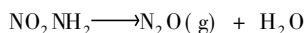


由反应机理建立反应的速率方程。在科学研究工作中,往往根据实践经验先假设反应机理,然后再用各种实验方法和手段,检验所设反应机理的正确性。

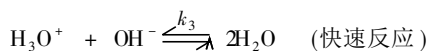
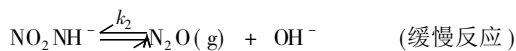
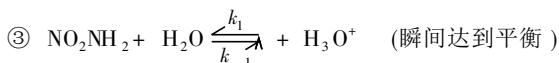
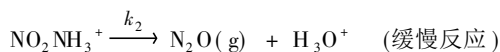
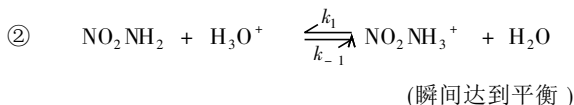
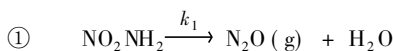
硝酰胺在水溶液中的分解反应为:



实验测得其速率方程为:

$$r_{\text{NO}_2\text{NH}_2} = \frac{d c_{\text{NO}_2\text{NH}_2}}{dt} = k c_{\text{NO}_2\text{NH}_2} / c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

7-1 有研究者提出下列3种反应机理,你认为何者是合理的?并写出 k 的表达式。



7-2 在实验温度和 pH 恒定的缓冲介质中,将反应在密闭的容器中进行,测得 N_2O 气体的压力 p 随时间的变化数据如下表:

t/min	0	5	10	15	20	25	∞
p/kPa	0	6.80	12.40	17.20	20.80	24.00	40.00

求 NO_2NH_2 分解反应的半衰期 $t_{1/2}$ 并证明 $\lg t_{1/2}$ 与缓冲介质的 pH 呈线性关系。

第8题

青蒿素是我国科技工作者于1972年从中药青蒿中提取得到的,其结构在1976年得到确认。据英国的《自然》杂志

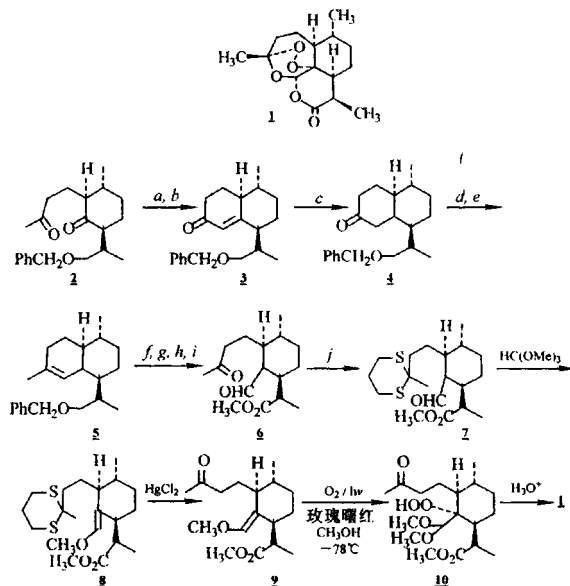
在2003年8月的一篇文章中报道,青蒿素与疟虫接触后直接与疟虫的细胞膜作用而起到杀虫效果,故半衰期短,疟虫也难以产生抗药性。此外,青蒿素还没有抗疟常用药“奎宁”所产生的副作用。我国研制的青蒿素类药物“蒿甲醚”于2004年接受了泰国最高医学奖的表彰。青蒿素的结构式如1所示。

8-1 青蒿素分子中有什么官能团?

8-2 青蒿素分子中有几个手性碳原子?

8-3 青蒿素的全合成工作也是由我国的科研人员首次完成的,根据给予的反应过程写出 $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ 所代表的反应试剂。

8-4 全合成工作中最后一步从10到1的反应涉及到哪几种化学反应类型?



2005年全国高中学生化学竞赛实验试题

上海化学化工学会 华东理工大学命题组

从盐泥中提取七水合硫酸镁

1 实验内容

盐泥是氯碱工业中的废渣,分为一次盐泥和二次盐泥。一次盐泥中含有镁、钙、铁、铝、锰的硅酸盐和碳酸盐等成分,其中含镁(以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 计)约15%。本实验要求从一次盐泥中提取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

本实验考试具体内容包括下列3个部分:

- (1) 从一次盐泥中提取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。
- (2) 测定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量。
- (3) 回答思考题并完成实验报告。

2 物质的某些性质

$$2.1 K_{sp} [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 6.0 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3.7 \times 10^{-6}$$

$$K_{sp} [\text{Fe}(\text{OH})_3] = 3.0 \times 10^{-39}$$

$$K_{sp} [\text{Fe}(\text{OH})_2] = 8.0 \times 10^{-16}$$

$$K_{sp} [\text{Mn}(\text{OH})_2] = 4.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{sp} [\text{Al}(\text{OH})_3] = 1.3 \times 10^{-33}$$

2.2 物质的溶解度 ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)

	温度 / $^{\circ}\text{C}$						
	0	10	20	40	60	80	100
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20.3	23.3	25.2	30.8	35.3	35.8	33.4
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.223	0.224	0.255	0.265	0.244	0.234	0.205

2 3 相对原子质量: H 1.01, O 16.00, S 32.07,
Mg 24.31, Zn 65.39

3 主要试剂和仪器

3.1 试剂

各人实验桌上: 工业盐泥(26克), $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 1:1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 铬黑 T 指示剂, EDTA 标准溶液(500 mL)。

