

2015 澳門高中學生化學競賽試題

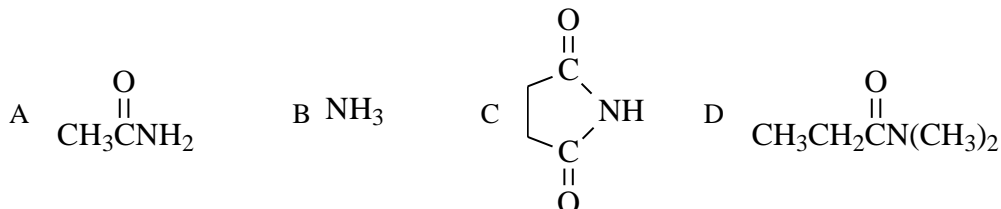
題號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	總分
滿分	30	10	7	10	7	10	7	6	5	8	100
得分											
評卷人											

相對原子質量											H 1.008	He 4.003					
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 98.91	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La-Lu	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

第 1 題 (30 分)

選擇題 (每小題 2 分。每小題有 1-2 個選項符合題意)

- 1-1 一個氫原子從 $n=3$ 能級躍遷到 $n=2$ 能級。該氫原子 ()
- A 放出光子，能量增加 B 吸收光子，能量減少
C 吸收光子，能量增加 D 放出光子，能量減少
- 1-2 對反應 $\text{AsBr}_3 + \text{BrOTeF}_5 + \text{As}(\text{OTeF}_5)_5 \rightarrow [\text{AsBr}_4]^+ [\text{As}(\text{OTeF}_5)_6]^-$ ，下面正確的敘述是 ()
- A 該反應不是氧化還原反應 B 該反應是氧化還原反應
C 所有化合物中溴的氧化數都是 -1 D 所有化合物中砷的氧化數都是 +5
- 1-3 下列化合物碱性最強的是 ()



- 1-4 等質量的氯氣與下列足量物質反應，轉移的電子數最少的是 ()
- A 熱 NaOH 溶液 B 銅 C FeCl_2 溶液 D SO_2 水溶液
- 1-5 電鍍鉻的廢液中含有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 離子，可通過轉化為鉻黃加以利用。該反應放熱，反應式： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbCrO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$ 。下列說法正確的是 ()

- A 由于該反應是離子反應，反應很快完成，溫度對反應速度沒有影響
 B 由于該反應是完全反應，平衡常數不隨反應溫度的變化而改變
 C 增加 Pb^{2+} 離子的濃度，可以提高 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 離子的轉化率
 D 可加入少量堿以提高 pH，達到提高 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 離子的轉化率的目的

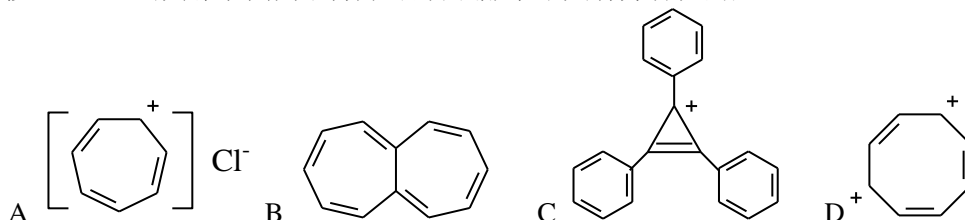
1-6 下列化合物系統命名法命名錯誤的是 ()

- A $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 2-甲基-2,4-戊二烯
 B $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 2-甲基-2,3-戊二烯
 C $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHC}=\text{CH}_3 \end{array}$ 5-甲基-1,3,5-己三烯
 D $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ (3Z)-1,3-戊二烯

1-7 稀土元素鈰 (Ce) 主要存在于獨居石中，金屬鈰在空氣中易氧化變暗，受熱時燃燒，遇水很快反應。 ()

- A 電解熔融 CeO_2 制 Ce，鈰在陽極獲得
 B 鈰有四種穩定的核素 $^{136}_{58}\text{Ce}$ 、 $^{138}_{58}\text{Ce}$ 、 $^{140}_{58}\text{Ce}$ 、 $^{142}_{58}\text{Ce}$ ，它們互為同素異形體
 C 用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定硫酸亞鐵溶液，其離子方程式為： $\text{Ce}^{4+}+\text{Fe}^{2+}\rightarrow\text{Ce}^{3+}+\text{Fe}^{3+}$
 D 由于氧化性： $\text{Ce}^{4+}>\text{Fe}^{3+}$ ，而 I^- 有強還原性，所以鈰溶于氫碘酸的化學方程式可表為： $2\text{Ce}+8\text{HI}\rightarrow 2\text{CeI}_4+4\text{H}_2\uparrow$

