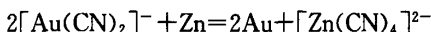
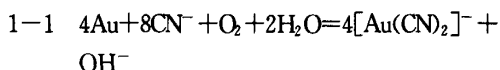




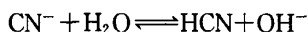
中国化学会第22届全国高中学生化学 竞赛(决赛)理论试题参考答案

(2009年1月7日 陕西西安)

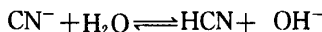
第1题



1-2 (1) CN^- 水解



$$K^* = K_w^*/K_a^*(\text{HCN}) = 10^{-14}/4.93 \times 10^{-10} = 2.03 \times 10^{-5}$$



$$(10^{-3} - 2 \times 10^{-4} - x) \quad x \quad x + 10^{-4}$$

$$\frac{x(x+10^{-4})}{8 \times 10^{-4} - x} = 2.03 \times 10^{-5}$$

$$x = 8.08 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{OH}^-] = (8.08 \times 10^{-5} + 10^{-4})$$

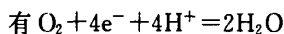
$$= 1.81 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{H}^+] = K_w^*/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/1.81 \times 10^{-4}$$

$$= 5.52 \times 10^{-11} \text{ (mol/L)}$$

(2) 根据溶液的 $[\text{H}^+]$ 算出 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$:

已知 $E^*(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$



$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^*(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0.0591/4) \text{V} \times$$

$$\lg[\text{H}^+]^4 \cdot p(\text{O}_2)/p^*$$

$$= 1.229 \text{ V} + (0.0591/4) \text{V} \times$$

$$\lg[(5.52 \times 10^{-11})^4 \times 0.210]$$

$$= 0.616 \text{ V}$$

(3) 由于 Au^+ 生成了 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, 电对 Au^+/Au 的电极电势将发生变化:

已知 $E^*(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.69 \text{ V}$

$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au} \quad ① \quad \lg K_1^* = E_1^*/0.0591$

$\beta_2([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 2.00 \times 10^{38}$

$\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- \quad ② \quad \lg K_2^* = 38.3$

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{CN}^- \quad ③$

$$\lg K_3^* = E_3^*/0.0591$$

由于 $① - ② = ③$, $K_1^*/K_2^* = K_3^*$,

$$\lg K_1^* - \lg K_2^* = \lg K_3^*$$

$$E_1^*/0.0591 - 38.3 = E_3^*/0.0591$$

$$1.69/0.0591 - 38.3 = E_3^*/0.0591$$

$$E_3^* = 1.690 \text{ V} - 38.3 \times 0.0591 \text{ V} = -0.574 \text{ V}$$

$$E_3 = E_3^* + 0.0591 \text{ V} \times \lg[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / [\text{CN}^-]^2$$

$$= -0.574 \text{ V} + 0.0591 \text{ V} \times \lg 10^{-4} / (7.19 \times 10^{-4})^2$$

$$= -0.438 \text{ V}$$

其中,

$$[\text{CN}^-] = c_{\text{CN}^-}(\text{CN}^-) - [\text{HCN}] - 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$$

$$= 1.00 \times 10^{-3} - 8.08 \times 10^{-5} - 2 \times 1.00 \times 10^{-4}$$

$$= 7.19 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

或者

$$[\text{CN}^-] = c_{\text{CN}^-}(\text{CN}^-) - [\text{HCN}] - 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$$

$$= 1.00 \times 10^{-3} - 8.08 \times 10^{-5} - 2 \times 1.00 \times 10^{-4}$$

$$= 7.19 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$



$$[\text{Au}^+] = 7.19 \times 10^{-4} \quad 1.00 \times 10^{-4}$$

$$2.0 \times 10^{38} = \frac{1.00 \times 10^{-4}}{[\text{Au}^+] \times (7.19 \times 10^{-4})^2}$$

$$[\text{Au}^+] = 9.67 \times 10^{-37} \text{ (mol/L)}$$

$$E(\text{Au}^+/\text{Au}) = E^*(\text{Au}^+/\text{Au}) + 0.0591 \text{ V} \times \lg[\text{Au}^+]$$

