

2003 年全国高中学生化学竞赛决赛理论试题参考答案

武汉大学化学学院 湖北省化学化工学会命题组

第 1 题

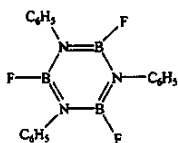
1-1 A BF_3 , B NH_3 , C F_3BNH_3 , D NH_4HCO_3 , E $(\text{BN})_x$

1-2 $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{F}_3\text{BNH}_3$

酸碱加合反应, BF_3 为 Lewis 酸, NH_3 为 Lewis 碱, F_3BNH_3 为酸碱加合物。

1-3 E_1 的结构与石墨相似, 为六方晶系, 层状结构, 层中 B 原子与 N 原子通过 sp^2 杂化轨道成键, B 和 N 之间的共价键长小于其共价半径之和, 有部分双键特征, 层与层之间通过分子间力结合。 E_2 与金刚石相似, 为立方晶系, B 原子与 N 原子以 sp^3 杂化轨道形成共价单键, 交替连接形成三维结构。 E_1 可用作耐高温材料、高温润滑材料和绝缘材料, E_2 因与金刚石的硬度相似, 可以代替金刚石作磨料、切割材料等。

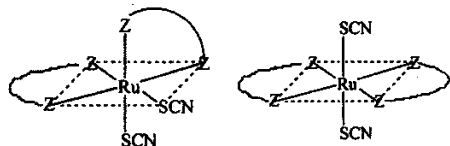
1-4 生成的化合物的分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBF})_3$, 结构式:



第 2 题

2-1 配体 L 的配位原子是 2 个吡啶环上的 N, 中心金属原子的配位数是 6。

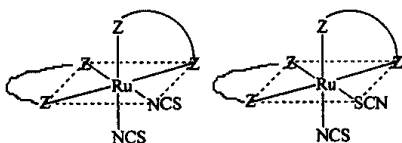
2-2 该配合物的分子结构应当为顺式结构 $\text{cis-RuL}_2(\text{SCN})_2$, 其几何异构体为反式结构 $\text{trans-RuL}_2(\text{SCN})_2$ (如下图所示)。理由是: (1) 根据配位原子应放在金属原子相邻位置的原则, 以及题设该配合物表达式为 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 可知, SCN^- 是硫原子配位的硫氰酸根; (2) 顺式结构的电偶极性极强而反式结构几乎无极性, 极性强的混合配体过渡金属配合物因存在分子内电荷转移跃迁而光敏性好。



$\text{cis-RuL}_2(\text{SCN})_2$

$\text{trans-RuL}_2(\text{SCN})_2$

2-3 该配合物有旋光活性的键合异构体如下:

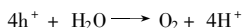


$\text{cis-RuL}(\text{NCS})_2$

$\text{cis-RuL}(\text{NCS})(\text{SCN})$

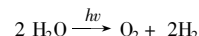
(顺式结构的 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$, $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ 和 $\text{RuL}_2(\text{NCS})(\text{SCN})$ 都有旋光异构体。)

2-4 半导体电极表面发生的电极反应式为:



对电极表面发生的电极反应式为 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2$

总反应式为:



2-5 因纳米晶 TiO_2 膜几乎不吸收可见光, 而太阳光能量密度最大的波长在 560 nm 附近, 故必须添加能吸收可见区该波长范围光能的光敏剂, 才有可能充分利用太阳光的能量。

2-6 由于自由 Ti^{4+} 离子的基态电子组态为 $(3d)^0$, TiO_2 既无 $d-d$ 跃迁亦无荷移跃迁, 因此几乎不吸收可见光, 以至于呈白色。据此并由题设可知, 配合物 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 吸收绿色和红色光, 由互补色原理推测得出, 该配合物应当显橙色。

2-7 可用于环保型汽车发动机。该光电化学电池装置所得产物氢气, 属于清洁能源(原材料), 可通过氢气燃烧产生的热能用于汽车发动机, 亦可经由氢燃料电池产生的电能用于汽车发动机。

第 3 题

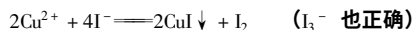
3-1 第 4 周期, IB 族。

3-2 $[\text{Ar}] 3d^8$

3-3 $4\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 52\text{H}^+ = 4\text{Y}^{3+} + 8\text{Ba}^{2+} + 12\text{Cu}^{2+} + 26\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$

3-4 实验步骤 A 称取试样 $m_s(\text{g})$, 溶于稀酸, 将全部 Cu^{3+} 转化为 Cu^{2+} , 加入过量 KI $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$, 再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的 I_2 (以淀粉为指示剂)。

