

△ | $AgNO_3$ — C_2H_5OH

正反应 → 氯乙醇

负反应 → 乙二醇

12．(1)$CH_3CH_2CH_2OSO_2OH$　(2)$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$

(3)$CH_3CH=CH_2$　(4)$CH_3CH_2CH_2ONa$

(5)$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3$　(6)$CH_3CH_2CH_2OH+(CH_3)_2C=CH_2$

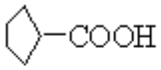
(7)$(CH_3CH_2CH_2O)_2Mg$　(8)$CH_3CH_2CH_2I$

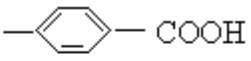
(9)$CH_3CH_2CH_2Cl$　(10)$CH_3CH_2CH_2Br$

13．(1)$C_6H_5SO_3H>C_6H_5OH>C_6H_5CH_2OH$

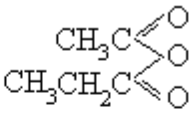
(2)$H_2SO_4>H_2CO_3>C_6H_5OH>H_2O>C_2H_5OH$

14．(1)$(CH_3)_2CHCH_2CHO$ (2)$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$

(3) 

(4) 

(5) $\underset{\underset{CHCOOH}{\|}}{CHCOOH}$　(6) $CH_3CH=CHCOOH$

(7) CH_3COCl　(8) 

(9) CH_2COOCH_3　(10) $CH_3CONHC_6H_5$

(11) $\begin{array}{l}COOH\\|\\COOH\end{array}$　(12) $\begin{array}{l}CH_2OCO(CH_2)_{16}CH_3\\|\\CHOCO(CH_2)_{16}CH_3\\|\\CH_2OCO(CH_2)_{16}CH_3\end{array}$

15．(1)$C_6H_5CH(OH)CH_2CH_3$　　(2)$CH_3CH_2CH(SO_3Na)OH$

(3)$CH_3CH_2CH(OH)CN$　　(4)$CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)CHO$

(5)$CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CHO$　　(6)$CH_3CH_2CH_2OH$

(7) $CH_3CH_2COONH_4$+Ag　　(8)$CH_3CH_2CH{=}NNHC_6H_5$

16．(1)$CH_3COONa+CO_2$　　(2)CH_3COOK

(3)$(CH_3COO)_3Al$　　(4)$(CH_3COO)_2Ca$

(5)CH_3COONH_4　　(6) CH_3COCl

(7)$CH_3C(=O)-{}^{18}OCH_2CH_3$　　(8)CH_3CONH_2

(9)CH_3CN　　(10)CH_3CH_2OH

(11)$CH_2(Br)COOH$

17．苯甲酸、甲醇、硫酸、水、苯甲酸甲酯

苯

苯层：苯、苯甲酸、苯甲酸甲酯、硫酸（少量）

水层：甲醇、水、硫酸（弃之）

$NaHCO_3$（水溶液）

水层：苯甲酸钠、硫酸钠（弃之）

苯甲酸甲酯、水（少量）

蒸馏

低温：苯、水（弃之）

高温：苯甲酸甲酯（沸点 199 ℃）

18．酯化速率与烃基部分的体积有关。

酸：$HCOOH > CH_3COOH > RCH_2COOH > R_2CHCOOH > R_3CCOOH$

醇：$CH_3OH > RCH_2OH > R_2CHOH$

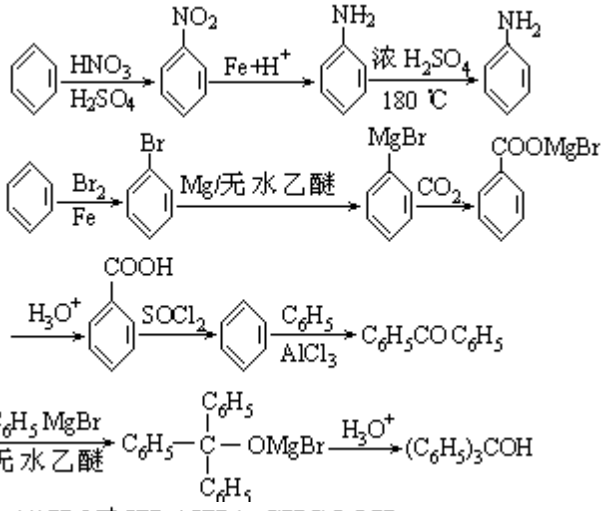
叔醇在 H^+作用下易脱水成烯。

19．(1)(A)双键也被氧化；(C) Br 会被除去。

(2)(A) C=O 和 C—MgX 不能并存于同一分子中。

(3)(A)以消除反应为主，生成异丁烯。

(4)(A)Mg 可使邻二卤化物脱卤素成乙烯，不发生此反应。

20． 

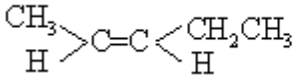
21．(1)$H_3N^+CH_2(CH_2)_3CH(NH_3^+)COOH$

(2)$H_2NCH_2(CH_2)_3CH(NH_2)COO^-$

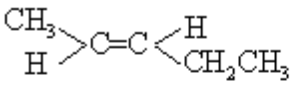
(3)由于具有拉电子诱导效应的 COOH 距离α—NH_2 较ω—NH_2 近，所以ω—NH_2 的碱性强于α—NH_2，先与质子结合。

三、异构现象

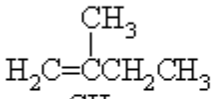
1．$H_2C=CHCH_2CH_2CH_3$　　1–戊烯



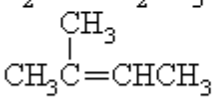
顺-2-戊烯[(Z)-2-戊烯]



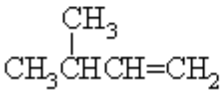
反-2-戊烯[(E)-2-戊烯]



2-甲基-1-丁烯

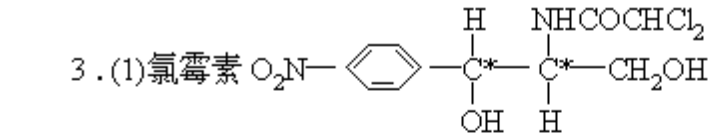


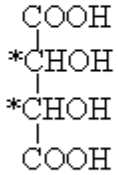
2-甲基-2-丁烯

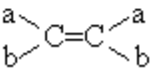


3-甲基-1-丁烯

2．(1)位置异构体　　(2)官能团异构体
(3)对映体　　(4)非对映体
(5)顺反异构体　　(6)顺反异构体
(7)对映体　　(8)同一化合物
(9)碳架异构体　　(10)同一化合物

3．(1)氯霉素  H 有两个不相同的手性碳原子(C*)，有 $2^2=4$ 个旋光异构体。

(2)酒石酸  有两个相同的手性碳原子，有一个对称面，故只有两个旋光异构体。

(3)蓖麻油酸 $CH_3(CH_2)_5\overset{*}{C}(OH)HCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ 有一个  型双键，有一对顺反异构体，每个顺反异构体中有一个手性碳原子，各有一对对映体，故共有 4 个旋光异构体。

四、反应机理

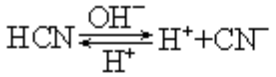
1．(1)亲核加成反应　　(2)氧化反应

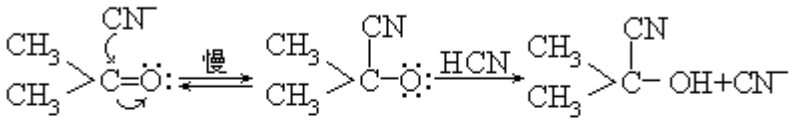
(3)游离基取代反应　　(4)亲电取代反应

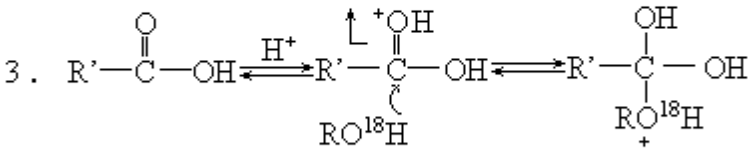
(5)亲电加成反应　　(6)游离基加成反应

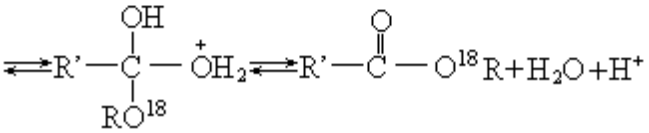
(7)消除反应　　(8)亲核取代反应

2．这表明速率控制的一步是 CN^-的亲核加成，因碱有利于 CN^-的生成。

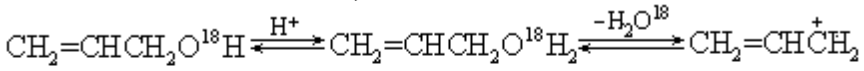


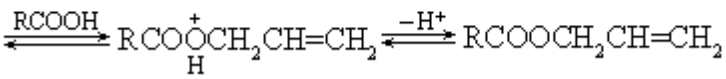


3． 



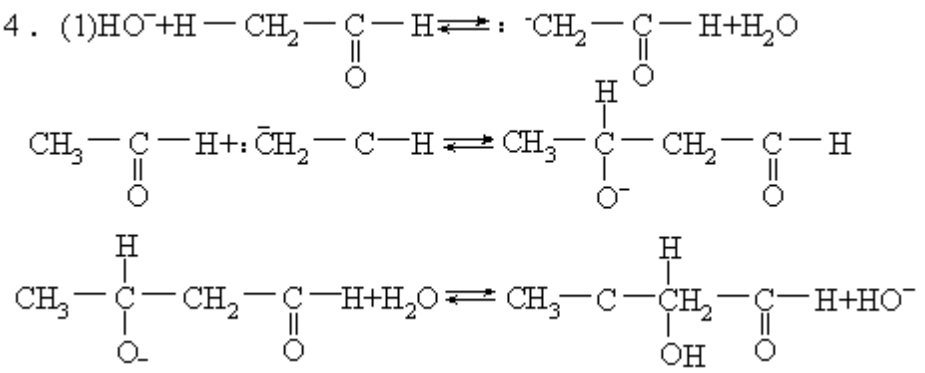
得到正常的酯化产物，O_{18} 全部在酯中。而利用 $CH_2=CHCH_2O^{18}H$ 酯化时，除发生上述正常的酯化历程外，还会按下述历程进行：



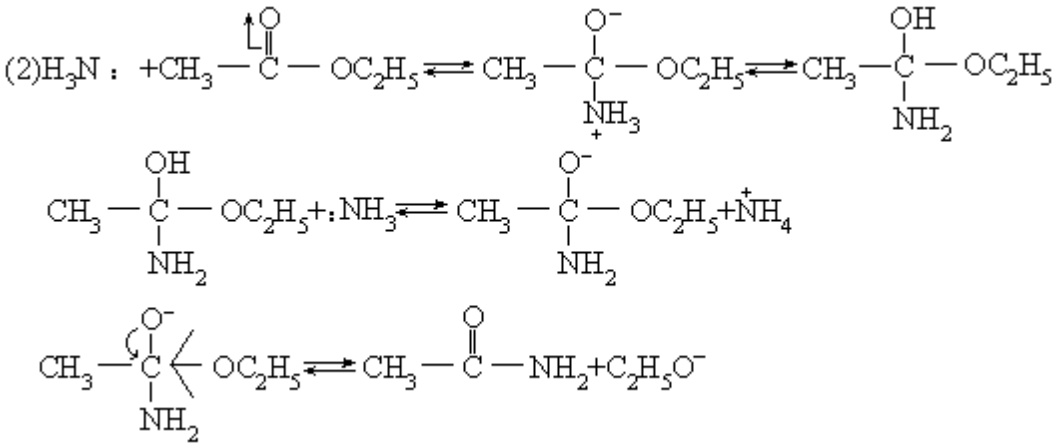


因此有 H_2O^{18} 生成。

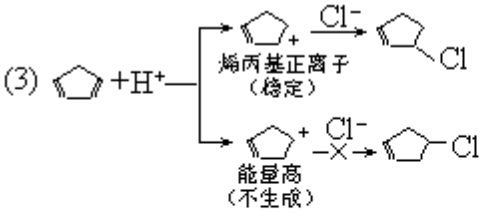
4．(1)



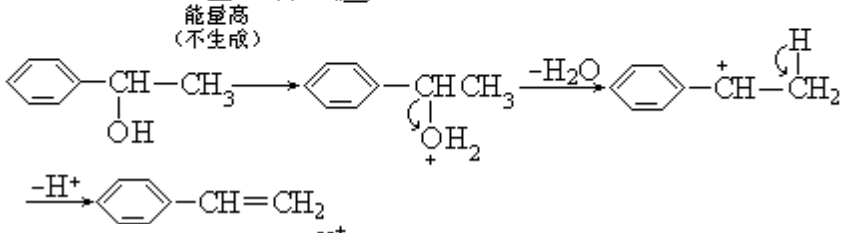
(2)



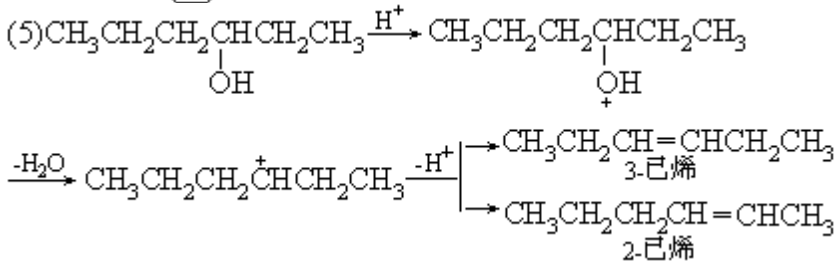
(3)



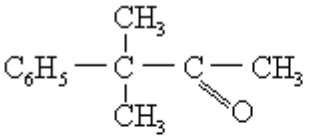
(4)

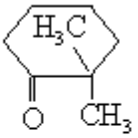


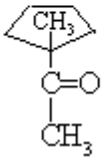
(5)

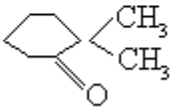


正碳离子 $CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3$ 的两个β－H 均可消除而得到两种产物。

