

第 31 届中国化学奥林匹克(决赛)试题

(2017 年 11 月 25 日)

第 1 题 (11 分)

1-1 1.000 g 铝黄铜合金(设只含铜、锌、铝)与 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸反应,在 25°C 和 101.325 kPa 下测得放出的气体的体积为 149.3 cm^3 。将相同质量的该合金溶于足量热浓硫酸,在相同温度和压强下测得放出的气体的体积为 411.1 cm^3 。计算此铝黄铜合金中各组分的质量分数。

1-2(4 分)向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 水溶液中通入 SO_2 气体至溶液呈微酸性,析出白色沉淀 CuNH_4SO_3 。 CuNH_4SO_3 与足量的硫酸混合并微热,得到金属 Cu 等物质,本法制得的 Cu 呈超细粉末状,有重要用途。

1-2-1 写出生成 CuNH_4SO_3 的反应方程式。

1-2-2 写出 CuNH_4SO_3 与 H_2SO_4 作用的反应方程式,若反应在敞开反应器中进行,计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率。

1-2-3 若反应在密闭容器中进行,且酸量充足,计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率。并对此做出解释。

第 2 题 (12 分) 已知 $K_{a1}^\ominus (\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\ominus (\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-13}$, $K_{sp}^\ominus (\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$ 。

假定本题两杯中的液体体积始终等于 1.00 dm^3 ,且 H_2S 饱和溶液的浓度均等于 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。天平两盘各有一盛着 $1.0 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ 的烧杯,天平平衡。

2-1 向左杯中融入 2.72 g ZnCl_2 ,试通过计算说明,为使天平再次平衡需向右杯中加入多少克 Na_2O_2 ?

2-2 天平再次平衡后,向左杯中通入 H_2S 气体,充分反应且使 H_2S 达到饱和。接着向右杯中通入 H_2S 气体。试通过计算求出当天平第三次平衡时,右杯中溶液的 pH。

2-3 天平第三次平衡后,向左杯中缓缓通入 HCl 气体。试通过计算求出当杯中的沉淀刚好溶解掉一半时,溶液的 Cl^- 浓度。

2-4 拟使天平第四次平衡,需向右杯中通入多少克 HCl 气体?试通过计算加以说明。

第 3 题 (8 分) 某混合物含有下列物质中的 3 种或更多种,各 0.01 mol :

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NaCl 、 CaSO_4 、 K_2CrO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4Cl

将该混合物置于水中,充分反应后离心分离得到白色沉淀和 0.1 dm^3 无色溶液。向该溶液中通入 0.01 mol 氨气,无沉淀生成;若将氨气换成 0.01 mol NaF ,则有白色沉淀生成。

试指出该混合物中肯定存在的物质、肯定不存在的物质、不能判断是否存在的物质各有哪些。并对肯定存在的物质简要说明理由。

已知: $K_{a1}^\ominus (\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.3 \times 10^{-2}$

$K_{a2}^\ominus (\text{HSO}_3^-) = 6.2 \times 10^{-8}$

$K_b^\ominus (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$

$K_{sp}^\ominus (\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$

$K_{sp}^\ominus (\text{CaSO}_3) = 6.8 \times 10^{-8}$

$K_{sp}^\ominus (\text{MgSO}_3) = 3.2 \times 10^{-3}$

$K_{sp}^\ominus (\text{CaCrO}_4) = 7.1 \times 10^{-4}$

$K_{sp}^\ominus (\text{CaF}_2) = 5.3 \times 10^{-9}$

$K_{sp}^\ominus (\text{MgF}_2) = 5.2 \times 10^{-11}$

$K_{sp}^\ominus [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12}$

$K_{sp}^\ominus [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5.5 \times 10^{-6}$

第 4 题 (8 分) 人工合成的某固氮铁钼催化剂的组成分析方法如下:取一定量的样品加酸溶解并调至 pH 为 1。分成两份,第 2 份体积为第 1 份的两倍。第 1 份溶液以磺基水杨酸为指

示剂，用 EDTA 标准溶液滴至终点，消耗 24.40 mL。第 2 份先用沉淀法除去铁，用盐酸羟胺将 Mo(VI)还原成 Mo(V)，然后加入 25.00 mL EDTA 标准溶液，充分反应后，加入一定体积 pH 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，以二甲酚橙为指示剂，用 Zn^{2+} 标准溶液滴至终点，消耗 22.12 mL。

4-1 Zn^{2+} 标准溶液的配制：称取 0.3289 g 金属 Zn，溶解后转移至 250 mL 的容量瓶，定容。EDTA 溶液的标定：用移液管取 25.00 mL 上述 Zn^{2+} 标准溶液，以二甲酚橙作指示剂，用 EDTA 标准溶液滴至终点，消耗 20.24 mL。计算 Zn^{2+} 标准溶液和 EDTA 标准溶液的浓度。

4-2 实验误差用标准差表示。对 n 次测量结果作加减和乘除运算，运算结果 (Q) 的误差为

ΔQ ，其计算公式分别为 $\Delta Q_{\pm} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i)^2}$ 和 $\Delta Q_{\times} = |Q| \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i / q_i)^2}$ ，其中 Δq_i 为第 i 次测量值

q_i 的误差。已知分析天平称量的标准差为 0.1 mg，移液管、容量瓶和滴定管的标准差均为 0.01 mL，忽略其他误差因素，计算 4-1 中 EDTA 标准溶液浓度的最小标准差。

4-3 请计算该催化剂中 Fe 和 Mo 的原子个数之比。

4-4 欲在室温下配制 1.0 L pH 5.00 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，现有 11.8 g 醋酸钠，请计算需要加入醋酸 ($\rho=1.05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 的体积 (醋酸在水溶液中的 $K_a=1.8\times10^{-5}$)。

第 5 题 (17 分) 酸性溶液中 Ce(IV) 是一种强氧化剂，被用于定量分析和有机合成等领域。

5-1 尽管水溶液中 Ce^{4+} 强烈水解，但在高酸度溶液 ($[\text{HClO}_4]>6.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 中 Ce^{4+} 仍然会发生反应： $\text{Ce}^{4+}+\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Ce}^{3+}$ 。高氯酸溶液中 Ce^{4+} 与 OH⁻ 形成 4 种配合物的累积生成常数的对数分别为 $\lg\beta_1^\theta=14.76$ 、 $\lg\beta_2^\theta=28.04$ 、 $\lg\beta_3^\theta=40.53$ 、 $\lg\beta_4^\theta=51.86$ ，有关物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\theta$ 列于表 5-1。

表 5-1 物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 (298.15K)

物质	$\Delta_f G_m^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.10
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-157.20
$\text{H}^+(\text{aq})$	0
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$	-503.80

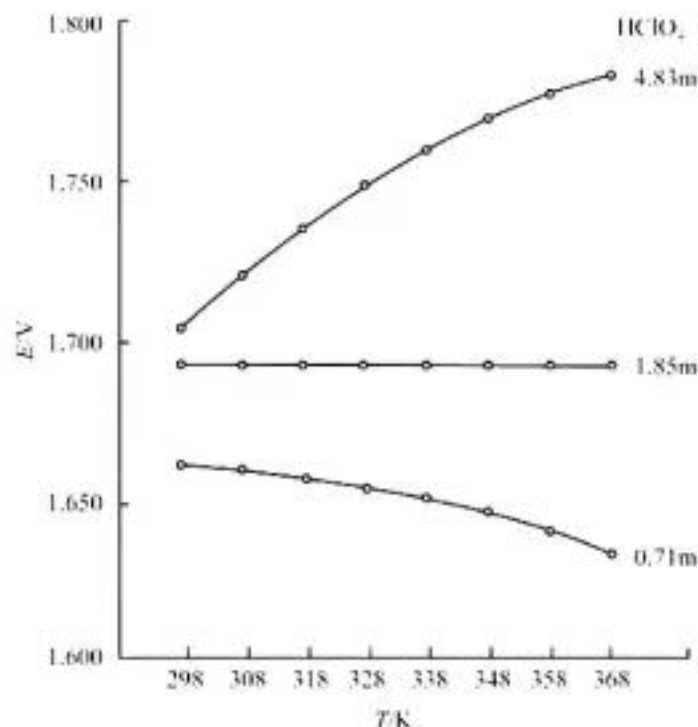
5-1-1 写出 Ce^{4+} 水解反应的一般表达式、标准水解平衡常数的一般表达式。

5-1-2 写出 Ce^{4+} 与 OH⁻ 形成配合物反应的一般表达式、标准累计生成常数 β_i^θ 的一般表达式。

5-1-3 求 Ce^{4+} 水解反应生成的 4 种氢氧化物的 $\Delta_f G_m^\theta$ 。

5-1-4 当 pH<8， Ce^{3+} 不水解。当 HClO_4 浓度 $<6.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电位是溶液的 pH、Ce(IV) 配合物的 β_i^θ 、有关物种浓度的函数，试导出这一函数关系。

5-2 在 HClO_4 溶液中， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电位与温度的关系如下图所示。



根据上图指出，当 HClO_4 浓度大于或小于 1.85 m 时， Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 的反应的熵变 ΔS 大于 0、等于 0 或小于 0，并说明反应焓变 ΔH 的相应变化情况。

5-3 采用分光光度法研究了高氯酸中 Ce(IV) 对有机物 ATF 的氧化反应。所有动力学测试都在准一级条件下进行，即 ATF 的浓度大大过量于 $[\text{Ce(IV)}]$ 。研究发现， Ce(IV) 氧化 ATF 的应对 Ce(IV) 的分级数为一，求得的表观一级速率常数 $k_{\text{表}}$ 列于表 5-2。该反应的化学计量反应式如下：

