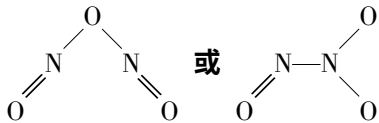


2004 年全国高中学生化学竞赛理论试题答案

(广东省化学学会命题组)

第 1 题

① (D) ② (C);

③ (A) ④ (F) 等电子体是 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 B_2Cl_4 等

⑤ (E) ⑥ (H) 主要做还原剂

⑦ (B)

⑧ (G) 反应式为 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

第 2 题

2-1 $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 1.09 \text{ V}$

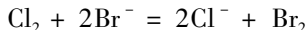
$\varphi_{\text{B}}^{\ominus}(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 0.26 \text{ V}$

$\varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{ClO}_4^-/\text{HClO}_2) = 1.22 \text{ V}$

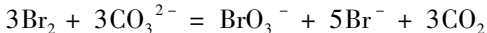
2-2 大于

2-3 化学方程式:

(1) 将氯气通入浓缩的酸性(或弱酸性)海水中,

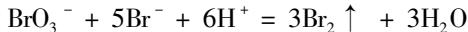


(2) 压缩空气将溴吹出,碱性溶液吸收:



(3) 浓缩

(4) 酸化,压缩空气将溴吹出

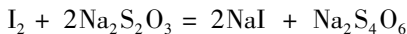
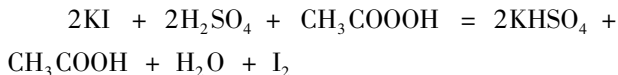
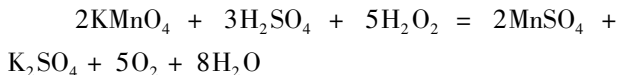
(5) 冷凝 $3\text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l})$

流程框图:



第 3 题

3-1 化学方程式:



3-2 计算过程:

$$w = \frac{V c M}{1000 \times 2m} \times 100$$

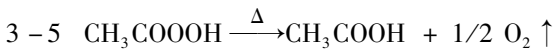
$$= \frac{23.61 \times 0.1018 \times 76.05}{1000 \times 2 \times 0.5027} \times 100$$

$$= 18.2\%$$

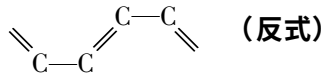
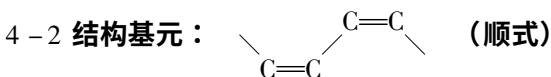
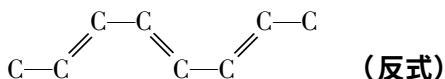
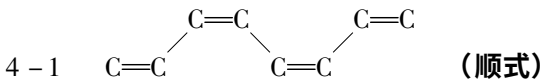
过氧乙酸的质量分数 = 0.182

3-3 (1) 低温是为避免过氧乙酸与高锰酸钾反应,或为避免过氧乙酸分解(2) 加入 MnSO_4 起催化作用。

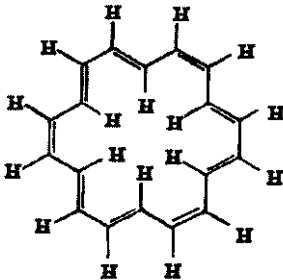
3-4 过氧乙酸不稳定。



第 4 题



4-3 结构:



$$E = \frac{n^2 h^2}{2m_e l^2}, n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

大环周边长度

$$l = 18 \times 140 = 2.52 \times 10^3 \text{ pm} = 2.52 \text{ nm}$$

$$E_{\text{基}} = \frac{4^2 h^2}{2m_e l^2} \quad E_{\text{激}} = \frac{5^2 h^2}{2m_e l^2}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{2m_e l^2} (5^2 - 4^2) = \frac{9h^2}{2m_e l^2}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{\frac{9h^2}{2m_e l^2}} = \frac{2m_e c l^2}{9h}$$