$$= 1.69 \text{ V} + 0.0591 \text{ V} \times \lg(9.67 \times 10^{-37})$$

$$= -0.438 \text{ V}$$

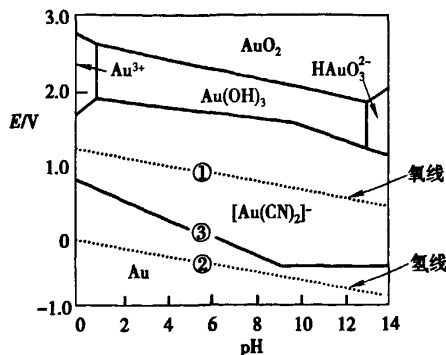
(4) $\Delta_r G_m = -nFE$

$$= -4 \times 96.485 \times [0.616 - (-0.438)]$$

$$= -407 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

1-3 由图可见,生成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 的电极电势比生成游离金离子的电极电势低很多,所以氰化物是溶解金的良好溶剂(配合剂)。

③线位于①线之下,说明氧气可以把 Au 氧化成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 。



Au-CN-H₂O 的 E-pH

③线和①线组成溶金原电池,其电动势是①线和③线的垂直距离,由图可见,在③线的转折处,两线间的距离最大,对应的 pH 大约为 9.2,电动势大约为 1.1 V。

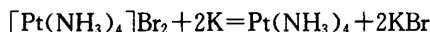
在 pH 约小于 9.2 的范围内, $E([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au})$ 随 pH 升高而降低,虽然氧线也随着 pH 增大而下降,但前者降低得快,后者降得慢,原电池电动势逐渐增大,说明在此范围内,提高 pH 对溶金有利;超过此范围, $E([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au})$ 几乎不随 pH 而变,氧线随 pH 增大而下降,原电池电动势减小,对溶金产生不利影响。

第 2 题

2-1 缔合作用来源于 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$ 的氢键作用,但由于 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$ 键比 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 弱,缔合程度比水小。

2-2 由于溶液中存在很多带电物种,使溶液具有导电性,且导电性主要由溶剂化电子承担, $e^-(\text{NH}_3)$ 有很高的迁移率,所以碱金属的液氨溶液具有很高的导电性。

未成对的溶剂化的电子使溶液呈现顺磁性。



2-3 直接写出 $\text{pH} = -\lg[\text{NH}_4^+]$

或者分布写出:

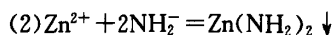
$$\text{pH} = 0 \quad (1 \text{ mol/L } \text{NH}_4^+)$$

$$\text{pH} = 13.5 \quad ([\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-])$$

$$\text{pH} = 27 \quad (1 \text{ mol/L } \text{NH}_2^-)$$

溶液的 pH 小于 13.5 即为酸性,大于 13.5 为碱性,等于 13.5 为中性。

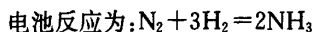
2-4 (1) $\text{TiCl}_4 + 6\text{NH}_3 = \text{Ti}(\text{NH}_2)_3\text{Cl} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$



2-5 $2\text{NH}_4^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{NH}_3$

$$E^\circ(\text{NH}_4^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

2-6 将 $2\text{NH}_4^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{NH}_3$ 与 $6\text{NH}_4^+ + \text{N}_2 + 6e^- \rightleftharpoons 8\text{NH}_3$ 两个半反应设计成原电池,其标准电动势为 0.04 V,标准自由能小于零 ($\Delta_r G_m^\circ = -nFE^\circ = -6 \times 96.485 \times [0.04 - 0] = -23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),反应能在标准状态下自发向右进行。



即可以采用 H_2 作还原剂的方法将 N_2 还原为 NH_3 。

该反应为熵减小(气体分子数减少)的反应,故

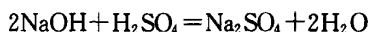
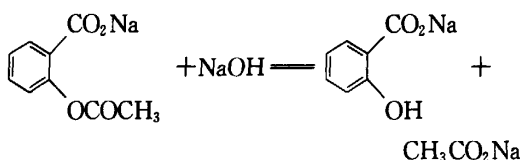
宜控制高压、低温的反应条件,并加催化剂。

2-7 (1)在水溶液中电离平衡常数特别小的弱酸;

(2)在水溶液中因拉平效应不能分步滴定,而在液氨中有可能分步滴定的混合强碱。

第 3 题

3-1



3-2 化学计量点:

$$c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 0.10 \times \frac{2}{3} = 0.067 (\text{mol/L})$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c} =$$

$$\sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} \times 0.067 = 6.1 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$\text{pOH} = 5.2 \quad \text{pH} = 8.8$$

