



: 77 - 79

2004 年全国高中学生化学竞赛理论试题

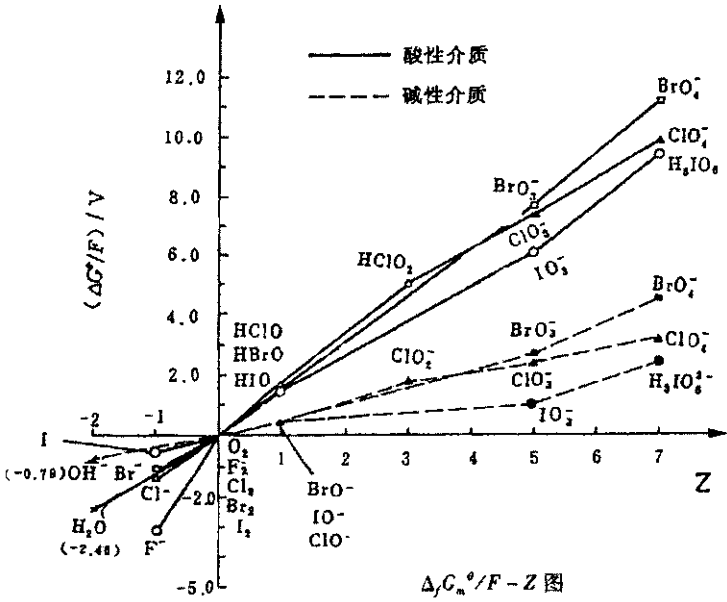
广东省化学学会命题组

第 1 题 选取下表中的合适物质的字母代号(A ~ H) 填入相应标题(① - ⑧) 后的括号中(单选), 并按要求填空。

A	B	C	D	E	F	G	H
NO ₂ ⁺	NO	N ₂ O ₃	N ₂ H ₄	NH ₃	N ₂ O ₄	H ₂ N ₂ O ₂	NH ₂ OH

- ①() 不是平面分子, 其衍生物用作高能燃料。
- ②() 存在两种异构体, 其中一种异构体的结构为: _____。
- ③() 具有线型结构, Lewis 结构式中每个键的键级为 2.0。
- ④() 是无色的, 平面分子, 它的一种等电子体是_____。
- ⑤() 既有酸性, 又有碱性, 可作制冷剂。
- ⑥() 既有酸性, 又有碱性 既是氧化剂, 又是还原剂, 主要做_____剂。
- ⑦() 是顺磁性分子。
- ⑧() 水溶液会分解生成 N₂O, 反应式为_____。

第 2 题 元素的 $\Delta_f G_m^\theta / F - Z$ 图是以元素的不同氧化态 Z 与对应物种的 $\Delta_f G_m^\theta / F$ 在热力学标准态 pH = 0 或 pH = 14 的对画图。图中任何 2 种物种联线的斜率在数值上等于相应电对的标准电极电势 φ_A^θ 或 φ_B^θ , A、B 分别表示 pH = 0 (实线) 或 pH = 14 (虚线)。



上图中各物种的 $\Delta_f G_m^\theta / F$ 图的数值如下表所示：

A	X ⁻	X ₂	HXO	HXO ₂	XO ₃ ⁻	XO ₄ ⁻	B	X ⁻	X ₂	XO ⁻	XO ₂ ⁻	XO ₃ ⁻	XO ₄ ⁻
F	-3.06	0	/	/	/	/	F	-3.06	0	/	/	/	/
Cl	-1.36	0	1.61	4.91	7.32	9.79	Cl	-1.36	0	0.40	1.72	2.38	3.18
Br	-1.06	0	1.60	/	7.60	11.12	Br	-1.06	0	0.45	/	2.61	4.47
I	-0.54	0	1.45	/	5.97	9.27	I	-0.54	0	0.45	/	1.01	2.41

2-1 用上表提供的数据计算:

$$\varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) \quad \varphi_{\text{B}}^{\ominus}(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) \quad \varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{ClO}_4^-/\text{HClO}_2)$$

2-2 由上述信息回答:对同一氧化态的卤素,其含氧酸的氧化能力是大于、等于还是小于其含氧酸盐的氧化性。

2-3 溴在自然界中主要存在于海水中,每吨海水约含 0.14 kg 溴。 Br_2 的沸点为 58.78°C 。溴在水中的溶解度 $3.58\text{ g}/100\text{ g H}_2\text{O}$ (20°C)。利用本题的信息说明如何从海水中提取 Br_2 , 写出相应的化学方程式,并用方框图表达流程。