5．(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

第九部分

一、有关混和物的计算

1．解：$Sb_2S_3+6HCl=2SbCl_3+3H_2S\uparrow$

$Na_2S+2HCl=2NaCl+H_2S\uparrow$

$I_2+H_2S=S\downarrow+2HI$

$I_2+2Na_2S_2O_3=Na_2S_4O_6+2NaI$

$I_2+Sb^{III}=Sb^{V}+2I^-$

设含 Sb_2S_3 的物质的量为 xmmol(1molSb_2S_3 消耗 2molI_2)

$$\therefore x = 0.01000\times\frac{10.00}{2} = 0.05000\text{mmol}$$

设含 Na_2Symmol

1molSb_2S_3 产生 3molH_2S，1molNa_2S 产生 1molH_2S

$$\therefore 3x + y = 0.01000\times 50.00 - \frac{0.02000\times 10.00}{2}$$

$3\times0.05000+y=0.4000$

$\therefore y=0.2500$mmol

$$Sb_2S_3\% = \frac{0.05000\times 339.7}{0.2000\times 1000}\times 100\% = 8.49\%$$

$$Na_2S\% = \frac{0.2500\times 78.04}{0.2000\times 1000}\times 100\% = 9.76\%$$

2．解：黄铜为 Zn—Cu 合金

$Zn+H_2SO_4=ZnSO_4+H_2\uparrow$

$$Cu+H_2SO_4(\text{稀})+\frac{1}{2}O_2 = CuSO_4 + H_2O$$

将空气赶尽，是为了使 KI 不被空气氧化。

$2Cu^{2+}+4I^-=2CuI\downarrow+I_2$

$I_2+2Na_2S_2O_3=Na_2S_4O_6+2NaI$

$2Na_2S_2O_3\rightarrow I_2\rightarrow 2Cu^{2+}$

∴Cu 的物质的量为

$$\frac{0.100\times 25.00}{1000} = 0.0025\text{mol}$$

$63.5\times0.0025=0.159$ 克

$$\frac{0.159}{0.256}\times 100\% = 62.1\%$$

3．解：(1)$NH_4Cl+NaNO_2=NaCl+N_2+2H_2O$

PV=nRT

101.325V=(101.325–3.617)×25.23

$$V=\frac{(101.325-3.617)\times 25.23}{101.325}=24.44\text{ml}$$

$$(2)n=\frac{PV}{RT}=\frac{101.325\times 0.02444}{8.31\times 298}=0.00100\text{mol}$$

$NaNO_2$ 的质量为

69.0×0.00100=0.069 克

$$\frac{0.0690}{6.90}\times 100\%=1.00\%$$

4．解：(1)选用酚酞

(2)10.00ml 含 Ca^{2+}的量

0.1000×10.00＝1.000mmol

100ml 中含 10.00mmolCa^{2+}

100ml 中含 $Na^{+}+2Ca^{2+}$总量

$$0.1000\times 16.00\times 5\times\frac{100.0}{20.00}=40.00\text{mmol}$$

含 NaCl 的物质的量

40.00–2×10.00=20.00mmol

$$20.00\times 58.44\times\frac{1}{1000}=1.1688\text{克}$$

$$\frac{1.1688}{2.6388}\times 100\%=44.29\%$$

(3)设结晶水为 x

$$\frac{2.6388-1.1688}{40+71+18x}=0.01000$$

$$\frac{1.47}{111+18x}=0.01000$$

0.18x=0.36

x=2

5.解：(1)在制混合煤气中，有 C 与 O_2 发生放热反应，亦有 C 与 $H_2O(g)$ 发生吸热反应。如果使放出的热足以补偿所吸收的热，就无须外界补充能量，可以连续生产，这就要求空气与 $H_2O(g)$取一定比例，可以从反应(2)与(5)来考虑，即反应(2)所放出的热为反应(5)所吸收的热。从两式可以看出，1molO_2

与C反应所放出的热可以使$\frac{222}{115}=1.93\text{mol } H_2O(g)$分解，所以空气 / $H_2O(g)$

应是：

$O_2/H_2O(g)$=1/1.93

空气/$H_2O(g)$=1+3.76/1.93=2.47

(2)$2C+O_2+3.76N_2=2CO+3.76N_2$

$$\begin{array}{r} +)1.93C+1.93H_2O(g)=1.93H_2+1.93CO \\ \hline 3.93C+O_2+1.93H_2O(g)+3.76N_2=1.93H_2+3.93CO+3.76N_2 \end{array}$$

所以总反应方程式是

$3.93C+O_2+1.93H_2O(g)+3.76N_2=1.93H_2+3.93CO+3.76N_2$

(3)CO：$\frac{3.93}{1.93+3.93+3.76}\times100\%=\frac{3.93}{9.62}\times100\%=40.8\%$

H_2：$\frac{1.93}{9.62}\times100\%=20.1\%$

N_2：$\frac{3.96}{9.62}\times100\%=39.1\%$

(4)要增加 H_2+CO/N_2 的比，可以采取富氧燃烧，或者先吹入空气使 C 燃烧，再将部分气体放空即可。

二、有关推理计算

1．解：0.219 克 $CrCl_3\cdot6H_2O$ 的物质的量是

$\frac{0.219}{2.66.5}=8.22\times10^{-4}\text{ mol}$

该配离子交换出来的 H^+ 离子物质的量等于与 H^+ 反应的 NaOH 的物质的量。

即 $0.125\times20.5\times10^{-3}=2.56\times10^{-3}$mol

所以该配离子所带的正电荷数为

$\frac{2.56\times10^{-3}}{8.22\times10^{-4}}\approx3$

$CrCl_36H_2O$ 的组成为$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$，即配离子为$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$。

2．原混和气体可能为 C_3H_6，占 50%；也可能为 C_4H_8，占 33.3%。

3．根据通式 $C_nH_{2n+2}O$ 和 $C_nH_{2n+2}O_2$，可求出饱和一元醇为 CH_3CH_2OH，二元醇为 $\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$，其物质的量之比为 0.025 ： 0.0375=2 ： 3 。

三、有关多重平衡的计算

1．解：pH=7.4

$[H^+]=10^{-7:4}=4.0\times10^{-8}moldm^{-3}$

$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=4.30\times10^{-7}$

$\therefore\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=\frac{4.30\times10^{-7}}{4.0\times10^{-8}}=10.75:1$

2．解：(1)$K_1=\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$

$[H^+]\approx[HS^-]$

$\frac{[H^+]^2}{0.1}=9.1\times10^{-8}$　　$[H^+]=9.5\times10^{-5}\,moldm^{-3}$

$K_2=\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=\frac{9.5\times10^{-5}[S^{2-}]}{9.5\times10^{-5}}$

$[S^{2-}]\approx K_2=1.1\times10^{-12}moldm^{-3}$

(2)$\frac{[HS^-]}{[H_2S]}=\frac{K_1}{[H^+]}=1$

$\therefore[H^+]=K_1$

$pH=-\lg K_1=-\lg 9.1\times10^{-8}\approx7$

$K_2=\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=\frac{9.1\times10^{-8}\times[S^{2-}]}{0.1}$

$[S^{2-}]=\frac{1.1\times10^{-12}\times0.1}{9.1\times10^{-8}}=1.2\times10^{-6}\,moldm^{-3}$

(3)pH=1　$[H^+]=0.1moldm^{-3}$

$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=K_1\cdot K_2$

$\frac{(0.1)^2[S^{2-}]}{0.1}=K_1\cdot K_2$

$[S^{2-}]=9.1\times10^{-8}\times1.1\times10^{-12}/0.1=1\times10^{-18}moldm^{-3}$

$[S^{2-}][Fe^{2+}]=1\times10^{-18}\times0.1=1\times10^{-19}<K_{sp}=3.7\times10^{-10}$

无 FeS 沉淀生成

(4)$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=9.1\times10^{-8}\times1.1\times10^{-12}=1.0\times10^{-20}$

$[Cu^{2+}][S^{2-}]=8.5\times10^{-45}$

$\frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}]}=\frac{1.0\times10^{-21}}{8.5\times10^{-45}}=1.2\times10^{28}$

假设与浓 HCl 反应，$[H^+]\approx12moldm^{-3}$

则$[Cu^{2+}]$仅 $1.2\times10^{-21}moldm^{-3}$

实际上 CuS 不溶于盐酸或稀硫酸，不能用来制取 H_2S。

3．解：(1)$[H_2CO_3]=10^{-1.47}\cdot Pco_2$

$=10^{-1.47}\times10^{-3.54}=10^{-5.01}$

$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=10^{-6.4}$

$[H^+]^2=10^{-6.4}\times10^{-5.01}$

$[H^+]=10^{-5.7}$

∴ pH=5.7

(2)同上，约为 5.7。

(3) $Ca^{2+}+CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3(s)$ $1/K_{sp}$

$CO_2(g)+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ K_0

$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^++HCO_3^-$ K_1

$+)HCO_3^- \rightleftharpoons H^++CO_3^{2-}$ K_2

$Ca^{2+}+CO_2(g)+H_2O \rightleftharpoons CaCO_3(s)+2H^+$

$$K=\frac{[H^+]^2}{[Ca^{2+}]Pco_2}$$

$$\frac{[H^+]^2}{[Ca^{2+}]Pco_2}=\frac{K_0K_1K_2}{K_{sp}}$$

$$[H^+]^2=\frac{10^{-18.2}}{10^{-8.8}}[Ca^{2+}]Pco_2$$

$$=10^{-9.9}[Ca^{2+}]Pco_2$$

(4)由(3)得

$[H^+]^2=10^{-9.9}[Ca^{2+}]Pco_2$

$$\therefore[Ca^{2+}]=\frac{[H^+]^2}{10^{-9.9}Pco_2}$$

$$=\frac{(10^{-7})^2}{10^{-9.9}\times10^{-3.54}}$$

$[Ca^{2+}]=10^{-0.56}=0.28moldm^{-3}$

4．解：$[H^+]=\sqrt{K_{a1}\cdot K_{a2}}$

$$=\sqrt{4.5\times10^{-3}\times2.5\times10^{-10}}$$

$$=1.06\times10^{-6}\ moldm^{-3}$$

pH≈6.0

5．解：(1)反应后为 $Mg(OH)_2$ 的饱和溶液

$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+}+2OH^-$

$[Mg^{2+}][OH]^2=K_{sp}=1.2\times10^{-11}$

$4[Mg^{2+}]^3=1.2\times10^{-11}$

$[Mg^{2+}]^3=3\times10^{-12}$

$[Mg^{2+}]=1.4\times10^{-4}$

$[OH^-]=2[Mg^{2+}]=2.8\times10^{-4}moldm^{-3}$

POH=3.6

pH=14–3.6=10.4

使酚酞变红

(2) NH_4Cl 可使 $Mg(OH)_2$ 溶解，使反应加快

$Mg+2NH_4Cl=MgCl_2+2NH_3+H_2$

即 $Mg+2H_2O=Mg(OH)_2+H_2$

$Mg(OH)_2+2NH_4Cl=MgCl_2+2NH_3+2H_2O$

(3)Mg 的物质的量

与 0.02molNH_4^+作用生成 0.02molNH_3，原液中 NH_4^+为 4×0.01=0.04mol，反应后为 0.04–0.02=0.02mol。

∴pH=pKb=9.26

(4)其反应实为

$Mg^{2+}+2NH_3+2H_2O=Mg(OH)_2(s)+2NH_4^+$

可看作是下面两个反应的耦合

$Mg^{2+}+2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2(s)$

$2NH_3+2H_2O \rightleftharpoons 2NH_4^++2OH^-$

$$\therefore K=\frac{(K_b)^2}{K_{sp}}=\frac{(1.8\times10^{-5})^2}{1.2\times10^{-11}}=27$$

6.解：(1)体系同时存在三个平衡，前两个平衡是主要的。2×(1)–(2)得

$Xe+XeF_4=2XeF_2$ $K_p=K^2_{p1}/K_{p2}$

∴$K_{p(250°C)}$=72 $K_{p(400°C)}$＝65

令$P_{XeF_2}=1atm$ $P_{XeF_4}=0.01atm$

$$K_P=\frac{P^2XeF_4}{p_{Xe}\cdot p_{XeF_4}}$$

250°C时：P_{Xe}=1.4atm

400°C时：P_{Xe}=1.5atm

$Xe+F_2=XeF_2$

平衡时 1.4 0 1

开始时 1.4+1 1 0

∴250°C： Xe/F_2=2.4：1

400°C Xe/F_2=2.5：1

(2)(3)–(2)得

$XeF_4+F_2=XeF_6$ $K'_p=K_{p2}/K_{p2}$

250°C时 K'_p=0.94

400°C时 K'_p=0.018

所以从热力学角度看 250°C时有利，从动力学角度看 400°C时有利。

$$\frac{P_{XeF_6}}{P_{XeF_4}\cdot p_{F_2}}=0.94$$

$$\frac{1}{0.1P_{F_2}}=0.94$$

$$\therefore P_{F_2}=\frac{1}{0.1\times0.94}=10.6atm$$

(3)得 XeF_4时，既不是 Xe 过量，也不是 F_2过量。

$2XeF_4=XeF_2+XeF_6$

250℃时　　$K_p'' = 7.8\times10^{-4}$

400℃时　　$K_p'' = 3.3\times10^{-3}$

因为K_p''值在250℃与400℃时相差不大，故两者均可。

7．解：(1) $Ag^+ + nNH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_n]^+$

$$K_{稳} = \frac{[Ag(NH_3)_n^+]}{[Ag^+][NH_3]^n} \qquad (1)$$

$Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s)$

$[Ag^+][Br^-] = K_{sp}$　　(2)

(1)×(2)

$$\frac{[Ag(NH_3)_n^+]}{[NH_3]^n} = K_{sp}\cdot K_{稳} = K$$

$$[Br^-] = \frac{K[NH_3]^n}{[Ag(NH_3)_n^+]} \qquad (3)$$

$[Br^-]$、$[NH_3]$、$[Ag(NH_3)_n^+]$均指平衡时浓度，可近似计算如下。

设每份加入的 Br^-浓度为$[Br^-]_0$，体积为 V_{Br^-}，因刚产生混浊，忽略产生 AgBr 的 Br^-，所以

$$[Br^-] = [Br^-]_0 \times \frac{V_{Br^-}}{V_{总}}$$

加入的 Ag^+浓度为$[Ag^+]_0$，体积为 V_{Ag+}，因为$[Ag(NH_3)_n]^+$稳定，离解部分可忽略，又由于刚产生混浊，生成 AgBr 而消耗的 Ag+也可忽略，所以

$$[Ag(NH_3)_n^+] = [Ag^+]_0 \times \frac{V_{Ag^+}}{V_{总}}$$

NH_3相对过量较多，故被配位的 NH_3可忽略，所以

$$[NH_3] = [NH_3]_0 \times \frac{V_{NH_3}}{V_{总}}$$

将$[Br^-]$、$[NH_3]$、$[Ag(NH_3)_n^+]$代入(3)式

$$V_{Br^-} = \underbrace{V_{NH_3}^n \cdot K \cdot \left(\frac{[NH_3]_0}{V_{总}}\right)^n / \frac{[Br^-]_0}{V_{总}}}_{为常数} \cdot \frac{[Ag^+]_0 V_{Ag^+}}{V_{总}}$$

$$\therefore V_{Br^-} = V_{NH_2}^n \cdot K'$$

两边取对数

$$\lg V_{Br^-} = n\lg V_{NH_3} + \lg K'$$

$$K' = K_{sp}\cdot K_{稳}\left(\frac{[NH_3]_0}{V_{总}}\right)^n / \frac{[Br^-]_0}{V_{总}} \cdot \frac{[Ag^+]_0 V_{Ag}}{V_{总}}$$

