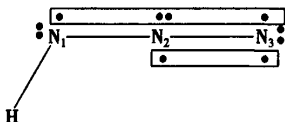


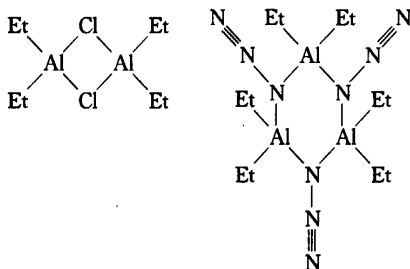
中国化学会第 21 届全国高中学生化学 竞赛(决赛)理论试题答案

第 1 题

1-1



1-2



1-3

计算 A、B 两条直线的斜率:

直线 A 的斜率为 -3.76×10^4

直线 B 的斜率为 -1.01×10^4

由 Clausius-Clapeyron 方程 $\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C$

及直线 A 和直线 B 的斜率分别得到:

$$\Delta H_A = 84.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_B = 312.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta H_B - \Delta H_A = 312.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 84.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1-4

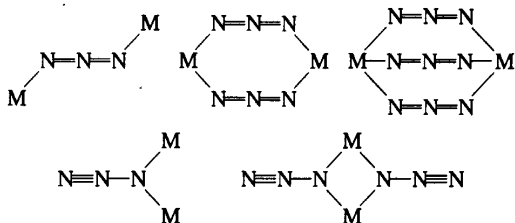
设 x_A 、 x_B 分别为 DEAA 三聚体和单体解离平衡时三聚体和单体的摩尔分数, M_A 、 M_B 分别为 DEAA 三聚体和单体的相对分子质量, M_{mix} 为解离平衡时体系中混合物的平均相对分子质量, 则有

$$M_{\text{mix}} = x_A M_A + x_B M_B, x_A + x_B = 1$$

$$\text{解得 } x_A = 0.965, x_B = 0.035$$

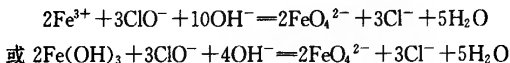
$$\alpha = \frac{\frac{1}{3} x_B}{x_A + \frac{1}{3} x_B} \quad \text{解得 } \alpha = 0.0119$$

1-5



第 2 题

2-1



2-2

$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ 与以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为原料相比, 在相同条件下以 $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ 为原料制备 K_2FeO_4 过程中生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 量较少。

$$2-3 \quad \text{H}_3\text{FeO}_4^+, \text{H}_2\text{FeO}_4$$

$$2-4 \quad \text{Fe}_2\text{S}_3, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{S}$$

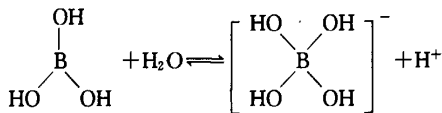
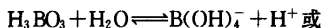
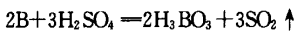
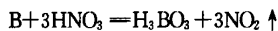
$$2-5 \quad n =$$

$$\frac{406 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1} \times 3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1} \times 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3$$

根据计算结果可写出 K_2FeO_4 可逆嵌入/脱嵌 Li^+ 的方程式为: $\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Li}_3\text{FeO}_4$

第 3 题

3-1



3-2

H_3BO_3 , 硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 分子呈平面三角形, 分子与分子之间通过氢键形成层状结构; 层与层之间通过范德华力结合, 所以, 析出的硼酸呈鳞片状。

3-3

需要准确中和 H^+ 。原因: 碱中和过量, 会造成硼的测定结果偏低; 碱中和不足, 则硼测定结果偏高。

3-4

因为对于硼酸而言, $K_a \cdot c < 10^{-8}$, 不能直接被 NaOH 滴定。但硼酸中的硼具有缺电子性质, 加入甘露醇之类的多羟基化合物, 可以增强硼酸酸性, 使其 $K_a \cdot c > 10^{-8}$ 而能准确地被 NaOH 滴定。

3-5

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{8.4 \times 10^{-6}} \times 0.050}$$

$$= 7.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5.11$$

$$\text{pH} = 14 - 5.11 = 8.89$$

应该选酚酞为指示剂

终点指示剂颜色为微红色

3-6

$$\text{硼含量} = \frac{V_2 \times c(\text{NaOH}) \times M_B}{V_0} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

第4题

4-1

分子中的N原子的正电荷与冠醚环上的氧原子的负电荷之间的离子-偶极作用。

或者氮原子上的氢与冠醚环上的氧原子之间形成氢键。

4-2

在最后关环前,由于分子两端距离太远,相互碰撞概率很低,加入模板离子后,由于分子中的诸多氧原子能与模板离子形成离子-偶极作用(自组装),围绕在模板离子周围,从而有效增加了分子两端相互碰撞的机会,使得成环反应产率提高。

 Cs^+

因为 Cs^+ 的大小(半径或体积)与24-冠-8环的空腔大小相匹配。

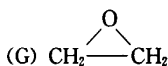
4-3

乙烯,3个

4-4

(F) O_2/Ag (H) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (J) $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$

