

2013 年上海市高中学生化学竞赛 (“华理—化工杯”) 试题

第 I 卷

(共 80 分)

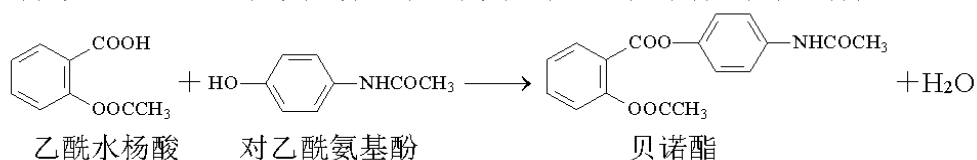
可能用到的相对原子质量(原子量):

H-1、C-12、N-14、O-16、F-19、Na-23、Al-27、P-31、S-32、Cl-35.5、
K-39、Mn-55、Fe-56、Cu-64、Zn-65、Br-80、Ag-108、Ba-137、Pb-207。

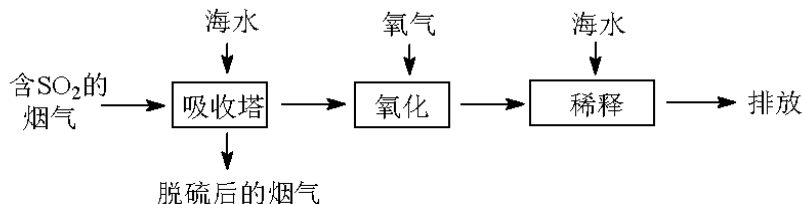
选择题(共 80 分; 每小题有 1 个或 2 个正确答案; 只有一个正确选项的, 多选不给分; 有两个正确选项的, 选对一个给 1 分, 选错一个该小题不给分)

- 下列何种现象, 显示出原子内电子能量的不连续性…………… ()
A. 原子发射光谱谱线
B. 原子质谱谱线
C. 卢瑟福实验中 α 粒子的散射
D. 元素的周期性
- 下列鉴别方法不可行的是…………… ()
A. 用水鉴别乙醇、甲苯和溴苯
B. 用燃烧法鉴别乙醇、苯和四氯化碳
C. 用饱和碳酸钠溶液鉴别乙醇、乙酸和乙酸乙酯
D. 用酸性高锰酸钾溶液鉴别苯、环己烯和环己烷
- 下列烃在光照下与氯气反应, 只生成一种一氯代物的是…………… ()
A. 甲苯
B. 2-甲基丙烷
C. 2,2-二甲基丙烷
D. 2,2-二甲基丁烷
- 下列关于仪器使用的说法正确的是…………… ()
A. 滴定管装待放液时应先用待放液润洗
B. 锥形瓶用作反应容器时不能加热
C. 蒸馏时温度计水银球应高于蒸馏瓶支管口
D. 振荡分液漏斗时应关闭其玻璃塞和活塞
- 下列有关物质性质的应用正确的是…………… ()
A. 液氨气化时要吸收大量的热, 可用作制冷剂
B. 二氧化硅不与强酸反应, 可用石英器皿盛放氢氟酸
C. 生石灰能与水反应, 可用作食品干燥剂
D. 氯化铝是一种电解质, 可直接用来电解制铝
- 下列微粒都为直线型结构的是…………… ()
A. HCN 和 HN_3
B. N_2O 和 NO_2
C. CO_2 和 SO_2
D. I_3^- 和 XeF_2
- 下列依据相关实验得出的结论正确的是…………… ()
A. 向某溶液中加入稀盐酸, 产生的气体通入澄清石灰水, 澄清石灰水变浑浊, 该溶液一定是碳酸盐溶液
B. 用铂丝蘸取少量某溶液进行焰色反应, 火焰呈黄色, 该溶液一定是钠盐溶液
C. 将某气体通入溴水中, 溴水颜色褪去, 该气体一定是不饱和烃
D. 向某溶液中滴加 KSCN 溶液, 溶液不变色, 滴加氯水后溶液变为红色, 该溶液中一定含 Fe^{2+}

8. 甲、乙、丙、丁四种物质中，甲、乙、丙均含有相同的某种元素，它们之间具有如下转化关系：甲 $\xrightarrow{\text{丁}}$ 乙 $\xleftarrow{\text{甲}}$ 丙。下列有关物质的推断错误的是…………… ()
- A. 若甲为 C，则丁一定是 O₂ B. 若甲为 SO₂，则丁可能是氨水
- C. 若甲为 Fe，则丁可能是盐酸 D. 若甲为 NaOH 溶液，则丁可能是 CO₂
9. 下列有关说法正确的是…………… ()
- A. 反应 NH₃(g)+HCl(g) \longrightarrow NH₄Cl(s)+Q 在室温下可自发进行，则该反应的 Q>0
- B. 电解法精炼铜时，以粗铜作阴极，纯铜作阳极
- C. Zn(OH)₂ 和 Al(OH)₃ 均为两性氢氧化物，它们都能溶解于醋酸而不溶于氨水
- D. Na₂CO₃ 溶液中加入少量 Ca(OH)₂ 固体，CO₃²⁻ 水解程度减小，溶液的 pH 增大
10. 药物贝诺酯可由乙酰水杨酸和对乙酰氨基酚在一定条件下反应制得：