或按混合碱处理:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} c_{B1} + K_{b2} c_{B2}}$$

$$= \sqrt{(K_{b1} + K_{b2}) \cdot c_{B2}}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{10^{-14}}{10^{-3}} + \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}\right) \times 0.067}$$

$$= 6.2 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$\text{pOH} = 5.2 \quad \text{pH} = 8.8$$

应选酚酞为指示剂,滴定至红色刚消失即为终点。

$$\text{pH} = 4.4 \quad [\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$$



$$\delta = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$= \frac{4.0 \times 10^{-5}}{4.0 \times 10^{-5} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.69$$

$$\text{水杨酸: } \delta = \frac{4.0 \times 10^{-5}}{4.0 \times 10^{-5} + 10^{-3}} = 0.038$$

$$\text{TE}\% = (0.69 + 0.038) \times 100 = 73$$

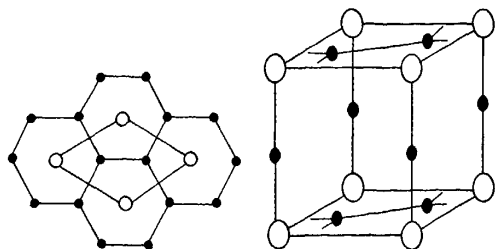
造成乙酰水杨酸含量测定误差为 -73%

3-3 乙酰水杨酸含量

$$(c_1 V_2 - 2c_2 V_3) \times 180.2 \times \frac{m}{10m_1} (\text{mg/片})$$

第 4 题

4-1 Li_2N^- 层平面的结构、最小重复单位以及 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 的晶胞图分别为:(浅色球代表 N^{3-} ,深色球代表 Li^+)



(其他画法合理也得分)

4-2 结构基元为 1 个 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$

简单六方点阵

N^{3-} 的 Li^+ 离子配位数为 8

4-3 由 Li_2N^- 平面层中原子分布和画出的结构可作如下计算:

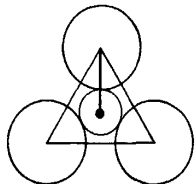
层中 $\text{Li}-\text{N}$ 间距离为:

$$d_{\text{Li}-\text{N}} = \frac{\frac{1}{2}d_{\text{N}-\text{N}}}{\cos 30^\circ} = \frac{\frac{1}{2} \times 364.8 \text{ pm}}{\cos 30^\circ} = 210.6 \text{ pm}$$

(上述计算中可有多种方法)

4-4 ①快离子导体必须具备 2 个条件,其一是存在未填充的空隙,其二是离子可以在空隙间迁移。

已知 N^{3-} 半径为 146 pm, $\text{N}-\text{N}$ 间距离为 364.8 pm,显然 $\text{N}-\text{N}$ 层间距离远大于 2 个 N^{3-} 半径之和(292 pm),因此 N^{3-} 的堆积是非密置的。由 $\text{N}-\text{N}$ 层间距离和 N^{3-} 半径数据可计算出 Li_2N^- 层中 3 个 N^{3-} 组成的三角形的自由孔径为:



$$\frac{2}{3} \times d_{\text{N}-\text{N}} \times \sin 60^\circ - r_{\text{N}^{3-}} = \frac{2}{3} \times 364.8 \text{ pm} \times$$

$$\sin 60^\circ - r_{\text{N}^{3-}} \text{ pm} = 210.6 \text{ pm} - 146 \text{ pm} = 64.6 \text{ pm}$$

或者:利用前面计算得到的 $\text{Li}-\text{N}$ 距离 210.6 pm,直接得出 $210.6 - 146 = 64.6 \text{ pm}$

此自由孔径大于 Li^+ 的半径,所以 Li^+ 可以出入此类空隙;另外, Li^+ 层是非密置的,其空隙更大, Li^+ 也可以在层间迁移。

②因为在 hcp 堆积结构中,球数:八面体空隙数:四面体空隙数 = 1:1:2

(并不要求必须画图推出此比值,直接给出此比值也可)

由化学式 Li_3N 可知, Li^+ 占据所有八面体与全部四面体空隙,即占据百分数 100%,所以 hcp 堆积的 Li_3N 不能导电。

4-5 ①晶胞中 LiTi_2O_4 的数目为:

$$Z = \frac{D \times V \times N}{M} = \frac{3.730 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times (840.5 \text{ pm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{(6.94 + 2 \times 47.88 + 4 \times 16.00) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 8$$