(2) n=2　　lgK'=–2 时

$$10^{-2}=\frac{\dfrac{K_{sp}\cdot K_{稳}\cdot[NH_3]_0^{\ 2}}{V_{总}^{\ 2}}}{\dfrac{[Br^-]_0\cdot[Ag^+]_0\cdot V_{Ag^+}}{V_{总}^{\ 2}}}$$

$$=\frac{K_{sp}\cdot K_{稳}\cdot[NH_3]_0^{\ 2}}{[Br^-]_0\cdot[Ag^+]_0V_{Ag^+}}$$

$$K_{稳}=\frac{10^{-2}[Br^-]_0[Ag^+]_0V_{Ag^+}}{K_{sp}[NH_3]_0^{\ 2}}$$

$$=\frac{10^{-2}\times0.010\times0.010\times20}{4.1\times10^{-13}\times4}$$

$$=1.2\times10^7$$

8．解：

$[Ag(NH_3)^+]=6.3\times10^3[Ag^+][NH_3]$

$[Ag(NH_3)_2^{\ +}]=1.6\times10^7[Ag^+][NH_3]^2$

$[Ag^+]+[Ag(NH_3)^+]+[Ag(NH_3)_2^{\ +}]=0.10$

$[Ag^+][1+6.3\times10^3\times1.0\times10^{-3}+1.6\times10^7\times(1.0\times10^{-3})^2)=0.10$

$[Ag^+](1+6.3+16)=0.10$

$[Ag^+]=\frac{0.10}{23.3}=4.3\times10^{-3}\ moldm^{-3}$

$\frac{4.3\times10^{-3}}{0.10}\times100\%=4.3\%$

$[Ag(NH_3)^+]=6.3\times10^3\times4.3\times10^{-3}\times10^{-3}$

$=0.027moldm^{-3}$

$\frac{0.027}{0.10}\times100\%=27\%$

$[Ag(NH_3)_2^{\ +}]=1.6\times10^7\times4.3\times10^{-3}(1\times10^{-3})^2$

$=0.0688moldm^{-3}$

$\frac{0.0688}{0.10}\times100\%=68.8\%$

下　篇

1986 年竞赛试题

一、填空题

1．物质的组成、结构、性质、变化以及合成等 实验　认真做好实验，细致观察实验现象，详细、准确、如实地做好实验纪录，并根据实验结果经过分析和推理得出正确结论。

2．N　Cr　Pd；H　Cs；Cs　He；H^+　F^-；F

3．2：1　0：6.02×10^{23}　2：1　2：1

4．H_2　CO_2，H_2　CO，CO_2　Cl_2，H_2　NH_3　CO_2

5．煤油，水

6．(1)溶液变为黄色　$2FeCl_2+Cl_2=2FeCl_3$　(2)先生成白色沉淀，

立即转变为绿色棕红或红褐　$FeCl_2+2NaOH=Fe(OH)_2\downarrow$(白色)$+2NaCl$，$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O=4Fe(OH)_3\downarrow$(棕红色)　(3) $2Fe^{3+}+H_2S=2Fe^{2+}+S\downarrow+2H^+$，$Fe^{3+}$，S

7．$MgCO_3$　Na_2SO_4，$CuSO_4$　$Ba(NO_3)_2$　$AgNO_3$

8．黄色胶体　阳

9．$2AgNO_3 \xlongequal[hv]{有机物} 2Ag+\downarrow\ 2NO_2\uparrow+O_2\uparrow$

10．$Fe^{3+}=2Fe_{3+}+3Z_n$■$3Z_n^{2+}+2Fe\downarrow$

11．$2Cl_2+2H_2O \xlongequal{hv} 4HCl+O_2\uparrow$

$2H_2S+O_2=2H_2O+2S\downarrow$

二、选择题

1．(C)　2．(CE)　3．(E)　4．(C)

5．(BC)　6．(E)　7．(X)　8.(A)

9．(A)　10．(D)　11．(F)(B)　12．(C)

13．(B)　14．(D)　15．(D)　16．(C)

17.(C)　18.(D)

三、$KAl(SO_4)_2\cdot12H_2O$，$NaHCO_3$，$BaSO_4$，$Al(OH)_3$，CO_2，$MgCO_3$(或$Mg(OH)_2$)，$AlCl_3$　$NaAlO_2$

(1)$Al^{3+}+3HCO_3^-=Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$

(2)$2HCO_3^-+Mg^{2+} \xlongequal{\triangle} MgCO_3\downarrow+CO_2\uparrow+H_2O$

或：$Mg^{2+}+2HCO_3^- \xlongequal{\triangle} Mg(OH)_2+2CO_2\uparrow$

(3)$Al(OH)_3+OH^-=AlO_2^-+2H_2O$

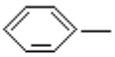
(4)$Al^{3+}+3AlO_2^-+6H_2O=4Al(OH)_3\downarrow$

四、1．计算 NaOH 的用量；用托盘天平和烧杯(或答其它器皿)称取 NaOH 固体；用 250cm^3 容量瓶配制 0.1N NaOH 溶液。

2．设食醋当量浓度为 c，则

0.1×15=20c×10/100　c=0.75N

百分比浓度 $=\frac{0.75\times60}{1000\times1}\times100\%=4.5\%$

五、A：苯乙烯 —CH=CH_2；B：对-二甲苯 H_3C—  —CH_3；C：甲酸 H—C(=O)—OH

六、本题的正确答案有多种，此处仅列出一种

1．加入 $AgNO_3$ 溶液，产生的现象依次为：无现象；开始无现象，过量 $AgNO_3$ 溶液则析出暗棕色沉淀；析出白色沉淀；析出黑色沉淀，析出黄色沉淀。

2．加入 $Ba(OH)_2$ 溶液，产生的现象依次为：无现象；析出白色沉淀，且有 NH_3 刺激气味；开始析出白色沉淀，过量 $Ba(OH)_2$ 溶液则沉淀溶解；析出白色沉淀；析出暗棕色沉淀。

七、计算题

1．(1)标态下氧气的体积：

$V_0=38.53\times273/298=35.3cm^3$

(2)CO_2的质量：

$2Na_2O_2+2CO_2=2Na_2CO_3+O_2\uparrow$

2×44.0 克　　22.4 升　x 克　　35.3×10^{-3}

x=0.139 克

(3)Na_2CO_3的百分含量：

$2NaHCO_3\xlongequal{\triangle}Na_2CO_3+CO_2\uparrow+H_2O\uparrow$

168 克　　44.0 克

y 克　　0.139 克

y=0.531 克

[(5.00–0.531)/5.00]×100%=89.4%…(答)

2．(1)由 CO_2 体积求 Na_2CO_3 质量：

$Na_2CO_3+2HCl=2NaCl+H_2O+CO_2\uparrow$

106 克　　22.4 升

m 克　　$(205-131)\times10^{-3}$ 升

m=0.350 克

(2)由 AgCl 质量求 NaCl 质量：

$$\frac{3.14}{143.4}=\frac{m'}{58.5}+1\times\frac{20.0}{1000}$$

m'=0.111 克

(3)求铁、铝质量：

$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2\uparrow$

$2Al+6HCl=2AlCl_3+3H_2\uparrow$

$$\therefore\frac{131\times10^{-3}}{22.4}=\frac{x}{55.85}\times1+\frac{y}{27.0}\times\frac{3}{2}\qquad\cdots\cdots(1)$$

x+y=0.600–0.350–0.111=0.139　　……(2)

由(1)、(2)方程，求得

x=0.0498 克……铁的质量

y=0.0892 克……铝的质量

1986 年复赛试题

一、填空题

1．不褪去　两种气体起了反应：$Cl_2+SO_2+2H_2O=2HCl+H_2SO_4$，生成物 HCl 和 H_2SO_4 都不具有漂白能力。

2．不对　NO 分子为极性分子，分子的极性还会影响物质的熔、沸点。

3．适当的空轨道　孤电子对

4．(a)减小　(b)增大　(c)增大　(d)减小

5．(a)芳香性(b)非芳香性(c)芳香性(d)芳香性(e)芳香性

6．$^{148}_{56}Ba$

7．50　139　七　IVA　$7s_27p_2$

二、制备题

1．$C+O_2 \xlongequal{高温} CO_2$

$C+H_2O \xlongequal{高温} CO+H_2$

$CO+H_2O \xlongequal{高温} CO_2+H_2$

压缩水洗得 N_2 和 H_2

$N_2+3H_2 \xlongequal[催化剂]{高温高压} 2NH_3$

$4NH_3+5O_2 \xlongequal[催化剂]{高温} 4NO+6H_2O$

$2NO+O_2 = 2NO_2$

$3NO_2+H_2O = 2HNO_3+NO$

2．$3Ag+4HNO_3 = 3AgNO_3+NO\uparrow+2H_2O$

$V \times 1.180 \times 30\% = \frac{10.8}{108} \times \frac{4}{3} \times 63$

V=23.73(ml)

3．$AgNO_3+NH_3 \cdot H_2O = AgOH\downarrow+NH_4NO_3$

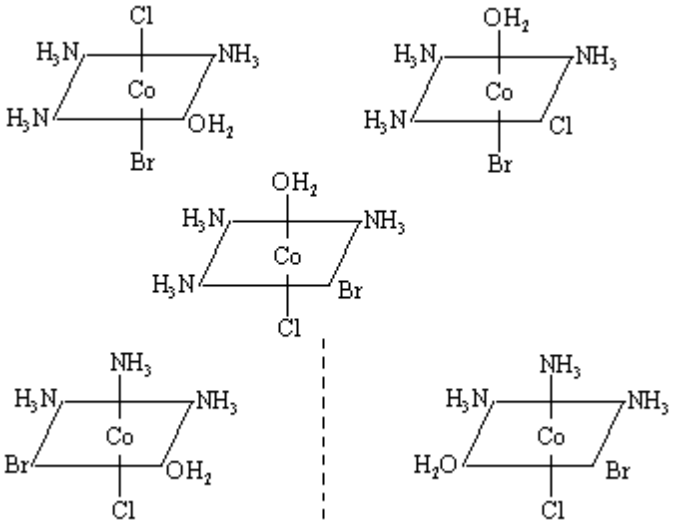
$AgOH+2NH_3 \cdot H_2O = [Ag(NH_3)_2](OH)+2H_2O$

$CH_3CHO+2[Ag(NH_3)_2](OH) = CH_3COONH_4+2Ag\downarrow$（或葡萄糖）$+3NH_3+H_2O$

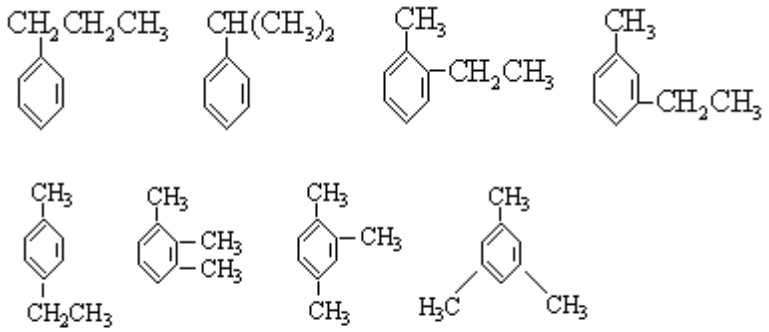
三、1．A：一水溴化溴·氯·三氨·水合钴(III)B：二溴化氯·三氨·二水合钴(III)。

2．方法 1：分别称取相同质量的 A 和 B，放入同一干燥器内干燥，放置一定时间后再分别称重，质量按一定比例减小了的是 A(每一摩 A 脱去一摩水)，质量不变的是 B。方法 2：分别称取相同质量的 A 和 B，加入等量的水，配制成两种溶液。然后向两种溶液中分别滴加 $AgNO_3$ 溶液(稍过量)，待沉淀完全后，将溶液过滤，弃去滤液，再将沉淀洗涤，干燥，称重。沉淀质量大一倍的试样是 B，另一份试样为 A。

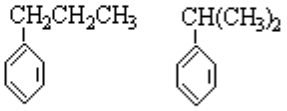
3．有五种异构体。



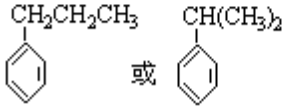
四、有八种异构体



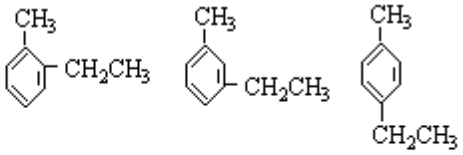
甲可能的异构体为：



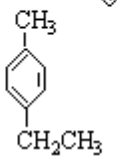
甲为：



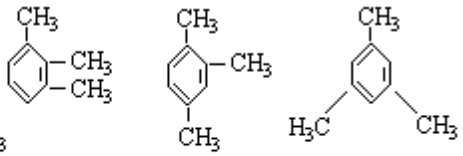
乙可能的异构体为：



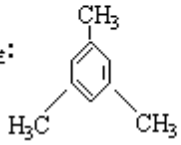
乙只能为：



丙可能的异构体为：



丙只能是：



五、根据理想气体状态方程有

$$PV=\frac{W}{M}RT \Rightarrow M=\frac{W/V}{P}RT$$

对于实际气体，只有压力很低时(p→0)才接近理想气体，故有：

$$M=\lim_{P\to 0}\left(\frac{W/V}{P}\right)RT=\lim_{P\to 0}\left(\frac{d}{p}\right)RT$$

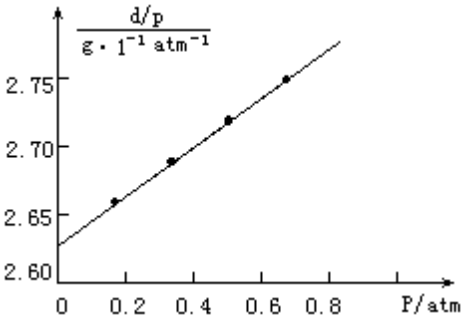
为取得 p→0 时的(d/p)值，常用作图外推法，所以将数据变换成：

p/(atm.)	0.2	0.4	0.6	0.8
(d/p)/(g · l^{-1} · atm^{-1})	2.6680	2.6975	2.7272	2.7565