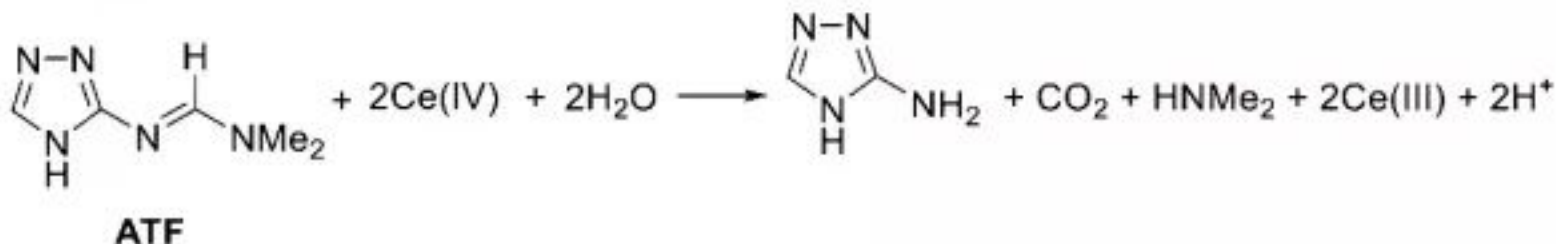
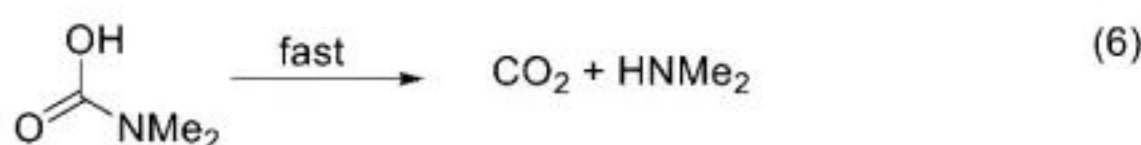
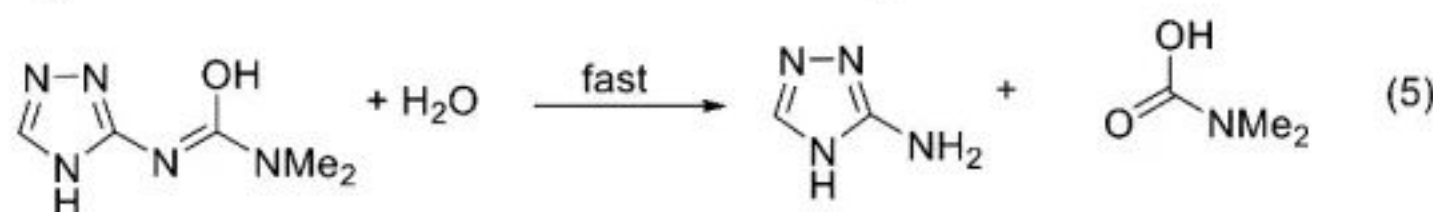
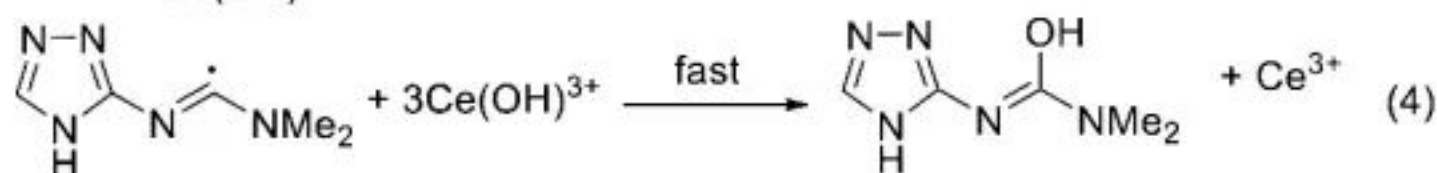
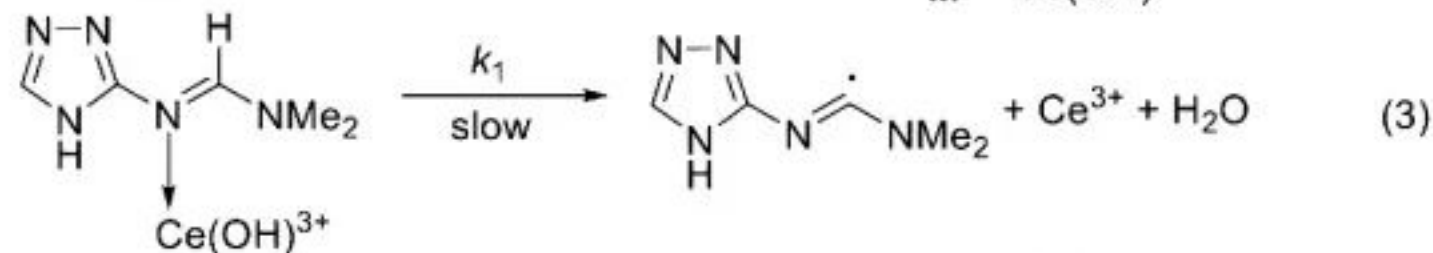
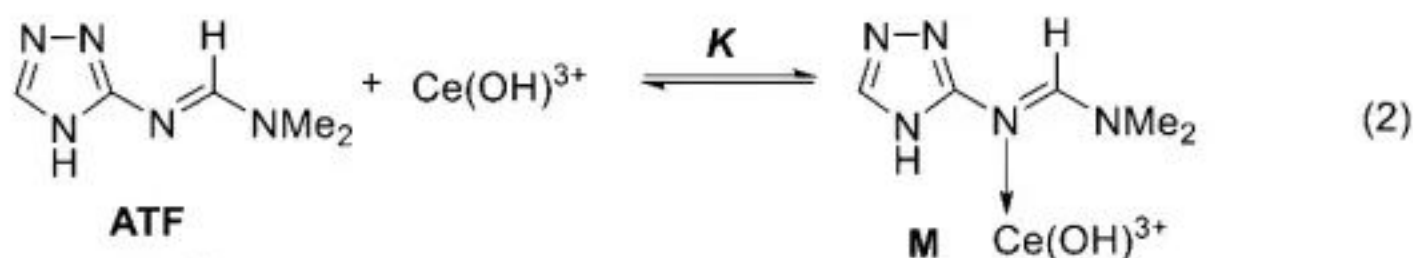
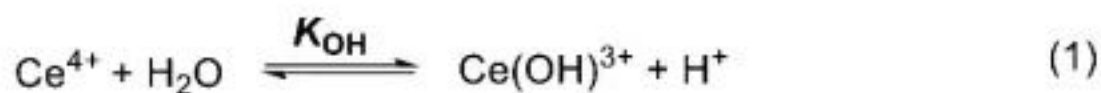


表 5-2 $[\text{ATF}]$ 和 $[\text{H}^+]$ 对 Ce(IV) 氧化 ATF 的反应的 $k_{\text{表}}$ 的影响
(293.3 K, $[\text{Ce(IV)}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$[\text{ATF}] / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[\text{H}^+] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$k_{\text{表}} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
3.0	0.5	16.2
4.0	0.5	19.4
5.0	0.5	24.3
7.0	0.5	32.5
9.0	0.5	40.9
6.0	0.2	46.1
6.0	0.3	39.9
6.0	0.4	34.2
6.0	0.6	24.9
6.0	0.8	18.5

结果表明， Ce(IV) 氧化 ATF 的反应是自由基反应。在题给酸度条件下， Ce(III) 不水解，于是提出如下反应机理：



已知: $K_{\text{OH}}=0.27 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $K=120 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

5-3-1 请根据以上反应机理, 导出 Ce(IV)氧化 ATF 反应的速率方程, 并给出 $k_{\text{表}}$ 的表达式。

5-3-2 根据 $k_{\text{表}}$ 的表达式, 结合表 5-2, 讨论 $[\text{ATF}]$ 对 $k_{\text{表}}$ 的影响, 指出反应对 ATF 的级数大于 1 或小于 1。

5-3-3 根据 $k_{\text{表}}$ 的表达式, 结合表 5-2, 讨论 $[\text{H}^+]$ 对 $k_{\text{表}}$ 的影响。

第6题 (14分) 六亚甲基四胺 (HMTA) 是一个与金刚烷的结构类似的杂环多面体化合物。广泛应用于有机合成, 染料和医药等工业中。HMTA 晶体是一种电光材料, 其折射率可被外电场改变, 在激光技术中具有广泛应用。该晶体属于立方晶系, 正当晶胞参数 $a = 7.02 \times 10^2 \text{ pm}$ 。晶体结构的正视图分别如图 6-A 和图 6-B 所示, 其中图 6-B 是沿 a 方向的投影。

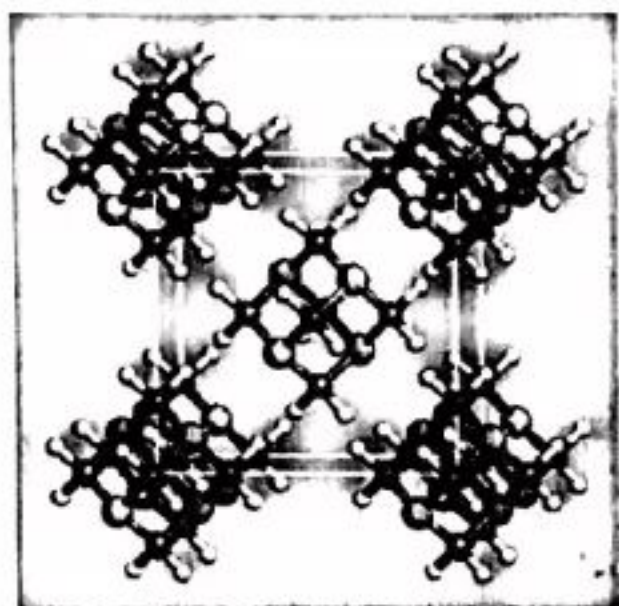


图 6-A

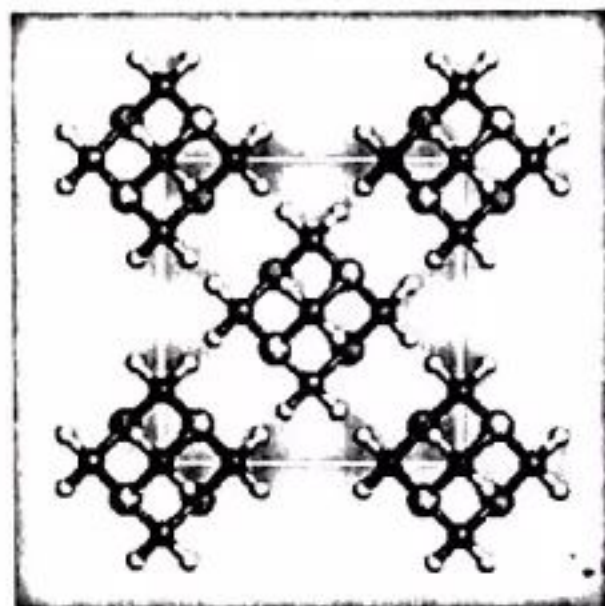


图 6-B

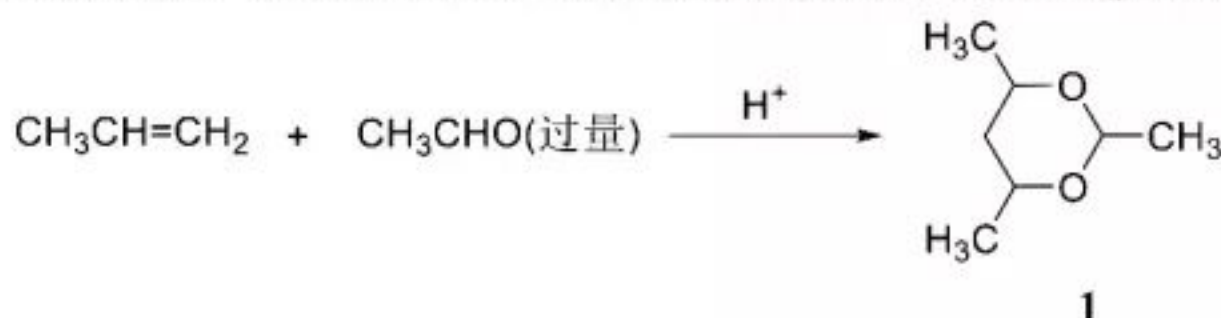
6-1 画出 HMTA 分子的结构图；说明其最高对称轴的名称、方位和数目。

6-2-1 指出 HMTA 晶体中作周期性重复的最小结构单元;说明 1 个正当晶胞中有多少个这样的结构单元。

- 6-2-2 写出该晶体最高对称轴的名称或记号、方向，以及特征对称元素的名称和取向。
- 6-3 晶体的宏观对称性与构成该晶体的分子的对称性是否完全相同？从下列物质中选择实例说明：HMTA、CO₂、(NH₂)₂CO、Fe(C₅H₅)₂、C₆H₆、C₆₀
- 6-4-1 指出 HMTA 晶体的点阵型式；说明该点阵的轴次最高的对称轴及其方向。
- 6-4-2 假设图 6-A 所示的正当晶胞中心的分子取向不同于顶点的分子，晶体的点阵型式是什么？
- 6-4-3 计算每个正当晶胞中 C—H...N 氢键的数目。
- 6-4-4 从结构化学角度简述该晶体格外稳定的原因。
- 6-5 计算 HMTA 晶体的密度 ρ 。

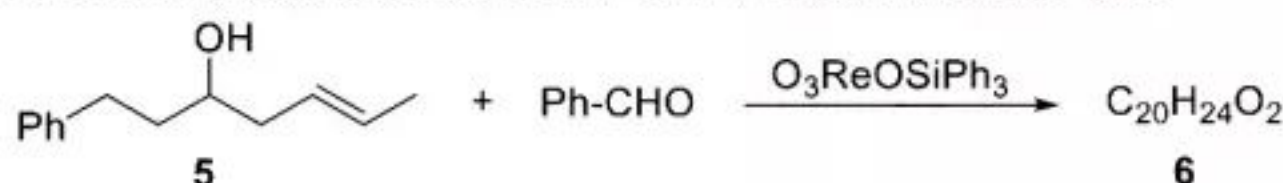
第 7 题 (16 分)

丙烯与过量的乙醛在酸催化及低于 70°C 条件下反应生成化合物 1，如果丙烯与乙醛的摩尔比为 1:1 且反应温度高于 70°C，则主要产物为 2,4-戊二醇（化合物 3）和 3-戊烯-2-醇（化合物 4）。进一步研究表明，化合物 1,3,4 的生成经过相同的关键中间体 2([C₅H₁₁O]⁺)。

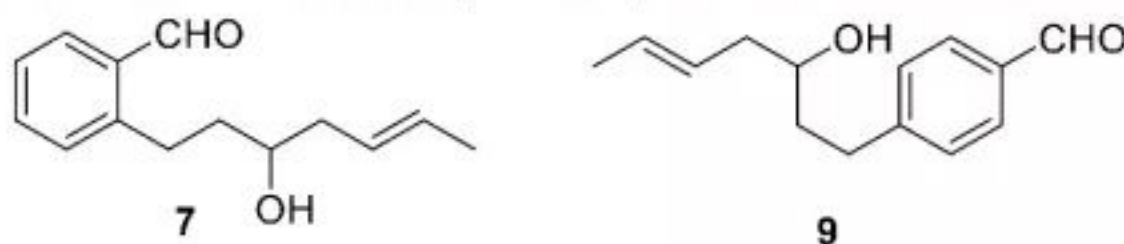


7-1 请用反应机理解释产物 1,3,4 的生成过程并指出关键中间体 2 的构造式。

7-2 化合物 5 在 Lewis 酸 O₃ReOSiPh₃ 催化下与苯甲醛反应得到化合物 6:

