

2005年全国高中学生化学竞赛初赛部分试题赏析

廖旭杲

(宁波市鄞州中学, 浙江宁波 315101)

文章编号: 1005-6629(2006)04-0047-03 中图分类号: G632.479 文献标识码: C

2005年全国化学竞赛终于尘埃落定, 对于初赛试题, 参赛学生普遍反映较难, 得分也比往年低得多。今年是竞赛大纲修订后实施的第一年, 试题对以后的命题和备考有导向作用。笔者感觉到相对于往年, 有些题难度可能一下太大, 对学生的要求较高。例如需要学生用文字说明热电效应现象, 需用MO理论分析 N_2O-ON_2 的电子排布判断它的磁性等, 但大多数试题还是紧扣大纲, 注重基础, 相关知识是中学化学教学内容的自然增长, 只不过能力考查的层次较深, 特别是创造性思维能力的要求较高。

现撷取其中三道学生反映较难的试题分析如下:

第3题 等摩尔的丙酮和过氧化氢混合, 在盐酸催化下生成白色粉末A和水, 反应进行完全, 产物分子总数是反应物分子总数的 $2/3$ 。A在撞击、摩擦和加热时发生爆炸, 被称为“爆炸弹”。

3-1 A分子中氧的化学环境相同。画出A的立体结构(H原子不必画出)。

3-2 A发生爆炸生成丙酮等物质, 并不燃烧起火。写出爆炸的反应方程式。

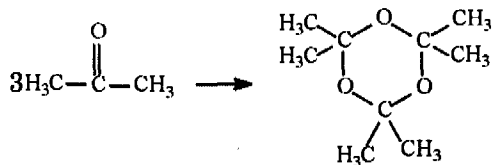
3-3 为什么A被称为“爆炸弹”?

3-4 合成A是十分危险的, 不慎会在合成时瞬间发生爆炸, 同时, 温度稍高, 反应将生成A的同系物B, B的相对分子质量为A的 $2/3$ 。画出B的结构; B比A更容易爆炸, 应如何从结构上理解?(注: 在 H_2O_2 分子中的H—O—O夹角约 95° , 面夹角约 112° 。)

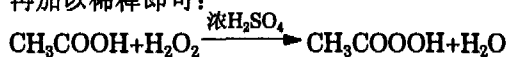
解析:

3-1 虽说题示信息对参赛学生来说是完全陌生的, 但通过类比联想学生可以在中学范围内找到相关知识:

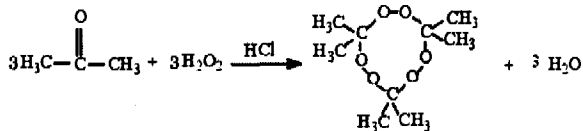
(1) 用乙醛做银镜反应, 实验不易成功的原因之一是乙醛在室温下久置后易发生聚合反应, 生成环状三聚乙醛, 试剂瓶内的液体分上下二层, 上层是三聚乙醛, 下层是变稀的乙醛溶液。若用滴管取液时, 很可能取出来的仅是三聚乙醛, 三聚乙醛是微溶于水的液体, 不能发生乙醛的特性反应。同样, 甲醛也可以聚合成环状三聚甲醛甚至聚甲醛。不难猜想, 在特定的条件下, 丙酮是否也可以发生三聚生成环状三聚丙酮呢?



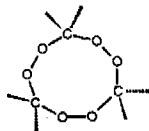
(2) “非典”期间广泛应用的过氧乙酸是杀菌能力较强的一种高效快速消毒剂, 但它不稳定, 不能久置, 一般现配现用: 把过氧乙酸加工成A、B两个剂型: A型为冰醋酸与微量硫酸的混合液, B型为过氧化氢溶液。平时分开存放, 使用前将A、B液混合, 再加以稀释即可:



若参赛学生能及时回忆起以上两方面的预备知识, 再结合题示信息中告知的量的关系, 稍加推理不难得出以下相关方程式:



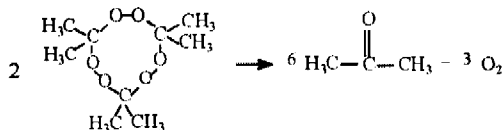
至此, 神秘的A的立体结构也就水落石出:



又由“在 H_2O_2 分子中的H—O—O夹角约 95° ”, 面

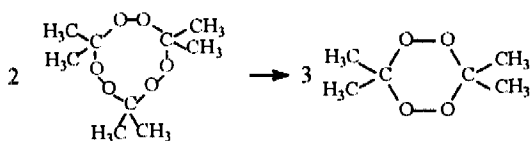
夹角约 112° ”可知A分子中C-O-O-C不在一个平面上。

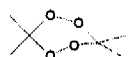
3-2 因为A发生爆炸生成丙酮等物质, 并不燃烧起火。所以A的爆炸过程是一个分解反应, 但分解产物应是一些性质稳定的物质, 如丙酮、氧气等:



3-3 爆炸反应并不燃烧起火, 能量改变(ΔH)不大, 是由于生成大量气态小分子导致的熵增加(ΔS)效应, 因而称为“熵炸弹”。

3-4 由“A $\rightarrow$ B且B是A的同系物, B的相对分子质量为A的 $2/3$ 。”易联想到 $2O_3 \rightarrow 3O_2$, 所以不难写出如下方程式:



故B的结构可表示为: , 由于B是双聚分子, 分子的六元环不能满足过氧团的正常键角(C-O-O-C面间角和C-O-O键角)的需要, 导致分子张力太大而不稳定。

评注: 解答此题需要参赛同学思维活跃, 知识面宽, 能根据题意展开广泛联想, 积极追根溯源, 寻找赛题在高中阶段的自然生长点, 以应对陌生的信息, 用类比的方法解决问题。

第5题 气态废弃物中的硫化氢可用下法转化为可利用的硫: 配制一份电解质溶液, 主要成分为: $K_4[Fe(CN)_6]$ (200g/L)和 $KHCO_3$ (60g/L); 通电电解, 控制电解池的电流密度和槽电压, 通入 H_2S 气体。写出相应的反应式。

已知: $\phi^\circ (Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = 0.35 V$;

$KHCO_3$ 溶液中的 $\phi(H^+/H_2) \sim -0.5 V$; $\phi(S/S^{2-}) \sim -0.3 V$

解析: 电解质溶液通电后, 电解池中两极上将发生如下变化:

阳极氧化反应: $[Fe(CN)_6]^{4-} - e = [Fe(CN)_6]^{3-}$
.....①

阴极还原反应: $2HCO_3^- + 2e = 2CO_3^{2-} + H_2$

.....②

若把以上电极反应式迭加后可得电解反应式:

$2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2HCO_3^- = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2 + 2CO_3^{2-}$
.....③

即通电一段时间后, 通入 H_2S 前, 电解质溶液中的成分已变为: $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 、 H_2 、 CO_3^{2-} 、 K^+ 等, 但由于 $\phi^\circ (Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) > \phi(S/S^{2-}) > KHCO_3$ 溶液中的 $\phi(H^+/H_2)$ 所以 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 与 H_2 不能共存, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 与 -2 价S也不能共存, 且既有 H_2 又有 H_2S 时, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 将先氧化 H_2 , 后氧化 H_2S :

(1) $2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2 = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2H^+$
.....④

又由于有 CO_3^{2-} 存在时, H^+ 不能存在, 故 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 与 H_2 之间的氧化还原反应方程式应写为: $2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2 + 2CO_3^{2-} = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2HCO_3^-$

.....⑤

(2) 当通入 H_2S 气体后, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 也要把 H_2S 氧化:

$2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2S = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2H^+ + S$
.....⑥

同理, 在有大量 CO_3^{2-} 在时, H^+ 不能自由存在, 要与 CO_3^{2-} 结合成 HCO_3^-

所以, 通电后, 通入硫化氢时, 有硫生成的总反应方程式为:

$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2CO_3^{2-} + H_2S = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2HCO_3^- + S$⑦

叠加③、⑦后可得:

$2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2HCO_3^- = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2 + 2CO_3^{2-}$
+) $2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2CO_3^{2-} + H_2S = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2HCO_3^- + S$

 $H_2S = H_2 + S$

评注: 本题对学生思维的整体性要求较高, 必须从整个题目来把握解题思路, 上下兼顾, 前后呼应。

第8题 $LiCl$ 和 KCl 同属 $NaCl$ 型晶体, 其熔点分别为 $614^\circ C$ 和 $776^\circ C$ 。 Li^+ 、 K^+ 和 Cl^- 的半径分别为 $76pm$ 、 $133pm$ 和 $181pm$ 。在电解熔盐 $LiCl$ 以制取金属锂的生产工艺中, 加入适量的 KCl 晶体, 可使电解槽温度下降至 $400^\circ C$, 从而使生产条件得以改善。

8-1 简要说明加入熔点高的 KCl 反而使电解温度大大下降的原因:

8-2 有人认为, LiCl和KCl可形成固溶体(并画出了“固溶体的晶胞”)。但实验表明, 液相LiCl和KCl能以任意比例混溶而它们的固相完全不混溶(即不能生成固溶体!)。请解释在固相中完全不混溶的主要原因。

8-3 写出计算LiCl和KCl两种晶体密度之比的表达式(须包含离子半径的符号);

8-4 在KCl晶体中, K^+ 离子占据由 Cl^- 离子围成的八面体空隙, 计算相距最近的八面体空隙中心之间的距离。

8-5 实验证明, 即使产生了阳离子空位, KCl晶体在室温下也不导电。请通过计算加以说明。

解析:

8-1 由第2问中的实验信息可知: 虽然NaCl与KCl在固相时完全不混溶, 但在液相中两者能以任意比例混溶, 这是因为KCl的加入, 在液相LiCl中产生混合熵, 由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, 要使 ΔG 保持一定, ΔS 增大可以减少 T 的效应, 即熔点温度可以降低。故本小题答案可以这样组织: 因在液相中产生混合熵, 所以导致熔点降低。

8-2 结构决定性质, 性质上的不同, 需要追溯到结构上的差异。通过比较两者结构, LiCl和KCl的结构型式相同, 晶格一致, Li^+ 和 K^+ 的电价相等, Li和K的电负性差别也有限, 只是 Li^+ 和 K^+ 在半径上有明显差别。故两个组分在固相中完全不互溶于 Li^+ 和 K^+ 的半径差别太大。

8-3 选取一个NaCl复晶胞为研究对象, 折算起来包括4个 Na^+ 、4个 Cl^- , 所以

$$\frac{D_{LiCl}}{D_{KCl}} = \frac{\left(\frac{m}{V}\right)_{LiCl}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{KCl}} = \frac{\frac{4 \times M_{LiCl}}{a_{LiCl}^3 \times N_A}}{\frac{4 \times M_{KCl}}{a_{KCl}^3 \times N_A}} = \frac{M_{LiCl}}{M_{KCl}} \times \frac{a_{KCl}^3}{a_{LiCl}^3} = \frac{M_{LiCl}}{M_{KCl}} \times \left[\frac{(r_{K^+} + r_{Cl^-}) \times 2}{(r_{Li^+} + r_{Cl^-}) \times 2} \right]^3$$

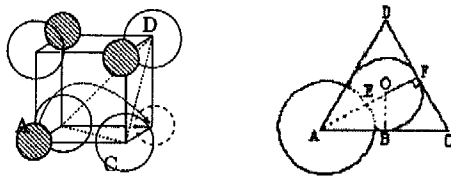
8-4 计算相距最近的八面体空隙中心之间的距离, 即求KCl晶胞中, 相距最近的两个 K^+ 之间的距离。就是面对角线的一半。

$$\frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{\sqrt{2}}{2}(r_{K^+} + r_{Cl^-}) \times 2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(133 + 181) \times 2 \text{ pm} = 444 \text{ pm}$$

8-5 离子晶体能够导电是由于离子离开原位而迁移到距离最近的空位所致。迁移中必须经过由异

号离子围成的最小窗孔。比较离子半径和窗孔的大小, 可判断能否发生迁移, 即能否成为离子导体。

取体积为KCl正当晶胞体积1/8的小立方体(见下左图)来考虑。



大白球为 Cl^- , 黑球为 K^+ , 虚线球为空位

三个分布在正当晶胞A(0, 0, 0); C(1/2, 1/2, 0); D(0, 1/2, 1/2)位置的 Cl^- 围成一个等边三角形 $\triangle ACD$, $\triangle ACD$ 的每个顶点处分布着一个 Cl^- , 三个 Cl^- 围成的空腔的半径 $r = OE$ 。画出平面图如上右图。

$$a = 2 \times [r(Cl^-) + r(K^+)]$$

$$AC = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a \quad AB = \frac{\sqrt{2}}{4}a$$

$$OA = AB / \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{2}}{4}a \times \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{6}}{6}a$$

$$r = OE = OA - r(Cl^-) = \frac{\sqrt{6}}{6}a - r(Cl^-) = \frac{\sqrt{6}}{6} \times 2 \times [r(Cl^-) + r(K^+)] - r(Cl^-) = \frac{\sqrt{6}}{3} \times (181 \text{ pm} + 133 \text{ pm}) - 181 \text{ pm} = 75.4 \text{ pm}$$

$$r \text{ 也可以这样求解: } r = OE = OA - AE = \frac{2}{3}Af -$$

$$r(Cl^-) = \frac{2}{3} \sqrt{AC^2 - CF^2} - r(Cl^-) = \frac{2}{3} \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{3}a\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - r(Cl^-) = \frac{\sqrt{6}}{6}a - r(Cl^-) = \frac{\sqrt{6}}{6}(r_{K^+} + r_{Cl^-}) \times 2 - r_{Cl^-} = 75.4 \text{ pm}$$

该半径远小于 K^+ 的半径133pm, K^+ 不能穿过此窗口, 因而KCl晶体不能成为固体离子导体。

评注: 前面两小题考查学生比较思维能力, 同中求异, 灵活运用有关化学基础知识来解释相关结论。后面三个小题考查的是晶体结构中常规的计算能力, 对于参加过竞赛辅导的同学来讲, 得分难度应该不会很大。

参考文献:

[1] 万长江. 学生竞赛实验中自我监控能力的培养. 化学教学[J], 2005, (6): 48-49.

[2] 屠巍. 化学竞赛中的数学建模思想. 化学教学[J], 2004, (1-2): 72-73.