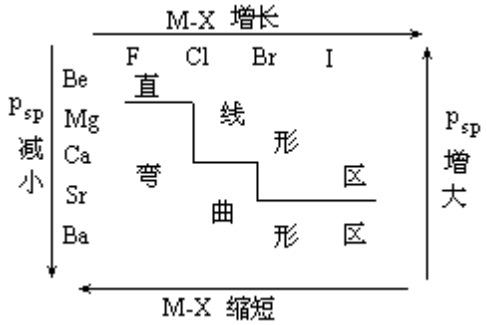
以 d/p 对 p 作图，外推至 p=0 时，得到 d/p=2.638。

所以，M=2.638×0.08206×273.2=59.14g · mol^{-1}

即三甲胺的分子量为 59.14。



六、1．规律如图所示：



2．BaF_2弯曲形； $BeCl_2$直线形； $CaBr_2$直线形；MgI_2直线形。

3．P_{sp}小，M—X 键长短者，宜取弯曲形。因为 P_{sp}小，取弯曲构型(中心原子取 sp^3杂化或 sp^2杂化)使激发能增加并不多，但 M—X 键长短，轨道强度 s 的变化对其键能的影响大，因此 Σs^2值的增大而获得的真实键能增益大，体系较为稳定。P_{sp}大，M—X 键长长者，宜取直线形。因为 P_{sp}大，取弯曲构型使激发能增加多，但 M—X 键长长，Σs^2值的增大而获得的真实键能增益并不多，体系不稳定，不如取直线构型(sp 杂化)在能量上有利。

由上图中 P_{sp}和 M—X 键长的变化趋势来看，图中右上角区域是 P_{sp}偏大，M—X 偏长的区域，因此取直线形能量上有利。图中左下角区域是 P_{sp}偏小，M—X 偏短的区域，因此取弯曲构型在能量上有利。

1987 年竞赛题

一、填空题

1．2∶5

2．高

3．Br_2(蒸气)

4．反应物分子的能量增加，从而增加了反应物分子中活化分子的百分数

5．Cl_2、H_2O、HClO；H^+、 OH^-、 Cl^-、 ClO^-

6． $FeCl_3$、 NH_4NO_3； $NaHCO_3$、$(NH_4)_3PO_4$、KCN

7．多多少少

8．钙 Zn Ca $Ca(OH)_2$

9．草酸 盐酸 酒精(或苯等) 硝酸

10．电石气中的杂质 H_2S 遇 Ag^+生成 Ag_2S 硫酸铜(或硝酸铅等)

11．增大减小浓度温度

12．酚酞 大于 甲基红(或甲基橙) 小于

13．sp^3 孤电子对 sp^3–sσ(或σ)三角锥

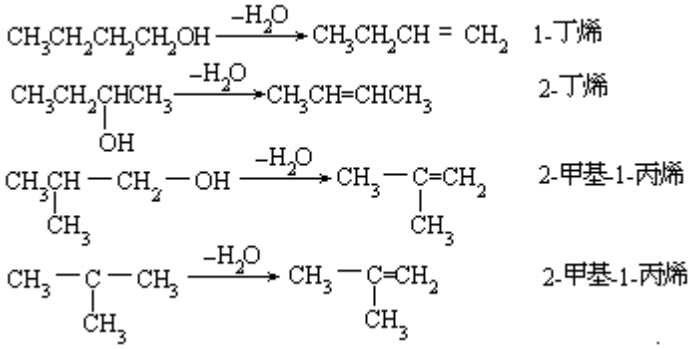
14．1 摩 一般小于(或小于)

二、选择题

1． A 2． D 3．C 4． B 5．A 6．C，D 7．C， D， E 8．A，D 9．A， D， E 10．A 11．B， C 12．B， D 13．D 14．D 15．C 16．C 17．E 18．C 19．A 20．B 21．B 22．A， D 23．B 24．A 25．A 26．D 27．B， C 28．A， B 29．A 30．A， B

三、问答题符合

$C_4H_{10}O$ 的醇有 4 种。其中 1–丁醇(即正丁醇)最容易与钠反应。2–甲基–2–丙醇(即叔丁醇)最容易脱水。四种醇的脱水主要产物：



四、由实验事实判断未知物

1．(a)HCl、SO_2、CO、H_2 (b)$Br_2+SO_2+2H_2O$═══$2HBr+H_2SO_4$ $Ba(NO_3)_2+H_2SO_4$═══$BaSO_4$↓(白)$+2HNO_3$

(C)$CuO(黑)+H_2 \xlongequal{灼热} Cu(红)+H_2O\uparrow$ $CuO(黑)+CO \xlongequal{灼热} Cu(红)+CO_2\uparrow$

2．(a)$AlCl_3$，$NaHCO_3$ (b)$3NaHCO_3+AlCl_3$═══$3NaCl+Al(OH)_3$↓$+3CO_2$↑$NaAlO_2+CO_2+2H_2O$═══$Al(OH)_3$↓$+NaHCO_3$

3．该化合物中碳、氢、氧原子个数之比为：

$\frac{63.1}{12.0}$：$\frac{5.30}{1.01}$：$\frac{31.6}{16.0}$ = 5.26：5.25：1.98 = 2.66：2.65：1.00 = 5.32：5.30：2.00

=7.98：7.95：3.00 至此，最后边三个数均可看成整数，因为它们与整数相差的尾数都在提供的数据的实验误差范围内，可用四舍五入得整数，因此最简式为 $C_8H_8O_3$。

五、(1)求碘溶液浓度

$I_2+2S_2O_3^{2-}$═══$2I^-+S_4O_6^{2-}$

$$\frac{22.5\times0.100}{2\times25.0}=0.0450\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(2)求稀释后 SO_2 水溶液浓度

$$SO_2+I_2+2H_2O===SO_4^{2-}+2I^-+4H^+$$

$$\frac{(25.0\times0.045-9.30\times0.100/2)\times1}{1\times10.0}=0.0660\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(3)求原始 SO_2 水溶液的浓度

$$\frac{0.0660\times500}{10.0}=3.30\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(4)求 S_2Cl_2 与 SO_2 反应的物质的量之比，并书写反应式。

$$n_{S_2Cl_2}:n_{SO_2}=(\frac{1.68\times10.0}{135.2}\times\frac{66.7}{100}):(3.30\times50\times10^{-3})$$

$$=0.0829:0.165=1:1.99\approx1:2$$

$\therefore S_2Cl_2+2SO_2+2H_2O===S_4O_6^{2-}+2Cl^-+4H^+$ 或

$S_2Cl_2+2SO_2+2H_2O===H_2S_4O_6+2HCl$

(5)求无水钾盐(即 $K_2S_4O_6$)与 KIO_3 反应的物质的量之比，并书写反应式。

$$n_{S_4O_6^{2-}}:n_{IO_3^-}=(\frac{50.0\times10^{-3}}{302.6}):(23.2\times.0.0250\times10^{-3})$$

$$=1.65\times10^{-4}:5.8\times10^{-4}=2:7.03\approx2:7$$

$2S_4O_6^{2-}+7IO_3^-+7Cl^-+10H^+===7ICl+8HSO_4^-+H_2O$

或 $2K_2S_4O_6+7KIO_3+10HCl=\!=\!=7ICl+8KHSO_4+3KCl+H_2O$

1987 年复赛试题

一、1．(2)＞(3)＞(1)　2．(2)＞(1)＞(3)　3．(1)＞(3)＞(2)　4．(1)＞(2)＞(3)　5．(3)＞(1)＞(2)

二、

A、Cr_2O_3　B、$CrCl_3$　C、Cl_2　D、$K_2Cr_2O_7$

E、$Cr_2(SO_4)_3$　F、$NaCrO_2$　G、Na_2CrO_4

H、$Na_2Cr_2O_7$　I、H_2CrO_4(或 CrO_5)　J、$Cr(OH)_3$

三、(1)室温下铜丝变黑反应如下：

$$Cu(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CuO(s)$$

298K　$\triangle H_m^\ominus=-155\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\triangle S_m^\ominus=43.5-33.3-\frac{1}{2}\times205=-92.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$\triangle G_m^\ominus=\triangle H_m^\ominus-T\triangle S_m^\ominus$

$=-155-298\times(-92.3)/1000=-127.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

<0

故在室温时上述反应自发进行。

(2)$2CuO(s)===Cu_2O(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$

298K 时，$\triangle H_m^\ominus=0-167-2\times(-155)=143\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\triangle S_3^\varnothing=205\times\frac{1}{2}+101-2\times43.5=116.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$\because\triangle H_m^\ominus$，$\triangle S_m^\ominus$在相当宽的温度范围内，可视为基本不变。$\therefore$T 时，$\triangle G_m^\ominus=143-T\times116.5/1000$，当$\triangle G_m^\ominus<0$时，该反应才能自发进行 $143-T\times116.5/1000<0$，$T>1227K$

四、 $Zn+2NaNH_2+2NH_3 = Na_2Zn(NH_2)_4+H_2\uparrow$

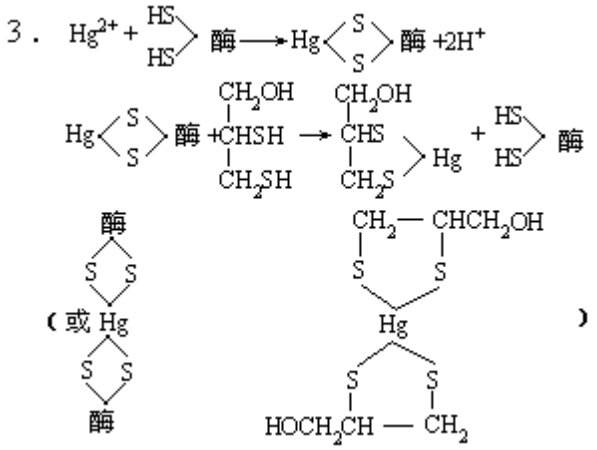
$Zn(NH_2)^{2-}_4+2NH_4I = Zn(NH_2)_2\downarrow$(白)$+4NH_3+2I-$

$Zn(NH_2)_2+2NH_4I \blacksquare ZnI_2+4NH_3$

2．$2Cu^{2+}+4I^- = 2CuI\downarrow+I_2$

由于CuI是沉淀，则在溶液中$[Cu^+]$很小，致使$\frac{0.059}{1}\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$值增大，所以$E_{Cu^{2+}/Cu^+}$值增大，使上述反应能够自发进行。

3．



4．纠正酸中毒，补给 $NaHCO_3$，过程如下：

$$NaHCO_3+H^+ \rightleftharpoons Na^+ + H_2CO_3 \rightarrow CO_2+H_2O$$

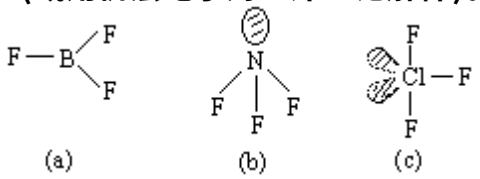
(呼出体外)

纠正碱中毒，补给 NH_4Cl，大致过程如下：

$$2NH_4Cl+CO_2 \xrightarrow{\text{肝脏}} (NH_2)_2CO+2HCl+H_2O$$

(排出体外)

5．在 BF_3 分子中，B 原子采取 sp^2 杂化，3 个 sp^2 杂化轨道在同一平面如同(a)。在 NF_3 分子中，N 原子取不等性 sp^3 杂化，杂化轨道间的夹角如图(b)。在 ClF_3 分子中，Cl 原子取 sp^3d 杂化，杂化轨道间的夹角如图(c)。(或用价层电子对互斥理论解释)。

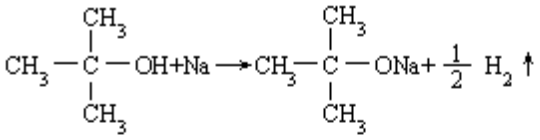


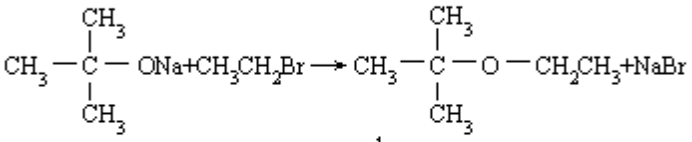
(a) (b) (c)

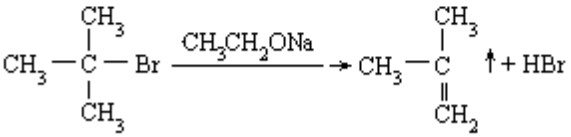
6．BF_3、BCl_3、BBr_3 均为平面形分子，在 BF_3 分子中，B 原子的 2p 空

轨道与三个F原子的有孤对电子占据的2p轨道形成离域π键Π^6_4，使B原子的缺电子情况大为改善。在BCl_3分子中，这种Π^6_4很弱，B原子的缺电子情况没有多少改善。在BBr_3分子中，不存在这种Π^6_4键，因此，其中的B原子最易接受电子对。

五、







六、假如等电点时氨基酸为 $R-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{C}HCOO^-$，当 pH＞等电点时，$R-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{C}HCOO^- \xrightarrow{OH^-} R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HCOO^-$，产物带负电荷，向正极移动。当 pH＜等电点时，$R-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{C}HCOO^- \xrightarrow{H^+} R-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{C}HCOOH$，产物带正电荷，向负极移动。

因此，缬氨酸，赖氨酸，谷氨酸带负电荷，向正极移动。丝氨酸 pH=1＜5.68，带正电荷，向负极移动。

七、此测定是基于下列反应：

还原：$PbO_2 + 4H^+ + C_2O_4^{2-} \equiv Pb^{2+} + 2H_2O + 2CO_2$

滴定：$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \equiv 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

故$KMnO_4$的当量为其分子量的$\frac{1}{5}$，$0.0400mol \cdot l^{-1} \Leftrightarrow 0.200N$，$PbO_2$的当量为其分子量的$\frac{1}{2}$。

①滤液酸化后，$KMnO_4$滴定的毫克当量是多余的 $H_2C_2O_4$ 的毫克当量数：0.200×10.20=2.04(毫克当量)

②PbC_2O_4 沉淀消耗的 $KMnO_4$ 是全部 Pb^{2+}的毫克当量数：0.200×30.25=6.05(毫克当量)

③还原 PbO_2 和生成的 PbC_2O_4 沉淀共消耗草酸为：2×0.2500×20.00–2.04=7.96(毫克当量)。其中用于 PbO_2 的还原的毫克当量数是：7.96–6.05=1.91(毫克当量)；用于 PbO 的沉淀的毫克当量数是：6.05–1.91=4.14(毫克当量)所以样品分析结果为：

$$PbO_2\% = \frac{1.91 \times \frac{239.2}{2}}{0.7340 \times 1000} \times 100\% = 31.12\%$$

$$PbO\% = \frac{4.14 \times \frac{223.2}{2}}{0.7340 \times 1000} \times 100\% = 62.95\%$$

八、1． $2AgI(s)+H_2(g) \xrightleftharpoons{760℃} 2Ag(s)+2HI(g)$ (1)

$2HI(g) \xrightleftharpoons{760℃} H_2(g)+I_2(g)$ (2)