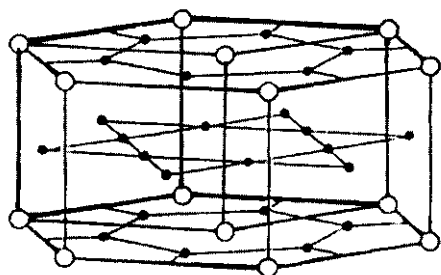
$$= \frac{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \times 2.998 \times 10^8 \times (2.52 \times 10^{-9})^2}{9 \times 6.626 \times 10^{-34}}$$

$$= 5.82 \times 10^{-7} \text{ m} = 582 \text{ nm}$$

吸收的波长 582nm

第 5 题

5-1



5-2 晶胞中含有 1 个 La 原子和 5 个 Ni 原子

5-3 计算过程：

六方晶胞体积：

$$V = a^2 c \sin 120^\circ = (5.11 \times 10^{-8})^2 \times 3.97 \times 10^{-8} \times 3^{1/2} / 2 = 89.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

氢气密度：

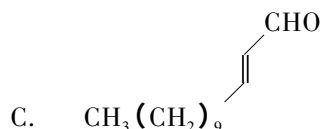
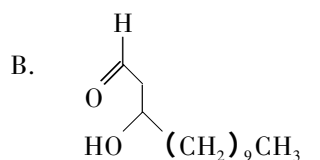
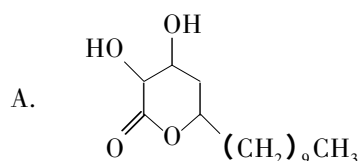
$$d = \frac{m}{v} = \frac{9 \times 1.008}{89.774 \times 10^{-24}} = 0.1678 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\frac{0.1678}{8.987 \times 10^{-5}} = 1.87 \times 10^3, \text{大了 } 1.87 \times 10^3 \text{ 倍}$$

是氢气密度的 1.87×10^3 倍。

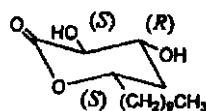
第 6 题

6-1 (1)

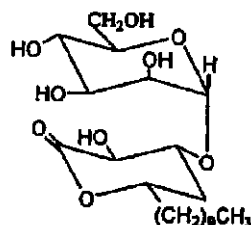


(2) 存在 $2^3 = 8$ 个光学异构体

(3) 最稳定的构象式：



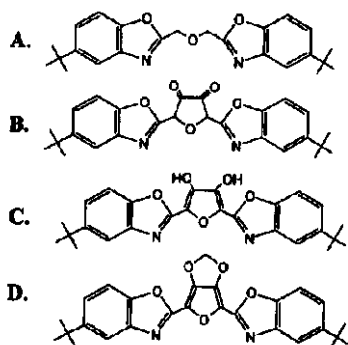
以椅式表示, 3 个取代基均应处于平伏键 (e 键), 其中 2 位羟基为 S-构型, 3 位羟基为 R-构型 (4)



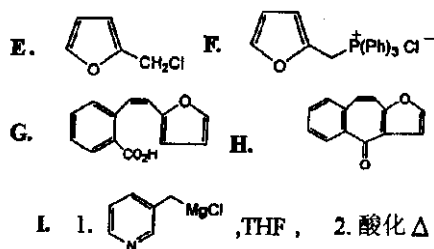
应以 3 位羟基与 D-甘露糖形成 α-单糖苷为正确。

第 7 题

7-1



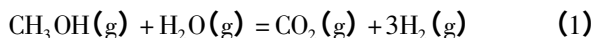
7-2



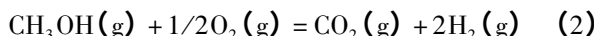
第 8 题

8-1 化学方程式：

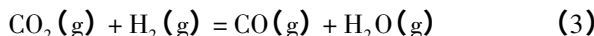
甲醇水蒸气变换 (重整) 的化学反应方程式为：



甲醇部分氧化的化学反应方程式为：



以上 2 种工艺都有如下副反应：



反应 (1)、(2) 的热效应分别为：

$$\Delta_r H_m^\theta (1) = (-393.51 + 200.66 + 241.82) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 48.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\theta (2) = (-393.51 + 200.66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -192.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述热力学计算结果表明, 反应 (1) 吸热, 需要