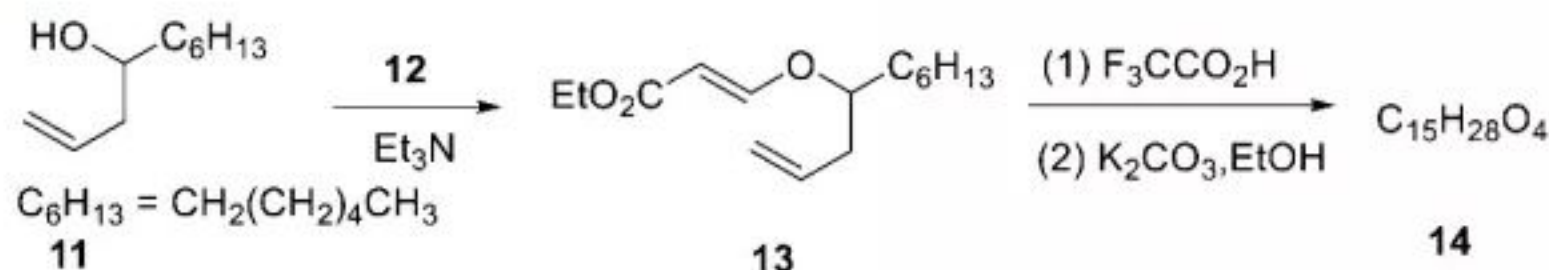


在 O₃ReOSiPh₃ 催化下化合物 7 转化为 8(C₁₄H₁₈O₂), 而 7 的异构体 9 则转化为 10(C₂₈H₃₆O₄)。



请画出 6、8 和 10 的构造式。

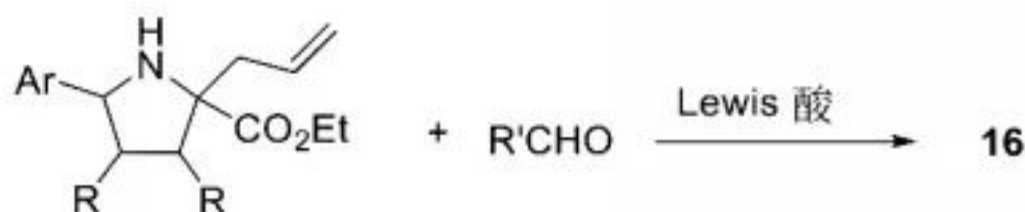
7-3 化合物 11 经下列反应生成 14:



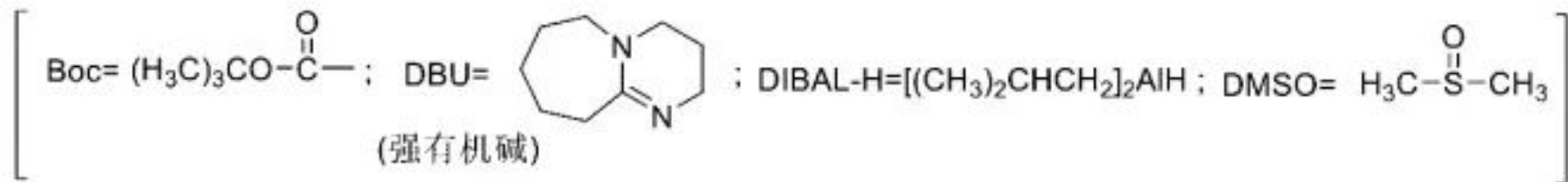
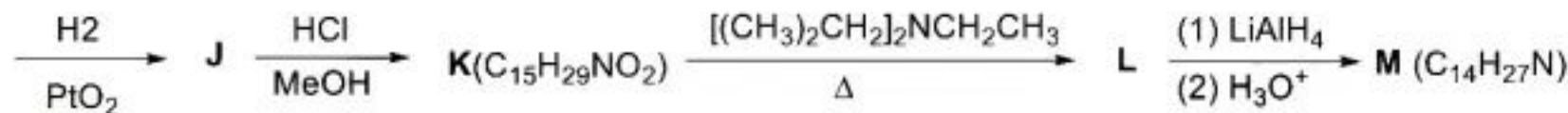
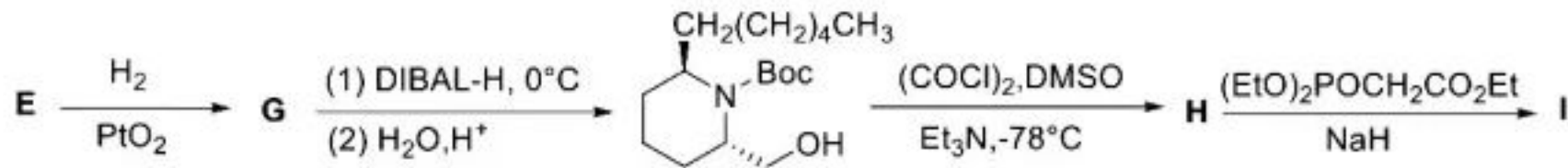
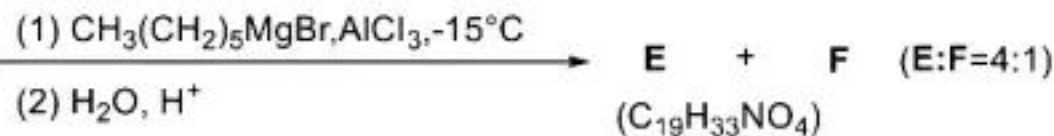
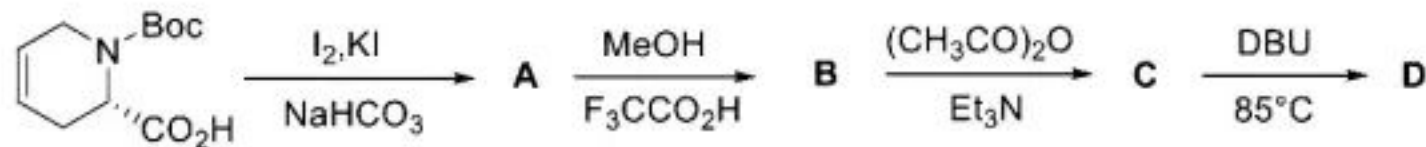
7-3-1 请画出化合物 12,14 的构造式及构型为(2S,4S,6S)-14 的最稳定构象式。

7-3-2 化合物 13 如用 TiCl₄ 处理，则得到含氯的产物 15(C₁₅H₂₇ClO₃)，请画出 15 的构造式。

7-4 画出下列反应的主要产物 16 的构造式。



第 8 题 (14 分) 某生物碱 M 的立体选择性合成方法如下:



8-1 画出上述合成路线中化合物 **A-M** 的立体结构式。

8-2 请说明产物 **E** 比 **F** 多的原因。

第31届中国化学奥林匹克(决赛)试题、解答与评分标准

(2017年11月25日)

营员号: _____

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	总分
满分	11	12	8	8	17	14	16	14	100
得分									
评卷人									

- 考试时间4小时。迟到超过半小时不得入场,开考后1小时内不得离开考场。发出**开始**指令后方可答题;发出**停止**指令后,须立即停止答题,否则,正在解答的试题以0分计。
- 将试(答)卷装入信封(勿封口),置于桌面,静候监考人收卷。监考人发出**退场**指令后方可离开考场。
- 需去卫生间者,向监考人举手示意,在工作人员引领下去、回。
- 在试(答)卷首页指定位置写上你的参赛号(营员号)。
- 凡要求计算或推导的,须示出计算或推导过程。无计算或推导过程,即使结果正确也不得分。
- 将计算或推导过程以及结果写在指定的卷面空格内,写于非指定位置的解答一律无效。
- 只能使用黑色墨水笔或黑色圆珠笔,用铅笔解答的部分(包括作图)无效。
- 允许使用非编程计算器和直尺等文具。
- 禁用涂改液和修正带,否则,整个答卷无效。
- 修正解答须按规范写于卷面明显处,不得写于另纸并将其粘贴于原解答处将其覆盖。
- 提供两张草稿纸,考试结束由监考人收回。但草稿不予评判。
- 写有与试题无关的任何文字及符(记)号的答卷一律作废。
- 本试(答)卷共19页,包括封页、成绩统计、考试指南、元素周期表和有关物理量常数。
- 试(答)卷已装订成册,不得拆散。

部分元素原子量

部分元素原子量																					
H 1.008																	He 4.003				
Li 6.941	Be 9.012															B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31															Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80				
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.96	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29				
Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (209)	At (210)	Rn (222)				

有关物理量常量

$$h = 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.31441 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_w^\ominus = 1.009 \times 10^{-14} \text{ (298.15 K)}$$

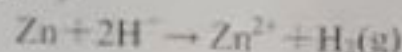
自主招生在线

第1题 (11分)

1-1 1.000 g 铝黄铜合金(设只含铜、锌、铝)与 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸反应, 在 25°C 和 101.325 kPa 下测得放出的气体的体积为 149.3 cm^3 。将相同质量的该合金溶于足量热浓硫酸, 在相同温度和压强下测得放出的气体的体积为 411.1 cm^3 。计算此铝黄铜合金中各组分的质量分数。

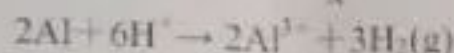
设 1.000g 样品中各组分的摩尔数分别为: $n(\text{Zn})=x$, $n(\text{Al})=y$, $n(\text{Cu})=z$ 。

Cu 不能与 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸反应, 而 Al 和 Zn 均能, 放出 H_2 (在 25°C 和 101.325 kPa 下的总体积为 149.3 cm^3):



x

x

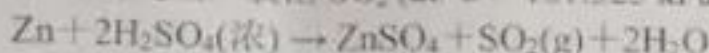


y

$3/2 y$

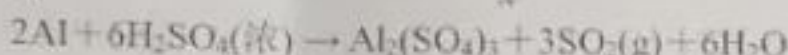
1 分

铜、锌、铝皆能与热浓硫酸反应, 放出 SO_2 (25°C , 101.325 kPa , 总体积 411.1 cm^3):



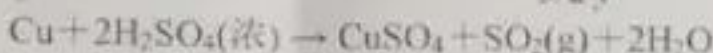
x

x



y

$3/2 y$



z

z

1.5 分

$$n(\text{H}_2) = pV/(RT) = 101.325 \times 0.1493 / (8.314 \times 298.15) = 6.103 \times 10^{-3} \text{ (mol)} \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$n(\text{SO}_2) = pV/(RT) = 101.325 \times 0.4111 / (8.314 \times 298.15) = 1.680 \times 10^{-2} \text{ (mol)} \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$x + 3/2 y = 6.103 \times 10^{-3} \quad \text{①} \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$x + 3/2 y + z = 1.680 \times 10^{-2} \quad \text{②} \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$z = 1.680 \times 10^{-2} - 6.103 \times 10^{-3} = 1.070 \times 10^{-2} = n(\text{Cu}) \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$m(\text{Cu}) = M(\text{Cu}) \times n(\text{Cu}) = 63.546 \text{ g mol}^{-1} \times 1.070 \times 10^{-2} \text{ mol} = 0.680 \text{ g}$$

$$w\%(\text{Cu}) = (0.680 \text{ g} / 1.000 \text{ g}) \times 100\% = 68.0\% \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$m(\text{Zn}) + m(\text{Al}) = 1.000 \text{ g} - 0.680 \text{ g} = 0.320 \text{ g} \quad \text{③}$$

$$m(\text{Zn})/M(\text{Zn}) + 3/2 m(\text{Al})/M(\text{Al}) = 6.103 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Zn})/65.38 \text{ g mol}^{-1} + 3/2 m(\text{Al})/26.982 \text{ g mol}^{-1} = 6.103 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{④}$$

$$\text{式③和④联立, 解得 } m(\text{Zn}) = 0.290 \text{ g}, m(\text{Al}) = 0.030 \text{ g} \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$w\%(\text{Zn}) = (0.290 \text{ g} / 1.000 \text{ g}) \times 100\% = 29.0\% \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$w\%(\text{Al}) = 3.0\% \quad 0.5 \text{ 分}$$

凡概念正确、思路与计算合理、结果(含单位和有效数字)正确, 皆可得满分。

1-2 (4分) 向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 水溶液中通入 SO_2 气体至溶液呈微酸性, 析出白色沉淀 CuNH_4SO_3 。
 CuNH_4SO_3 与足量的硫酸混合并微热, 得到金属 Cu 等物质, 本法制得的 Cu 呈超细粉末状, 有重要用途。

1-2-1 写出生成 CuNH_4SO_3 的反应方程式。



1 分

1-2-2 写出 CuNH_4SO_3 与 H_2SO_4 作用的反应方程式, 若反应在敞开反应器中进行, 计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率。

CuNH_4SO_3 与 H_2SO_4 混合发生反应生成 SO_2 气体, Cu^+ 在酸性条件下歧化为 Cu^{2+} 和 Cu :
 $2\text{CuNH}_4\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 Cu 的转化率为 50%。 1.5 分

1-2-3 若反应在密闭容器中进行, 且酸量充足, 计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率, 并对此作出解释。

100%。

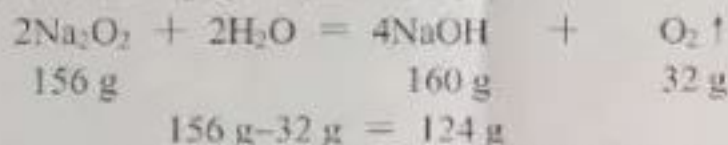
0.5 分

在密闭容器中, 反应生成的 SO_2 将 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ , Cu^+ 再歧化, 循环往复。因为 SO_2 循环使用, 直至所有 Cu(II) 都成为 Cu , 故 Cu 元素的转化率可达 100%。 1 分

第 2 题 (12 分) 已知: $K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\ominus(\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-13}$, $K_{sp}^\ominus(\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$ 。假定本题两杯中的液体体积始终等于 1.00 dm^3 , 且 H_2S 饱和溶液的浓度均等于 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 。天平两盘各有一盛着 $1.0 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ 的烧杯, 天平平衡。

2-1 向左杯中溶入 2.72 g ZnCl_2 , 试通过计算说明, 为使天平再次平衡需向右杯中加入多少克 Na_2O_2 ?