第 3 题 过氧乙酸是一种广谱消毒剂,可用过氧化氢与乙酸反应制取,调节乙酸和过氧化氢的浓度可得到不同浓度的过氧乙酸。过氧乙酸的含量分析方法如下:

准确称取 0.5027 g 过氧乙酸试样,置于预先盛有 40 mL H_2O 、5 mL 3 mol/L H_2SO_4 溶液和 2~3 滴 1 mol/L MnSO_4 溶液并已冷却至 5°C 的碘量瓶中,摇匀,用 0.02366 mol/L KMnO_4 标准溶液滴定至溶液呈浅粉色(30 s 不褪色),消耗了 12.49 mL。随即加入 10 mL 20% KI 溶液和 2~3 滴 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液(起催化作用并减轻溶液的颜色),轻轻摇匀,加塞,在暗处放置 5~10 min,用 0.1018 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,接近终点时加入 3 mL 0.5% 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失,并保持 30 s 不重新显色,为终点,消耗了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 23.61 mL。

3-1 写出与测定有关的化学方程式。

3-2 计算过氧乙酸的质量分数(要求 3 位有效数字,过氧乙酸的摩尔质量为 76.05 g/mol)。

3-3 本法的 KMnO_4 滴定不同于常规方法,为什么?

3-4 简述为什么此法实验结果只能达到 3 位有效数字。

3-5 过氧乙酸不稳定,易受热分解。写出热分解反应方程式。

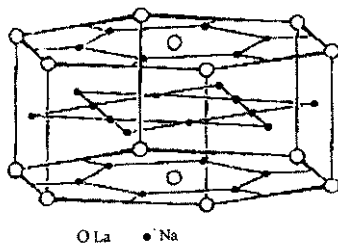
第 4 题 日本的白川英树等于 1977 年首先合成出带有金属光泽的聚乙炔薄膜,发现它具有导电性。这是世界上第一个导电高分子聚合物。研究者为此获得了 2000 年诺贝尔化学奖。

4-1 写出聚乙炔分子的顺式和反式 2 种构型。

4-2 若把聚乙炔分子看成一维晶体,指出该晶体的结构基元。

4-3 假设有一种聚乙炔由 9 个乙炔分子聚合而成,聚乙炔分子中碳-碳平均键长为 140 pm。若将上述线型聚乙炔分子头尾连结起来,形成一个大环轮烯分子,请画出该分子的结构。 π 电子在环上运动的能量可由公式 $E = \frac{n^2 h^2}{2m_e l^2}$ 给出,式中 h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$), m_e 是电子质量 ($9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}$), l 是大环周边的长度,量子数 $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。计算电子从基态跃迁到第一激发态需要吸收的光的波长。

第 5 题 氢是重要而洁净的能源。要利用氢气作能源,必须解决好安全有效地储存氢气问题。化学家研究出利用合金储存氢气, LaNi_5 是一种储氢材料。 LaNi_5 的晶体结构已经测定,属六方晶系,晶胞参数 $a = 511\text{ pm}$, $c = 397\text{ pm}$,晶体结构如图所示:

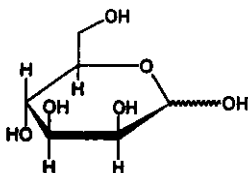


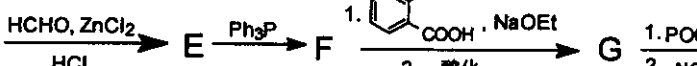
5-1 从 LaNi_5 晶体结构图中勾画出一个 LaNi_5 晶胞。

5-2 每个晶胞中含有多少个 La 原子和 Ni 原子?

5-3 LaNi_5 晶胞中含有 3 个八面体空隙和 6 个四面体空隙,若每个空隙填入 1 个 H 原子,计算该储氢材料吸氢后氢的密度,该密度是标准状态下氢气密度 ($8.987 \times 10^{-5}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 的多少倍?(氢的相对原子质量为 1.008,光速 c 为 $2.998 \times 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,忽略吸氢前后晶胞的体积变化)。

6-4 写出 A 的 3-羟基与 D-甘露糖形成的 α -单糖苷的构象式。D-甘露糖的结构式如下：

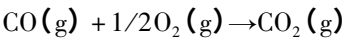

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{4-tert-butylphenol} \xrightarrow{\text{多聚磷酸}} \text{A} \xrightarrow[\text{NaOEt}]{(\text{CO}_2\text{Et})_2} \text{B} \rightleftharpoons \text{C} \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{CH}_2\text{Br}_2} \text{D}$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOR} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \xrightarrow{\text{多聚磷酸}} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$$