4-5

(L) CaC_2 (N) $\text{CH}\equiv\text{CNa}$ (I) $\text{CH}_2=\text{CHBr}$

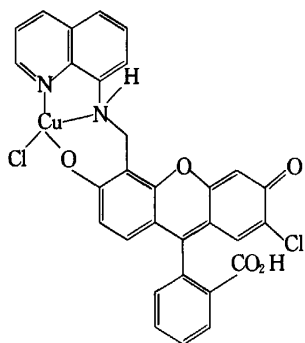
(K)

(M) $\text{CH}\equiv\text{CH}$

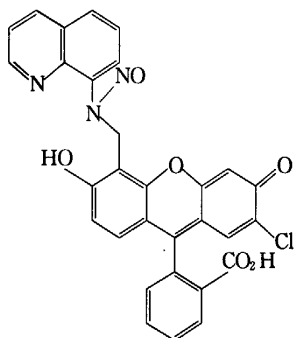
(O)

第5题

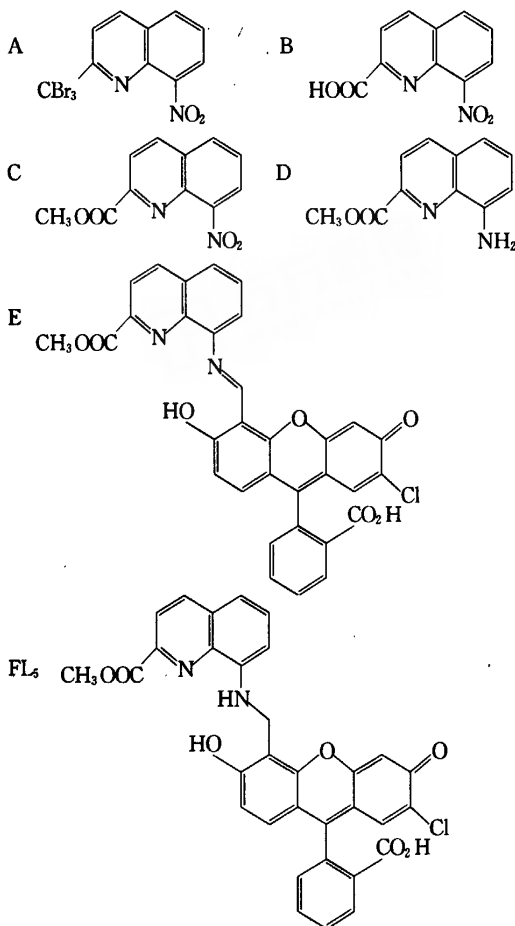
5-1



5-2



5-3



第6题

6-1 C层有2个四面体空隙的 Al^{3+} 和2个八面体空隙的 Al^{3+} 存在;D层有2个八面体空隙的 Al^{3+} 和0个四面体空隙的 Al^{3+} 存在。

6-2 C层和D层各最多容纳4个 Ni^{2+} 。

6-3 D层。因为在D层时形成了五配位结构,C层形成六配位结构,五配位不如六配位稳定,所以分布在D层中的 Cu^{2+} 易被还原。

6-4 若用矩形ABCD表示 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的C层和D层中的单位网格,则

$$AB = 4r = \sqrt{2}a (\text{其中 } r \text{ 为 } \text{O}^{2-} \text{ 的半径, } a \text{ 为立方体的边长})$$

$$AD = 4r + 2x = 2a (\text{其中 } x \text{ 表示两排 } \text{O}^{2-} \text{ 的间距})$$

$$\text{解得 } x = 0.828r$$

$$\text{因为 } \text{O}^{2-} \text{ 半径为 } 0.140 \text{ nm, 所以 } x = 0.117 \text{ nm}$$

$$\text{则单位网格的面积为 } 0.443 \text{ nm}^2$$

$$\text{故最大单层分散值} = 2 \times 100 \times 1000 / (0.443 \times 10^{-18} / (6.023 \times 10^{23})) = 0.75 \text{ mmol} / 100 \text{ m}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$$

6-5

298 K下的反应焓变为:

$$\begin{aligned} \Delta_r H(298 \text{ K}) &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - (2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) \\ &= 2 \text{ mol} \times (-393.5 + 110.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -566.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(下转封3)

(上接第 71 页)

状。用 pH 试纸检验,阳极区溶液 pH 大约为 2,阴极区附近溶液 pH 在 7~8 之间;用 KI-淀粉试纸检验,阳极区溶液能使试纸变蓝,阴极区溶液不能使试纸变蓝。

电解 48 小时后观察,两电极产生气泡极少,U 形管左端溶液的浅黄绿色变得很浅,U 形管右端的沉淀看不出有什么变化。摇动阴极使其表面的白色固体脱落,电极上产生气泡的速率略有增大。

(3)如图 2 所示,在 50 mL 烧杯内用石墨电极电解 0.1 mol/L AlCl_3 溶液,电极相距 2 cm,控制电压为 6 V,可以观察到两极均产生大量气泡,阳极上产生的气泡相对较少。1 分钟后就可以观察到阴极区附近首先产生白色沉淀,随后整个溶液变浑浊。烧杯壁变热。