右杯中加入 Na_2O_2 , 发生如下反应:



即加入 $156 \text{ g Na}_2\text{O}_2$ 会使右杯中的质量增加 124 g 。

设需加入 $x \text{ g Na}_2\text{O}_2$ 天平平衡, 则有

$$156 / 124 = x / 2.72$$

解得 $x = 3.42 \text{ g}$

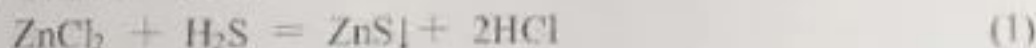
即加入 $3.42 \text{ g Na}_2\text{O}_2$ 后, 实现平衡。

2 分

2-2 天平再次平衡后, 向左杯中通入 H_2S 气体, 充分反应且使 H_2S 达到饱和。接着向右杯中通入 H_2S 气体。试通过计算求出当天平第三次平衡时, 右杯中溶液的 pH。

左杯中曾加入 2.72 g ZnCl_2 , $M(\text{ZnCl}_2) = 136 \text{ g mol}^{-1}$, 故杯中有
 $2.72 \text{ g} / 136 \text{ g mol}^{-1} = 0.0200 \text{ mol ZnCl}_2$

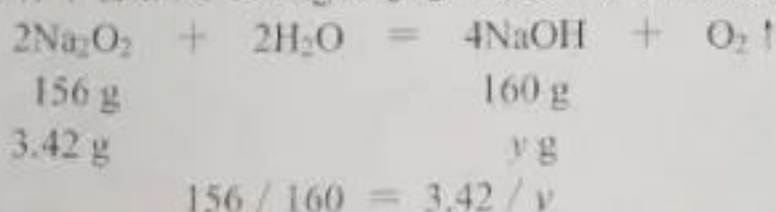
左杯中发生如下反应:



生成 0.0200 mol ZnS , 沉淀消耗掉 $0.0200 \text{ mol H}_2\text{S}$, 饱和溶液含 $0.100 \text{ mol H}_2\text{S}$ 。故左杯共加入了 $0.120 \text{ mol H}_2\text{S}$ 。 1 分

为使天平平衡, 右杯也要加入 $0.120 \text{ mol H}_2\text{S}$ 。

右杯中曾加入 $3.42 \text{ g Na}_2\text{O}_2$, 设反应后将生成 $y \text{ g NaOH}$:



解得 $y = 3.51 \text{ g}$

故右杯中有 $3.51 / 40 = 0.0878 \text{ (mol) NaOH}$ 1分

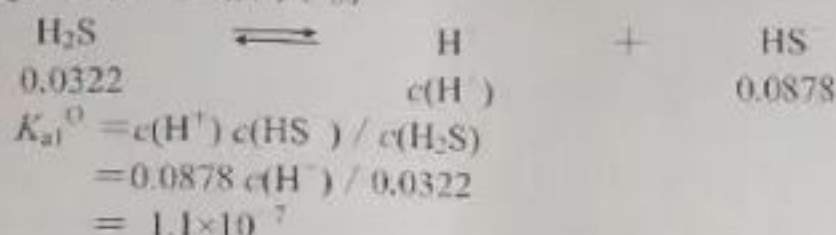
右杯发生的反应为:



反应将消耗 $0.0878 \text{ mol H}_2\text{S}$, 并生成 $\text{NaHS } 0.0878 \text{ mol}$. 剩余 H_2S 为

$$0.120 - 0.0878 = 0.0322 \text{ (mol)} \quad 1 \text{ 分}$$

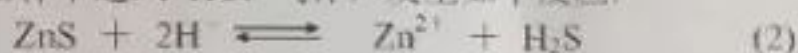
由 H_2S 的第一步解离平衡



$$\text{解得 } c(\text{H}^+) = 4.03 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{pH} = 7.40 \quad 1 \text{ 分}$$

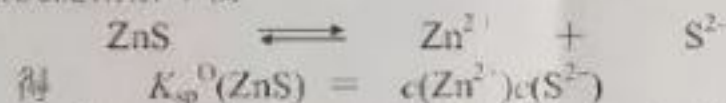
2-3 天平第三次平衡后, 向左杯中缓缓通入 HCl 气体。试通过计算求出当杯中的沉淀刚好溶解掉一半时, 溶液的 Cl^- 浓度。

向左杯中通入 HCl 气体, 发生如下反应:



0.0200 mol 的 ZnS 溶解一半, 杯中 $c(\text{Zn}^{2+}) = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ 。

由沉淀溶解平衡



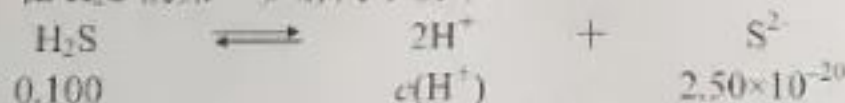
$$c(\text{S}^{2-}) = K_{sp}^\ominus(\text{ZnS}) / c(\text{Zn}^{2+}) = 2.5 \times 10^{-22} / 0.0100$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 2.50 \times 10^{-20} \text{ mol dm}^{-3} \quad 1 \text{ 分}$$

由 0.0100 mol ZnS 溶解下来的 S^{2-} 与 H^+ 结合成 $0.0100 \text{ mol H}_2\text{S}$ 。

由于左杯中 H_2S 已经饱和, 故生成的 $0.0100 \text{ mol H}_2\text{S}$ 将全部逸出。这一过程消耗掉 0.0200 mol H^+ , 且保持 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 。

在 H_2S 的第一步解离平衡中



$$K_{a1}^\ominus K_{a2}^\ominus = [c(\text{H}^+)]^2 c(\text{S}^{2-}) / c(\text{H}_2\text{S})$$

$$\text{所以 } c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1}^\ominus K_{a2}^\ominus c(\text{H}_2\text{S}) / c(\text{S}^{2-})}$$

$$= \sqrt{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} \times 0.100 / 2.50 \times 10^{-20}}$$

$$\text{解得 } c(\text{H}^+) = 0.240 \text{ mol dm}^{-3} \quad 2 \text{ 分}$$

这个浓度是平衡时溶液的 $c(\text{H}^+)$ 。

根据反应式(1), 左杯中还生成有 0.0400 mol H^+ 和 0.0400 mol Cl^- 。

通入的 HCl 应在 0.240 mol 基础上去掉杯中原有的 0.0400 mol , 再加上逸出的 H_2S 带走的 0.0200 mol 。故加入的 HCl 为 0.220 mol 。

左杯中加入的 Cl^- 为 0.220 mol , 原有的 Cl^- 为 0.0400 mol , 故杯中 $c(\text{Cl}^-) = 0.260 \text{ mol dm}^{-3}$ 。 1分

2-4 拟使天平第四次平衡, 需向右杯中通入多少克 HCl 气体? 试通过计算加以说明。

在前述过程中, 左杯加入了 0.220 mol HCl 而逸出 $0.0100 \text{ mol H}_2\text{S}$ 。故左杯增重 1分

$$36.5 \text{ g mol}^{-1} \times 0.22 \text{ mol} - 34 \text{ g mol}^{-1} \times 0.010 \text{ mol} = 7.69 \text{ g}$$

7.69 g HCl 相当于 $7.69 \text{ g} / 36.5 \text{ g mol}^{-1} = 0.211 \text{ mol HCl}$

通过加入 HCl, 需使右杯增重 7.69 g, 才能使天平第四次平衡。在向右杯通入 HCl 的过程中发生如下反应:



加入的 0.211 mol HCl 足以使右杯中的 0.0878 mol NaHS 完全转化为 H_2S 。这 0.0878 mol H_2S 加上杯中已有的 0.0322 mol H_2S , 共 0.120 mol H_2S , 将使 H_2S 饱和并逸出 0.020 mol, 减重 0.680 g。

所以需要在 7.69 g 的基础上再多加入 0.680 g HCl, 才能使天平第四次平衡:

$$7.69 \text{ g} + 0.680 \text{ g} = 8.37 \text{ g}$$

1 分

第3题(8分) 某混合物含有下列物质中的 3 种或更多种, 各 0.01 mol:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NaCl 、 CaSO_4 、 K_2CrO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4Cl

将该混合物置于水中, 充分反应后离心分离得到白色沉淀和 0.1 dm^3 无色溶液。向该溶液中加入 0.01 mol 氨气, 无沉淀生成; 若将氨气换成 0.01 mol NaF, 则有白色沉淀生成。

试指出该混合物中肯定存在的物质、肯定不存在的物质、不能判断是否存在的物质各有哪些。并对肯定存在的物质简要说明理由。

已知: $K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.3 \times 10^{-2}$

$K_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6.2 \times 10^{-8}$

$K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$

$K_{sp}^\ominus(\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$

$K_{sp}^\ominus(\text{CaSO}_3) = 6.8 \times 10^{-8}$

$K_{sp}^\ominus(\text{MgSO}_3) = 3.2 \times 10^{-3}$

$K_{sp}^\ominus(\text{CaCrO}_4) = 7.1 \times 10^{-4}$

$K_{sp}^\ominus(\text{CaF}_2) = 5.3 \times 10^{-9}$

$K_{sp}^\ominus(\text{MgF}_2) = 5.2 \times 10^{-11}$

$K_{sp}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12}$

$K_{sp}^\ominus[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5.5 \times 10^{-6}$

肯定存在的物质 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ NH_4Cl $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ CaSO_4

肯定不存在的物质 K_2CrO_4

不能判断是否存在的物质 NaCl

共 4 分, 多填物质扣分, 每空不得负分。

理由: CaSO_3 、 CaSO_4 、 MgSO_4 相比, CaSO_3 的溶度积很小, 所以充分反应后沉淀只能转化成 CaSO_3 。

故混合物中肯定存在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 CaSO_4 。

2 分

由沉淀溶解平衡, 可以求出溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 和 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 。



得 $K_{sp}^\ominus = c(\text{Ca}^{2+})c(\text{SO}_3^{2-})$

$$\begin{aligned} \text{所以 } c(\text{Ca}^{2+}) &= c(\text{SO}_3^{2-}) = \sqrt{K_{sp}^\ominus} \\ &= \sqrt{6.8 \times 10^{-8}} = 2.6 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$K_{sp}^\ominus(\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$$

$$K_{sp}^\ominus(\text{MgSO}_3) = 3.2 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

CaSO_4 、 MgSO_3 沉淀均不能生成。

加入 NaF 后生成的白色沉淀只能 MgF_2 ，故 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 肯定存在。剩余的 $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ 与 0.1 mol dm^{-3} 的 Mg^{2+} 相比，可以忽略。 1 分

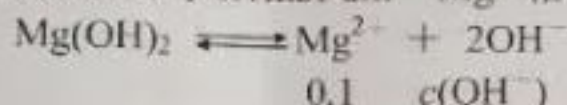
将 0.01 mol 氨气溶于溶液中，无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成，是因为 NH_4^+ 的存在，抑制了 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离：



导致 OH^- 的不足造成的。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 中的 NH_4^+ 尚不足以抑制 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离，故 NH_4Cl 必须存在于混合物中。 1 分