提供一个热源,这是其缺点;反应(1)的 H_2 收率高,这是其优点。

反应(2)放热,可以自行维持,此为优点;反应(2)的 H_2 收率较低,且会被空气(一般是通入空气进行氧化重整)中的 N_2 所稀释,因而产品中的 H_2 浓度较低,此为缺点。

8-2

(1) CO 的氧化反应速率可表示为:

$$r_{CO} = -\frac{dp_{CO}}{dt} = kP_{CO}^{\alpha}P_{O_2}^{\beta} \quad (4)$$

将式(4)两边取对数,有

$$\ln r_{CO} = \ln k + \alpha \ln P_{CO} + \beta \ln P_{O_2}$$

将题给资料分别作 $\ln r_{CO} \sim \ln P_{CO}$ 、 $\ln r_{CO} \sim \ln P_{O_2}$ 图,得 2 条直线,其斜率分别为:

$$\alpha \approx -1 \quad \beta \approx 1$$

另解: P_{CO} 保持为定值时,将两组实验数据(r_{CO} 、 P_{O_2})代入式(4),可求得一个 β 值,将不同组合的 2 组实验资料代入式(4),即可求得几个 β 值,取其平均值,得 $\beta \approx 1$

同理,在保持 P_{O_2} 为定值时,将 2 组实验数据(r_{CO} 、 P_{CO})代入式(4),可求得一个 α 值,将不同组合的 2 组实验数据代入式(4),即可求得几个 α 值,取其平均值,得 $\alpha \approx -1$

因此该反应对 CO 为负一级反应,对 O_2 为正一级反应,速率方程为:

$$-\frac{dp_{CO}}{dt} = kP_{O_2}/P_{CO}$$

(2) 在催化剂表面,各物质的吸附或脱附速率为:

$$r_{CO,ads} = k_{CO,ads}P_{CO}\theta_v \quad (5)$$

$$r_{O_2,ads} = k_{O_2,ads}P_{O_2}\theta_v \quad (6)$$

$$r_{CO,des} = k_{CO,des}\theta_{CO} \quad (7)$$

式中 θ_v 、 θ_{CO} 分别为催化剂表面的空位分数、催化剂表面被 CO 分子占有的分数。

表面物种 $O_2 - M$ 达平衡、 $OC - M$ 达吸附平衡时,有:

$$r_{CO_2} = r_{O_2,ads} \quad (8)$$

$$\theta_v = k_{CO,des}\theta_{CO}/(P_{CO}k_{CO,ads}) \quad (9)$$

于是,有:

$$r_{CO_2} = k_{O_2,ads}P_{O_2}\theta_v = 2k_{O_2,ads}P_{O_2}k_{CO,des}\theta_{CO}/(P_{CO}k_{CO,ads}) \quad (10)$$

$$\text{令 } k = k_{O_2,ads}k_{CO,des}/k_{CO,ads}$$

k 为 CO 在催化剂 Ru 活性位的氧化反应的表现速率常数。

由于 CO 在催化剂表面吸附很强烈,即有 $\theta_{CO} \approx 1$,在此近似下,由式(10)得到:

$$r_{CO} = r_{CO_2} = kP_{O_2}/P_{CO} \quad (11)$$

上述导出的速率方程与实验结果一致。

另解: CO 和 O_2 吸附于催化剂 Ru 的活性位上,吸附的 CO 与吸附的 O_2 之间的表面反应为速率控制步骤,则可推出下式: $r_{CO} = kP_{O_2}P_{CO}/(1 + k_{CO}P_{CO} + k_{O_2}P_{O_2})^2$