$HI+NaOH = NaI+H_2O$ (3)

$3I_2+6NaOH = 5NaI+NaIO_3+3H_2O$ (4)

$NaOH+NCl = NaCl+H_2O$ (5)

2．(1)由上述方程式可知，干燥尾气中仅有稀有气体和氢气，所以 $n(稀)+n(H_2)=PV/RT=101.3\times0.2549/(8.314\times290.0)=1.071\times10^{-2}(mol)$ (2)由原始气体的体积比，可知稀有气体和氢气的物质的量相等；又由反应(1)，(2)可知，通过舟皿后体系中 HI 的物质的量，是被消耗的 H_2 的物质的量的 2 倍，故有：

$n(稀)+n(H_2) = [n(H_2)+n(HI)/_2)]+n(H_2)$

$1.071\times10^{-2}=2n(H_2)+n(HI)/2$

$n(HI)=2.142\times10^{-2}-4n(H_2)$ (1)

(3)由反应(3)、(4)可知

$n(HI)+2n(I_2)=(20.00-4.50)\times10^{-3}\times0.1000$

$n(HI)+2n(I_2)=1.550\times10^{-3}(mol)$

$n(I_2)=0.775\times10^{-3}-1.071\times10^{-2}+2n(H_2)$

$n(I_2)=2n(H_2)-0.9935\times10^{-2}$ (2)

(4)根据 760°C纯 HI 的分解百分率可求得 760°C时的 K_c：

	$2HI$	$\rightleftharpoons$	H_2	+	I_2
开始时 n_i/mol：	x		0		0
平衡时 n_i / mol：	$x(1-0.30)$		$\frac{1}{2}\times0.30x$		$\frac{1}{2}\times0.30x$

$$K_c=\frac{[\frac{1}{2}\times0.30x/V][\frac{1}{2}\times0.30x/V]}{[x(1-0.30)/V]^2}=0.04592$$

即 $K_c=\frac{[n(H_2)/V][n(I_2)/V]}{[n(HI)/V]^2}$

$0.04592=n(H_2)\cdot n(I_2)/[n(HI)]^2$……(3)

解(1)、(2)、(3)联立方程组，可求得 $n(H_2)=0.4973\times10^{-2}mol$

3．反应(1)产生的 HI，在反应(2)中部分分解，由反应(1)，(2)的化学计量数可知，反应(1)产生的 HI 的总物质的量为：$n(HI)+2n(I_2)$，此也是反应(1)生成的 Ag 的物质的量。由前述方程式(2)可知：$n(HI)+2n(I_2)=1.550\times10^{-3}mol$，$n(Ag)=1.550\times10^{-3}mol$

4．舟皿中的混合物冷却后，可用 NaCN 溶液处理，AgI 溶解：$AgI+2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-+I^-$过滤分离出不溶物即为银。

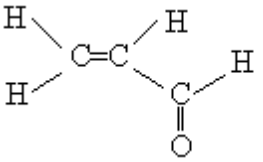
1988 年复赛试题

一、选择题

1．(B)	2．(C)	3．(E)	4．(C，D)
5．(D)	6．(C)	7．(D)	8．(D， E)
9．(D)	10．(D)	11．(B)	12．(E)
13．(C)	14．(D)	15．(C)	16．(D)
17．(C)	18．(D)	19．(C)	20．(D)
21．(A)	22．(C)	23．(A)	24．(D)

二、填空题

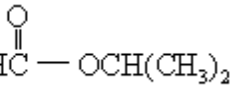
1．UF_6　2．–519.7

3． 

sp^2杂化

4．a.色散力　b.共价键　c.离子键　d.共价键和离子键　e.金属键　f.共价键　5．Hg　6．不能　7．2.0×10^{-10}　8.逆　9．HI＜NH_4Br＜KBr＜NH_3＜KCN＜NaOH　10．11.33　11.339.6　12.(a) 0.0499≈0.05　(b) 0.075　13．8 种　3–甲基–2–丁醇和 2–戊醇(能够氧化成羧酸的是)正戊醇、异戊醇、仲丁基甲醇、新戊醇(不能生成烯烃的是)新戊醇　14．CO_2H　$H_2C_2O_4$

三、

A：苯 　B：甲酸异丙酯 

C：乙醛 CH_3CHO　D：甲酸 HCOOH

E：异丙醇$(CH_3)_2CHOH$

推导根据：(1)根据 A 的摩尔质量为 4.9×16=78 克/摩，以及燃烧产生浓烟，不与 $KMnO_4$和 Br_2水反应，可以判断 A 为苯；(2)根据 C 的摩尔质量为 2.75×16=44 克/摩，及有碘仿反应，必在α–C 上有三个 H，判断 C 为乙醛，(3)B 有银镜反应，说明它含有醛基；它在碱性溶液中水解成小分子，可判断它为酯。而 D 和 E 分别为羧酸和醇。E(醇)在 I_2–KI 的碱性溶液中被氧化成醛或酮，而后者又有碘仿反应，结合 B 的摩尔质量：5.5×16=88 克/摩，则可判断 B 为甲酸异丙酯；E 为异丙醇；D 为甲酸。

四、

1． $CH_3COOH, C_2H_5OH, H_2SO_4, H_2O, CH_3COOC_2H_5$

饱和 NaCl

有机层：$CH_3COOC_2H_5, H_2SO_4$(少量) H_2O(少量) C_2H_5OH(少量)，CH_3COOH(少量)

水层：CH_3COOH, C_2H_5OH, H_2O NaCl

饱和 Na_2CO_3

有机层：$CH_3COOC_2H_5, Na_2CO_3$ C_2H_5OH(微量)，H_2O(少量)

水层：CH_3COONa，Na_2SO_4 Na_2CO_3，H_2O

饱和 NaCl

有机层：$CH_3COOC_2H_5, H_2O$(少量) C_2H_5OH(微量)

水层：Na_2CO_3，NaCl，H_2O

饱和 $CaCl_2$

有机层：$CH_3COOC_2H_5, H_2O$，$CaCl_2$(少量)

水层：$4C_2H_5OH \cdot CaCl_2$，$CaCl_2$ H_2O

饱和 NaCl

有机层：$CH_3COOC_2H_5, H_2O$

水层：$CaCl_2$，NaCl，H_2O

①干燥（$NaSO_4$ 或 $MgSO_4$）

②蒸馏（73～78℃）

乙酸乙酯

2．溶解顺序为：蒸馏水(溶解 KNO_3)→氨水(溶解 AgCl)→NH_4Ac 溶液(溶解 $PbSO_4$)→$(NH_4)_2S$ 溶液(溶解 SnS_2)→热 HNO_3 溶液(溶解 CuS)。

五、A：碘化物(如 KI)　B：浓 H_2SO_4　C：I_2　D：I^-_3　E：$S_2O^{2-}_3$(如 $Na_2S_2O_3$)═══F：Cl_2

反应方程式：

1．$8KI+9H_2SO_4$(浓)═══$4I_2+8KHSO_4+H_2S\uparrow+4H_2O$

2．$I_2+I^-=I_3^-$

3．$I_3^-+2S_2O_3^{2-}$ === $S_4O_6^{2-}+3I^-$

4．$I_3^-+8Cl_2+9H_2O$ === $3IO_3^-+16Cl^-+18H^+$

5．$S_2O_3^{2-}+2H^+$ === $SO_2+S\downarrow+H_2O$

6．$4Cl_2+S_2O_3^{2-}+10OH^-$ === $2SO_4^{2-}+8Cl^-+5H_2O$

7．$SO_4^{2-}+Ba^{2+}$ === $BaSO_4\downarrow$

六、1．$VO_4^{3-}+4H^+$ === $VO_2^++2H_2O$　(1)

$2VO_2^++SO_2$ === $2VO^{2+}+SO_4^{2-}$　(2)

$5VO^{2+}+MnO_4^-+H_2O$ === $5VO_2^++Mn^{2+}+2H^+$　(3)

2．根据方程式(3)可知 VO^{2+}的物质的量为：

$n(VO^{2+})=5\times18.73\times23.2\times10^{-6}/1=2.173\times10^{-3}$(mol)

由方程式(1)(2)可知：

$n(VO_4^{3-})=n(VO_2^+)=n(VO^{2+})=2.173\times10^{-3}$(mol)

钒酸铵的浓度为：

$C(NH_4)_3VO_4=(2.173\times10^{-3}/25.0)\times10^6=86.9(mol\cdot m^{-3})$

3．钒酸铵溶液酸化后被锌汞齐还原，所得含钒物种(紫色)的物质的量与原始钒酸铵$(NH_4)_3VO_4$物质的量相等，即为：

$n=86.9\times10\times10^{-6}=8.69\times10^{-4}(mol)$

设该紫色含钒物种 V 的化合价为+n，则在酸性条件下，它被 $KMnO_4$ 氧化为 VO_2^+，MnO_4^-被还原为Mn^{2+}，根据氧化 - 还原反应中氧化剂与还原剂化合价改变相等的原则,得出紫色含钒物种与 $KMnO_4$ 在酸性溶液中反应的物质的量之比为：5：(5–n)

$\therefore(5-n)\times8.69\times10^{-4}=5\times18.73\times27.8\times10^{-6}$

$(5-n)=2.60\times10^{-3}/8.69\times10^{-4}=2.99$

$n=2$

4．根据两次滴定数据分析，确定第一次滴定的是VO^{2+}和$C_2O_4^{2-}$，第二次滴定的是 VO^{2+}，因此计算过程如下：

蓝色络合物的摩尔质量 $M=(14.0+1.01\times4)x+50.9+16.0+(12.0\times2+16.0\times4)y+(16.0+1.01\times2)\times2=18.0x+88.0y+102.9\simeq18.0x+88.0y+103$

$$5VO^{2+}+H_2O+MnO_4^- \equiv\equiv\equiv 5VO_2^+ + Mn^{2+} + 2H^+$$

5　　1

$$\frac{237.4\times10^{-3}}{103+18.0x+88.0y} \quad 19.4\times7.8\times10^{-6}$$

$\therefore\ 237.4\times10^{-3}\times1/[103+18.0x+88.0y]=7.8\times10^{-6}\times19.4\times5$

整理得：$18.0x+88.0y=210.8$　　(1)

$$5C_2O_4^{2-}+16H^+ + 2MnO_4^- \equiv\equiv\equiv 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

5　　2

$$\frac{237.4\times10^{-3}y}{103+18.0x+88.0y} \quad 19.4\times(38.95-7.80)\times10^{-6}$$

$\therefore\ 2\times237.4\times10^{-3}y/[103+18.0x+88.0y]$

$=5\times19.4\times(38.95-7.80)\times10^{-6}$

整理得：$18.0x-69.1y=-103$　　(2)

(1)–(2)：$157y=313.8$

$y\approx2.00$

$x=1.93\approx2.0$

$\therefore x=2，y=2$

1989 年竞赛试题

一、选择题

1．(A,C)	2．(B)	3．(C)	4．(B)	5．(B)
6．(B)	7．(C)	8．(C)	9．(C)	10．(C)
11．(A)	12．(D)	13．(C)	14．(D)	15．(C)

16．(C)　17．(A)　18．(B，D)　19．(C)　20．(A，B)

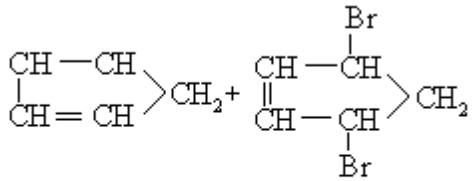
21．(A,C)　22．(A,D)　23．(E)　24．(D)　25．(D)

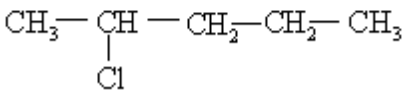
二、选择题 1．(C) 2．(B)　3．(B)　4．(A)　5．(D)

三、填空题

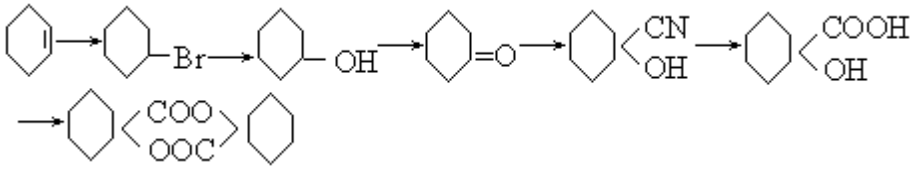
1．3　2．C_2H_4　3．33—34%范围值都正确

4．$5RuS_2+4KClO_3+6HCl = 3RuO_4+2RuCl_3+3H_2S+7S+4KCl$

5． 

6． 

四、填空题



五、推理题

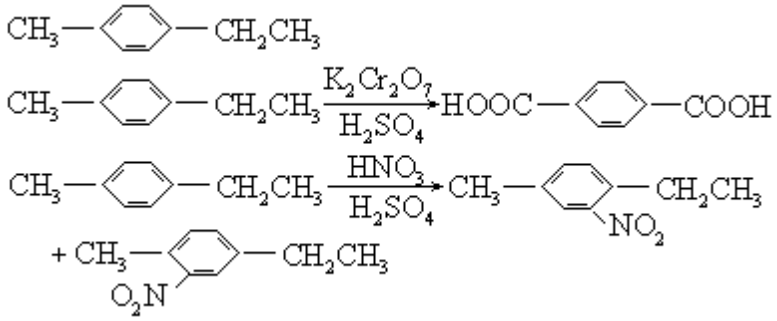
1．(1)$Na_2CO_3+SO_2 = Na2SO3+CO2\uparrow$

(2)$Na_2S+SO_2+H_2O = Na_2SO_3+H_2S$

(3)$2H_2S+SO_2 = 3S+2H_2O$

(4)$Na_2SO_3+S = Na_2S_2O_2$

总反应：$2Na_2S+Na_2CO_3+4SO_2 = 3Na_2S_2O_3+CO_2\uparrow$



六、判断题

1.$MgSO_4$　2.KI　3.$Ba(NO_3)_2$　4.Na_2CO_3　5.NH_4Cl 6.$Al_2(SO_4)_3$ 7．$Pb(NO_3)_2$　8．NaOH　9．$AgNO_3$

七、计算题

(1)烧瓶内所发生的反应有：

$FeCl_2(s)+H_2S(g) = FeS(s)+2HCl(g)$　(1)

$FeS(s) + xH_2S(g) === FeS_{1+x}(s) + xH_2(g)$　(2)