1-8 按照 Hückel 規則，判斷下列各化合物或離子不具有芳香性的是 ()



1-9 下表是 25°C 時某些鹽的濃度積常數和弱酸的電離平衡常數，下列說法正確的是 ()

化學式	AgCl	Ag ₂ CrO ₄	CH ₃ COOH	HClO	H ₂ CO ₃
K _s 或 K _a	K _{sp} 1.8×10^{-10}	K _{sp} 2.0×10^{-12}	K _a 1.8×10^{-5}	K _a 3.0×10^{-8}	K _{a1} $=4.1\times 10^{-7}$ K _{a2} $=5.6\times 10^{-11}$

- A 向濃度均為 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 和 K_2CrO_4 混合液中滴加 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液， CrO_4^{2-} 先形成沉澱
 B 向 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COOH}$ 中滴加 NaOH 溶液至 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) : c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 9 : 1$ ，此時溶液 pH=5
 C 碳酸鈉溶液中滴加少量氯水的離子方程式為 $2\text{CO}_3^{2-}+\text{Cl}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{HCO}_3^-+\text{Cl}^-+\text{ClO}^-$
 D 相同濃度 CH_3COONa 和 NaClO 的混合液中，各離子濃度的大小關係是 $c(\text{Na}^+) > c(\text{ClO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

1-10 埃博拉病毒對化學藥品敏感，乙醇、高錳酸鉀溶液、次氯酸鈉溶液、雙氧水等消毒劑可以完全滅活病毒感染性。下列有關說法正確的是

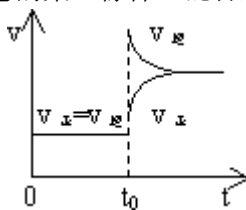
()

- A 乙醇、次氯酸鈉溶液均可以將病毒氧化而達到消毒的目的
- B 高錳酸鉀溶液和雙氧水的消毒原理相同
- C 雙氧水具有較強的腐蝕性，低濃度得雙氧水也不能用於皮膚的消毒
- D 在次氯酸鈉溶液中通入少量二氧化硫可得到亞硫酸鈉和次氯酸

1-11 往一體積不變的密閉容器中充入等物質的量 H_2 和 I_2 ，發生反應 $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ (正反應放熱)，當達到平衡後， t_0 時改變反應的某一條件 (混合氣體物質的量不變)，且造成容器內壓強增大，下列說法正確的是

()

- A 容器內氣體顏色變深，平均分子量不變
- B 平衡不移動，混合氣體密度增大
- C H_2 轉化率增大， HI 平衡濃度變大
- D 改變條件前後，速度圖象如右圖

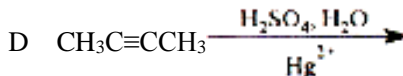
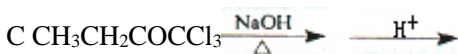
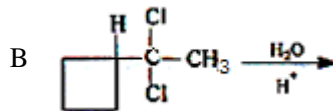
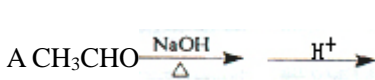


1-12 已知 Pb_3O_4 和足量 HNO_3 反應的化學反應方程式為： $Pb_3O_4 + 4 HNO_3 \rightarrow PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$ 。關於 Pb_3O_4 的下列敘述中正確的是 ()

- A 此反應中部分 HNO_3 作氧化劑， Pb_3O_4 作還原劑
- B PbO_2 具有較強的酸性
- C Pb_3O_4 的氧化性比 $Pb(NO_3)_2$ 的氧化性強
- D PbO 具有較強的鹼性

1-13 下列反應中，以高產率生成羧酸的反應是

()



1-14 大多數植物在乾旱中死亡，原因是細胞中的水分消失時，細胞膜會粘在一起，有水時不能復原。1995-1996 年間，科學家發現有一種植物，缺水時枯萎，但一有水便恢復生機。其奧秘是：細胞內有一種物質，在細胞極端脫水時，會形成玻璃狀物質，該物質是