- 下列有关叙述正确的是…………… ()
- A. 1 mol 乙酰水杨酸与含 2 mol NaOH 的溶液充分作用后可得
- B. 可用 FeCl₃ 溶液区别乙酰水杨酸和对乙酰氨基酚
- C. 乙酰水杨酸和对乙酰氨基酚均能与 NaHCO₃ 溶液反应
- D. 贝诺酯与足量 NaOH 溶液共热，最终生成 、乙酸钠和对乙酰氨基酚钠
11. 海水中主要含有 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、Br⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 等离子，火力发电时排放的烟气可用海水脱硫，其工艺流程如下图所示：

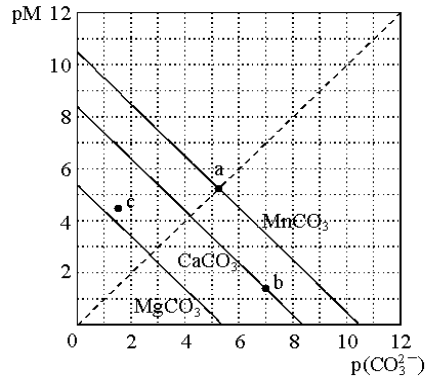


- 下列说法错误的是…………… ()
- A. 海水 pH 约为 8 的原因主要是天然海水含 CO₃²⁻、HCO₃⁻
- B. 氧化主要是氧气将 HSO₃⁻、SO₃²⁻、H₂SO₃ 氧化为 SO₄²⁻
- C. 对烟气进行脱硫处理可减少碳排放
- D. 经稀释“排放”出的废水中 SO₄²⁻ 浓度与海水相同
12. 银质器皿日久表面会逐渐变黑，这是生成了 Ag₂S 的缘故。根据电化学原理可进行如下处理：在铝质容器中加入食盐溶液，再将变黑的银器浸入该溶液中，一段时间后发现黑色会褪去。下列说法正确的是…………… ()
- A. 处理过程中银器一直保持恒重
- B. 银器为正极，Ag₂S 被还原生成单质银
- C. 该过程中总反应为 2Al+3Ag₂S \longrightarrow 6Ag+Al₂S₃
- D. 黑色褪去的原因是黑色 Ag₂S 转化为白色 AgCl

13. 0.001 mol 金属放入 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某酸溶液中, 产生 22.4 mL 氢气 (标准状况下), 下列情况中一定不可能的是…………… ()

A. 一价金属和一元酸 B. 二价金属和二元酸
C. 三价金属和二元酸 D. 二价金属和一元酸

14. 一定温度下, 三种碳酸盐 MCO_3 ($\text{M}: \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) 的沉淀溶解平衡曲线如下图所示。已知 $\text{pM} = -\lg c(\text{M})$, 则下列说法正确的是…………… ()



A. MgCO_3 、 CaCO_3 、 MnCO_3 的 K_{sp} 依次增大
B. a 点可表示 MnCO_3 的饱和溶液, 且 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$
C. b 点可表示 CaCO_3 的饱和溶液, 且 $c(\text{Ca}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$
D. c 点可表示 MgCO_3 的不饱和溶液, 且 $c(\text{Mg}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$

15. 一定条件下存在反应: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 其正反应放热。现有三个相同的 2 L 恒容绝热 (与外界没有热量交换) 密闭容器 I、II、III, 在 I 中充入 1 mol CO 和 1 mol H_2O , 在 II 中充入 1 mol CO_2 和 1 mol H_2 , 在 III 中充入 2 mol CO 和 2 mol H_2O , 700°C 条件下开始反应。达到平衡时, 下列说法正确的是…………… ()

A. 容器 I、II 中正反应速率相同
B. 容器 I、III 中反应的平衡常数相同
C. 容器 I 中 CO 的物质的量比容器 II 中的多
D. 容器 I 中 CO 的转化率与容器 II 中 CO_2 的转化率之和小于 1

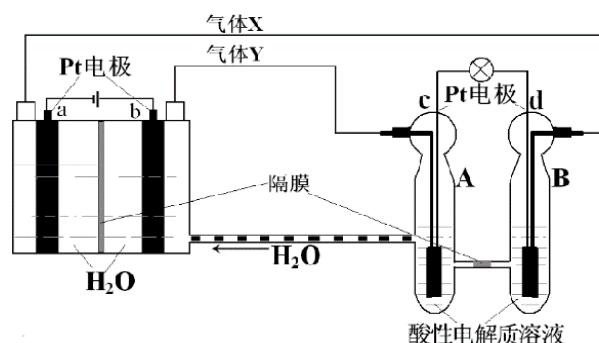
16. 将 $a \text{ mol}$ FeS 与 $b \text{ mol}$ Fe ($a > b$) 的混合物投入 $V \text{ L}$ $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸中, 固体完全溶解, 设还原产物全部为 NO , 且硫元素在溶液中全部以 SO_4^{2-} 的形式存在。则反应过程中未被还原的硝酸的物质的量可能为…………… ()