4 小时后观察,阳极区下部有黑色沉淀,阳极石墨棒变细。烧杯壁发烫,阴极区堆积了大量白色沉淀(其中也夹杂有少量黑色沉淀,看得出黑色沉淀来自阳极),沉淀堆积左侧低,右侧高(如图 3 所示)。烧杯的上部溶液不再是那么浑浊。

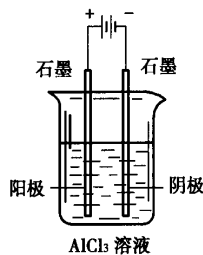


图 2

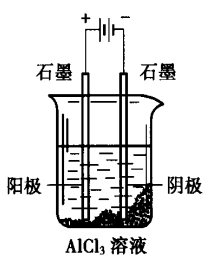


图 3

24 小时后观察,两电极产生气泡少而慢,阴极区溶液中已看不出有沉淀产生,用湿润的 KI-淀粉试纸检验,短时间内看不出试纸变蓝。烧杯内的上层清液 pH 约为 5,用滴管吸取烧杯内的上层清液,在试管中慢慢滴加 2% 氨水或稀 NaOH 溶液,看不出有沉淀产生。

4 结论

分析上述实验,烧杯中两电极相距较近,使用 6 V 电压电解速率也快,并且溶液中离子扩散快,阳极上有一些石墨脱落变为沉淀,阴极附近产生大量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色沉淀,沉淀始终不溶解,阴极区溶液始终不显碱性。U 形管中两电极相距较远,使用 16 V 电压电解速率也慢,并且溶液中的离子能随电解的进行即时扩散,只有在 U 形管底部充满大量胶状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,不利于阴极区和阳极区之间的离子扩散时,阴极区溶液才显碱性,但碱性极弱,不会使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀溶解。

理论分析、计算和实验都证明,用石墨电极电解 AlCl_3 溶液,阴极区附近会产生白色沉淀,但沉淀不会溶解。2007 年高考北京理科综合第 27(2)题的答案“后沉淀逐渐溶解至消失”是错误的,是对电解 AlCl_3 溶液片面认识的结果,应予纠正。

参 考 文 献

- [1] 北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(上册). 北京:高等教育出版社,2002:342-343
- [2] 人民教育出版社化学室. 全日制普通高级中学教科书(必修加选修)·化学(第二册). 北京:人民教育出版社,2003:82-83

(上接第 77 页)

根据 Kirchhoff 定律,473 K 下的反应焓变为:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(473 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p \times \Delta T \\ \Delta_r C_p &= 2C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) - 2C_{p,m}(\text{CO}, \text{g}) - C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= (2 \times 27.437 - 2 \times 29.556 - 29.526) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -33.764 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(473 \text{ K}) &= -566.0 \text{ kJ} + (-33.764 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \times \\ &\quad (473 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\ &= -571.9 \text{ kJ}\end{aligned}$$

6-6 稳态近似法:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{CO}_2(\text{ads})]}{dt} &= k_3[\text{CO}(\text{ads})][\text{O}(\text{ads})] - \\ &\quad k_4[\text{CO}_2(\text{ads})] = 0 \quad \dots\dots ①\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{CO}(\text{ads})]}{dt} &= k_1[\text{CO}][\text{M}] - k_1[\text{CO}(\text{ads})] - \\ &\quad k_3[\text{CO}(\text{ads})][\text{O}(\text{ads})] = 0 \quad \dots\dots ②\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{O}(\text{ads})]}{dt} &= 2k_2[\text{O}_2][\text{M}]^2 - \\ &\quad k_3[\text{CO}(\text{ads})][\text{O}(\text{ads})] = 0 \quad \dots\dots ③\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} &= k_4[\text{CO}_2(\text{ads})] \quad \dots\dots ④ \\ &= k_3[\text{CO}(\text{ads})][\text{O}(\text{ads})] \quad (\text{根据} ①) \\ &= 2k_2[\text{O}_2][\text{M}]^2 \quad (\text{根据} ③) \\ &= k[\text{O}_2]\end{aligned}$$

第 7 题

7-1

配合物 1 的红外光谱中应无氨基和羰基的特征吸收峰,而应有席夫碱的特征吸收峰。

7-2

配合物 4 的谱图上有羟基的特征峰,而配合物 5 没有。

7-3

C 原子周围的键角和为 $126.0^\circ + 112.5^\circ + 121.5^\circ = 360.0^\circ$, C 为 sp^2 杂化, C—N 键长 124.7 pm 基本位于 C=N 双键的键长范围,所以应为配合物 1 而非配合物 2。

7-4

A: 间甲酰基苯甲酸, B: 间苯二甲醛, C: 间苯二甲醛。

(a) 图中, $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}^+]^+$ ($m/z = 151.1$ 对应于间甲酰基苯甲酸)

$[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2 + \text{H}^+]^+$ ($m/z = 301.2$ 对应于通过氢键形成的二聚体)

7-5

能。反应过程中 $\text{Ag}(\text{I})$ 大环配合物催化活化 O_2 分子发生了 $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ —基团中 C 和 H 原子间的 O 原子插入反应。