实验步骤 B 仍称取试样 $m_s(\text{g})$, 溶于含有过量 KI 的适当溶剂中, 有关铜与 I^- 的反应分别为:



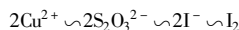
再以上述 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的 I_2 (淀粉指示剂)。

显然, 同样质量 m_s 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 试样, 实验步骤 B 消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量将大于实验步骤 A, 实验结果将佐证这一点, 表明在钇铜氧高温超导体中确实有一部分铜以 Cu^{3+} 形式存在。此外, 不仅由实验步骤 A 可测得试样中铜的总量, 而且由两次实验消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量之差还可测出 Cu^{3+} 在试样中的质量分数。

计算公式:

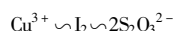
设称取试样 $m_1\text{g}$ 和 $m_2\text{g}$, 按 2 种方法进行滴定。设试样中 Cu^{3+} 和 Cu^{2+} 的质量分数分别为 w_1 和 w_2 , 则有

A. 先将 Cu^{3+} 还原成 Cu^{2+} 后用碘量法进行滴定, 此时消耗 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的量为 $c_1 V_1$:



$$\frac{w_1 m_1 + w_2 m_2}{M_{\text{Cu}}} = c_1 V_1 \times 10^{-3} \quad (1)$$

B. 直接用碘量法测定(试样量为 $m_2\text{g}$), 消耗 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为 $c_1 V_2$



$$\frac{2w_1 m_2}{M_{\text{Cu}}} + \frac{w_2 m_2}{M_{\text{Cu}}} = c_1 V_2 \times 10^{-3} \quad (2)$$

由①和②解得:

$$w_1 = \frac{c_1 (V_2 m_1 - V_1 m_2) M_{\text{Cu}} \times 10^{-3}}{m_1 m_2}$$

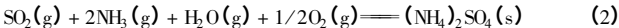
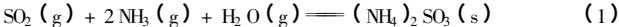
$$w_2 = \frac{c_1 (2V_1 m_2 - V_2 m_1) M_{\text{Cu}} \times 10^{-3}}{m_1 m_2}$$

若, $m_1 = m_2 = m$ 则: $w_1 = \frac{(c_1 V_2 - c_1 V_1) M_{Cu}}{m} \times 10^{-3}$

$$w_2 = \frac{(2c_1 V_1 - c_1 V_2) M_{Cu}}{m} \times 10^{-3}$$

第 4 题

4-1 二氧化硫生成亚硫酸铵和硫酸铵的反应 如下：



4-2 298.15K 下,反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 可由题给数据求出：

反应(1) $\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_i [\Delta_f H_{m,i}^\theta]_{\text{产物}} - \sum \nu_i [\Delta_f H_{m,i}^\theta]_{\text{反应物}}$

$$= -885.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [-296.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 45.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] = -254.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \nu_i [S_{m,i}^\theta]_{\text{产物}} - \sum \nu_i [S_{m,i}^\theta]_{\text{反应物}}$$

$$= 240.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - [248.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 188.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times 192.77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$= -581.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应(2) $\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_i [\Delta_f H_{m,i}^\theta]_{\text{产物}} - \sum \nu_i [\Delta_f H_{m,i}^\theta]_{\text{反应物}}$

$$= -1180.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [-296.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 45.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$= -550.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \nu_i [S_{m,i}^\theta]_{\text{产物}} - \sum \nu_i [S_{m,i}^\theta]_{\text{反应物}}$$

$$= 220.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - [248.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 188.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times 192.77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.5 \times 205.03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] = -704.805 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应在 80℃ 下进行,反应的绝对温度为 353.15K,因为反应的焓不随温度而变,故反应的熵也不随温度而变,反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和标准平衡常数:

反应(1): $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = -254880 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 353.15 \text{ K} \times 581.73 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} = -49442 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K_p^\theta = \exp[-\Delta_r G_m^\theta / RT]$$

$$= \exp[49442 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 353.15 \text{ K})] = \exp[16.839] = 2.057 \times 10^7$$

反应(2): $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = -550400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 353.15 \text{ K} \times 704.805 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} = -301498 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K_p^\theta = \exp[-\Delta_r G_m^\theta / RT]$$

$$= \exp[301498 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 353.15 \text{ K})] = \exp[102.687] = 3.948 \times 10^{44}$$