A. $2(a+b)$ B. $a+3b$ C. $cV - \frac{5a+b}{2}$ D. $cV - \frac{17a+5b}{6}$

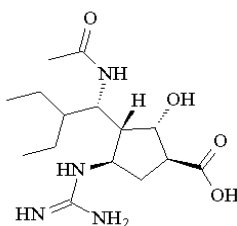
17. 香花石是中国地质学家发现的第一种世界新矿物, 由元素周期表前 20 号元素中的 6 种组成, 其化学式可表示为 $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{ZWR}_4)_3\text{T}_2$ 。其中, X、Y、Z 为金属元素, X、Z 为同主族元素, Y、Z、R、T 为同周期元素, T 为非金属性最强的元素; Z 原子的最外层电子数与次外层电子数相等, R 原子的最外层电子数为次外层电子数的 3 倍, X 与 R 的原子序数之和是 W 的原子序数的 2 倍。下列判断错误的是…………… ()

A. 原子半径: $\text{Y} > \text{Z} > \text{R} > \text{T}$
B. XR_2 、 WR_2 两化合物中 R 的化合价相同
C. 最高价氧化物对应水化物的碱性: $\text{X} > \text{Z}$
D. 气态氢化物的稳定性: $\text{W} < \text{R} < \text{T}$

18. 一定条件下, 将 0.1 L SO_3 、0.2 L CO_2 、0.1 L NO 、0.2 L NO_2 和 0.2 L NH_3 混合, 然后通过分别盛有足量蒸馏水、饱和碳酸氢钠溶液和氢氧化钠溶液的三个洗气瓶(洗气瓶排列顺序不确定)。若气体通过每个洗气瓶都能充分反应, 则尾气(已干燥) … ()
- A. 可能是单一气体 B. 体积可能为 0
- C. 可能存在原气体中的两种气体 D. 成分和洗气瓶的排列顺序无关
19. 空间实验室“天宫一号”的供电系统中有再生氢氧燃料电池(RFC), RFC 是一种将水电解技术与氢氧燃料电池技术相结合的可充电电池。下图为 RFC 工作原理示意图, 有关说法正确的是 … ()

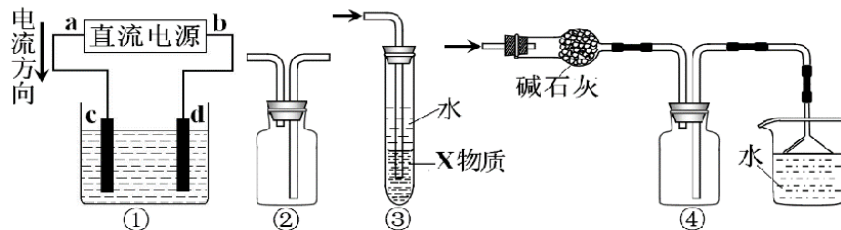


- A. 当有 0.1 mol 电子转移时, a 电极产生 0.56 L O_2 (标准状况下)
- B. b 电极上发生的电极反应是: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
- C. c 电极上进行还原反应, B 池中的 H^+ 可以通过隔膜进入 A 池
- D. d 电极上发生的电极反应是: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
20. As_2S_3 和 HNO_3 能发生如下反应:
- $$\text{As}_2\text{S}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{NO}_3^- \longrightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{S} + 10\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$$
- 下列说法正确的是 … ()
- A. 生成 1 mol H_3AsO_4 时, 反应转移电子个数为 $10 N_A$
- B. 将该反应设计成一原电池, 则 NO_2 应该在正极附近逸出
- C. HNO_3 在该反应中既表现氧化性又表现酸性
- D. 若反应产生 2 mol NO_2 , 再与 11.2 L O_2 (标准状况下) 混合后用水吸收全部转化为浓 HNO_3 , 然后与过量的碳反应, 所产生的 CO_2 的物质的量为 0.5 mol
21. 2013 年 4 月 5 日, 国家食品药品监督管理总局批准了抗 H7N9 流感新药帕拉米韦氯化钠注射液, 帕拉米韦结构如下图。下列关于帕拉米韦的说法错误的是 … ()



- A. 该分子的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$, 不饱和度为 4
- B. 该分子水解产物之一同时含有氨基和羧基官能团
- C. 该分子为水溶性药物, 有 6 个手性碳, 不同的手性化合物药效不同
- D. 帕拉米韦能发生取代、加成、消去、氧化和还原等反应

22. 关于下列各装置的叙述中, 错误的是..... ()



- A. 装置①中, d 为阳极、c 为阴极
 B. 装置②可用于收集 H_2 , 不可用于收集 H_2S
 C. 装置③中 X 若为 CCl_4 , 可用于吸收氨气或氯化氢, 并能防倒吸
 D. 装置④可用于干燥、收集 NH_3 , 并吸收多余的氨气
23. 下列各溶液中, 微粒的物质的量浓度关系表述正确的是..... ()