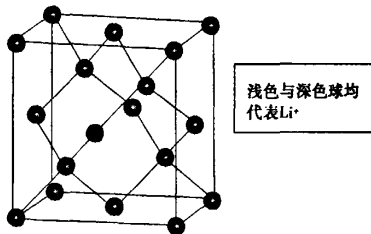
晶胞中的原子数为: $7 \times 8 = 56$ [8 个 Li^+ , 16 个 ($\text{Ti}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$), 32 个 O^{2-}]

②假定面对角线上的 O^{2-} 离子处于接触状态(正离子填隙可能使 O^{2-} 处于撑开状态,实际不一定接触),设 O^{2-} 离子半径为 r ,则存在 $8r = \sqrt{2}a$ 的关系; O^{2-} 离子最大可能半径为:

$$r = \sqrt{2}a/8 = \sqrt{2} \times 840.5 \text{ pm}/8 = 148.6 \text{ pm}$$

③由题意和晶胞中 O^{2-} 离子数目(32 个)可推知,该晶胞可以看成是由 8 个 ccp 堆积的立方单位并置而成。

将 Li^+ 选为晶胞顶点, Li^+ 在晶胞中的位置与金刚石中的 C 相当。如下图:



(若用分数坐标表示离子的位置,也得 分)

分数坐标为: $(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2), (1/4,1/4,1/4), (3/4,3/4,1/4), (3/4,1/4,3/4), (1/4,3/4,3/4)$; 或 $(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2), (3/4,3/4,1/4), (1/4,1/4,3/4), (1/4,3/4,1/4), (3/4,1/4,1/4)$ 。

第 5 题

5-1 因为反应①的 $\Delta_r C_p \approx 0$,

$$\text{所以 } \Delta_r H_{\text{m},1}^\circ(310.2 \text{ K}) = \Delta_r H_{\text{m},1}^\circ(298.2 \text{ K}) = -20.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{\text{m},1}^\circ(310.2 \text{ K}) = \Delta_r S_{\text{m},1}^\circ(298.2 \text{ K})$$

$$= \frac{\Delta_r H_{\text{m},1}^\circ(298.2 \text{ K}) - \Delta_r G_{\text{m},1}^\circ(298.2 \text{ K})}{298.2 \text{ K}}$$

$$= \frac{(-20100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 30580 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{298.2 \text{ K}}$$

$$= 35.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应①在 310.2 K 时的 $\Delta_r G_{\text{m},1}^\circ(310.2 \text{ K})$ 为:

$$\Delta_r G_{\text{m},1}^\circ(310.2 \text{ K}) = \Delta_r H_{\text{m},1}^\circ(310.2 \text{ K}) - 310.2 \text{ K} \times \Delta_r S_{\text{m},1}^\circ(310.2 \text{ K})$$

$$=-20100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} -$$

$$310.2 \text{ K} \times 35.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$=-31000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$=-31.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应②在 310.2 K 时的 $\Delta_r G_{m,2}^{\circ}(310.2 \text{ K}) = 15.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

反应③是反应①和②的耦合反应,所以反应③在 310.2 K 时 $\Delta_r G_{m,3}^{\circ}(310.2 \text{ K})$ 为:

$$\Delta_r G_{m,3}^{\circ}(310.2 \text{ K}) = \Delta_r G_{m,1}^{\circ}(310.2 \text{ K}) + \Delta_r G_{m,2}^{\circ}(310.2 \text{ K})$$

$$=-31.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 15.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$=-15.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

标准状态下, $\Delta_r G_{m,3} = \Delta_r G_{m,3}^{\circ}(310.2 \text{ K}) = -15.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 所以人体内可以由反应③合成谷氨酰胺。

(利用 van't Hoff 方程:

$$\ln \frac{K^{\circ}(T_2)}{K^{\circ}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ 同样给分})$$

5-2

$$\Delta_r G_{m,3}^{\circ}(310.2 \text{ K}) = -RT \ln K_3^{\circ}(310.2 \text{ K}) - 15300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 310.2 \text{ K} \times \ln K_3^{\circ}(310.2 \text{ K})$$

$$K_3^{\circ}(310.2 \text{ K}) = 377.1$$

$$5-3 \quad \Delta_r G = 36 \text{ mol} \times [-\Delta_r G_{m,1}^{\circ}(310.2 \text{ K})]$$

$$= 36 \text{ mol} \times 31.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.116 \times 10^3 \text{ kJ}$$

