

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。

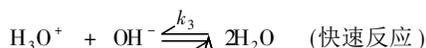
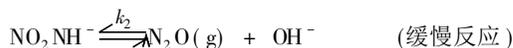
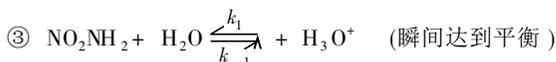
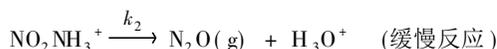
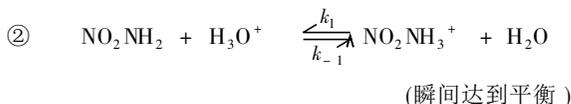
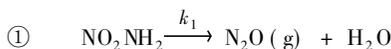
硝酰胺在水溶液中的分解反应为:



实验测得其速率方程为:

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

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  $\text{N}_2\text{O}$  气体的压力  $p$  随时间的变化数据如下表:

| $t/\text{min}$ | 0 | 5    | 10    | 15    | 20    | 25    | $\infty$ |
|----------------|---|------|-------|-------|-------|-------|----------|
| $p/\text{kPa}$ | 0 | 6.80 | 12.40 | 17.20 | 20.80 | 24.00 | 40.00    |

求  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  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

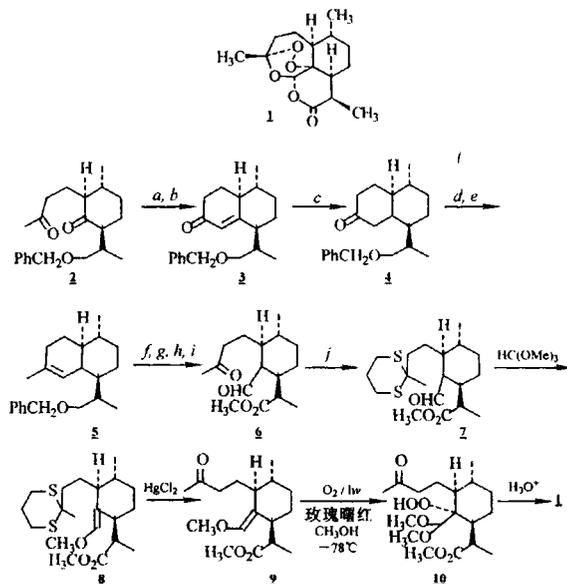
在2003年8月的一篇文章中报道,青蒿素与疟虫接触后直接与疟虫的细胞膜作用而起到杀虫效果,故半衰期短,疟虫也难以产生抗药性。此外,青蒿素还没有抗疟常用药“奎宁”所产生的副作用。我国研制的青蒿素类药物“蒿甲醚”于2004年接受了泰国最高医学奖的表彰。青蒿素的结构式如1所示。

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 ( $\text{pH} = 10$ ),  $\text{NaClO}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{NaClO}$  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  $\text{NaClO}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{NaClO}$  的作用。

(3) 制备实验中, 加  $\text{NaClO}$  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