

第 30 届全国高中化学竞赛初赛答案 FRB 自做版

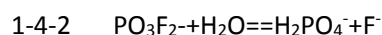
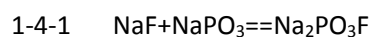
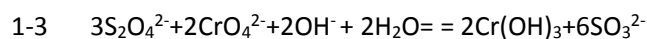
frb141423@sina.com

微信公众号：@本子的化学笔记本

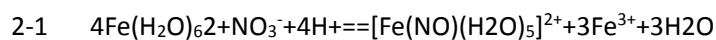
第 1 题



1-2 C



第 2 题



2-2 $3d^7 4s^0 (\text{eg}^5 \text{t}_2\text{g}^2)$ 高自旋 +1 氧化态

2-3 变短 NO^+

中级无机化学的说法：

游离 NO 的伸缩振动频率为 $\nu_{\text{NO}} = 1840 \text{ cm}^{-1}$ ；端基配位的 NO 的伸缩振动频率 ν_{NO} 约为 1670 cm^{-1} ； μ_2 -侧桥基配位的 NO ，伸缩振动频率 ν_{NO} 一般在 $1550 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ；而 μ_3 -面桥基配位的 NO ，伸缩振动频率 ν_{NO} 在 1320 cm^{-1} 左右。

但是谋篇文献报道：

e、从 NO 分子中拿走一个反键轨道上的电子得到 NO^+ ，将使 NO^+ 体系中的键变短、变强，电荷密度增大，振动频率从 NO 的 1840 cm^{-1} 提高到 NO^+ 的 $2150 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ ；

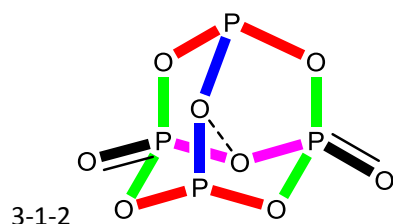
表三： $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 离子的某些性质

离 子	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$
$\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$	1939	1725	1515	1530
$d_{\text{N-O}} (\text{\AA})$	1.13	1.21	—	1.29

所以，一般来说， NO^+ 配位以后，由于反馈键，键长都会变长，但是这里确实变短了。有意思的是，除了 Fe^{2+} 之外都变长了。这是因为 Fe 的反馈很弱，这里也能从能级图找到依据。所以这里的变短，不仅仅是失去了电子，很大程度是因为 Fe 的弱反馈。

第 3 题

3-1-1 P407 P408 P409



相同颜色的键长相同，不同颜色的不同。

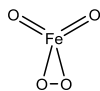
(虚线是 C2 轴的位置)

$\text{O-P(V)-O} \approx 109^\circ > \text{O-P(III)-O} \approx 90^\circ$ (根据无机丛书和格林伍德, 后者为 96°)

可 VSEPR 解释; 也可以类比 PH_3 与 NH_3 解释, 三配位 P 基本不杂化。

3-2 配位后孤对电子密度降低, 对 N-H 键斥力变小, 所以键角变大。

3-3-1 $3d^2 4s^0$



3-3-2

第 4 题

4-1 A_2BX_4

4-2 高温相

4-3 立方最密堆积 CCP 四面体空隙 37.5%

4-4 B 的迁移。B 在四面体空隙间迁移, 而四面体空隙彼此共顶点链接, 沿着晶轴方向看过去沿着螺旋上升, 可能构成迁移通道。

第 5 题

VOCl_3

先推出来 Cl: O=3:1

再推 M 的原子量

第 6 题

6-1 $p(\text{NO}_2)=0.270 \text{ bar}$, $p(\text{N}_2\text{O}_4)=0.730 \text{ bar}$

6-2 $p(\text{NO}_2)=0.463 \text{ bar}$, $p(\text{N}_2\text{O}_4)=0.537 \text{ bar}$

6-3 $n_1/n_2=0.858$ $V_1/V_2=0.832$

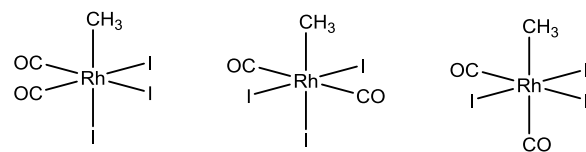
6-4 $p(\text{NO}_2)=1 \text{ bar}$ $K_p \rightarrow 3.1 \times 10^8$