- A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中: $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
 B. 等物质的量浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 的混合溶液中:
 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{H}^+)$
 C. 将 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaA}$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液等体积混合所得碱性溶液中:
 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
 D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铵溶液中: $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$

24. 对反应 $\text{AsBr}_3 + \text{BrOTeF}_5 + \text{As}(\text{OTeF}_5)_5 \longrightarrow [\text{AsBr}_4]^+ [\text{As}(\text{OTeF}_5)_6]^-$, 下列叙述正确的是..... ()

- A. 该反应不是氧化还原反应
 B. 该反应是氧化还原反应
 C. 所有化合物中溴的化合价均为 -1
 D. 所有化合物中碲的化合价均为 $+6$

25. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体加热脱水后, 强烈过程中质量不变。待固体冷却后溶于水, 溶液的碱性比 Na_2SO_3 溶液强, 所得固体成分可能是..... ()

- A. Na_2S 、 Na_2O 、 Na_2SO_3
 B. Na_2SO_4 、 Na_2O 、 Na_2SO_3
 C. Na_2O 、 Na_2S 、 Na_2SO_4
 D. Na_2S 、 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3

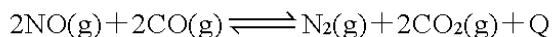
26. PbO_2 是褐色固体, 受热分解为 Pb 的 $+4$ 和 $+2$ 价的混合氧化物, $+4$ 价的 Pb 能氧化浓盐酸生成 Cl_2 ; 现将一定量 PbO_2 加热分解得到 O_2 , 向剩余固体中加入足量的浓盐酸得到 Cl_2 。反应中生成的 O_2 和 Cl_2 的物质的量之比为 $3:2$, 分解释放 O_2 后固体的组成及物质的量比是..... ()

- A. $1:1$ 混合的 Pb_3O_4 、 PbO
 B. $1:2$ 混合的 PbO_2 、 Pb_3O_4
 C. $2:1:4$ 混合的 PbO_2 、 Pb_3O_4 、 PbO
 D. $1:1:4$ 混合的 PbO_2 、 Pb_3O_4 、 PbO

27. 1905 年富兰克林 (Franklin) 把阿累尼乌斯以水为溶剂的体系推广到其它溶剂体系, 提出了酸碱溶剂理论。该理论认为: 凡能离解而产生溶剂正离子的物质为酸, 凡能离解而产生溶剂负离子的物质为碱。下列说法错误的是..... ()

- A. 该理论扩大了酸碱概念, 适用于任何溶剂中的酸碱体系
 B. NH_4Ac 在液氨中属于酸、在冰醋酸中属于碱、在硫酸中属于盐
 C. BrF_3 在某条件下自身电离的方程式为: $2\text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$
 D. 反应 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{NaCl} + 2\text{NH}_3$ 在水中总反应相当于盐与盐之间的复分解反应, 在液氨中则属于酸碱中和反应

28. 汽车上的催化转化器，可将尾气中的主要污染物转化成无毒的物质，反应为：



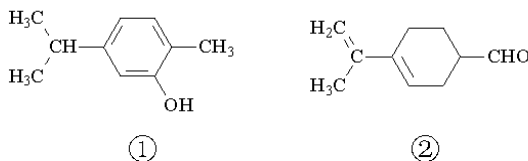
某温度时，用气体传感器测得不同时间的 NO 和 CO 的浓度如下表：

时间 (s)	0	1	2	3	4	5
$c(\text{NO}) (\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	10	4.05	2.50	1.50	1.00	1.00
$c(\text{CO}) (\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	3.60	3.05	2.85	2.75	2.70	2.70

经分析，得出结论错误的是…………… ()

- A. 该反应转化较快，具有现实意义
- B. 催化转化器在冬季时对废气转化的速率比夏季更高
- C. 在该温度下，反应的平衡常数 $K=10000$
- D. 前 2 秒的平均反应速率为 $v(\text{NO})=3.75 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

29. 对以下化合物结构和性质描述正确的是…………… ()



- A. ①与②是不同类型有机物，它们不是同分异构体
- B. ①中至少有 8 个碳原子共平面，②中至少有 7 个碳原子共平面
- C. 在 H_2SO_4 存在下①与②均不与乙酸反应，但它们都可与浓溴水反应
- D. ①与②可用红外光谱而不可用核磁共振氢谱区别

30. 下列离子方程式正确的是…………… ()

A. 等物质的量浓度的 FeBr_3 和 CuCl_2 混合溶液用惰性电极电解最初发生：



B. 氢氧化铁与足量的氢氟酸溶液反应： $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HF} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^{-} + 3\text{H}_2\text{O}$

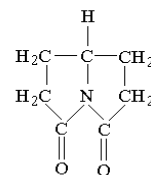
C. 银与氢碘酸反应生成氢气： $2\text{Ag} + 2\text{H}^{+} + 2\text{I}^{-} \longrightarrow 2\text{AgI} \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$