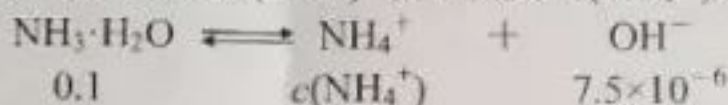
由沉淀溶解平衡，可以求出与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Mg}^{2+}$ 相平衡的 $c(\text{OH}^-)$ ：



$$K_{\text{sp}}^\ominus = c(\text{Mg}^{2+})[c(\text{OH}^-)]^2$$
$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_{\text{sp}}^\ominus / c(\text{Mg}^{2+})}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{5.6 \times 10^{-12} / 0.1} = 7.5 \times 10^{-6}$$

再由酸碱解离平衡，求出与该 $c(\text{OH}^-)$ 相平衡的 $c(\text{NH}_4^+)$ ：



$$K_{\text{b}}^\ominus = c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-) / c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

$$c(\text{NH}_4^+) = K_{\text{b}}^\ominus c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) / c(\text{OH}^-)$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \times 0.1 / (7.5 \times 10^{-6})$$

$$c(\text{NH}_4^+) = 0.24 \text{ mol dm}^{-3}$$

所以维持 Mg^{2+} 不沉淀的 NH_4^+ 的浓度为 0.24 mol dm^{-3} 。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 中的 NH_4^+ 在体系中形成的 $c(\text{NH}_4^+)$ 为 0.2 mol dm^{-3} 。不足以抑制 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离。故 NH_4Cl 必须存在于混合物中。

第 4 题 (8 分) 人工合成的某固氮铁钼催化剂的组成分析方法如下：取一定质量的样品加酸溶解并调至 pH 为 1。分成两份，第 2 份体积为第 1 份的两倍。第 1 份溶液以磺基水杨酸为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴至终点，消耗 24.40 mL 。第 2 份溶液先用沉淀法除去铁，用盐酸羟胺将 Mo(VI) 还原成 Mo(V) ，然后加入 25.00 mL EDTA 标准溶液，充分反应后，加入一定体积 pH 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，以二甲酚橙为指示剂，用 Zn^{2+} 标准溶液滴至终点，消耗 22.12 mL 。

4-1 Zn^{2+} 标准溶液的配制：称取 0.3289 g 金属 Zn，溶解后转移至 250 mL 容量瓶，定容。EDTA 溶液的标定：用移液管取 25.00 mL 上述 Zn^{2+} 标准溶液，以二甲酚橙作指示剂，用 EDTA 标准溶液滴至终点，消耗 20.24 mL 。计算 Zn^{2+} 标准溶液和 EDTA 标准溶液的浓度。

$$c_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}} / M_{\text{Zn}}}{V} = \frac{0.3289 \text{ g} / 65.39 \text{ g mol}^{-1}}{0.2500 \text{ L}} = 0.02012 \text{ mol L}^{-1}$$

1 分

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{(cV)_{\text{Zn}}}{V_{\text{EDTA}}} = \frac{0.02012 \text{ mol L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL}}{20.24 \text{ mL}} = 0.02482 \text{ mol L}^{-1}$$

1 分

4-2 实验误差常用标准差表示。对 n 次测量结果作加减和乘除运算，运算结果 (Q) 的误差为 ΔQ ，其计算公式分别为 $\Delta Q_{\pm} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i)^2}$ 和 $\Delta Q_{\times} = |Q| \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i / q_i)^2}$ ，其中 Δq_i 为第 i 次测量值 q_i 的误差。已知分析天平称量的标准差为 0.1 mg ，移液管、容量瓶和滴定管的标准差均为 0.01 mL ，忽略其他误差因素，计算 4-1 中 EDTA 标准溶液浓度的最小标准差。

$$\Delta m_{\text{Zn}} = \sqrt{(0.1 \text{ mg})^2 + (0.1 \text{ mg})^2}$$

$$\Delta V_{250\text{mL}} = 0.01 \text{ mL}$$

$$\Delta V_{\text{EDTA}} = \Delta V_{25\text{mL}} = \sqrt{(0.01 \text{ mL})^2 + (0.01 \text{ mL})^2}$$

$$\Delta c_{\text{Zn}} = |c_{\text{Zn}}| \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{\text{Zn}}}{m_{\text{Zn}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{250\text{mL}}}{V_{250\text{mL}}}\right)^2}$$

$$\Delta c_{\text{EDTA}} = |c_{\text{EDTA}}| \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{\text{Zn}}}{c_{\text{Zn}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{25\text{mL}}}{V_{25\text{mL}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}}\right)^2} \quad 1 \text{ 分}$$

取 4-2 所得值代入计算得：

$$\Delta c_{\text{EDTA}} = 2 \times 10^{-5} (\text{mol L}^{-1}) \quad 1 \text{ 分}$$

计算 ΔV_{EDTA} 、 $\Delta V_{25\text{mL}}$ 、 Δm_{Zn} 、 $\Delta V_{250\text{mL}}$

时测量次数 n 错误扣 0.25 分，公式运用正确得 1 分。

4-3 请计算该催化剂中 Fe 与 Mo 的原子个数之比。

$$n_{\text{Fe}} : n_{\text{Mo}} = (0.02482 \text{ mol L}^{-1} \times 0.02440 \text{ L}) / (0.02482 \text{ mol L}^{-1} \times 0.02500 \text{ L} - 0.02012 \text{ mol L}^{-1} \times 0.02212 \text{ L}) \times 2 = 6.904 \approx 7$$

2 分

4-4 欲在室温下配制 1.0 L pH 5.00 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 现有 11.8 g 醋酸钠, 请计算需要加入醋酸 ($\rho=1.05 \text{ g mL}^{-1}$) 的体积 (醋酸在水溶液中的 $K_a=1.8 \times 10^{-5}$)。

$$c_b = \frac{m/M}{V} = \frac{11.8 \text{ g} / (82.0 \text{ g mol}^{-1})}{1.0 \text{ L}} = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$$

0.5 分

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_b}{c_a}$$

$$5.00 = 4.74 + \lg \frac{0.144 \text{ mol L}^{-1}}{c_a} \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$\text{解得 } c_a = 0.0799 \text{ mol L}^{-1} \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$V_{\text{HAc}} = \frac{c_a V M}{\rho} = \frac{0.0799 \text{ mol L}^{-1} \times 1.0 \text{ L} \times 60.0 \text{ g mol}^{-1}}{1.05 \times 10^3 \text{ g L}^{-1}} = 4.6 \text{ mL} \quad 0.5 \text{ 分}$$

若单位不采用 mL 而用 L, 精确到小数点后一位结果为 0.0 L, 扣 0.5 分。

第 5 题 (17 分) 酸性溶液中 Ce(IV) 是一种强氧化剂, 被用于定量分析和有机合成等领域。

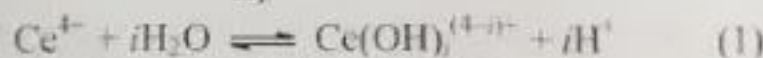
5-1 尽管水溶液中 Ce^{4+} 强烈水解, 但在高酸度溶液 ($[\text{HClO}_4] > 6.05 \text{ mol kg}^{-1}$) 中 Ce^{4+} 仍然会发生反应: $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ 。高氯酸溶液中 Ce^{4+} 与 OH^- 形成 4 种配合物的累积生成常数的对数分别为 $\lg \beta_1^\ominus = 14.76$ 、 $\lg \beta_2^\ominus = 28.04$ 、 $\lg \beta_3^\ominus = 40.53$ 、 $\lg \beta_4^\ominus = 51.86$, 有关物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 列于表 5-1。

表 5-1 物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 (298.15 K)

物质	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.10
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-157.20
$\text{H}^+(\text{aq})$	0
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$	-503.80

5-1-1 写出 Ce^{4+} 水解反应的一般表达式、标准水解平衡常数的一般表达式。

$$K_i^\ominus$$



0.5 分

$$K_i^\ominus = [\text{Ce}(\text{OH})_i]^{(4-i)+} ([\text{H}^+]/m^\ominus)^i / [\text{Ce}^{4+}] \quad (2)$$

0.5 分

式中, $i=1, 2, 3, 4$, $m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ 。

5-1-2 写出 Ce^{4+} 与 OH^- 形成配合物反应的一般表达式、标准累积生成常数 $\beta_i^\ominus$ 的一般表达式。

$$\beta_i^\ominus$$



0.5 分

$$\beta_i^\ominus = [\text{Ce}(\text{OH})_i]^{(4-i)-} / \{[\text{Ce}^{4+}][\text{OH}^-/m^\ominus]^i\}$$

式中, $i=1, 2, 3, 4$ 。

5-1-3 求 Ce^{4+} 水解反应生成的4种氢氧化物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 。

式(2)可表示为:

$$K_i^\ominus = [\text{Ce}(\text{OH})_i]^{(4-i)+} ([\text{H}^+]/m^\ominus)^i / ([\text{OH}^-]/m^\ominus)^i / [\text{Ce}^{4+}] ([\text{OH}^-]/m^\ominus)^i = \beta_i^\ominus (K_w^\ominus)^i$$

Ce^{4+} 水解反应的标准摩尔吉布斯自由能变为:

$$\Delta_i G_m^\ominus = -RT \ln K_i^\ominus$$

0.5分

$$\Delta_i G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ce}(\text{OH})_i^{(4-i)+}) + i\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ce}^{4+}, \text{aq}) - i\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ce}(\text{OH})_i^{(4-i)+}) = [-5.7077 \times (\lg \beta_i^\ominus + i \lg K_w^\ominus) - 503.80 - i \times 237.10] \text{ kJ mol}^{-1}$$

1分

利用题给数据, 由上式可求得 Ce^{4+} 的4个水解物种的 $\Delta_f G_m^\ominus$, 计算结果列于下表。

物种	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$	-745.26
$\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$	-978.27
$\text{Ce}(\text{OH})_3^{+}$	-1206.77
$\text{Ce}(\text{OH})_4$	-1428.65

$\Delta_f G_m^\ominus$ 的计算, 每个物种 0.25 分, 共 1 分。

5-1-4 当 $\text{pH} < 8$, Ce^{3+} 不水解。当 HClO_4 浓度 $< 6.05 \text{ mol kg}^{-1}$ 时, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电位是溶液的 pH 、 $\text{Ce}(\text{IV})$ 配合物的 $\beta_i^\ominus$ 、有关物种浓度的函数, 试导出这一函数关系。

当 $[\text{HClO}_4] \geq 6.05 \text{ mol kg}^{-1}$ 时, 半电池反应为: $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$

H^+ 浓度降低时, Ce^{4+} 将与 OH^- 形成配合物, 发生反应: $\text{Ce}^{4+} + i\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Ce}(\text{OH})_i]^{(4-i)+}$

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}(\text{IV})] / [1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i^\ominus ([\text{OH}^-]/m^\ominus)^i] \quad 1 \text{ 分}$$

式中, $[\text{Ce}(\text{IV})]$ 为体系中 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的总浓度。

将 $[\text{Ce}^{4+}]$ 的表达式代入半电池反应的能斯特方程, 得

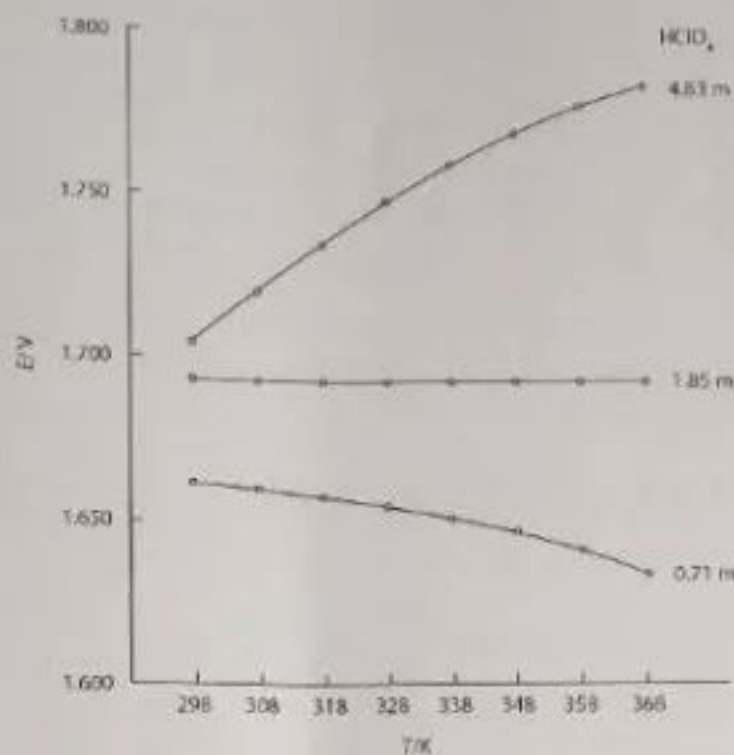
$$E = E^\ominus - (RT/F) \ln [\text{Ce}^{3+}] / [\text{Ce}^{4+}]$$

$$= E^\ominus - (RT/F) \ln \{ [1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i^\ominus ([\text{OH}^-]/m^\ominus)^i] \times [\text{Ce}^{3+}] / [\text{Ce}(\text{IV})] \}$$

$$= E^\ominus - (RT/F) \ln \{ [1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i^\ominus 10^{(i-\text{pH})}] \times [\text{Ce}^{3+}] / [\text{Ce}(\text{IV})] \} \quad 1 \text{ 分}$$