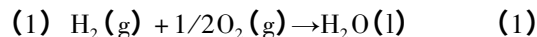
上式中的 k 、 k_{CO} 、 k_{O_2} 是包含 $k_{CO,ads}$ 、 $k_{O_2,ads}$ 、 $k_{CO,des}$ 等参数的常数。

根据题意,在 Ru 的表面上,CO 的吸附比 O_2 的吸附强得多,则有 $k_{O_2}P_{O_2} \approx 0$ $k_{CO}P_{CO} \gg 1$,于是上式可简化为式(11),即:

$$r_{CO} = kP_{O_2}/P_{CO}$$

按上述思路推导,同样给分。

8-3



298.15 K 时上述反应的热力学函数变化为:

$$\Delta_r H_m^\theta(1) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

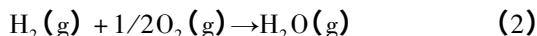
$$\Delta_r S_m^\theta(1) = (69.94 - 130.59 - 205.03/2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -163.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(1) = \Delta_r H_m^\theta(1) - T\Delta_r S_m^\theta(1) = (-285.84 + 298.15 \times 163.17 \times 10^{-3})$$

$$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

燃料电池反应(1)的理论效率为:

$$\eta(1) = \Delta_r G_m^\theta(1) / \Delta_r H_m^\theta(1) = 83.0 \%$$



反应(2)的热力学函数变化为:

$$\Delta_r H_m^\theta(2) = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta(2) = (188.83 - 130.59 - 205.03/2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -44.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(2) = \Delta_r H_m^\theta(2) - T\Delta_r S_m^\theta(2) = (-241.83 + 298.15 \times 44.28 \times 10^{-3})$$

$$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -228.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

燃料电池反应(2)的理论效率为:

$$\eta(2) = \Delta_r G_m^\theta(2) / \Delta_r H_m^\theta(2) = 94.5 \%$$

2 个反应的 $\Delta_r G_m^\theta(1)$ 与 $\Delta_r G_m^\theta(2)$ 相差不大,即它们能输出的最大电能相近;然而,这 2 个反应的热函变化 $\Delta_r H_m^\theta(1)$ 与 $\Delta_r H_m^\theta(2)$ 相差大,有:

$$\Delta\Delta H = \Delta_r H_m^\theta(2) - \Delta_r H_m^\theta(1)$$

$$= 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述热函变化差 $\Delta\Delta H$ 恰好近似为下述过程的热函变化 ΔH ,有 (下转第 61 页)

表 3 混合溶液的离子强度 I 、活度系数 r 、活度 a 及浓度积 Q (298K)

实验	离子强度	活度系数		活度		浓度积
序号	I	$r_{\text{Pb}^{2+}}$	r_{I^-}	$a_{\text{Pb}^{2+}}$	a_{I^-}	Q
1	0.098	0.44	0.82	0.011	0.0016	2.8×10^{-8}
2	0.17	0.41	0.80	0.014	0.0016	3.5×10^{-8}
3	0.044	0.51	0.85	0.0066	0.0031	6.8×10^{-8}
4	0.25	0.41	0.80	0.017	0.0013	2.8×10^{-8}
5	0.045	0.51	0.85	0.0066	0.0032	6.7×10^{-8}
6	0.34	0.43	0.81	0.020	0.0012	2.8×10^{-8}
7	0.045	0.51	0.85	0.0066	0.0032	6.7×10^{-8}
8	0.42	0.46	0.82	0.022	0.0011	2.6×10^{-8}