因反应达到平衡后，烧瓶内无 FeS(s)，所以上两式相加，得烧瓶内发生的总反应式：

$FeCl_2(s)+(1+x)H_2S(g) \rightleftharpoons FeS_{1+x}(S)+2HCl(g)+xH_2(g)$

反应前，体系内无 HCl(g)和 $H_2(g)$，因此反应生成 HCl 和 H_2 的摩尔比即等于其分压比：

2：x=0.803：0.0563

x=0.14

(2)烧瓶内发生的平衡反应式为：

$FeCl_2(s)+1.14H_2S(g) \rightleftharpoons FeS_{1.14}(s)+2HCl(g)+0.14H_2(g)$

平衡分压/atm　0.300　　0.803　　0.0563

$$K_p = \frac{(0.0563)^{0.14}(0.803)^2}{(0.300)^{1.14}}$$

$lgk_p=0.14lg(0.0563)+2lg(0.803)-1.14lg(0.300)$

$=0.231$。

1989 年复赛试题

一、(1)NO_2，N_2O_4，N_2O_3

(2)$2NO_2+H_2O \longrightarrow HNO_3+HNO_2$

$N_2O_4+H_2O \longrightarrow HNO_3+HNO_2$

$N_2O_3+H_2O \longrightarrow 2HNO_2$

$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3+2NO+H_2O$

(3)$3NO_2+H_2O \longrightarrow 2HNO_3+NO$

(4)每次氧化、吸收后剩余 $\frac{1}{3}$ 的NO，则三次后NO为 $\frac{1}{3^3}=\frac{1}{27}$

$$a=(1-\frac{1}{27})\times 100\% = 96.3\%$$

(5)设开始时 NO_2 为 n_0 摩，平衡时 N_2O_4 为 x 摩，则平衡时 NO_2，为 (n_0-2x) 摩，混合气体为 (n_0-x) 摩

$$K_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} = (\frac{x}{n_0-x}p) \Big/ (\frac{n_0-2x}{n_0-x}p)^2$$

$$K_p = \frac{x(n_0-x)}{(n_0-2x)^2 \cdot p} \qquad (1)$$

设开始时体积为 V_0，平衡时为 V，则恒温恒压下：

$$\left.\begin{array}{ll} V/V_0 = (n_0-x)/n_0 & (2) \\ \text{由质量守恒定律有} & \\ d/d_0 = V_0/V & (3) \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{d_0}{d} = \frac{n_0-x}{n_0} \qquad (4)$$

由(4)式，有

$$\frac{d-d_0}{d}=\frac{x}{n_0} \qquad (5)$$

(4) – (5), 有：$\frac{2d_0-d}{d}=\frac{n_0-2x}{n_0}$ (6)

将(4)，(5)，(6)式代入(1)式，有

$$K_p=\frac{\frac{d-d_0}{d}\cdot n_0\cdot\frac{d_0}{d}n_0}{(\frac{2d_0-d}{d}\cdot n_0)^2p}=\frac{(d-d_0)d_0}{(2d_0-d)^2p}$$

二、(1)$n=\frac{PV}{PT}=\frac{(101.325-3.167)\times0.5052}{8.314\times298.2}=0.02000(mol)$

(2)在氧气中燃烧时，不溶物为 $\alpha-Al_2O_3$，则铝的质量为：

$$m_{Al}=\frac{0.3399\times26.98\times2}{26.98\times2+16.00\times3}=0.1799(克)$$

铝的物质的量为：

$$n_{Al}=\frac{0.1799}{26.98}=6.668\times10^{-3}(mol)$$

镁的物质的量为：

$$n_{Mg}=0.02000-6.668\times10^{-3}\times\frac{3}{2}=9.998\times10^{-3}(mol)$$

∴MgO 的质量为

$m_{Mgo}=9.998\times10^{-3}\times(24.31+16.00)=0.4030$(克)

(3)

$2Mg+O_2\xlongequal{燃烧}2MgO$ $\qquad$ $4Al+3O_2\xlongequal{燃烧}2Al_2O_3$

$3Mg+N_2\xlongequal{燃烧}Mg_3N_2$ $\qquad$ $2Al+N_2\xlongequal{燃烧}2AlN$

$Mg_3N_2+6H_2O=2NH_3+3Mg(OH)_2\downarrow$

$$\begin{cases}AlN+3H_2O===NH_3+Al(OH)_3\\Al(OH)_3+NaOH===NaAlO_2+2H_2O\end{cases}$$

合并为一个反应式：

$AlN+NaOH+H_2O=NH_3+NaAlO_2$

$Mg(OH)_2\xlongequal{高温}MgO+H_2O\uparrow$

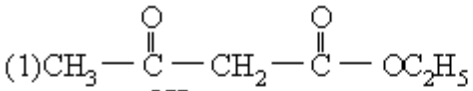
(4)在空气中燃烧的产物 $\alpha-Al_2O_3$ 不溶于 NaOH 液，燃烧的产物经 NaOH 溶液处理后再灼烧，MgO 的量与在氧气中的相等，所以总质量减去 MgO 质量即为 Al_2O_3 的质量：

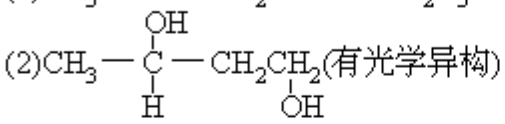
0.7090–0.4030=0.3060(克)

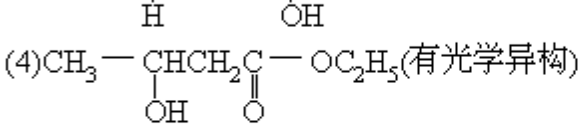
(5)合金粉中 Al 的百分含量：

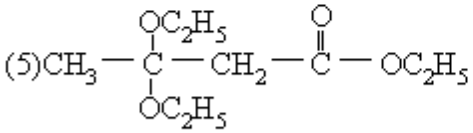
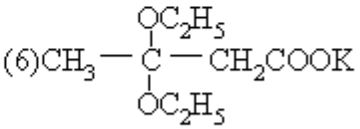
$$Al\%=\frac{0.1799}{0.1799+0.009998\times24.31}\times100\%=42.53\%$$

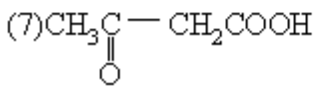
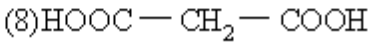
三、

(1) 

(2)  (有光学异构)　(3)CH_3CH_2OH

(4)  (有光学异构)

(5)  　(6) 

(7)  　(8) 

四、1．(1)氧化 N_2 中所含的还原性物质　(2)除去可溶性杂质　(3)除去 N2 中的微量 O_2　(4)除去鼓风机中可能带入的雾状油滴

2．(1)氧化时间固定时，亚铁离子的氧化百分率随 pH 值的增大而增大，即$[OH^-]$增大有利于 Fe^{2+}氧化　(2)pH 值固定时，亚铁离子的氧化百分率随时间的延长而增大　(3)在一定时间范围内，亚铁离子必须在 pH＞4.5 时才开始氧化。

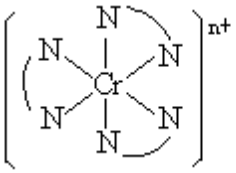
3．同一 pH 值下，开始时随时间延长，速率增大，说明反应产物有催化作用(自催化作用)；随后，速率又减小，是由于亚铁离子浓度减小所到因此同–pH 值下的速率–时间曲线有极大值。

4．$Fe(H_2O)^{2+}_6$中，Fe^{2+}被 6 个水分子严密包围着，所以氧化作用缓慢，甚至不发生，即有“遮蔽效应”。但当$[OH^-]$增大时，OH^-能夺取 Fe^{2+}周围配位水分子中的 H^+，而促进 Fe^{2+}的水解，Fe^{2+}水解产物对中心 Fe^{2+}的电性中和，使其对配体水分子的极化能力减弱而水分子脱离，使“遮蔽效应”消失，从而使 O_2 对 Fe^{2+}的氧化速率增大。

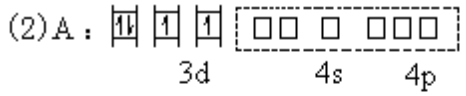
5．Fe^{3+}水解的 pH 值较小，能在 Fe^{2+}水解前发生水解，当它的水解产物氢氧化物沉淀时，能吸附 Fe^{2+}而与 Fe^{2+}水解产物共沉淀。在这样的固相沉淀中，被吸附的 Fe^{2+}由于同 OH^-结合，破坏了 Fe^{2+}的水合结构，减弱了阻碍电子迁移的“遮蔽效应”，也能使氧化速率增加。

五、(1)A：$[Cr(diPy)_3]Br_2 \cdot 4H_2O$ 或$[Cr(diPy)_3]Br_2$

B： $[Cr(diPy)_3](ClO_4)_3$　C： $[Cr(diPy)_3]ClO_4$

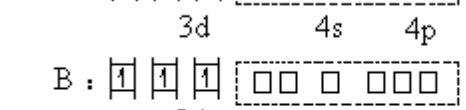
配离子：  (N⌒N 表示 diPy)

(2) A：



d^2sp^3 杂化

B：



d^2sp^3 杂化

C：

d^2sp^3 杂化

(3) A： $\mu=\sqrt{n(n+2)}=\sqrt{2(2+2)}=2.828\simeq 3.27B.M.$

B： $\mu=\sqrt{3(3+2)}=3.873\simeq 3.76B.M.$

C： $\mu=\sqrt{1(1+2)}=1.732\simeq 2.05B.M.$

上述是仅考虑成单电子对磁矩的贡献，除此之外还有电子轨道运动对磁矩的贡献，所以理论值近似于实验值。

(4) $\dfrac{0.1906}{(52+156.2\times 3+35.5+64)}\times\dfrac{10^3}{0.1}=3.07(ml)$

1990 年竞赛试题

一、选择题

1．(A，C)　2．(D)　3．(A)　4．(A)　5．(C)
6．(C)　7．(C，D)　8．(A)　9．(B，D)　10．(C)

二、选择题

1．(B，C)　2．(B)　3．(D)　4．(C，D)　5．(D)
6．(C)　7．(C)　8．(B)　9．(A，D)　10．(A)
11．(D)　12．(A，D)　13．(C)　14．(A，B)　15．(A)
16．(D)　17．(C)　18．(B)　19．(D)　20．(B，C)

三、填空题

1．Cr 或 Mn　As 或 Se　2．每个水分子平均最多可形成 2 个氢键，每个 HF 分子平均最多生成 1 个氢键。前者氢键数目多，总键能较大，故沸点较高。　3．0.20mol·dm^{-3}

4．$2KMnO_4+2KF+10HF+3H_2O_2 = 2K_2MnF_6+3O_2+8H_2O$

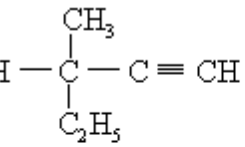
$SbCl_5+5HF = SbF_5+5HCl$

$2K_2MnF_6+4SbF_5 = 4KSbF_6+2MnF_3+F_2$

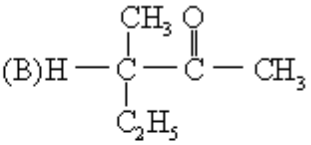
5．25%　6．酸 33.3

四、填空题

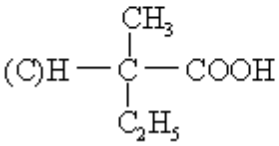
1．(A)



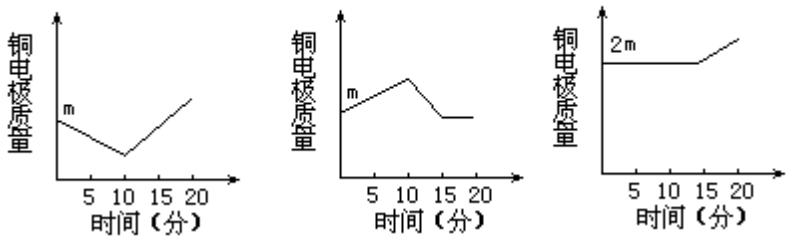
(B)



(C)



2．(1)



(2)铜电极：变薄→增厚

铂电极：铜沉积→铜溶解，后 5 分钟有气泡。

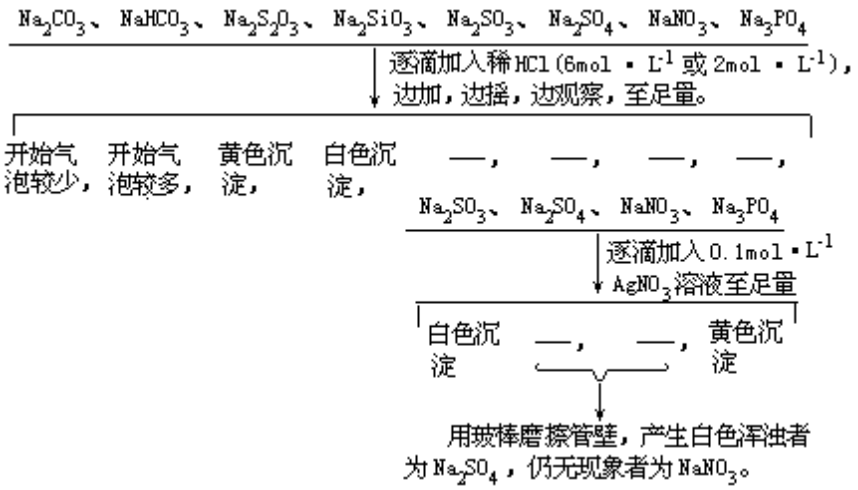
(3)铜电极：$Cu^{2+}+2e=Cu$

铂电极：$4OH^{-}=O_2\uparrow+2H_2O+4e$

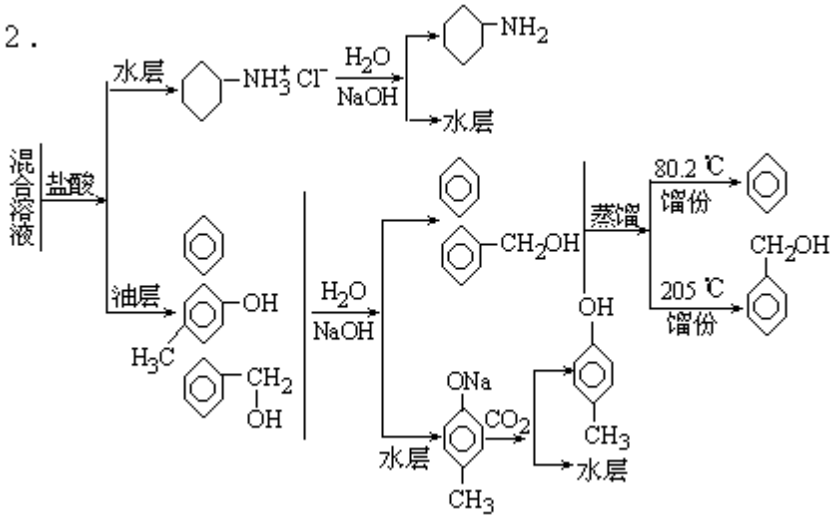
3．三氯化铁　氯化亚铜　氧化铝(或氢氧化铝)