- A 糖類
- B 銨鹽
- C 鉀鹽
- D 磷酸鹽

1-15 分別配製 H_3PO_4 、 KOH 的乙醇溶液，取 10mL H_3PO_4 溶液在不斷振盪下，滴加 KOH 溶液立即產生白色沉澱，並不斷增多，繼而又逐漸減少至消失，然後又逐漸增多至一定量不再消失，以上事實說明 ()

- A K_2HPO_4 不溶於無水乙醇
- B K_3PO_4 不溶於無水乙醇
- C KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 不溶於無水乙醇
- D K_2HPO_4 溶於無水乙醇

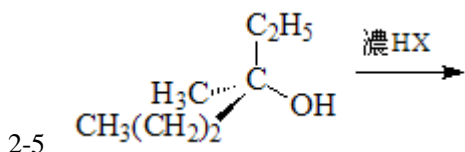
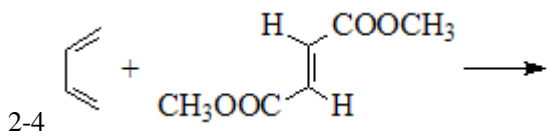
第 2 題 (10 分)

根據提供的信息寫出相應的化學 (離子) 方程式

2-1 釩 (VO^{2+}) 鹽與酸性高錳酸鉀溶液反應。

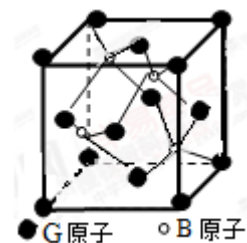
2-2 220K 時在全氟代戊烷溶劑中， Br_2 和 O_2 反應得到固體 A，A 在 NaOH 水溶液中歧化為 NaBr 和 NaBrO_3 ，用過量 KI 和鹽酸處理 A 生成 I_2 ，每摩爾 A 所產生的 I_2 需 $5\text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 才能與其完全反應。寫出 A 在 NaOH 溶液中歧化的化學方程式。

2-3 在高溫高壓的水溶液裏，金的存形式是 $[\text{AuS}^-]$ 絡離子，在溶液接近中性時，它遇到 Fe^{2+} 離子會發生反應，同時沉澱出磁鐵礦和金，寫出沉澱出金的反應式。



第 3 題 (7 分)

現有 ${}_a\text{A}$ 、 ${}_b\text{B}$ 、 ${}_c\text{C}$ 、 ${}_d\text{D}$ 、 ${}_e\text{E}$ 、 ${}_g\text{G}$ 六種短週期非金屬元素， $a+b=c$ ， $a+c=d$ ， $a+d=e$ ， $d+e=g$ ，C、E、G 的單質均有常見的兩種或多種同素異形體。BG 是一種耐磨材料，其結構與金剛石相似，右圖為其晶體結構單元。它可由 B 的三溴化物和 G 的三溴化物於高溫下在氫氣的氛圍中合成。



簡要回答下列問題

3-1 G 基態原子的核外電子排布式。

3-2 C、D、E 元素的第一電離能由大到小的關係。

3-3 請比較 C_2A_4 、 D_2A_4 、 G_2A_4 三種化合物的沸點由高到低的順序。

3-4 指出 B 的三溴化物中 B 的雜化方式及分子的構型。

3-5 已知晶體中 B 與 G 原子的最近距離為 a pm，則該晶體的密度的運算式。

第 4 題 (10 分)

簡答下列問題：

4-1 AsH_3 的分解是一級反應。將 AsH_3 和 AsD_3 的混合物分解可得到 HD，但 AsH_3 和 D_2 的混合物的分解就得不到 HD，請解釋。

4-2 將 Cl_2 通入到用冰冷卻的 AsF_3 中，可生成混合鹵化物 AsCl_2F_3 ，在過量的 AsF_3 中能導電，說明 AsF_3 中 AsCl_2F_3 存在的離子及相應的中心原子的雜化形態。

4-3 研究發現：有一種砷的氧化物的化學式為 AsO_2 ，請解釋。

4-4 光學實驗表明：氧溶於水後有氧的水合物 $\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 生成，其中後者較不穩定，畫出它們的結構簡式分別是。

4-5 已知氧氣在水中的溶解度為氮氣的 2 倍，考慮到空氣中氮氣和氧氣的含量，得到空氣溶於水後的氧氣和氮氣的體積比約是。

第 5 題 (7 分)