公用实验桌上: $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 25% 三乙醇胺, $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 ($\text{pH} = 10$), NaClO 溶液 (C. P.), 丙酮, Zn 粒(基准)。

3.2 仪器

(1) 玻璃器皿

烧杯	150 mL 1个	酸式滴定管	50 mL	1根
烧杯	250 mL 1个	容量瓶	250 mL	1个
烧杯	400 mL 1个	移液管	25 mL	1支
烧杯	1000 mL 1个	锥形瓶	250 mL	3只
量筒	50 mL 1个	称量瓶		1个
量筒	10 mL 1个	洗瓶		1个
蒸发皿	200 mL 1个	胶头滴管		2根
培养皿	1套	玻璃棒		1根
表面皿	1个	布氏漏斗、抽滤瓶		1套

(2) 器材: 煤气灯, 三角架, 石棉板, 石棉网, 铁架台, 蝴蝶夹, 标签纸, 广泛 pH 试纸 (1~14), 精密 pH 试纸 (0.5~5.0), 滤纸, 角勺, 洗耳球, 防护眼镜, 手套, 毛刷, 去污粉, 抹布, 点火枪 (二人合用)。

(3) 公用仪器: 电子天平 (感量 0.01g), 分析天平 (感量 0.1mg), 抽滤水泵。

4 实验步骤

4.1 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制备

在盛有 26 g 盐泥的烧杯中, 加水 120 mL, 搅拌成浆, 滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 约 18 mL, 边滴加边充分搅拌, 防止浆料外溢。待观察到反应产生的气体较少时, 开始加热并继续滴加 H_2SO_4 调节溶液 pH 为 1~2 加热煮沸 20~30 分钟, 保持溶液体积和 pH 值。待反应完全, 抽滤, 用少量温水淋洗。滤渣弃去; 滤液倒入 250 mL 的烧杯中, 滴加 NaClO 溶液至溶液 pH 为 5~6 加热煮沸约 5~10 分钟, 使溶液中产生深褐色沉淀, 待溶液体积约 80 mL~100 mL, 立即趁热抽滤, 用少量热水淋洗 (滤液若发黄, 则需再加 NaClO 重复上述操作)。滤渣弃去, 滤液倒入蒸发皿中加热蒸发浓缩至稀糊状后, 熄火, 取下蒸发皿置于石棉板上, 冷却, 抽滤。晶体用 15 mL 丙酮洗涤。洗涤后的晶体放入培养皿中, 置于通风橱内, 晾干 30 分钟。

晾干的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 产品在电子天平上称重, 记录产 (上接第 57 页)

(1) 硝酸银浓度在 0.5 mol/L 以上, 并且选择浓度相匹配的氨水配制银氨溶液;

(2) 要认真、细致地调节甲酸溶液 pH 在 10~12 范围内;

(3) 控制好水浴的温度 (80℃~90℃)。

品质量并经监考教师签字。

4.2 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量测定

注意: 所有分析实验必须平行测定 3 次, 原始数据、计算结果及相对极差需填入实验报告中, 并需经监考教师签字。

(1) $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液的标定

自行计算标定 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液的锌粒称量范围, 写在实验报告纸上, 经监考教师签字后, 由监考教师发放有关实验说明 (见附录), 然后进行 EDTA 标定实验。若不会计算, 可向监考教师直接索取有关实验说明 (见附录) 继续实验, 但要扣计算分。

(2) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量测定

准确称取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 产品若干克 (计算称量范围, 写于实验报告纸上; 若不会计算, 可向监考教师直接索要称量范围, 但要扣计算分) 于 250 mL 锥形瓶中, 加去离子水 25 mL, 溶解, 加入 5 mL 25% 三乙醇胺, 摇匀, 再加入 10 mL $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 摇匀, 加入铬黑 T 指示剂, 溶液颜色呈酒红色, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液恰变为纯蓝色, 即为终点。记录 EDTA 消耗的体积 V_2 。用监考教师给你的 EDTA 标准溶液浓度计算 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量。

5 思考题

(1) 盐泥中加 H_2SO_4 反应时, 为什么需控制溶液的 pH 为 1~2?

(2) 具体阐明在制备 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时, 加入 NaClO 的作用。

(3) 制备实验中, 加 NaClO 加热煮沸后, 为什么要立即趁热抽滤?

(4) 估算 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的理论产量。

附录

$0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液标定的实验说明

准确称取 0.26~0.39 克的锌粒于 150 mL 的小烧杯中, 盖上表面皿, 沿烧杯嘴尖处滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 6 mL, 待锌粒完全溶解, 定量转移至 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

准确吸取 25 mL 上述锌标准溶液于 250 mL 锥形瓶中, 滴加 1:1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至白色沉淀刚好出现, 再加入 10 mL $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 摇匀, 加去离子水 20 mL, 加入铬黑 T 指示剂, 溶液颜色呈酒红色, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液恰变为纯蓝色为终点。记录 EDTA 消耗的体积 V_1 , 计算 EDTA 的浓度。

[1] 王从俊, 梁柏青. 甲酸等物质能起银镜反应吗. 化学教学, 1996 (7): 40-41

[2] 符爱云, 时敬华, 吴素春等. 再论甲酸等物质的银镜反应. 菏泽师专学报, 1999 21(2): 78-79

[3] 覃特营. 无机化学. 北京: 中国医药科技出版社, 2000: 149