式中, $E^\ominus$ 为半电池反应的标准电极电位。

5-2 在 HClO_4 溶液中, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电位与温度的关系如下图所示。



根据上图指出, 当 HClO_4 的浓度大于或小于 1.85 m 时, Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} 的反应的熵变 ΔS 大于 0、等于 0 或小于 0, 并说明反应焓变 ΔH 的相应变化情况。

固定 HClO_4 的浓度时, 电位随温度变化曲线的斜率为

$$\Delta E/\Delta T = \Delta S(T)/(nF)$$

0.5 分

式中, n 、 F 分别为氧化还原反应转移的电子数和法拉第常数。

上式知:

$[\text{HClO}_4] > 1.85 \text{ m}$ 时, $\Delta E/\Delta T > 0$, 故 $\Delta S > 0$ 。

0.25 分

$[\text{HClO}_4] < 1.85 \text{ m}$ 时, $\Delta E/\Delta T < 0$, 故 $\Delta S < 0$ 。

0.25 分

反应的焓变 ΔH 为: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$

0.5 分

由于该体系中的氧化还原反应是自发的, 所以在任意高氯酸浓度时都有 $\Delta G < 0$, 因此, 可推出:

$[\text{HClO}_4] > 1.85 \text{ m}$ 时, $\Delta S > 0$, 而 $\Delta G < 0$, 故 ΔH 由 ΔG 和 $T\Delta S$ 共同决定。

或: 答 ΔH 可能大于 0、等于 0 或小于 0。

0.25 分

$[\text{HClO}_4] < 1.85 \text{ m}$ 时, $\Delta S < 0$, 又 $\Delta G < 0$, 故 $\Delta H < 0$ 。

5-3 采用分光光度法研究了高氯酸溶液中 Ce(IV) 对有机物 ATF 的氧化反应。所有动力学测试都在准一级条件下进行, 即 ATF 的浓度大大过量于 $[\text{Ce(IV)}]$ 。研究发现, Ce(IV) 氧化 ATF 的反应对 Ce(IV) 的分级数为一, 求得的表现一级速率常数 $k_{\text{表}}$ 列于表 5-2。该反应的化学计量反应式如下:

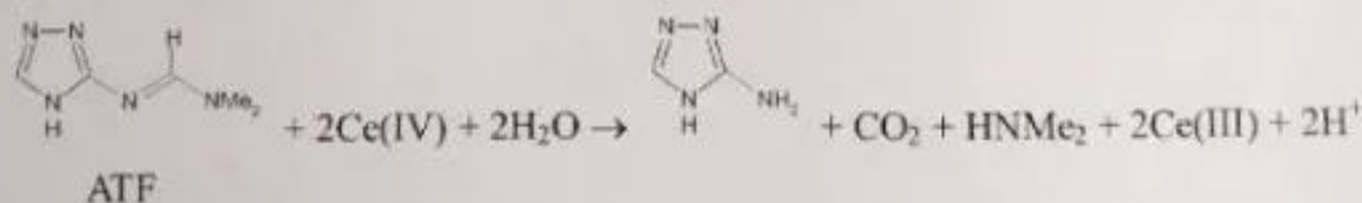
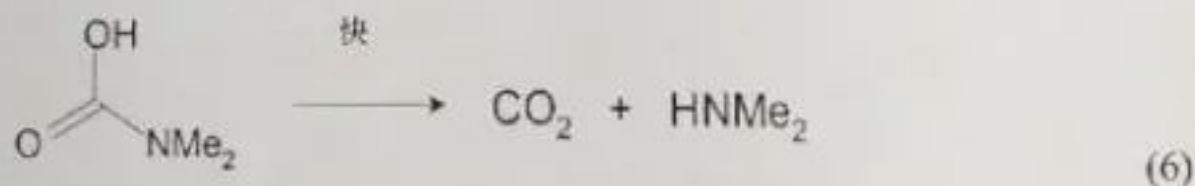
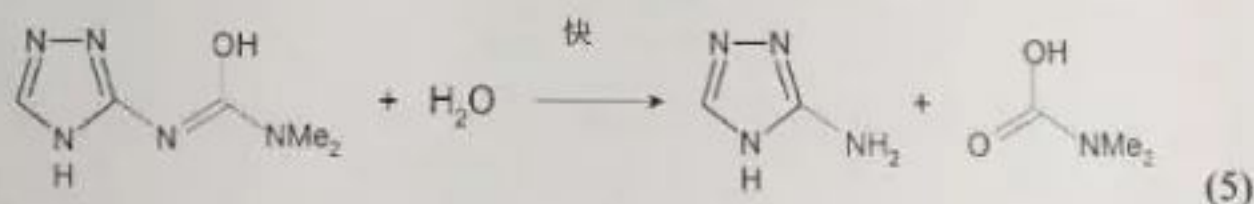
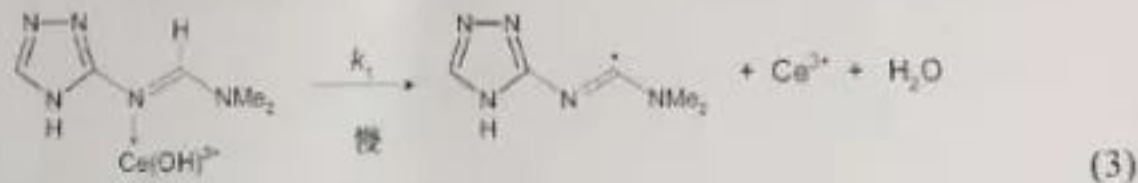
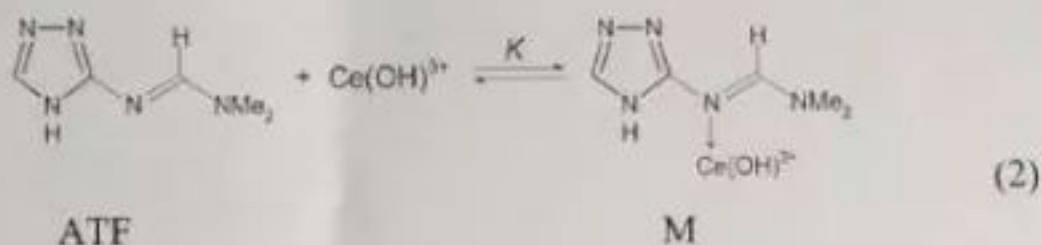
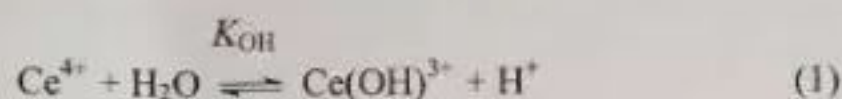


表 5-2 $[\text{ATF}]$ 和 $[\text{H}^+]$ 对 Ce(IV) 氧化 ATF 的反应的 $k_{\text{表}}$ 的影响
(293.2 K, $[\text{Ce(IV)}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

$[\text{ATF}]/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$[\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3}$	$k_{\text{表}}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
3.0	0.5	16.2

4.0	0.5	19.4
5.0	0.5	24.3
7.0	0.5	32.5
9.0	0.5	40.9
6.0	0.2	46.1
6.0	0.3	39.9
6.0	0.4	34.2
6.0	0.6	24.9
6.0	0.8	18.5

结果表明, Ce(IV) 氧化 ATF 的反应是自由基反应。在题给酸度条件下, Ce(III) 不水解, 于是提出如下反应机理:



已知: $K_{\text{OH}} = 0.27 \text{ mol dm}^{-3}$, $K = 120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。

5-3-1 请根据以上反应机理, 导出 Ce(IV) 氧化 ATF 反应的速率方程, 并给出 k_k 的表达式。

根据给出的反应机理和反应式(3), 反应的速率方程可表示为

自主招生在线

$$r = -\frac{d[\text{Ce(IV)}]}{dt} = k_1[\text{M}] \quad (1) \quad 0.5 \text{ 分}$$

由反应方程(1)和(2), 得

$$K_{\text{OH}} = \frac{[\text{Ce(OH)}^{3+}][\text{H}^+]}{[\text{Ce}^{4+}]}, \quad [\text{Ce(OH)}^{3+}] = \frac{K_{\text{OH}}[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{H}^+]} \quad (2) \quad 0.25 \text{ 分}$$

$$K = \frac{[\text{M}]}{[\text{Ce(OH)}^{3+}][\text{ATF}]}$$

$$[\text{M}] = K[\text{Ce(OH)}^{3+}][\text{ATF}] = \frac{K_{\text{OH}}K[\text{Ce}^{4+}][\text{ATF}]}{[\text{H}^+]} \quad (3) \quad 0.25 \text{ 分}$$

将式(3)代入式(1), 得

$$r = \frac{k_1 K_{\text{OH}} K [\text{Ce}^{4+}] [\text{ATF}]}{[\text{H}^+]} \quad (4) \quad 0.5 \text{ 分}$$

ATF 的总浓度 $[\text{ATF}]_{\text{T}}$ 为:

$$[\text{ATF}]_{\text{T}} = [\text{ATF}]_{\text{F}} + [\text{M}] \quad (5)$$

式中, 下标 T、F 分别表示总的 ATF 和自由的 ATF。

将式(3)代入式(5), 重排, 得

$$[\text{ATF}]_{\text{T}} = [\text{ATF}]_{\text{F}} + \frac{K_{\text{OH}}K[\text{Ce}^{4+}][\text{ATF}]}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

$$[\text{ATF}]_{\text{T}} = [\text{ATF}]_{\text{F}} \left(1 + \frac{K_{\text{OH}}K[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{H}^+]} \right) \quad (7)$$

于是, 有

$$[\text{ATF}]_{\text{F}} = \frac{[\text{ATF}]_{\text{T}}}{1 + \frac{K_{\text{OH}}K[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{H}^+]}} \quad (8)$$

由于 $[\text{Ce}^{4+}]$ 低, 上式分母中的第二项 $K_{\text{OH}}K[\text{Ce}^{4+}]/[\text{H}^+]$ 可忽略, 则有

$$[\text{ATF}]_{\text{F}} = [\text{ATF}]_{\text{T}} \quad (9) \quad 0.5 \text{ 分}$$

又有

$$[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{F}} + [\text{Ce(OH)}^{3+}] + [\text{M}] \quad (10)$$

将式(2)和(3)代入式(10), 得

$$[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{F}} + \frac{K_{\text{OH}}[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{OH}}K[\text{Ce}^{4+}][\text{ATF}]}{[\text{H}^+]} \quad (11)$$

式中, $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{F}}$, 于是, 有

$$[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{T}} \left(1 + \frac{K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{OH}}K[\text{ATF}]}{[\text{H}^+]} \right) \quad (12)$$

$$[\text{Ce}^{4+}]_{\text{T}} = \frac{[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}}}{\left(1 + \frac{K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{OH}}K[\text{ATF}]}{[\text{H}^+]} \right)} \quad (13) \quad 0.5 \text{ 分}$$

将式(9)和(13)代入式(4) (忽略下标 T 和 F), 得

$$r = \frac{k_1 K_{\text{OH}} K [\text{Ce(IV)}] [\text{ATF}]}{[\text{H}^+] \left(1 + \frac{K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{OH}}K[\text{ATF}]}{[\text{H}^+]} \right)} = \frac{k_1 K_{\text{OH}} K [\text{Ce(IV)}] [\text{ATF}]}{[\text{H}^+] + K_{\text{OH}} + K_{\text{OH}}K[\text{ATF}]} \quad (14) \quad 1 \text{ 分}$$

上式即为所导出的 Ce(IV) 氧化 ATF 的反应速率方程。

在准一级条件下, 反应的速率方程可表示为

$$r = - \frac{d[\text{Ce(IV)}]}{dt} = k_{\text{表}} [\text{Ce(IV)}] \quad (15)$$

比较式(14)与式(15), 得

$$k_{\text{表}} = \frac{k_1 K_{\text{OH}} K [\text{ATF}]}{[\text{H}^+] + K_{\text{OH}} + K_{\text{OH}}K[\text{ATF}]} \quad (16) \quad 1 \text{ 分}$$