D. H_2O 中投入 $\text{Na}_2^{18}\text{O}_2$ ： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2^{18}\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{Na}^{+} + 4^{18}\text{OH}^{-} + \text{O}_2 \uparrow$

31. 下列实验现象描述和解释都合理的是…………… ()

选项	实验操作	现象	解释
A	将一小块钠置于石棉网上，用酒精灯加热	除有淡黄色固体外，还有较多黑色固体	酒精燃烧产生的 CO_2 透过石棉网与钠置换产生炭黑
B	将一小块钠投入无水乙醇中	钠从底部上浮升到液面，然后又下沉到底部，如此反复	在反应过程中，溶液的密度不断地发生变化
C	将酚酞滴加到 NaOH 浓溶液中	试液先变红后褪色	高浓度的 NaOH 具有很强的漂白性
D	热的苯酚水溶液自然冷却	变浑浊	温度降低析出苯酚晶体

32. 由短周期元素组成的甲、乙、丙、丁四种物质分别含有两种或两种以上元素，它们分子中质子总数均与氩原子的质子数相同。下列推断错误的是…………… ()
- A. 若某钠盐溶液含甲电离出来的阴离子，则该溶液可能显碱性，也可能显中性
- B. 若乙显碱性，则乙可能是一元碱，也可能是二元碱
- C. 若丙是烃的衍生物，则丙分子中一定含氧原子或氟原子
- D. 若丁具有强氧化性，则丁分子中可能既有极性键又有非极性键
33. 有一澄清透明的溶液，可能含有大量的 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 H^+ 、 AlO_2^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 十种离子中的几种，向该溶液中逐滴缓慢加入一定量 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，开始产生沉淀并逐渐增多，随后又逐渐减少，整个过程始终无气体放出。则下列判断正确的是…………… ()
- A. 一定不含 Cl^- ，可能含有 NO_3^-
- B. 一定不含 AlO_2^- 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-}
- C. 可能含有 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 NH_4^+
- D. 可能含有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} ，一定不含 AlO_2^- 、 CO_3^{2-}
34. 若有人提出一种新的设想，假设每个原子轨道只能容纳一个电子，其余规律与现代原子结构理论相同。按这种假设而设计出的元素周期表，用原子序数代替元素符号，下列说法正确的是…………… ()
- A. 第一电离能： $1 < 2 < 3$ ，电负性 $3 < 4 < 5$
- B. 3 号元素与 7 号元素形成的分子内可能既有 σ 键又有 π 键
- C. 8 号元素位于第三周期 IIIA 族，其单质形成的晶体可能是原子晶体
- D. 42 号元素在化合物可能呈现 +2、+3 等化合价
35. 在 1 L 溶液中含 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_2SO_4 两种溶质，其浓度分别为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，现向该溶液中加入 39.2 g 铁粉使其充分反应。下列有关说法正确的是…………… ()
- A. 反应后溶液中 Fe^{2+} 物质的量为 0.3 mol
- B. 反应后溶液中 Fe^{3+} 物质的量浓度为 $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. 反应后产生 13.44 L H_2 (标准状况下)
- D. 反应后溶液中不存在 NO_3^-
36. 已知 25°C 时， $K_a(\text{HF})=6.0\times 10^{-4}$ ， $K_{sp}(\text{MgF}_2)=5.0\times 10^{-11}$ 。现向 1 L $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HF 溶液中加入 1 L $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液。下列说法中正确的是…………… ()
- A. 25°C 时， $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HF 溶液中 $\text{pH}=1.96$
- B. $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液中离子浓度关系为 $2c(\text{Mg}^{2+})=c(\text{Cl}^-)>c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)$
- C. $2\text{HF}(\text{aq})+\text{Mg}^{2+}(\text{aq})\rightleftharpoons\text{MgF}_2(\text{s})+2\text{H}^+(\text{aq})$ ，该反应的平衡常数 $K=1.2\times 10^7$
- D. 该反应体系中有 MgF_2 沉淀生成
37. 普拉西坦是一种改善记忆、抗健忘的中枢神经兴奋药，其结构如下图，下列关于普拉西坦的说法正确的是…………… ()
- A. 它有碱性
- B. 它的二氯取代物有 8 种
- C. 它可以发生水解反应
- D. 分子中 C、N、O 原子均处于同一平面