6-5 c

6-6 a

第 7 题

7-1



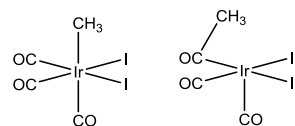
7-2

A: +1 16e

D: +3 18e

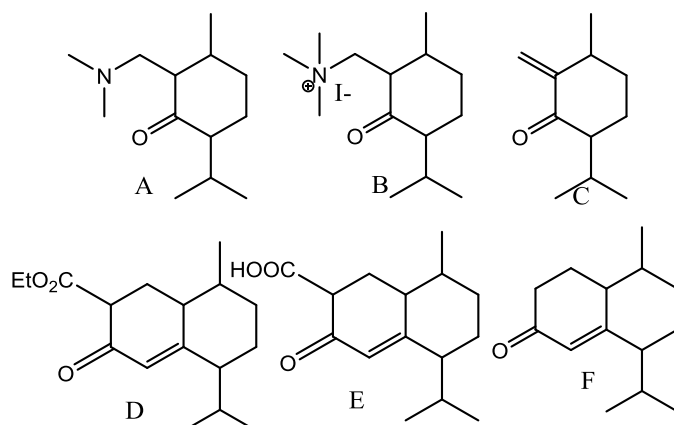
7-3 $\text{CH}_3\text{COI} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HI}$

7-4



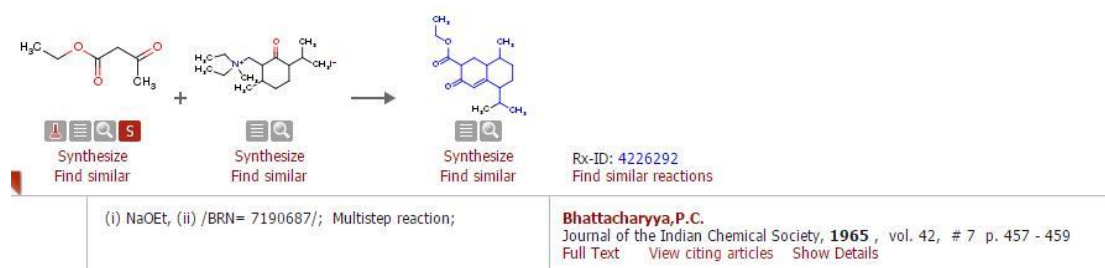
第 8 题

8-1



存在疑问, D,E 不能肯定。还需进一步查阅文献。

Reaxys 的搜索结果:

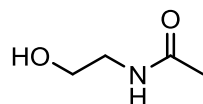


8-2 c

8-3 b

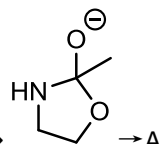
第 9 题

9-1-1



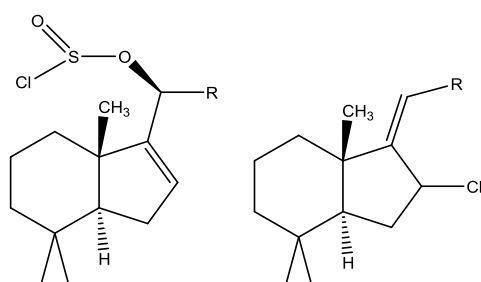
9-1-2 酸性条件下, N 被质子化, 失去亲核能力, 所以用 OH 进攻; 而碱性条件下, N 原子的亲核性强于 O, 所以只生成酰胺而不是酯。

9-1-3 通过分子内亲核加成消去机理进行。。 B→

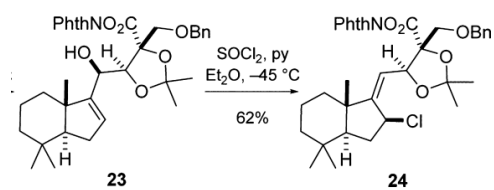


→A

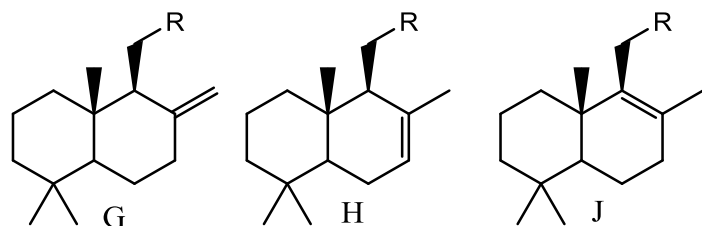
9-2-1



原文献:



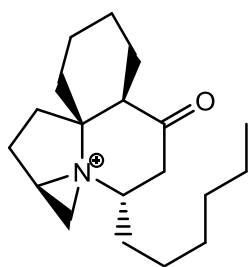
9-2-2



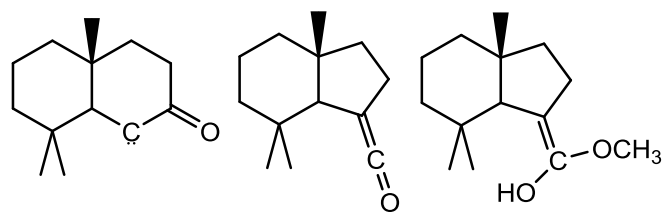
9-2-3 因为 E2 消去反应必须满足反式共平面的立体化学,而若是生成 J,脱去的是顺式 H , 不满足立体要求

第 10 题

10-1



10-2



本答案个人制作, 仅供参考, 请以中国化学会公布版本为准。

如有疑问:

1. frb141423@sina.com

2. 关注公众号“本子的化学笔记本”并留言

3. 百度“化学竞赛”吧@franzkafkaben