2.3 Pb(NO₃)₂ 的浓度、加液方式的影响

低浓度 ($c < 0.30 \text{ mol/L}$) 的 Pb(NO₃)₂ 溶液加到 PbI₂ 饱和溶液中, 由于配位平衡、离子强度的影响, 使得 Q 小于或接近 K_{sp} , 无法产生 PbI₂ 黄色沉淀。增大 Pb(NO₃)₂ 的浓度, 仍然存在配位平衡及离子强度的影响, 此外还需考虑溶液混合导致的稀释效应。当 Pb(NO₃)₂ 的用量较少时 (见表 2 中的实验序号 3、5、7), 配位平衡生成的 PbNO_3^+ 浓度变化不大, 且溶液混合对 PbI₂ 饱和溶液的稀释不明显 (I^- 离子浓度变化也不大), 所以 $Q > K_{\text{sp}}$, 产生 PbI₂ 黄色沉淀。随着 Pb(NO₃)₂ 用量的增加, 配位平衡的影响明显增强, 离子强度也显著增大, 使得游离的 Pb^{2+} 离子浓度增加很少, 同时, 稀释效应使 I^- 离子浓度明显降低, 从而导致 $Q < K_{\text{sp}}$ (见表 2 中的实验序号 4、6、8), PbI₂ 黄色沉淀溶解。

至于一次加入适量 Pb(NO₃)₂ 溶液不产生沉淀的原因是: 沉淀的形成包括离子聚集成晶核、晶核按一定的晶格排列形成晶体 2 个过程。当晶核生成速率大于晶核成长速率时, 离子很快聚集成大量晶核, 过饱和度迅速下降, 溶液中无足够多的离子再聚集在晶核周围进行定向排列, 故观察不到沉淀的生成^[4]。而逐滴加入 Pb(NO₃)₂ 溶液并用玻棒搅拌, 可以防止晶核的大量形成, 有利于晶体定向成长。

3 结论

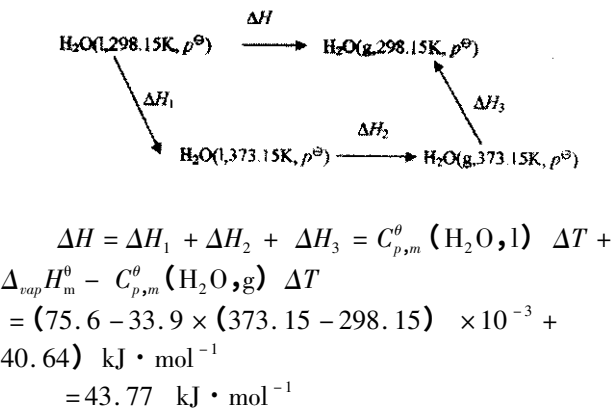
(1) 在饱和 PbI₂ 溶液中加入低浓度 ($c < 0.30 \text{ mol/L}$) 或过量高浓度的 Pb(NO₃)₂ 溶液, 由于 Pb^{2+} 离子的配位平衡、质子传递平衡、离子强度等因素的共同影响, 使得 Q 小于或接近 K_{sp} , 平衡右移, 不能产生 PbI₂ 黄色沉淀。

(2) 缓慢滴加适量高浓度 ($c \geq 0.30 \text{ mol/L}$) 的 Pb(NO₃)₂ 溶液, $Q > K_{\text{sp}}$, 则平衡左移, 有少量 PbI₂ 黄色沉淀产生。

参 考 文 献

[1] J. A. Dean. Lang's Handbook of Chemistry, 13th ed., 1985
[2] 杨立新. 氯化铅溶度积的测定与计算. 大学化学, 1996, 11 (5) 34-36
[3] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册. 北京 北京大学出版社, 1981 56
[4] 张锡瑜等. 化学分析原理. 第一卷第一册. 北京 科学出版社, 2000 206-213

(上接第 64 页)



2004年全国高中学生化学竞赛理论试题答案

作者: [广东省化学学会命题组](#)
作者单位:
刊名: [化学教育](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION](#)
年, 卷(期): 2004, 25 (4)
被引用次数: 0次

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxjy200404025.aspx

授权使用: 洛阳理工学院(lylg), 授权号: 751458aa-f825-4685-a44e-9dc101503120

下载时间: 2010年7月28日