38. 在 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ 水溶液中, 缓慢加入 NaIO_4 溶液, 得到一种白色沉淀 A, 把 A 与 $\text{HF}(\text{l})$ 混合蒸馏, 得到组成相同的两种化合物 B 和 C。B 和 C 混合物也可以用 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ 与 IO_2F_3 在 $\text{CH}_3\text{CN}(\text{l})$ 中反应制得。B 和 C 混合物在 $\text{CH}_3\text{CN}(\text{l})$ 中再与 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ 反应, 其中一种化合物转化成 D, 另一种化合物不再与 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ 反应而保留下来。下列叙述错误的是…………… ()
- A. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ 与 NaIO_4 反应生成 A 是化合反应
 B. 化合物 B 和 C 互为异构体
 C. B 和 C 混合物可通过两者溶解性差异进行分离
 D. 化合物 B 或 C 能否与 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ 反应主要取决于空间位阻大小
39. 将溴化铝 AlBr_3 和氢化钠 NaH 在醚型溶剂中反应得到配合物 A (氢质量分数高达 7.4%), A 中配离子为正四面体型, A 可以分三步反应分解释放氢气, 其中第一步反应产物中氢气的质量分数为 3.7%, 生成配合物 B, 配离子为正八面体型; 第二步放出氢气质量分数为 1.85%。下列叙述正确的是…………… ()
- A. 配合物 A 中正四面体构型的配离子是 AlBr_4^-
 B. 配合物 B 中正八面体构型的配离子是 AlH_6^{3-}
 C. 配合物 A 第三步分解放出氢气的方程式为: $2\text{NaH} \longrightarrow 2\text{Na} + \text{H}_2 \uparrow$
 D. AlBr_3 和 NaH 均为离子化合物
40. 移取 20.00 mL 甲酸和乙酸的混合溶液, 以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定至终点, 消耗 25.00 mL。另取 20.00 mL 上述混合溶液, 加入 50.00 mL $0.02500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 强碱性溶液, 反应完全后, 调节至酸性, 加入 40.00 mL $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 标准溶液, 用上述 KMnO_4 标准溶液滴定至终点, 消耗 24.00 mL。下列叙述正确的是… ()
- A. 20.00 mL 混合溶液中甲酸和乙酸的总物质的量为 $0.1250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 B. 加入 Fe^{2+} 标准溶液后反应的离子方程式为:

$$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 8\text{OH}^-$$

 C. 混合溶液中甲酸物质的量浓度为 $0.03375 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 D. 混合溶液中乙酸物质的量浓度为 $0.09375 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2013 年上海市高中学生化学竞赛 (“华理—化工杯”) 试题

第 II 卷

(共 100 分)

可能用到的相对原子质量(原子量):

H-1、C-12、N-14、O-16、F-19、Na-23、Mg-24、Al-27、Si-28、P-31、S-32、Cl-35.5、K-39、Ca-40、Fe-56、Cu-64、Zn-65、Br-80、Ag-108、I-127。

41. 甘油、磷酸、硫酸均属多_____基化合物, 由于分子间可形成多个_____键, 这些液体通常呈粘稠状。
42. 醇类可在适当条件下与 PBr_3 发生取代反应生成卤代烃, 同时产生的含磷化合物主要是: _____。
43. 某气体的分子式为 NOCl , 其各原子均持有 8 电子结构, 它的电子式为_____。
44. 请写出以下两个反应的平衡常数表达式。
- (1) 在有机溶剂中, 乙炔在催化剂作用下可与水反应生成乙醛。
- $K =$ _____
- (2) 乙酸乙酯在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中发生水解。
- $K =$ _____
45. 某混合物含有甲苯、苯酚、苯甲酸、苯胺四种有机物。将混合物投入适量的 NaOH 溶液中, 振荡后静置, 液体分层, 进行分液操作。在水层中通入足量 CO_2 , 结果析出的是_____。在有机层中加入 HCl 溶液, 再振荡后静置, 在水层中得到的有机物是_____。
46. 已知 Cl_2 的键长为 1.98 \AA , CCl_4 分子中 $\text{C}-\text{Cl}$ 的键长为 1.76 \AA , 由此推测的 C 原子的半径为_____ \AA 。
47. A、B 两杯体积相等的纯水, 在 A 中溶入 1 g 食盐, 在 B 中溶入 1 g 蔗糖, 溶液的沸点 A_____B (本题的空格中均选填“>”、“<”或“=”) ; 溶液的冰点 A_____B。在一中间放置了半透膜(该半透膜只允许水分子透过, 不允许溶质通过)的 U 型管的 A、B 两端分别对应注入等量上述 A 溶液和 B 溶液, 待半透膜两边水分子的穿越达平衡时, 两端液面的高度 A_____B。

48. 有四种活泼金属元素，原子序数均不超过 20，它们在地壳中、海水中、人体中的含量（丰度）都属名列前茅。这四种元素中，单质化学性质最活泼的是_____，原子半径最小的是_____。

49. 许多化学反应可平行进行。如：

① $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 与 HBr 发生加成，可同时生成 $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (I) 和

$\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (II)，低温条件下产物以 I 为主，高温条件下产物以 II 为主。

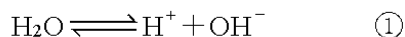
② Hg^{2+} 和 I^- 在水溶液中结合，可同时生成菱形结构（柠檬色）的 HgI_2 (III) 和四面体结构（橘红色）的 HgI_2 (IV)，稀溶液条件下产物以 III 为主，浓溶液条件下产物以 IV 为主。