5-4 ATP 水解的 $\Delta_r G_m^{\circ}$ 值比较适宜。若太大,意味着合成它时需要更多的能量,不利于 ATP 再生;若太小,则不能有效驱动被耦合的反应。因此 ATP 在生物代谢循环中发挥着重要作用。

第6题

6-1 由题给条件可得

$$c(\text{AB})/c(\text{B}) = kc^m(\text{A})c^{n-1}(\text{B})\Delta t, \text{ 因为 } c(\text{AB})/c(\text{B}) \text{ 与 } c(\text{B}) \text{ 无关, 所以 } n-1=0, n=1.$$

在 $c(\text{B})$ 不变时, $c(\text{AB})/c(\text{A})$ 正比于 $c^{m-1}(\text{A})$,

由 3 组 p_A 压力得:

$$[c(\text{AB})/c(\text{A})]_1 : [c(\text{AB})/c(\text{A})]_2 : [c(\text{AB})/c(\text{A})]_3 = (p_A)_1^{m-1} : (p_A)_2^{m-1} : (p_A)_3^{m-1}$$

$$= (9 : 6 : 3)^{m-1} = 9 : 4 : 1$$

得 $m-1=2, m=3$ 。反应对 HCl 为 3 级, 对丙烯为 1 级, 总级数 4 级。

$$6-2 \quad dc(\text{AB})/dt = kc^3(\text{A})c(\text{B})$$

$$= kc^3(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)$$

6-3 $dc(\text{AB})/dt = kc^3(\text{A})c(\text{B}) = a^3kc(\text{B})$, 为一级反应

$$c_0(\text{B}) = 1 \text{ mol/L}, c_0(\text{AB}) = 0, \text{ 所以 } c(\text{B}) =$$

0.25 mol/L 为第二个半衰期

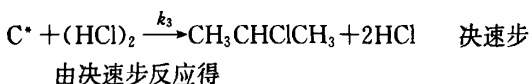
$$\text{一级反应的半衰期 } t_{1/2} = 2\ln 2/(a^3k)$$

$$c(\text{B}) = 0.25 \text{ mol/L 所需时间为:}$$

$$t = 2\ln 2/(a^3k)$$

6-4

平衡假设:



由决速步反应得

$$dc(\text{AB})/dt = k_3c(\text{C}^*)c\{(\text{HCl})_2\}$$

由第一步快速平衡反应得

$$c\{(\text{HCl})_2\} = (k_1/k_{-1})c^2(\text{HCl}) = K_1c^2(\text{HCl})$$

由第二步快速平衡反应得

$$c(\text{C}^*) = k_2/k_{-2}c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)$$

$$= K_2c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)$$

由以上 3 式结合可得:

$$dc(\text{AB})/dt = k_3c(\text{C}^*)c\{(\text{HCl})_2\}$$

$$= k_3(k_1k_2/k_{-1}k_{-2})c^3(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)$$

$$k_{\text{表观}} = k_3 \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}} = k_3K_1K_2$$

反应速率方程与 6-2 的结论一致, 说明该反应历程(机理)合理。

稳态近似处理:

$$\text{由于 } dc(\text{AB})/dt = k_3c(\text{C}^*)c\{(\text{HCl})_2\} \quad \text{①}$$

$$dc(\text{C}^*)/dt = k_2c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6) - k_{-2}c(\text{C}^*) -$$

$$k_3c(\text{C}^*)c\{(\text{HCl})_2\} = 0$$

$$c(\text{C}^*) = k_2c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)/[k_{-2} + k_3c\{(\text{HCl})_2\}] \quad \text{②}$$

$$dc\{(\text{HCl})_2\}/dt = k_1c^2(\text{HCl}) - k_{-1}c\{(\text{HCl})_2\} = 0 \text{ (快速平衡)}$$

$$c\{(\text{HCl})_2\} = (k_1/k_{-1})c^2(\text{HCl}) = K_1c^2(\text{HCl}) \quad \text{③}$$