上式即为反应的表现一级速率常数的表达式。

5-3-2 根据 $k_{\text{表}}$ 的表达式, 结合表 5-2, 讨论 [ATF] 对 $k_{\text{表}}$ 的影响, 指出反应对 ATF 的级数大于 1 或小于 1。

将式(16)重排, 得:

$$\frac{1}{k_{\text{表}}} = \left(\frac{[\text{H}^+] + K_{\text{OH}}}{k_1 K_{\text{OH}} K} \right) \frac{1}{[\text{ATF}]} + \frac{1}{k_1} \quad (17) \quad 0.5 \text{ 分}$$

写出其他类型的表达式, 合理, 亦可得 0.5 分。

固定 pH, $1/k_{\text{表}}$ 与 $1/[\text{ATF}]$ 之间为线性关系, 其直线的截距不等于 0, 表明反应对 ATF 的级数小于 1。 1 分

或: 固定 pH, 由式(16)知, $k_{\text{表}}$ 的表达式分子和分母中都有 [ATF], 但分母还有其他常数项, 因此总的结果是, 反应对 ATF 的级数小于 1。 亦可得 1 分

表 5-2 数据表明, 保持其他参数不变, [ATF] 增大, $k_{\text{表}}$ 增大, 这也与式(17)一致。 0.5 分

5-3-3 根据 $k_{\text{表}}$ 的表达式, 结合表 5-2, 讨论 $[\text{H}^+]$ 对 $k_{\text{表}}$ 的影响。

将式(16)重排, 得:

$$\frac{1}{k_{\text{表}}} = \left(\frac{1}{k_1 K_{\text{OH}} K [\text{ATF}]} \right) [\text{H}^+] + \frac{1}{k_1 K [\text{ATF}]} + \frac{1}{k_1} \quad (18) \quad 0.5 \text{ 分}$$

写出其他类型的表达式, 合理, 亦可得 0.5 分。

保持 [ATF] 不变, 可发现, $\ln k_{\text{表}}$ 与 $\ln [\text{H}^+]$ 之间为线性关系, 其直线的斜率为 -1 。 自招招生在线

因此, 反应对 H^+ 的级数为负数。

或: 保持 $[ATF]$ 不变, 从式(16)知, $[H^+]$ 增大导致 k_p 减小, 即 H^+ 对反应有阻抑作用, 因此, 反应对 H^+ 的级数为负数。 亦可得1分

表5-2数据表明, k_p 随 $[H^+]$ 增大而减小, 这也与式(18)一致。

1分

0.5分

第6题 (14分) 六亚甲基四胺 (HMTA) 是一个与金刚烷的结构类似的杂环多面体化合物。广泛应用于有机合成、染料和医药等工业中。HMTA 晶体是一种电光材料, 其折射率可被外电场改变, 在激光技术中具有广泛应用。该晶体属于立方晶系, 正当晶胞参数 $a = 7.02 \times 10^2 \text{ pm}$ 。晶体结构的正视图分别如图 6-A 和图 6-B 所示, 其中图 6-B 是沿 a 方向的投影。

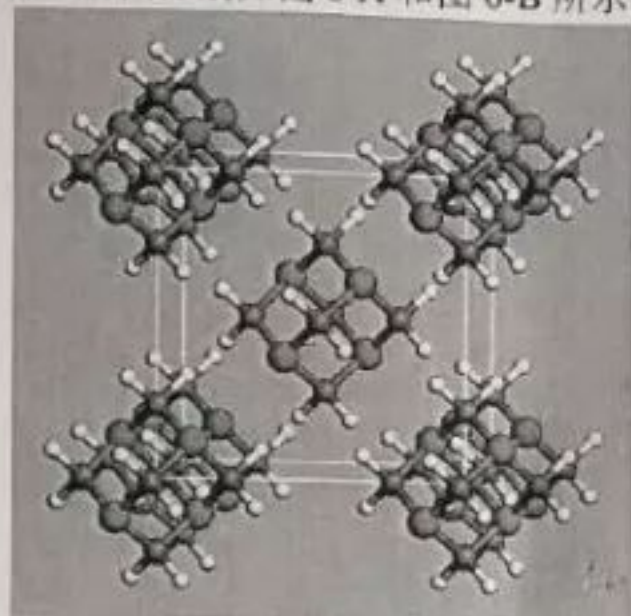


图 6-A

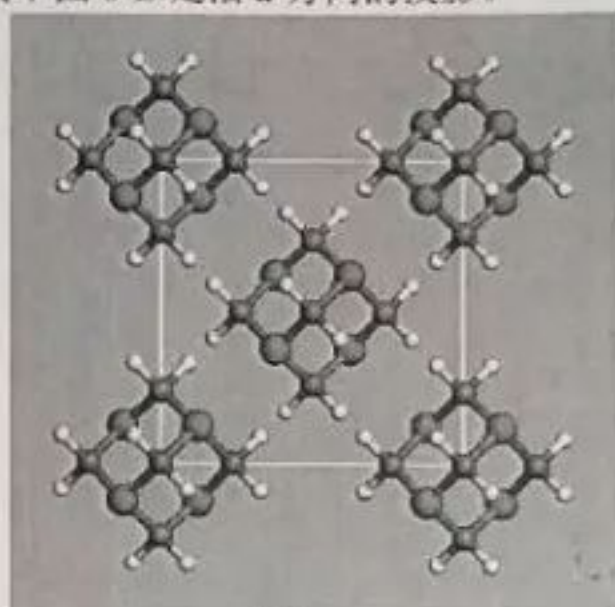
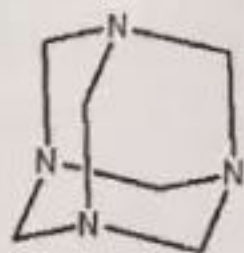


图 6-B

6-1 画出 HMTA 分子的结构图: 说明其最高对称轴的名称、方位和数目。



或



1分

4次映轴 (或 S_4) 或 4次反轴 (或 I_4 , 或 $\bar{4}$)。

1分。答 4次象转轴可不扣分。

任意两个 N 原子连线之中点与另外两个 N 原子连线之中点的连线。 0.5分

或将 4 个 N 原子置于立方体的 4 个相间的顶点上, 立方体相互平行的两个面中心的连线; 或其他合理表述。

3条 (两两垂直)

0.5分

6-2-1 指出 HMTA 晶体中作周期性重复的最小结构单元: 说明 1 个正当晶胞中有多少个这样的结构单元。

1 个 HMTA 分子或 $N_4(CH_2)_6$ (分子式也代表 1 个分子)

1分

只答六亚甲基四胺或 HMTA 而未写出正确的数目不得分。

1 个正当晶胞中有 2 个这样的结构单元。

0.5分

6-2-2 写出该晶体最高对称轴的名称或记号、方向, 以及特征对称元素的名称和取向。

四重反轴 I_4 或 $\bar{4}$, 0.5分; 分别平行于正当晶胞的3条棱或 a 、 b 、 c , 0.5分
答“映轴”或“象转轴”不得分。答“分别垂直于正当晶胞的3条棱或 a 、 b 、 c ”不得分。

三重旋转轴或 3 ,

0.5分;

按正当晶胞的体对角线取向或按向量 $a+b+c$ 取向。

0.5分

答三重“对称轴”, 可得 0.25分。

6-3 晶体的宏观对称性与构成该晶体的分子的对称性是否完全相同? 从下列物质中选择实例说明: HMTA、 CO_2 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 C_6H_6 、 C_{60}

有的相同, 如 HMTA 晶体与其分子的对称性相同。 0.5分

有的不同, 如 CO_2 晶体, 分子具有无穷高次旋转轴 C_∞ , 而其晶体受轴次定理的制约, 没有无穷次旋转轴。再如 C_{60} 、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 。 1分

所举例子与结论矛盾不得分。只答相同或只答不同而无正确实例, 不得分。

6-4-1 指出 HMTA 晶体的点阵型式; 说明该点阵的轴次最高的对称轴及其方向。

HMTA 晶体的点阵型式是体心立方 (或 cI)。 0.5 分

其轴次最高的对称轴是四重旋转轴, 平行于正当晶格或正当点阵单位的棱。 0.5 分

答平行于正当晶胞的棱不扣分。

答成“垂直于”, 不得分。

该晶体本身并没有四重旋转轴。

6-4-2 假设图 6-A 所示的正当晶胞中心的分子取向不同于顶点的分子, 晶体的点阵型式是什么?

晶体的点阵型式变为 简单立方 (cP) 1 分

6-4-3 计算每个正当晶胞中 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键的数目。

以图 6-A 晶胞中心处的分子为例: 每个 N 作为氢键受体, 以孤电子对接受邻近的一个分子中 3 个亚甲基的 3 个 H (这 3 个 $\text{C}-\text{H}$ 大致平行于晶胞的一条体对角线)。4 个 N 分别接受晶胞 4 个交错顶点处分子的 12 个 $\text{C}-\text{H}$ 。晶胞中心处分子还有 12 个 $\text{C}-\text{H}$ 作为氢键给体, 与晶胞上其余 4 个交错顶点处分子的 N 形成氢键。所以, 中心处的分子与 8 个近邻分子之间可形成 24 个 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键。一个晶胞中净含 2 个分子, 每个分子都能与 8 个近邻分子之间形成 24 个 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键, 但分子间任何一个氢键只能计算一次而不能重复计算, 所以, 每个晶胞中有 24 个 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键。 1 分
任何合理的思路、正确的算法及正确的结果, 皆得 1 分。

6-4-4 从结构化学角度简述该晶体格外稳定的原因。

一方面, 分子晶体中普遍存在无方向性的范德华力, 分子堆积时倾向于紧密, 一个分子的凸处尽量与另一个分子的凹处堆积在一起。

另一方面, 通常的氢键只有 1 个 H 原子指向受体的孤电子对, 基本不存在饱和性和方向性。而 HMTA 晶体中的氢键比较特殊, 该晶体中存在着具有方向性的氢键。这种方向性是该晶体中分子规整排列, 从而格外稳定的重要原因。 1 分

6-5 计算 HMTA 晶体的密度 ρ 。

$$\rho = \frac{zM}{VN_A} = \frac{zM}{a^3 N_A}$$

$$M = 12.01 \text{ g mol}^{-1} \times 6 + 1.008 \text{ g mol}^{-1} \times 12 + 14.01 \text{ g mol}^{-1} \times 4 = 140.20 \text{ g mol}^{-1}$$

正当晶胞中 $z=2$

$$m_c = 140.20 \text{ g mol}^{-1} \times 2 / (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4.656 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$V_c = a^3 = (7.02 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 3.46 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$\rho = m_c / V_c = 4.656 \times 10^{-22} \text{ g} / (3.46 \times 10^{-22} \text{ cm}^3) = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$$

无计算过程，即使最终结果正确也不得分。

亦可列总式计算，只要算式与结果都正确，得 2 分。

计算过程中，有效数字取舍不合理，扣 0.5 分。

0.25 分

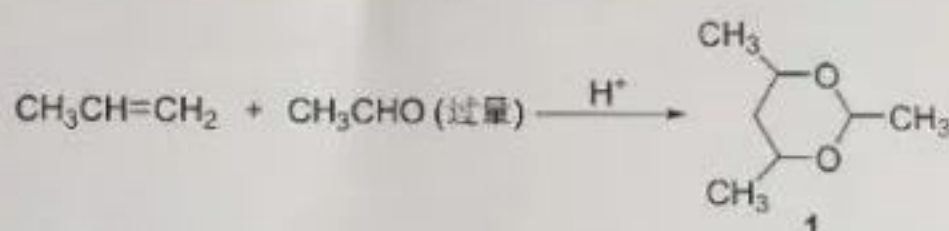
0.25 分

0.5 分

0.5 分

0.5 分

第 7 题 (16 分) 丙烯与过量的乙醛在酸催化及低于 70°C 条件下反应生成化合物 **1**，如果丙烯与乙醛的摩尔比为 1:1 且反应温度高于 70°C ，则主要产物为 2,4-戊二醇（化合物 **3**）和 3-戊烯-2-醇（化合物 **4**）。进一步研究表明，化合物 **1**、**3**、**4** 的生成经过相同的关键中间体 **2** ($[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}]^+$)。