解法 2：

反应(1) 298.15K 时反应的标准吉布斯自由能变为：

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = -254880 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 298.15 \text{ K} \times 581.73 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} = -81437 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由吉布斯-赫姆霍兹公式可求 80℃ 下的反应 $\Delta_r G_m^\theta$ 和标准平衡常数：

$$\frac{\Delta_r G_m^\theta(353.15\text{K})}{T_2} = \frac{\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K})}{T_1} + \Delta_r H_m^\theta \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -81437 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 298.15 \text{ K} - 254880 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1/353.15 \text{ K} - 1/298.15 \text{ K}) = -140.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(353.15\text{K}) = -49442 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\theta(353.15\text{K}) = \exp[-\Delta_r G_m^\theta / RT] = \exp[49442 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 353.15 \text{ K})] = \exp[16.839] = 2.057 \times 10^7$$

反应(2) $\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) = -340262 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

由吉布斯-赫姆霍兹公式可求 80℃ 下的反应 $\Delta_r G_m^\theta$ 和标准平衡常数：

$$\frac{\Delta_r G_m^\theta(353.15\text{K})}{T_2} = \frac{\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K})}{T_1} + \Delta_r H_m^\theta \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -340262 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 298.15 \text{ K} - 550400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1/353.15 \text{ K} - 1/298.15 \text{ K}) = -853.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(353.15\text{K}) = -301498 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\theta(353.15\text{K}) = \exp[-\Delta_r G_m^\theta / RT]$$

$$= \exp[301498 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 353.15 \text{ K})]$$

$$= \exp[102.687] = 3.948 \times 10^{44}$$

4-3 (A) 设反应体系达平衡时,二氧化硫的分压减少值为 $x \text{ bar}$, 有：

$$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{s})$$

$t = 0$ 时的组分分压: $0.02 \text{ bar} \quad 0.02 \text{ bar} \quad 0.04 \text{ bar}$

平衡时的组分分压: $(0.02-x) \text{ bar} \quad (0.02-x) \text{ bar} \quad (0.04-2x) \text{ bar}$

$$K_p^\theta(80^\circ\text{C}) = 2.057 \times 10^7$$

$$= \frac{1}{\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\theta} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\theta} \cdot \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\theta}\right)^2} = \frac{1}{4 \times (0.02-x)^4}$$

$$(0.02-x)^4 = 1/[8.228 \times 10^7]$$

$$0.02-x = 0.01 \quad x = 0.01$$

按反应(1) 进行的脱硫率为: $0.01 \text{ bar} / 0.02 \text{ bar} = 0.5$ 即为 50%

(B) 设反应体系达平衡时,二氧化硫的分压减少值为 $y \text{ bar}$, 有：

$$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$$

$t = 0$ 时的组分分压: $0.02 \text{ bar} \quad 0.02 \text{ bar} \quad 0.04 \text{ bar} \quad 0.01 \text{ bar}$

平衡时的组分分压: $(0.02-y) \text{ bar} \quad (0.02-y) \text{ bar} \quad (0.04-2y) \text{ bar} \quad (0.01-0.5y) \text{ bar}$

$$K_p^\theta(353.15\text{K}) = 3.948 \times 10^{44}$$

$$= \frac{1}{\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\theta} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\theta} \cdot \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\theta}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\theta}\right)^{0.5}}$$

$$= \frac{1}{4 \times 0.5^{0.5} \times (0.02-y)^{4.5}}$$

$$(0.02-y)^{4.5} = 1/[1.117 \times 10^{45}]$$

$$0.02-y = 9.758 \times 10^{-11}$$

$$y \approx 0.02$$

按反应(2) 进行的脱硫率为 $0.02 \text{ bar} / 0.02 \text{ bar} = 1.00$,反应的脱硫率约为 100% (99.9999995%)

4-4 二氧化硫按生成硫酸铵的反应进行的理论脱硫率比按生成亚硫酸铵的反应进行的脱硫率高得多。

为促使反应向生成硫酸铵方向进行,可以采用的方法主要为：

1. 因为 2 种脱硫反应均为放热反应,适当降低脱硫反应的温度有利于提高脱硫率。

2. 生成硫酸铵反应的脱硫率高得多,为了促使反应向生成硫酸铵的方向进行,可以适当增加反应体系中氧气的浓度,即增加氧的分压。

第 5 题

5-1 因为反应物的半衰期与其初始浓度无关,所以该反应为一级反应: $k = \ln 2 / t_{1/2}$

$$\therefore \frac{k(800\text{K})}{k(750\text{K})} = \frac{\frac{\ln 2}{t_{1/2}(800\text{K})}}{\frac{\ln 2}{t_{1/2}(750\text{K})}} = \frac{t_{1/2}(750\text{K})}{t_{1/2}(800\text{K})}$$

$$\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{750\text{K}} - \frac{1}{800\text{K}}\right) = \ln\left(\frac{k(800\text{K})}{k(750\text{K})}\right)$$

$$= \ln\left(\frac{2800\text{s}}{184\text{s}}\right) = 2.751$$

$$\therefore E_a = 275 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应的表现活化能为 $275 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5-2 运用稳态法,设 A^* 的浓度在反应过程中不变：