測定硫磺的純淨度，可採用如下的方法：準確稱取一定量的硫磺，與已知濃度和品質的氫氧化鈉溶液（過量）（反應 I），直到硫磺完全溶解。冷卻至室溫，緩緩加入 15% 的過氧化氫溶液至過量，並不斷搖動（反應 II，硫元素全部轉化為 S(VI)）。反應完成後，加熱至沸騰，冷卻至室溫，加 2~3 滴酚酞，用已知濃度的鹽酸滴入，至溶液剛好褪色。記錄鹽酸的消耗量。

5-1 寫出反應 I、II 的各步化學方程式。

5-2 簡述這一方法如何能知道硫磺的純度（不必列式計算，只需把原理說明）。

5-3 說明“反應完成後，加熱至沸騰”這一操作是否必要。

第 6 題 (10 分)

在 NH_4Cl 水溶液中用空氣氧化碳酸鈷（II）可以得到具有光澤的紅色氯化物

A ($\text{NH}_3 : \text{Co} : \text{Cl}$ 為4 : 1 : 1)。將A的固體在 0°C 下加入用HCl氣體飽和的無水乙醇中，在室溫下有氣體迅速釋放，將其振搖至不再有氣體發生，得到藍灰色固體B，B是一種混合物。將B過濾，用乙醇洗滌，然後用少量冷水洗滌，所得主要產物再經一系列提純步驟產生紫色晶體C ($\text{cis}-[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)。當C在濃鹽酸中加熱時，可以分離出一種綠色化合物D。經分析為 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。D可溶於冷水，加濃鹽酸就沉澱出來。已知： $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 可被拆分的異構體形式是紫色的；並且在溶液中存在如下平衡：紫色 $-\text{[CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ $\xrightarrow{\text{在飽和HCl中蒸發}}$ 綠色 $-\text{[CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

回答下列問題

6-1 請寫出配合物A、D的分子式，並畫出D中配離子的立體結構。

6-2 寫出並配平C→D的化學方程式。

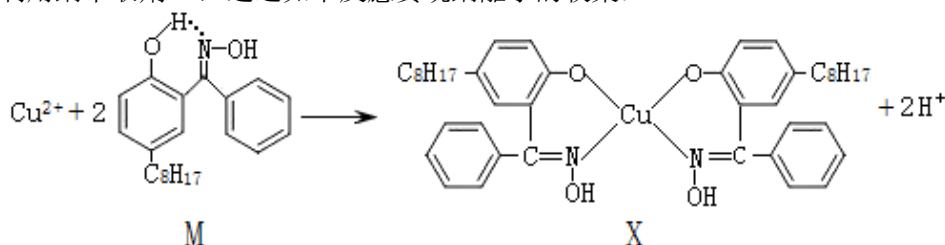
6-3 試根據C與D中配離子的立體結構判斷它們的極性，並簡要說明理由。

6-4 用少量冷水洗滌B目的何在，濃鹽酸在綠色化合物D形成中起什麼作用。

6-5 指出C與D之間的轉化屬於反應的類型。

第7題 (7分)

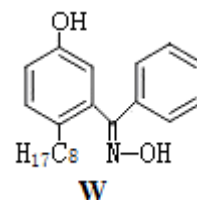
利用銅萃取劑M，通過如下反應實現銅離子的收集：



7-1 X難溶於水、易溶於有機溶劑，其晶體類型為。

7-2 上述反應中斷裂和生成的化學鍵。

7-3 M與W (分子結構如右圖) 相比，M的水溶性小，更利於 Cu^{2+} 的萃取，M水溶性小的主要原因是？



7-4 Cu^{2+} 等過渡元素水合離子是否有顏色與原子結構有關，且存在一定的規律。解釋 Sc^{3+} 、 Zn^{2+} 的水合離子為無色的原因。

離子	Sc^{3+}	Ti^{3+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
顏色	無色	紫紅色	淺綠色	藍色	無色

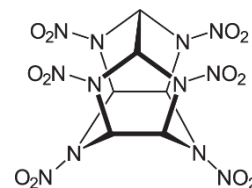
第 8 題 (6 分)

黑索金化學式 $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3$ ，其結構中有兩種 N 原子，是一種軍用高能炸藥。此外，還用作毒鼠藥。