①②③三式结合得:

$$dc(\text{AB})/dt = k_3c(\text{C}^*)c\{(\text{HCl})_2\}$$

$$= k_3(k_1/k_{-1})c^2(\text{HCl})k_2c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)/[k_{-2} + k_3c\{(\text{HCl})_2\}]$$

$$= (k_1k_2k_3/k_{-1})c^3(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)/[k_{-2} + k_3c\{(\text{HCl})_2\}]$$

当 $k_{-2} \gg k_3$ 时, 上式化为 $dc(\text{AB})/dt =$

$$(k_1 k_2 k_3 / k_{-1} k_{-2}) c^3(\text{HCl}) c(\text{C}_3\text{H}_6)$$

(该题若按稳态近似法处理,且推导过程正确,结论合理,得同样分数)

6-5 取 $T_1 = 343.15 \text{ K}$, $T_2 = 292.15 \text{ K}$,

由于 $k(T_2)/k(T_1) = 3$,

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

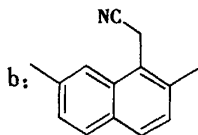
$$\text{则 } \ln 3 = \frac{E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{292.15 \text{ K} - 343.15 \text{ K}}{292.15 \text{ K} \times 343.15 \text{ K}} \right)$$

该反应的表现活化能为:

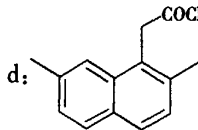
$$E_a = -17954 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -17.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第 7 题

7-1 a: 多聚甲醛或 HCHO , HCl (加催化剂 ZnCl_2 , 或溶剂 HOAc , 不扣分)

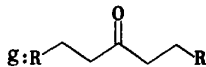


c: (1) NaOH , H_2O 和 (2) H^+ ; 或 H_2SO_4



e: AlCl_3

f: SeO_2



h: NBS , $h\nu$; 或 Br_2 , $h\nu$

7-2 2,7-二甲基萘; 2,7-二甲基-1-氯甲基萘

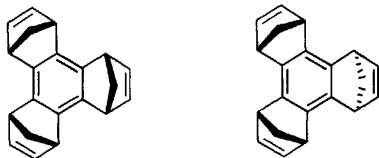
7-3 CO ; 环戊二烯(写出结构式亦可)

7-4 $\text{R} = \text{H}$: 5 个对称面, 1 个对称轴 C_5 ;

$\text{R} = \text{CH}_3$: 只有 1 个对称面

7-5 a: BuLi 或 PhLi 或 LDA b: $(\text{Me})_3\text{SiCl}$

7-6



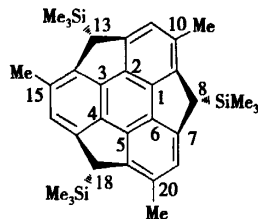
顺式异构体的双键全部在同侧,能够发生反应;
反式异构体的双键在两侧,几何结构不利于烯交换
反应(或生成的产物张力太大)

7-7 VIII 具有碗状结构, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 只能从碗的
外面接近反应底物。

7-8 IX 中 3 个 $(\text{Me})_3\text{Si}$ -基团体积大, 翻转会导

致它们处于碗内, 张力太大而不能发生翻转。

7-9

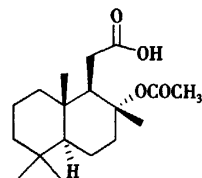


该衍生物的结构见上图, 有手性; 因为分子中无
对称面, 也无对称中心(或无第二类对称元素)。

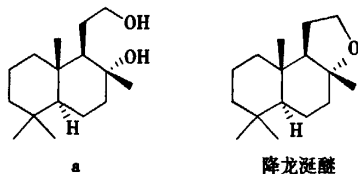
第 8 题

8-1 5 个手性碳原子; 侧链: R ; 环内: R 。

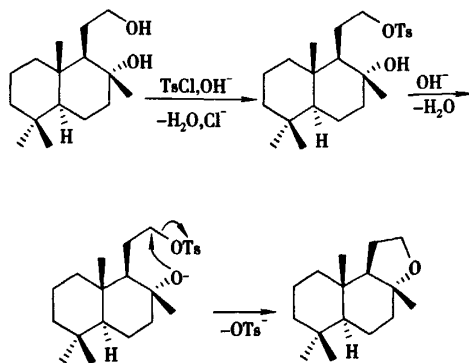
8-2



8-3



8-4



8-5 四丁基溴化铵, 或其他季铵盐、季磷盐、冠醚
的具体化合物。

8-6 需要在无水无氧条件下使用, 条件苛刻, 操作
复杂, 增加成本。