五、实验题

1．本题考查学生对实验现象观察的细致程度，并有“量”的概念。



2．



六、计算题

C，D**混合气体**$\overline{M}=\dfrac{6.90-5.40}{0.84}\times 22.4=40g\cdot mol^{-1}$。C(**或**D)**与灼热铜粉反应的现象，说明它是**O_2。$Mo_2\times\dfrac{0.84-0.56}{0.84}+M_D\times\dfrac{0.56}{0.84}=\overline{M},M_D=44g\cdot$

mol^{-1}。D(或 C)可能是 N^2O 或 CO^2。由于 A 难溶于水，故 A 不是硝酸盐，也说明 D(或 C)不可能是 N_2O；而只能是 CO_2。

由 A 的热分解产物，可知它是碳酸盐：

$$M_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} 2M + CO_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow \quad n_{CO_2} = \frac{0.56}{22.4} = 0.025mol$$

$$n_B = 0.025\times 2 = 0.050mol \qquad M_B = \frac{5.40}{0.05} = 108g\cdot mol^{-1}$$

∴ B 为 Ag，A 为 Ag_2CO_3

$$2Ag_2CO_3 \xlongequal{300℃} 4Ag + 2CO_2\uparrow \quad O_2$$

2．(1)根据无残存硫，判断生成了 0.095molSO_2。

(2)该 SO_2 与 O_2 反应，并达成平衡：

$$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$$

平衡时 ni/mol：　x，　0.095–x，　0.005

n 总=(0.095–x)+0.005+x=0.1(mol)

$$K，= \frac{p^2_{SO_2}\cdot p_{o_2}}{p^2_{SO_3}} = \frac{(\frac{0.095-x}{0.1}\times 1)^2(\frac{0.005}{0.1}\times 1)}{(\frac{x}{0.1}\times 1)^2}$$

$$\frac{0.05\times 0.1}{0.005} = \frac{(0.095-x)^2}{x^2}$$

$$1 = \frac{0.095-x}{x}, x = 0.0475(mol)$$

即 $n_{SO_2} = 0.0475mol \qquad n_{SO_2} = 0.095-0.0475 = 0.0475(mol)$

$n_{O_2} = 0.005mol$

对于第一个反应而言：$p_{SO_2}\times p_{SO_3} = (\frac{0.0475}{0.1}\times 1)^2 = 0.475^2 \approx 0.2256 >$

$K_{p(1)} = 0.159$

∴此时 $FeSO_4$(s)不可能发生分解，残渣物为无水 $FeSO_4$。1990 年复赛试题

一、	N_2	+	$3H_2$	=	$2NH_3$
一次平衡 $c/mol\cdot dm^{-3}$	1.0		0.50		0.50
重新平衡 $c/mol\cdot dm^{-3}$	1.1		x		0.50–0.20=0.30

$$\because K_P = \frac{(0.50)^2}{1.0\times(0.50)^3} = 2$$

$$\therefore 2 = \frac{(0.30)^2}{1.1\times x^3} \qquad x \approx 0.34(mol\cdot dm^{-3})$$

取走的 H_2 为　$(0.5+0.3-0.34)mol\cdot dm^{-3}\times 1dm^3=0.46mol$

二、(1)首先计算 $KMnO^4$ 溶液的浓度

$5C_2O^{2-}_4$ + $2MnO^-_4$ $+16H^+ = 10CO_2+2Mn^{2+}+8H_2O$

5 2

25.00×0.0500 24.80x

x=0.02016mol·dm^{-3}

(2)然后计算亚铁离子物质的量

$5Fe^{2+}+MnO^-_4+8H^+=Mn^{2+}+5Fe^{3+}+4H_2O$

5 1

y $24.65\times0.02016\times10^{-3}$

$y=2.485\times10^{-3}$(mol)

(3)最后计算 NH_2OH 与 Fe(III)离子的物质的量之比：

n_{NH_2OH}：$n_{Fe^{3+}}$ $=25.00\times0.0494\times10^{-3}$：$2.485\times10^{-3}=1$：2

即每摩的 NH_2OH 应得到两摩电子，所以 $N^{-1}\rightarrow N^{+1}$，氧化产物是 N_2O。

反应方程式：

$2NH_2OH+2Fe_2(SO_4)_3 \xlongequal{\triangle} N_2O\uparrow+4FeSO_4+2H_2SO_4+H_2O$

或 $2HN_2ON+4Fe^{3+} \xlongequal{\triangle} N_2O\uparrow 4Fe^{2+}+4H^++H_2O$

三、

1．干法：

$Ru：S：H_2O=\frac{60.06}{101.1}：\frac{37.26}{32.06}：\frac{2.73}{18.00}$

=0.5941：1.162：0.151

=1：1.96：0.26 考虑硫化物的微量吸湿性，所以化学式为 RuS_2

湿法：

$Ru：S：H_2O=\frac{41.84}{101.1}：\frac{20.63}{32..06}：\frac{37.36}{18.00}$

=0.4138：0.6435：2.076

=2：3.11：10.03

考虑到硫化物的微量吸湿性，所以化学式为 $Ru_2S_3\cdot10H_2O$

2． $2H_2[RuCl_6]+4CH_3-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2+18H_2O$

$=Ru_2S_3\cdot10H_2O\downarrow+4CH_3COOH+4NH_4Cl+S\downarrow+8HCl$

3．湿法制得的硫化物含硫结果偏高，这是由于它吸附硫，未完全洗净的缘故。

4．干法制得的硫化物对氢作用更稳定。

5．有两个脱硫峰说明有两种硫化物，即为 $RuS\cdot RuS_2$，所以氢还原过程：第一步，约 200℃以前脱去结晶水；第二步，～200—360℃ $RuS+H_2\rightarrow Ru+H_2S$；第三步，360—550℃，$RuS_2+2H_2\rightarrow Ru+2H_2S$

6．湿法制得的硫化物的第一个脱硫峰产生的新生态钌，可能对第二个脱硫峰的脱硫过程具催化作用。

四、

1．在一个氯化钠晶胞中含有 4 个 Na^+和 4 个 Cl^-，即 4 个 NaCl 单元，

因此 Fe_xO 晶胞中亦含有 4 个 Fe_xO 单元。一摩 Fe_xO 晶胞的质量为：

$4\times(55.85x+16)g=6.02\times10^{23}\times(428\times10^{-10})^3\times5.71g$

$x=0.92$

2．$Fe_{0.92}O$，根据正负化合价相等的原则，设化学式中 Fe(II)为 y，则 Fe(III)为 0.92–y，

$(0.92-y)\times3+y\times2=2$，$y=0.76$

$$Fe(II)占Fe总量\% = \frac{0.76}{0.92}\times100\% = 82.6\%$$

$$Fe(III)占Fe总量\% = \frac{0.92-0.76}{0.92}\times100\% = 17.4\%$$

3．FexO的化学式：$Fe^{II}_{0.76}Fe^{III}_{0.16}O$

4．O^{2-}取立方密堆积， Fe(II)和 Fe(III)占据八面体空隙，只占全部八面体空隙的 92%，尚有 8%是缺限。

5．Fe - Fe之间的最短距离：$\frac{428}{2}\times\sqrt{2} = 302.6(pm)$

五、

1．(1)$^{87}_{37}Rb \rightarrow ^{37}_{38}Sr + ^{0}_{-1}e$

(2)$^{238}_{92}U \rightarrow ^{206}_{82}Pb + 8^{4}_{2}He + 6^{0}_{-1}e$

2．$\frac{N_0}{N} = e^{\lambda'}$，$2.301g\frac{N_0}{N} = \lambda t$ (1)

当 $\frac{N_0}{N} = 2$，$t = t_{\frac{1}{2}}$，$0.693 = \lambda t_{\frac{1}{2}}$

$\therefore \lambda = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$ (2)

将(2)式代入(1)式得：$2.30lg\frac{N_0}{N} = \frac{0.693t}{t_{\frac{1}{2}}}$ (3)

当核反应(1)$^{87}Sr/^{87}Rb=0.041$，

$(^{87}Sr+^{87}Rb)/^{87}Rb=1.041$，即 $N_0/N=1.041$

代入(3)式，$2.301g1.041 = \frac{0.693t}{(5.7\times10^{10})}$，

求得 $t=3.3\times10^9$ 年

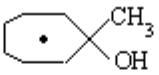
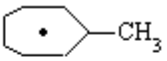
同理，根据核反应(2)，$^{206}Pb/^{238}U = 0.66$ $N_0/N = 1.66$，

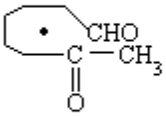
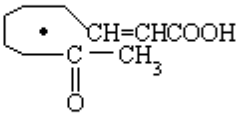
$2.30lg1.66 = \frac{0.693t}{4.5\times10^9}$，$t=3.3\times10^9$ 年

由此可见，月球岩石年龄为 3.3×10^9 年。

3．(略)

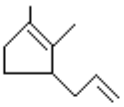
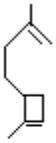
六、

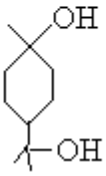
A： B：  C： 

D：  E： 

F：$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_7COOH$

七、

1．有一个环 2． 或  或 

3．  4． 5．

1991 年竞赛试题

一、选择题

1．(B)	2．(DE)	3．(C)	4．(BE)	5．(E)
6．(A)	7．(B)	8．(CE)	9．(AC)	10．(BC)
11．(C)	12．(BD)	13．(AD)	14．(D)	15．(C)
16．(C)	17．(D)	18．(E)	19．(BD)	20．(B)
21．(C)	22．(BD)	23．(CE)	24．(C)	25．(C)
26．(CE)	27．(AB)	28．(D)	29．(A)	30．(A)

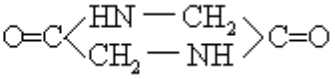
二、填空题

31．1.5×10^{-3}

32．$48.0(W_1-W_2-W_3)/(W_4-W_1+W_2)$

33．氟原子半径小，外层孤对电子多，电子云密度大，电子间斥力大，使得氟原子结合一个电子形成气态 F^- 时放出能量较少。

34．压强突然减小，气体膨胀做功，吸收本身的热量，使 CO_2 温度降至凝固点以下所致。

35．H_2N-CH_2-COOH 

36．3∶2 或 19∶1

37．(1)$O_2+4H^++4e=2H_2O$ $Zn-2e=Zn^{2+}$ (2)5×10^{-5} (3)～9 年

38．$N_2H_4+2H_2O_2=N_2+4H_2O$ $(CH_3)_2NNH_2+2N_2O_4=2CO_2+3N_2+4H_2O$

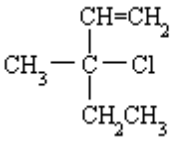
三、判断未知物，并写出有关反应式

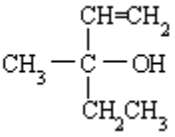
39．(1)$NaNO_2$， $AgNO_3$，NH_4Cl 或 $NaNO_2$，$AgNO_3$，$FeCl_3$，NH_4F

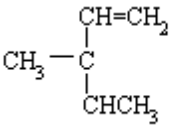
(2)$Ca(OH)_2$，$CuCl_2$。 (3)$NH_4NO_3+NaNO_2\xlongequal{\triangle}NaNO_3+N_2\uparrow+2H_2O$

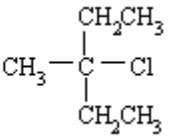
(4)$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \text{===} 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$

40．

(1)A： 

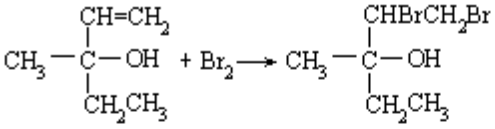
B： 

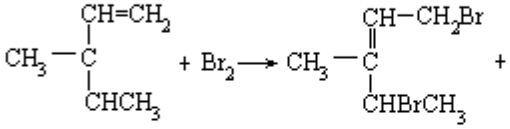
C： 

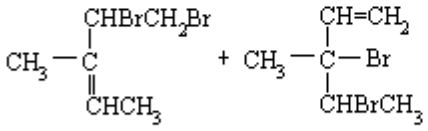
D： 

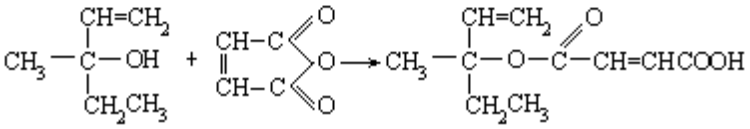
(2)B 有旋光性，C 无旋光性。

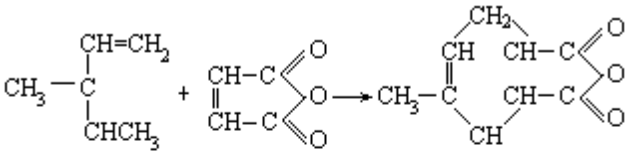
(3)

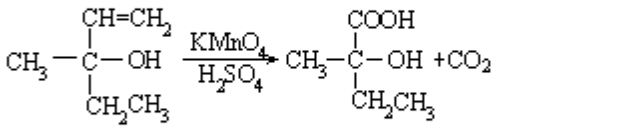


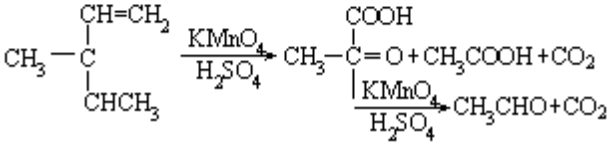












四

实验步骤	加入试剂	实验现象	可鉴定的离子
1	红色石蕊试纸	变蓝	OH^-
2	HNO_3酸化至强酸性	有无色气体放出*	CO_3^{2-}
3	CCl_4萃取	CCl_4层呈紫色	I^-
4	适量$AgNO_3$溶液	白色沉淀	Cl^-
5	Na_2CO_3中和至pH～7 再加$AgNO_3$溶液	黄色沉淀	PO_4^{3-}

*溶液变黄或棕色，这是I^-被氧化析出I_2之故。

41．

五、

42．(1)、M=WRT/(PV)=0.0267×8.31×460/(1.01×0.378)= 267 克/摩。

(2)化合物中含 A：267×0.2= 53.4 克/摩，含 B：267×0.8=213.6 克/摩。

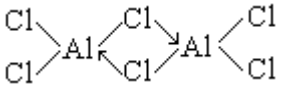
推证 B 元素。B 可能是 Na($3s^1$)，Al($3s^23p^1$)，Cl($3s^23p^5$)，Sc($3d^1 4s^2$)。