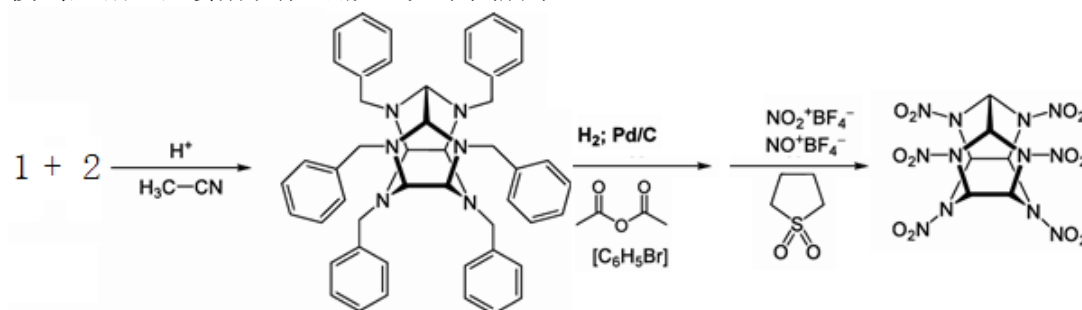
8-1 根據黑索金的化學式寫出其結構式。

8-2 黑索金的製備可以直接用濃硝酸氧化烏洛托品（六次甲基四胺 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ）得到。產物除了黑索金外，還生成了合成烏洛托品的原料。寫出該合成反應的化學方程式(烏洛托品必須寫結構式)。

8-3 六硝基六氮雜異伍茲烷是具有籠型多環硝胺結構的一個高能量密度化合物，分子式為 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ 。其結構式如右圖所示。

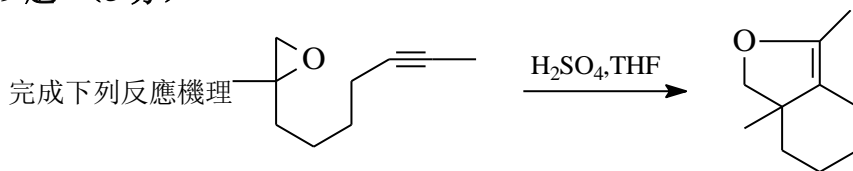


合成的線路：用 **1** 與 **2** 發生類似生成烏洛托品的縮合反應，生成系列產物，最後為六硝基六氮雜異伍茲烷。如下圖所示。



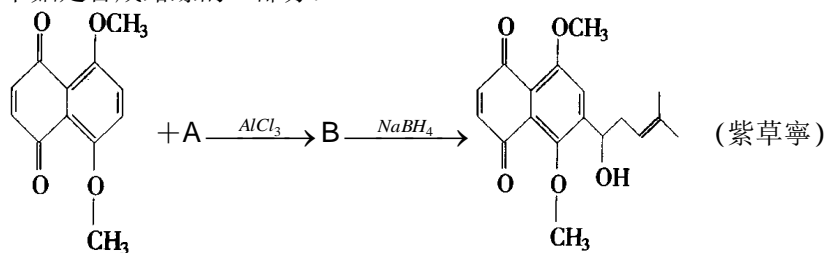
寫出 **1** 和 **2** 的結構式。

第 9 題 (5 分)



第 10 題 (8 分)

紫草寧用做民間藥物，如今用於配製治療跌打損傷的膏藥。
下麵是合成路線的一部分：



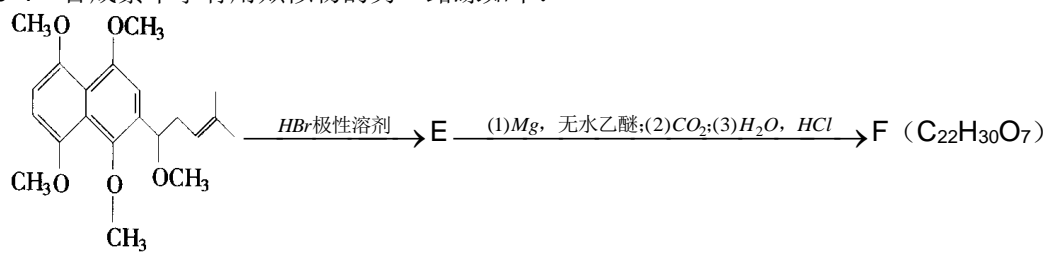
10-1 紫草寧有幾種可能的立體異構體。

10-2 寫出 A 和 B 的結構簡式。

10-3 為了獲得更高藥效的化合物，人們已合成出許多種紫草寧的類似物，其中一種的合成路線：紫草寧 $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ C $\xrightarrow{\text{KOH}/\text{乙醇溶液}, 70^\circ\text{C}}$ D ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$)

請畫出化合物 C、D 的結構簡式。

10-4 合成紫草寧有用類似物的另一路線如下：



請畫出化合物 E、F 的結構簡式。