物质	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-200.66	239.81
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	213.64
$\text{CO}(\text{g})$	-110.52	197.91
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	188.83
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.59

8-2 上述 2 种工艺产生的少量 CO 会吸附在燃料电池的 Pt 或其它贵金属催化剂表面,阻碍 H_2 的吸附和

电氧化,引起燃料电池放电性能急剧下降,为此,开发了除去 CO 的方法。现有一组实验结果(500K)如下:



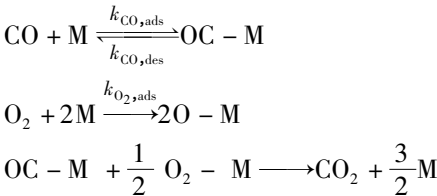
P_{CO}/P^θ	P_{O_2}/P^θ	$r_{\text{CO}}/\text{CO 分子数(Ru 活性位} \cdot \text{s)}^{-1}$	P_{CO}/P^θ	P_{O_2}/P^θ	$r_{\text{CO}}/\text{CO 分子数(Ru 活性位} \cdot \text{s)}^{-1}$
0.005	0.01	20.5	0.01	0.010	7
0.010	0.01	7.0	0.01	0.070	50
0.017	0.01	5.0	0.01	0.090	65
0.048	0.01	2.0	0.01	0.12	80
0.080	0.01	1.1			

表中 P_{CO} 、 P_{O_2} 分别为 CO 和 O₂ 的分压; r_{CO} 为以每秒每个催化剂 Ru 活性位上所消耗的 CO 分子数表示的 CO 的氧化速率。

(1) 求催化剂 Ru 上 CO 氧化反应分别对 CO 和 O₂ 的反应级数(取整数),写出速率方程。

(2) 固体 Ru 表面具有吸附气体分子的能力,但是气体分子只有碰到空活性位才可能发生吸附作用。当已吸附分子的热运动的动能足以克服固体引力场的势垒时,才能脱附,重新回到气相。假设 CO 和 O₂ 的吸附与脱附互不影响,并且表面是均匀的,以 θ 表示气体分子覆盖活性位的百分数(覆盖度),则气体的吸附速率与气体的压力成正比,也与固体表面的空活性位数成正比。

研究提出 CO 在 Ru 上的氧化反应的一种机理如下:



其中 $k_{\text{CO,ads}}$ 、 $k_{\text{CO,des}}$ 分别为 CO 在 Ru 的活性位上的吸附速率常数和脱附速率常数, $k_{\text{O}_2,\text{ads}}$ 为 O₂ 在 Ru 的活性位上的吸附速率常数。M 表示 Ru 催化剂表面上的活性位。CO 在 Ru 表面活性位上的吸附比 O₂ 的吸附强得多。

试根据上述反应机理推导 CO 在催化剂 Ru 表面上氧化反应的速率方程(不考虑 O₂ 的脱附;也不考虑产物 CO₂ 的吸附),并与实验结果比较。

8-3 有关物质的热力学函数(298.15K)如下:

物质	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂ (g)	0	130.59
O ₂ (g)	0	205.03
H ₂ O(g)	-241.82	188.83
H ₂ O(l)	-285.84	69.94

在 373.15K,100 kPa 下,水的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta = 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在 298.15 ~ 373.15 K 间水的等压热容为 $75.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,水蒸气的热容为 $33.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 将上述工艺得到的富氢气体作为质子交换膜燃料电池的燃料。燃料电池的理论效率是指电池所能做的最大电功相对于燃烧反应焓变的效率。在 298.15K,100kPa 下,当 1mol H₂ 燃烧分别生成 H₂O(l) 和 H₂O(g) 时,计算燃料电池工作的理论效率,并通过计算分析两者存在差别的原因。

(2) 若燃料电池在 473.15K、100kPa 下工作,其理论效率又为多少(可忽略焓变和熵变随温度的变化)?

(3) 说明(1)和(2)中的同一反应有不同理论效率的原因。

下 期 要 目

- 可吸入颗粒物及其危害
 - 有机固体化合物无溶剂反应
- 化学与科学课师资培训
 - 组织课堂讨论的 3 个环节

2004年全国高中学生化学竞赛理论试题

作者: [广东省化学学会命题组](#)
作者单位:
刊名: [化学教育](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION](#)
年, 卷(期): 2004, 25 (3)
被引用次数: 0次

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxjy200403020.aspx

授权使用: 洛阳理工学院(lylg), 授权号: ce2117c2-fa1d-4ff5-8125-9dc1015087ab

下载时间: 2010年7月28日