已知 II 比 I 稳定；IV 比 III 稳定。（本题的空格中均选填“>”、“<”或“=”）

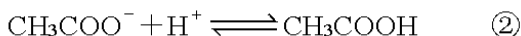
(1) 相同的低温条件下，反应速率 I _____ II；平衡常数 I _____ II。

(2) 相同的低浓度条件下，反应速率 III _____ IV，平衡常数 III _____ IV。

50. 盐的水解以水的解离（电离）为前提：



常温下在 1 L 纯水中投入 0.2 mol CH_3COONa ，其中 CH_3COO^- 随即结合了 H^+ ：



结果使溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 变为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，溶液的 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ （本题前四个空格均用整数填写），水的电离度因此提高了_____倍。

现将①②两式相加，形成水解反应的离子方程式：



相加时消去了①②两式中的 H^+ 。其实这两项 H^+ 在数值上是有差异的，但此差异微不足道，后者比前者小了_____分之一。

此例中 CH_3COO^- 的水解度仅为_____分之一。

既然绝大多数 CH_3COO^- 尚未能结合 H^+ ，为什么溶液中 H^+ 仍能有剩余而浓度值不为零？

51. 按照杂化轨道理论，苯分子 6 个碳原子的_____层（本题各空格均用字母符号填写）电子云先进行_____杂化，其杂化轨道相互重叠，形成 6 个碳原子间的_____键，从而形成六元环。6 个碳原子尚各有一个未参加杂化的_____轨道，它们垂直于环平面，并从侧面相互重叠而形成一个大_____键。

52. 人体中常见的氨基酸约 20 种。
- (1) 其中分子量最小的是_____。
 - (2) 天冬氨酸的分子式为 $C_4H_7O_4N$ ，含两个环境不同的羧基，请写出它的结构简式：
_____。
 - (3) 赖氨酸分子则含两个氨基，没有支链，只有一个手性碳原子，分子式为 $C_6H_{14}O_2N_2$ ，请写出它的结构简式：_____。
 - (4) 少数氨基酸含硫，如半胱氨酸分子中有一个 S 原子，占分子质量的 26.45%，请写出它的分子式_____。
53. 利用 ^{14}C 的半衰期可进行生物遗体的年代鉴定。
- (1) 是否可利用 ^{14}C 的半衰期测定活着的生物体的年龄？为什么？

 - (2) 为什么 ^{14}C 测年法一般只能用来鉴定 50000 年以内的生物遗体的年代？
54. 将含氮有机物样品与碱石灰共热，多数情况下会有氨生成，借此可对许多样品的含氮量进行定性和定量检验。写出尿素与碱共热生成氨的化学方程式。
55. 很多化学反应在溶液的环境中进行，其中酸碱中和反应 ($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$) 与离子沉淀反应 (如 $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow$) 均属室温下可以瞬间完成的反应。其中酸碱中和反应 ($H^+ + OH^-$) 比离子沉淀反应 ($Ba^{2+} + SO_4^{2-}$) 更快，为什么？
56. CO_2 能从 Na_2SiO_3 溶液中交换出 SiO_2 的水合物， SiO_2 也能从 Na_2CO_3 中交换出 CO_2 。
- (1) 这是否说明它们是可逆反应？为什么？

 - (2) 请说明这两个反应都能进行的理由。

57. 地球表面的大气层除提供生物不可或缺的物质（如呼吸必不可少的氧气）外，其对人类生存的主要作用还有：

① _____

② _____

③ _____

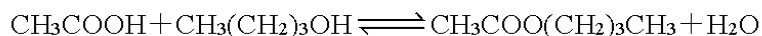
58. (1) 火法炼铜首先要焙烧黄铜矿，其中一个反应如下，请配平该化学方程式。



(2) 若有 0.3 mol 硫被氧化，该反应发生 _____ mol 电子转移。

59. 在双氧水溶液中加入少量溴水，分解明显加速： $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Br}_2} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。催化过程中 Br_2 和 H_2O_2 都参与了简单的氧化还原反应。请写出能说明 Br_2 的催化作用的离子方程式。

60. 实验室由乙酸、丁醇与浓硫酸在蒸馏烧瓶中共热制取乙酸丁酯。有关的化学反应和实验装置（夹持和加热仪器已省略）如下：

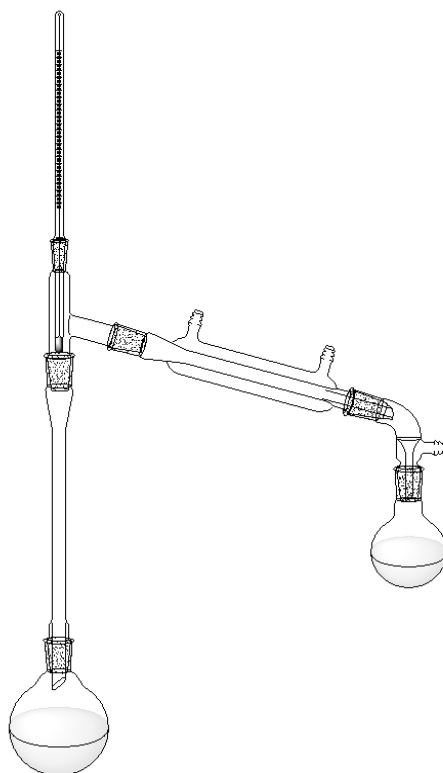


由于三种有机物中乙酸丁酯沸点最高（乙酸丁酯—— 126°C ，乙酸—— 118°C ，丁醇—— 117°C ），似无法将产物及时蒸馏出来，这对平衡的正向移动不利。一种思路是将产生的水及时移出烧瓶。