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

反应的速率方程式为：

$$rate = \frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

(3) 讨论反应级数与压力的关系：

环丙烷的初始压力很高时：

$[A]$ 的值很大, 故有 $k_{-1}[A] \gg k_2$

$$\therefore k_{-1}[A] + k_2 \approx k_{-1}[A]$$

代入反应速率方程式：

$$r = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \approx \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A]} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k[A]$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

环丙烷异构化反应在环丙烷初始压力很高时, 表现为一级反应。

环丙烷的初始压力很低时: $[A]$ 的值很小, 故有 $k_{-1}[A] \ll k_2$

$$\therefore k_{-1}[A] + k_2 \approx k_2$$

代入反应速率方程式：

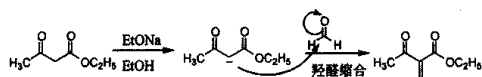
$$r = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \approx \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2} = k_1 [A]^2$$

环丙烷异构化反应在环丙烷初始压力很低时, 表现为二级反应。

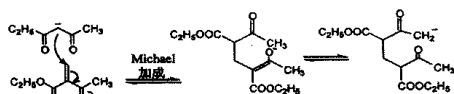
当环丙烷的初始压力不太高也不太低时, 反应所表现出的级数较复杂, 既不是一级反应, 也不是二级反应。

第 6 题

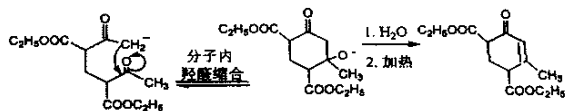
该反应经历了 4 步主要反应, 它们是: 1. 在碱的作用下, 甲醛和乙酰乙酸酯进行羟醛缩合反应, 生成 α, β 不饱和羰基化合物;



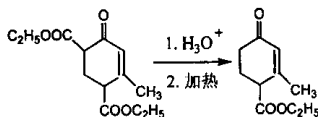
2. 生成的 α, β 不饱和羰基化合物与乙酰乙酸酯负离子进行 Michael 加成反应;



3. 分子内的羟醛缩合 (aldol) 成环反应, 生成取代环己酮



4. 加酸, 在酸性条件下, 加热进行 β 酮酸的脱羧反应, 得到 Hagemann 酯

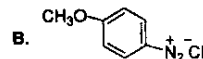


说明: 此答案可不画出箭头, 只写出方程式

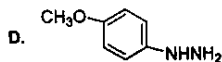
第 7 题

从 A 到 I 的答案如下, 有些条件可以有其他答案, 只要是对的, 也一样给分, 如 C 可以有其他还原剂, F 可以用其他路易斯酸。

A. $\text{HCl}, \text{NaNO}_2$

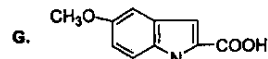


C. (1) $\text{SnCl}_2, \text{HCl}$ (2) NaHSO_3 饱和水溶液



E. $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$

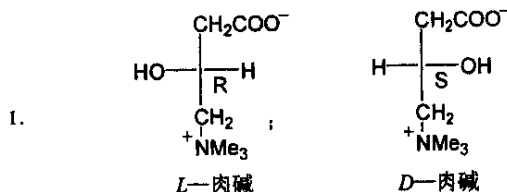
F. $\text{ZnCl}_2 / \text{PCl}_5$, 加热



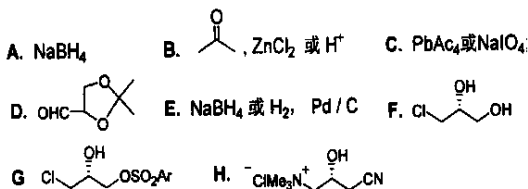
H. 加热, 脱羧 ($-\text{CO}_2$)

I. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

第 8 题



2.



2003年全国高中学生化学竞赛决赛理论试题参考答案

作者: [武汉大学化学学院, 湖北省化学化工学会命题组](#)
作者单位:
刊名: [化学教育](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION](#)
年, 卷(期): 2003, 24(4)
被引用次数: 0次

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxjy200304019.aspx

授权使用: 洛阳理工学院(lylg), 授权号: 27f1d77c-8313-4979-b58b-9dc1014fd6a6

下载时间: 2010年7月28日