7-1 请用反应机理解释产物 **1**、**3**、**4** 的生成过程并指出关键中间体 **2** 的构造式。

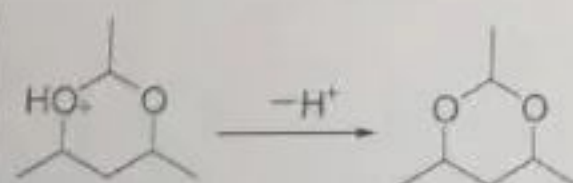
反应机理



0.5分
只写其中一个共振式者
不扣分

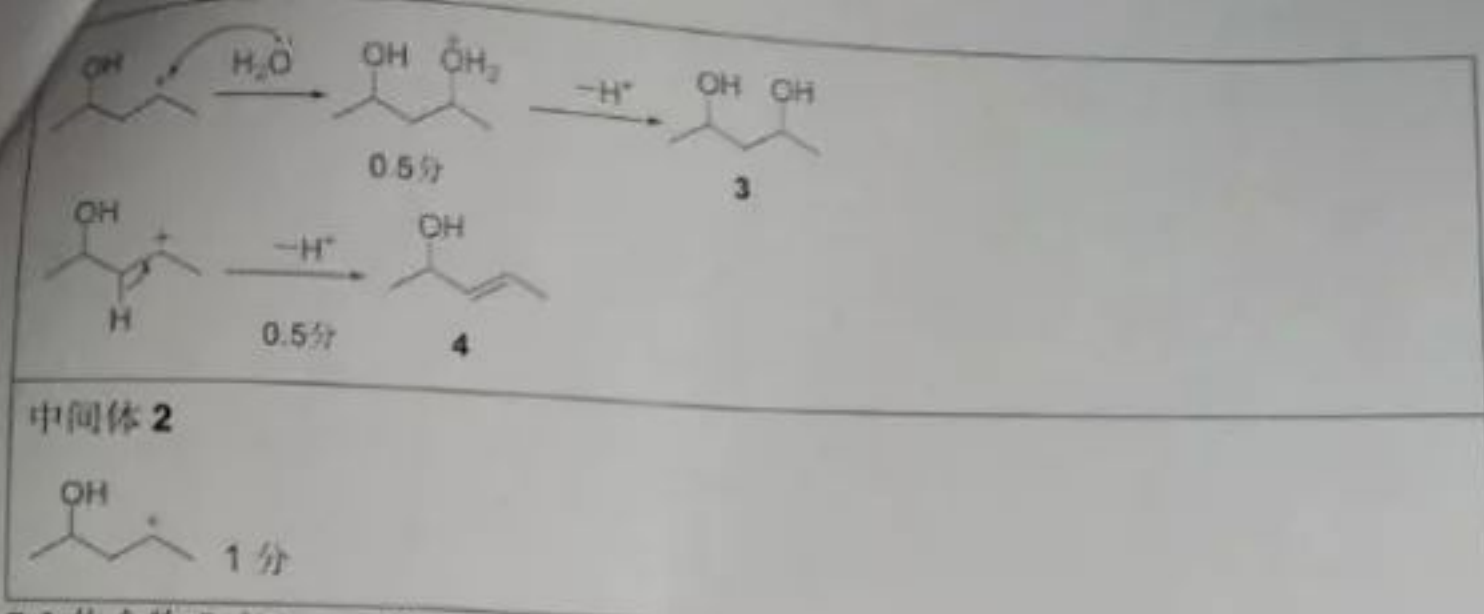
1分

0.5分

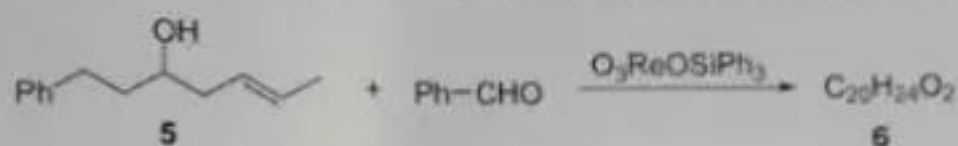


0.5分

0.5分



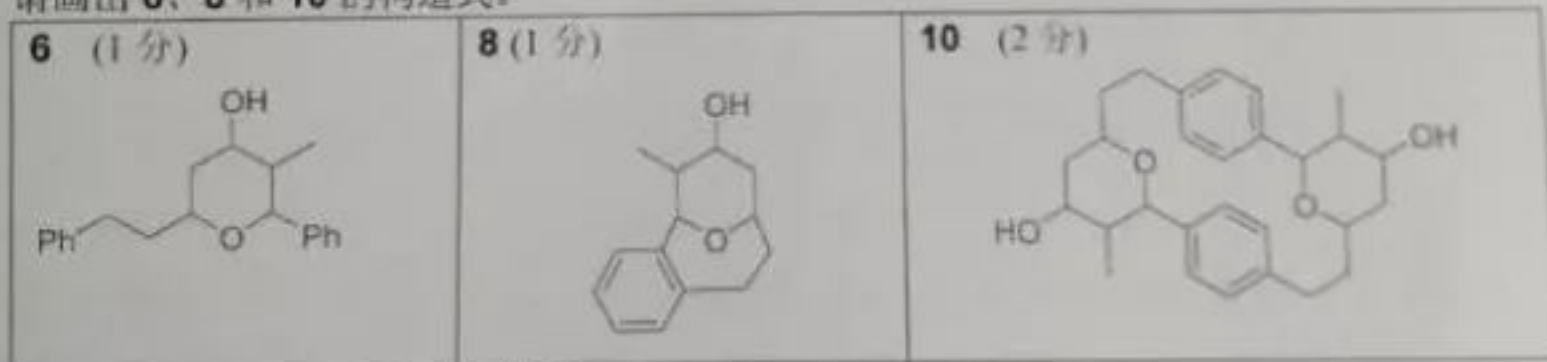
7-2 化合物 5 在 Lewis 酸 $\text{O}_3\text{ReOSiPh}_3$ 催化下与苯甲醛反应得到化合物 6:



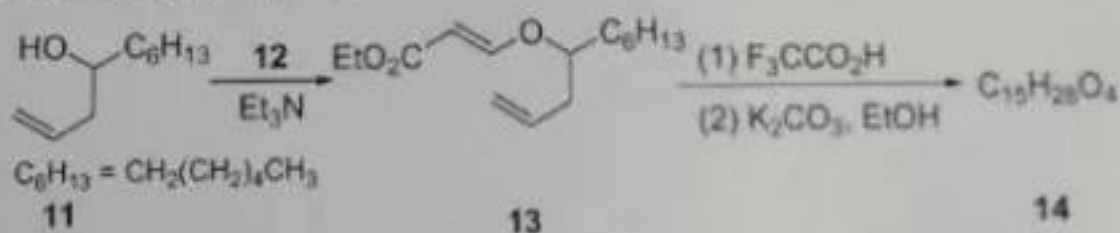
在 $\text{O}_3\text{ReOSiPh}_3$ 催化下化合物 7 转化为 8 (C₁₄H₁₈O₂), 而 7 的异构体 9 则转化为 10 (C₂₈H₃₆O₄).



请画出 6、8 和 10 的构造式。



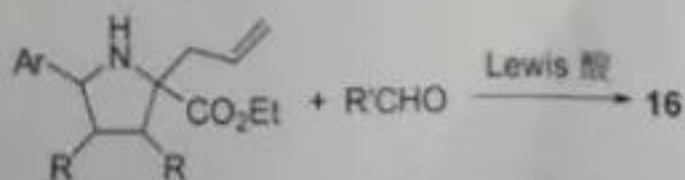
7-3 化合物 11 经下列反应生成 14:



7-3-1 请画出化合物 12、14 的构造式及构型为 (2S,4S,6S)-14 的最稳定构象式。

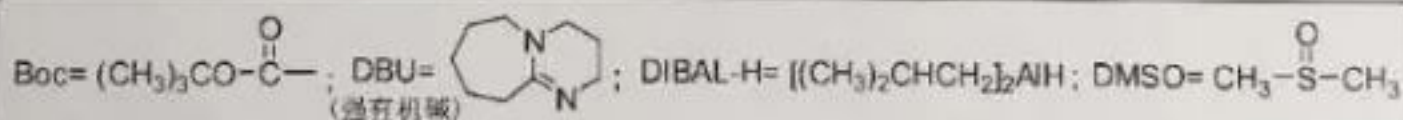
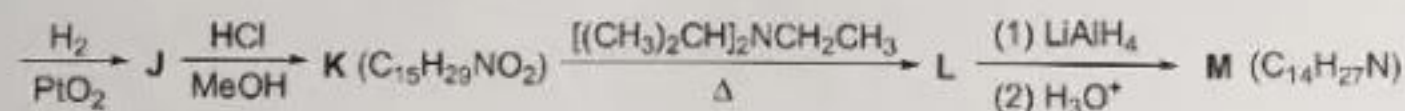
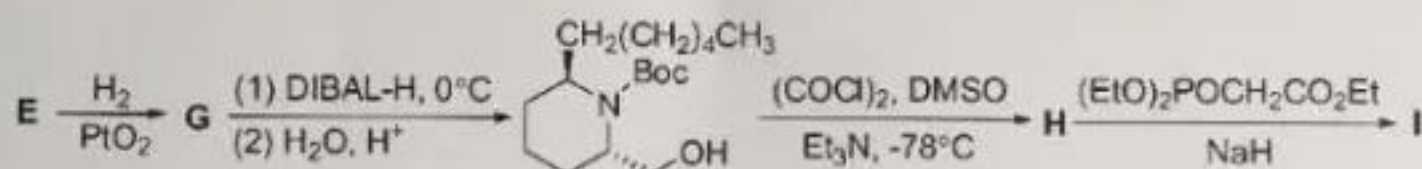
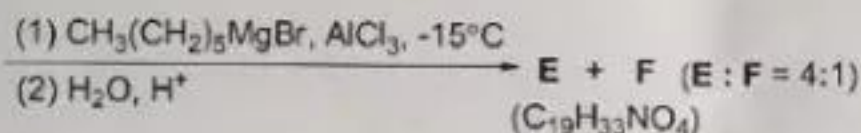
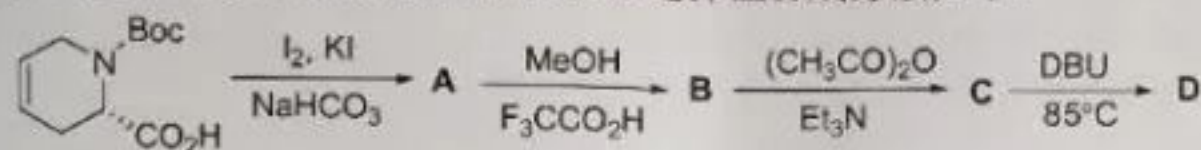
7-3-2 化合物 13 如用 TiCl_4 处理, 则得到含氯的产物 15 (C₁₅H₂₇ClO₃), 请画出 15 的构造式。

7-4 画出下列反应的主要产物 16 的构造式。



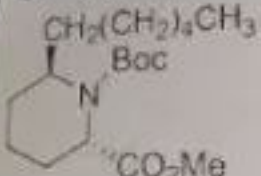
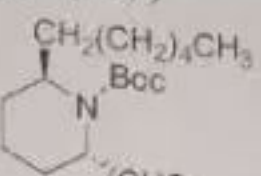
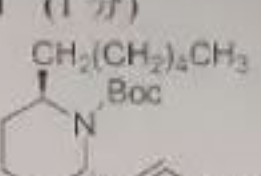
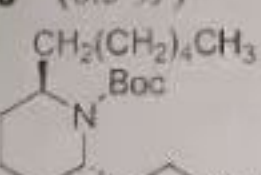
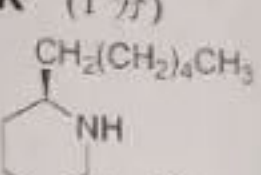
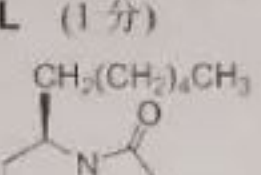
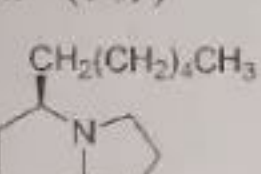
12 (1分) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$	14 (1分) 	(2S,4S,6S)-14 最稳定构象式 (2分)
15 (1分) 	16 (2分) 	

第8题 (14分) 某生物碱 **M** 的立体选择性合成方法如下:



8-1 画出上述合成路线中化合物 **A-M** 的立体结构式。

A (1分) 	B (1分) 	C (1分)
D (1分) 	E (1分) 	F (1分)

	E 与 F 互换不得分	F 与 E 互换不得分
G (0.5 分) 	H (1 分) 	I (1 分) 
J (0.5 分) 	K (1 分) 	L (1 分) 
M (1 分) 	8-2 (2 分) 由于 AcO^- 和 CO_2Me 位于环的后侧， RMgBr 从环前侧加成位阻较小，因此从前侧加成所得产物的比例高。	

8-2 请说明产物 E 比 F 多的原因。