实际上在许多液态混合物中存在“共沸”（或称恒沸）现象，比如在 92.2°C 时可蒸馏出丁醇和水的二元混合物：丁醇（62.5%）~水（37.5%）——共沸点 92.2°C 。 89.4°C 时则可从上述混合溶液中蒸馏出质量分数固定的三元混合物：乙酸丁酯（35.3%）~丁醇（27.4%）~水（37.3%）——共沸点 89.4°C 。

(1) 反应混合物中水的沸点最低，为什么不考虑在反应过程中将水单独蒸出从而促使平衡右移？

(2) 现实方案是在反应进行过程中，控制温度在 $89\sim 91^\circ\text{C}$ 之间，将乙酸丁酯~丁醇~水三元混合物蒸出。这个温度区间是如何确定的？



(3) 该酯化反应在 120°C 左右进行, 所谓控制温度 (90°C 左右) 指的是反应装置中哪个部分的温度?

(4) 将蒸出的三元混合物冷凝收集, 所得液体自然分层。用分液漏斗分液后, 将上层液体直接倒回反应器, 继续反应并蒸馏。

①分液后除去的主要物质是_____。

②请分析将分液漏斗中上层液体直接倒回反应器对酯化反应平衡移动的利弊。

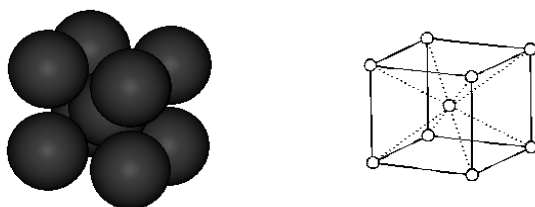
(5) 本实验并不强调投料时乙酸相对丁醇过量 (乙酸比丁醇价廉), 为什么?

(6) 反应结束后, 在混合液中加入 Na_2CO_3 溶液, 用以除去_____; 分液后在有机层中加入无水 MgSO_4 用以_____; 最后的液体中仍含少量丁醇, 可采用蒸馏的方法分离提纯。

61. 某次实验, 在压强恒定的条件下, 测得某气体 100°C 时的体积是 0°C 时体积的 1.366 倍。据此由理想气体的相关理论推算: 0°C = _____ K (开尔文温度, 取整数)。
62. 锌与盐酸反应, 反应速率与 $[\text{H}^+]^2$ 成正比, 也与锌块的总表面积成正比。①将边长为 1 cm 的立方体锌块投入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中反应; ②将 1 cm^3 的立方锌块均分为 8 个立方块投入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中反应。①与②两种条件下的反应速率之比 $v_1:v_2 =$ _____。
63. 由于碘的加成反应, “碘值”被定义为“100 g 油脂消耗单质碘的质量”, 用以比较各种油脂的不饱和程度。
请计算:
(1) 三软脂酸甘油酯的碘值为_____。
(2) 三油酸甘油酯 (式量为 884) 的碘值为_____ (取整数)。
64. 已知 H_2SO_4 在水溶液中的一级电离不可逆, 二级电离可逆, 常温下 $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-2}$ 。某硫酸溶液的配制浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 欲求该溶液中的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 。设答案为 $y \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算列式为: $K_{a2} = \frac{(x+y)y}{(x-y)}$
式中 x 值为_____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求得 $y =$ _____ (保留 3 位小数)。

65. 现有由 1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇组成的混合物共 2.22 g，配成溶液后取其 $\frac{1}{10}$ ，与足量酸性高锰酸钾溶液充分反应，消耗高锰酸钾 2.00×10^{-3} mol。求此混合物中 2-丁醇的质量分数。

66. 下图为铬、钼、钨等金属晶体的晶胞，其原子的堆积方式叫做体心立方堆积。假定每个金属原子的半径为 r ，晶胞的边长为 a （两个球心的距离），体对角线长为 $4r$ 。



- (1) 上述金属属于元素周期表的_____族。
- (2) 计算： $a =$ _____ r 。
- (3) 金属原子的空间利用率 $(\frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}}) =$ _____。
67. 常温下将浓度均为 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 溶液和 NaOH 溶液等体积混合，将发生如下两个离子反应：
- $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ①（假设 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 未及分解）
- $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ②
- (1) 已知 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ， H_2CO_3 的 $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ ，求上述两个离子反应的平衡常数 K_1 和 K_2 。

(2) 写出 $\frac{K_1}{K_2}$ 的表达式。

(3) 请利用 (2) 的结果计算溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CO_3^{2-} 的浓度。