在化合物的一个分子中，只有氯含有整数个原子(213.6 ÷ 23 ≃ 6.0)。因此 B 元素是氯。

推证 A 元素。化合物的一个分子中含 A 元素原子的质子数之和为：128–17×6=26 个。它可能是 Fe，那么分子式将为 $FeCl_6$，但 Fe 的原子量为 56，与化合物分子中含 A 的相对质量 53.4 不相符，因此 A 不是 Fe。它可能是 2 个 Al 原子，并且原子量之和 27×2=54，与上述 53. 4 颇为一致。

由上分析，可得化合物分子式为：$A1_2C1_6$。

(3)结构式：



六、

43．设加入氨水的烧杯中 Ag^+浓度为$[Ag^+]_2$，未加入氨水的烧杯中 Ag^+浓度为$[Ag^+]_1$，则

$$0.254 = E^{\varnothing} + \frac{0.0591}{1}\lg[Ag^+]_1 - E^{\varnothing} - \frac{0.0591}{1}\lg[Ag^+]_2$$

$$= 0.0591\lg\frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2}$$

$[Ag^+]_1/[Ag^+]_2$=19852 (1)

$[Ag^+]_1$=50×0.0100/(50+50)=5.00×10^{-3}mol·l^{-1}

代入(1)式，得：

$[Ag^+]_2$=2.52×10^{-7}mol·l^{-1}

考虑 $Ag(NH_3)^+_2$的生成与解离平衡：

	Ag^+	+	$2NH_3$	⇌	$[Ag(NH_3)_2]^+$
开始 n_i/mmol	50×0.01		50×0.1		

反应 n_i/mmol　　−0.5　　−1.0　　+0.5

平衡 c_i / mol · L^{-1}　2.52×10^{-7}　$\frac{5.0-1.0}{150}+5.04\times10^{-7}$　$\frac{0.5}{150}-2.52\times10^{-7}$

$$[Ag(NH_3)_2^+]\simeq\frac{0.5}{150}\text{mol}\cdot L^{-1}$$

$$[NH_3]\simeq\frac{4.0}{150}\text{mol}\cdot 1^{-1}$$

$[Ag(NH_3)_2]^+$的解离常数 K_D

$$K_D=\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}=5.38\times10^{-8}\text{mol}\cdot 1^{-1}$$

1991 年复赛试题

一、

(1)Cr 含量的计算

$$8H^+ + 3Fe^{2+} + CrO_4^{2-} \text{===} 3Fe^{3+} + Cr^{3+} + 4H_2O$$

$$8H^+ + 5Fe^{2+} + MnO_4^- \text{===} 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$KMnO_4$ 滴定的 Fe^{2+}：

5×17.20×0.0200=1.72mmol

与CrO_4^{2-}反应的Fe^{2+}：

$$25.00\times0.100-1.72=0.78\text{mmol}$$

$$\therefore n_{CrO_4^{2-}}=\frac{1}{3}\times0.78=0.26\text{mmol}(\text{在}150\text{mg}\text{合金中})$$

在 1500mg 合金中：

m_{cr}=0.26×10×52.00=135.2mg

Cr 的百分含量=135．2/1500=9.013%

(2)铜、银含量的计算。

$$600\text{mg}\text{样品}(1500\text{mg}\times\frac{200}{300})\text{中，定量析出铬、银、铜的耗电量：}$$

Q=(2×14.5×60/96480)×0.90=0.01623F

=16.23mF 或 16.23 毫摩电子。

600mg 样品中 Cr^{3+}定量析出需要的电量

Q_{Cr}=2.6mmol×3×600/1500=3.12mmol 电子

600mg 样品中 Cu^{2+}、Ag^+定量析出需要的电量：

$Q_{Cu}+Q_{Ag}$=16.23−3.12=13.11mmol 电子

$m_{Cu}+m_{Ag}$=600−135.2×600/1500=545.9mg

设其中含铜 xmg，则含银(545．9−x)mg。

所以

$$\frac{2x}{63.55}+\frac{545.9-x}{107.9}=13.11$$

求得：x=362.6mg

铜的百分含量=362.6/600=60.4%

银的百分含量=(545.9–362.6)/600=30.6%

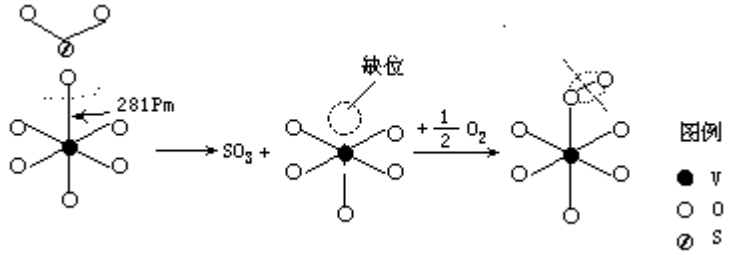
二、

1．(1)式与(5)式相当，(2)式与(3)式相当。

2．因为$\upsilon_{+3}/\upsilon_{-3}<1$，所以氧的化学吸附为控制步骤。即(3)式或(2)式为控制步骤。

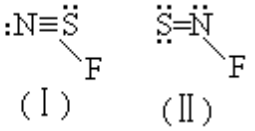
3．从(1)式、(2)式可知，V_2O_5从SO_2中夺得了电子(变为V^{+4})，又把电子授予了O_2，本身氧化为V^{+5}。所以它起了传输电子的“电子泵”作用。

4．图示如下：

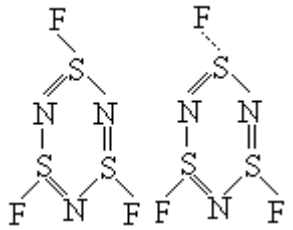


因为V_2O_5端基氧键长较长，最活泼，在反应物SO_2的直接进攻时，端基氧最易失去，而造成V_2O_5晶格的氧负离子缺位(同时SO_2氧化为SO_3)。由于氧负离子缺位的存在，使其易于吸附O_2分子，O_2又把它氧化为V^{+5}。

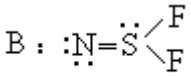
三、

(1) NSF: 

(Ⅰ)比(Ⅱ)稳定，(Ⅱ)尚未合成出来。

A： 

(III)、(IV)互为异构体。

B： 

C：$N\equiv S^+$

(2)A中S—N键最长；C中S—N键最短，皆由结构式可知。

四、

1．$[Na^+]=8.0mmol\cdot l^{-1}$

$[Ur^-]+[HUr]=8.0mmol\cdot l^{-1}$

$[Ur^-]\simeq 8.0mmol\cdot l^{-1}$

∴反应(2)的平衡常数为：

$K=1/([Na^+][Ur^-])=15625$

2．脚趾、手指等处温度比体内低，尿酸钠溶解度较小，容易结晶，使关节发炎。这说明温度下降，反应(2)K 增大；温度升高，K 减小。

降低温度使平衡向右移动，说明该反应是放热的。

3．pH=5.4+1g([Ur^-]/[HUr])　　pH=7.4

当 HUr 沉淀时，[HUr]=0.5mmol·1^{-1}，代入上式求得：

[Ur^-]=50mmol·l^{-1}

$$\frac{1}{[Na^+][Ur^-]}=\frac{1}{130\times10^{-3}\times50\times10^{-3}}<K$$

所以不会出现 NaUr 结晶，即尿酸在血清中沉淀，与关节炎发作无关。

4．当尿酸饱和时，[HUr]=0.50×10^{-3}mol·l^{-1}，[Ur^-]=(2.0–0. 5)× 10^{-3}=1.50×10^{-3}mol·1^{-1}

5．病人和正常人排尿速率相对尿酸浓度是一级反应。因为根据排尿实验，正常人和病人的半衰期都是恒定的值(40 小时)。半衰期为常数为一级反应的特征。

6．正常人 $t_{1/2}$=40×60×60s

k=ln2/$t_{1/2}$=4.8×$10^{-6}s^{-1}$

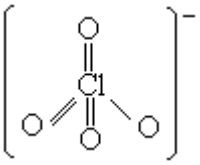
病人 $t_{1/2}$=40×60×60s

∴k=4.8×$10^{-6}s^{-1}$

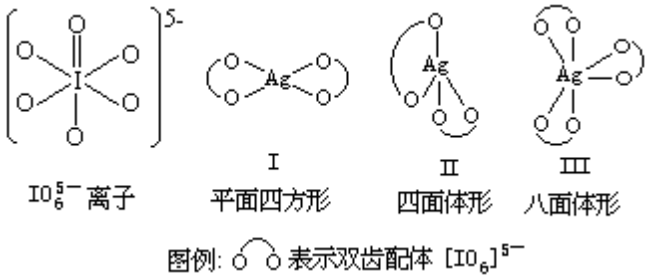
因为他们排出尿酸的速率常数是相同的，因而可以结论：病人血液中尿酸含量过高不是肾排出尿酸减少(肾功能减退)所致，而是由于病人体内尿酸合成速率较高引起的。

五、

1．高氯酸根离子的 Lewis 结构式如右图所示。它的配位能力弱可归因于 Cl—O 键有较多的双键特征，中心 Cl^{+7} 把离子表面的负电荷抽到氯原子上。

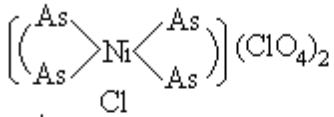


2．高碘酸根离子的 Lewis 结构如下图。它为八面体构型离子，它的空间位阻效应和螯合效应使它最适宜作为双齿配体，因此分子式可能是[Ag(IO_6)$_2$]$^{7-}$，[Ag(IO_6)^3]$^{12-}$，结构式如下图Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ所示。

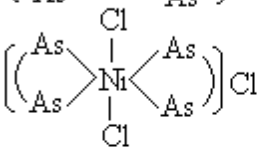


磁化率测定可以帮助确定其结构。若为平面四方形，则μ=0(d^8 组态 Ag^{3+}宜取 dsp^2 杂化)；若为四面体和八面体形，均有 2 个未成对电子，为顺磁性。

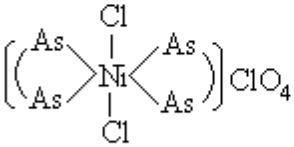
3．以 As⌒As 表示双齿配体 diars。则：

A： 

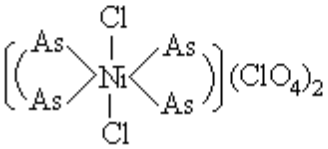
μ=0

B： 

μ=1.73 B.M.

C： 

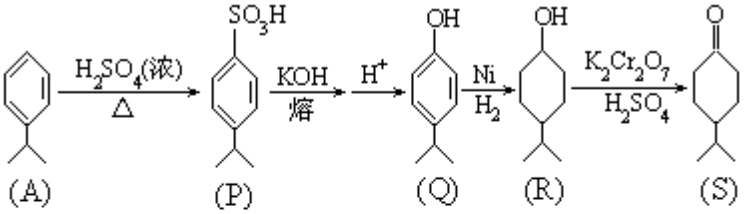
μ=1.73 B.M

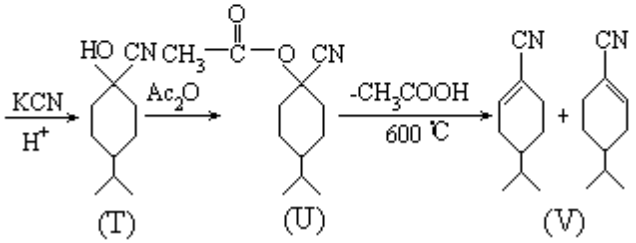
D： 

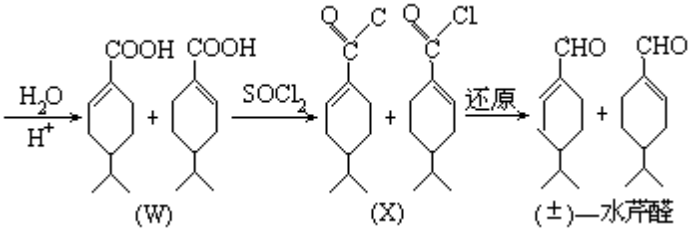
μ=0

六、

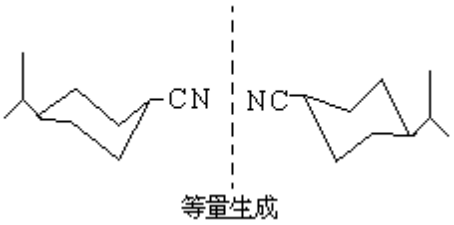
1 及 2 结构式如下：

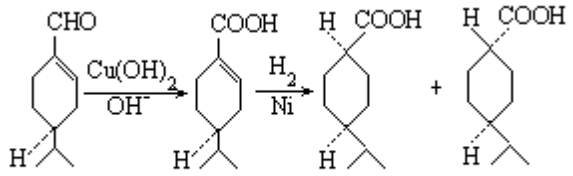






3．合成所得者为外消旋体，手征性出现在 U→V，双键可有机会相等的两种形成途径，从而造成外消旋体，而且一直维持到生成(±)一水芹醛。

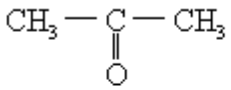


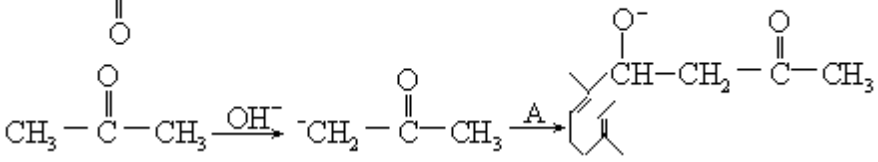
4． 

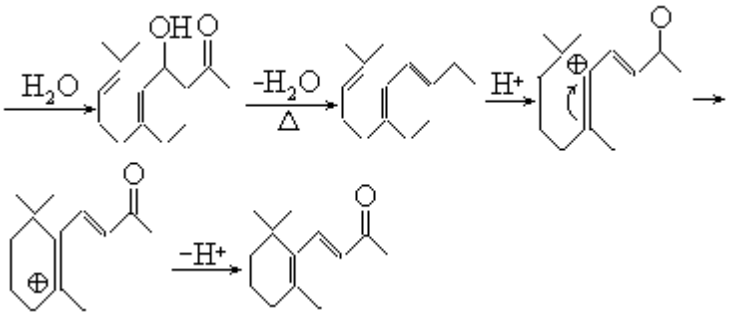
(一)一水芹醛　　二氢水芹酸　均不具手性

七、

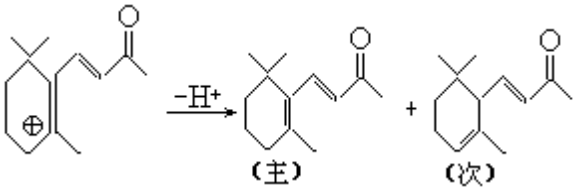
1．3，7–二甲基–2，6–辛二烯醛。

2． 

3． 



4．无手性。不是唯一产物，因为：



前者较后者共轭体系大，易生成。