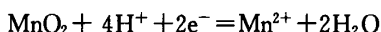


第23届全国高中学生化学竞赛理论试题答案

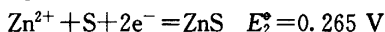
2010年1月16日 杭州

第1题

1-1



$$E_1^\circ = 1.23 \text{ V}$$



$$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 1.23 \text{ V} - 0.265 \text{ V} = 0.965 \text{ V}$$

$$\text{或 } \Delta G^\circ = -nE^\circ F = -2 \times 0.965 \times 96500$$

$$= -186.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$E^\circ > 0$ 或 $\Delta G^\circ < 0$, 表明反应在标准状态下能自发进行。

$$\because \Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ 和 } \Delta G^\circ = -nE^\circ F$$

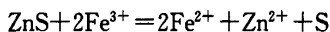
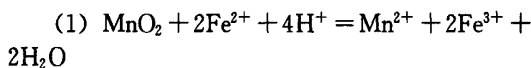
$$\therefore RT \ln K = nE^\circ F$$

$$\log K = 2 \times 0.965 / 0.0592 = 32.1$$

$K = 1.26 \times 10^{32}$, 该反应标准状态下 K 值很大, 可以进行得很完全。

“同槽浸出”条件下, 氢离子浓度比标准状态大, 因此反应比标准状态下更可行。

1-2



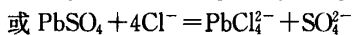
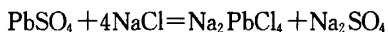
(2) 原来 MnO_2 与 ZnS “固-固”直接反应, 变为 MnO_2 与溶液中的 Fe^{2+} 和 ZnS 与溶液中的 Fe^{3+} 之间的固-液反应, 使酸溶速度大大加快。

(答铁起催化作用得 0.5 分)

1-3

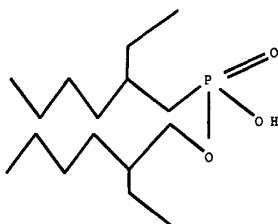
四氯乙烷的作用是破坏包裹在锌精矿表面的硫膜 (仅答回收硫磺只得 0.5 分)

1-4

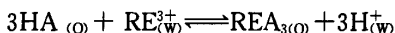


第2题

2-1



将 2 个 2-乙基己基写成 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ CH_2 等形式也可。



(不标出有机相只得 0.5 分)

2-2

根据反应方程式, 有:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{REA}_3]_{(\text{O})} [\text{H}^+]_{(\text{W})}^3}{[\text{HA}]_{(\text{O})}^3 [\text{RE}^{3+}]_{(\text{W})}}$$

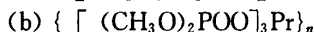
将分子、分母同乘以 $[\text{A}^-]_{(\text{W})}^3 \cdot [\text{HA}]_{(\text{W})}^3$ 和 $[\text{REA}_3]_{(\text{W})}$, 则有:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{H}^+]_{(\text{W})}^3 [\text{A}^-]_{(\text{W})}^3}{[\text{HA}]_{(\text{W})}^3} \times \frac{[\text{REA}_3]_{(\text{W})}}{[\text{RE}^{3+}]_{(\text{W})} [\text{A}^-]_{(\text{W})}^3} \times$$

$$\frac{[\text{REA}_3]_{(\text{O})}}{[\text{REA}_3]_{(\text{W})}} \times \frac{[\text{HA}]_{(\text{W})}^3}{[\text{HA}]_{(\text{O})}^3}$$

$$= (K_a)^3 \times \beta_n \times D_m / (P_n)^3$$

2-3



(2) (a) 结构。

空间位阻增大, 网状结构难以形成或答链状结构可减小烷基链间的斥力。

(3) 萃取剂过量, 萃合物相对分子质量下降, 从而避免了有机相乳化现象的发生, 有利于萃取作业连续进行。

2-4

(1) N 值增大有利于萃取钼, N 值减小有利于萃取铜。

(2) ① 环烷酸在煤油中因分子间氢键形成二聚体, 混合醇的加入可降低二聚作用, 提高萃取剂效率。

② 提高萃合物在有机相中的溶解度, 并改善有机相的流动性。

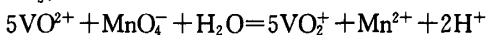
第3题

3-1

(b) 图为实验 1 的滴定曲线; 应该选择溴甲酚绿为指示剂。因为计量点的组成是 NH_4Cl , 溶液呈弱酸性。

3-2

加热煮沸 15 分钟是为除去剩余的 H_2SO_3 (或 SO_2)



3-3

$$w(\text{NH}_4^+) = \frac{m(\text{NH}_4^+)}{m_{\text{s(B)}}} =$$

$$\frac{n(\text{NH}_4^+) \cdot M(\text{NH}_4^+)}{m_{\text{s(B)}}} =$$

$$[c(\text{HCl}) \cdot V(\text{H}^+) - c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot M(\text{NH}_4^+) =$$

$$\frac{m_{\text{s(B)}}}{0.9291 \times 1000} \times 18.04 = 0.05848$$

$$w(\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}) = \frac{m(\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-})}{m_{\text{s(A)}}} = \frac{n(\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}) \cdot M(\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-})}{m_{\text{s(A)}}} = \frac{\frac{1}{2}c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-})}{m_{\text{s(A)}}} =$$

$$\frac{\frac{1}{2} \times 0.02005 \times 25.10 \times 957.4}{0.3097 \times 1000} = 0.7779$$

$$x = \frac{3.012}{0.2516 \times \frac{0.9291}{0.3097}} = 3.990 \approx 4$$

$$w(\text{H}) = 3.13\% = \frac{(18+2n) \times 1.008}{4 \times 14.01 + (18+2n) \times 1.008 + 10 \times 50.94 + (28+n) \times 16.00}, n = 9.7 \approx 10$$

A 的化学式: $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

第 4 题

4-1

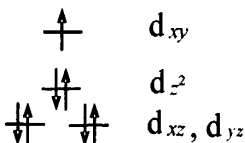
晶胞中有 6 个 X、4 个 Y、4 个 Cs^+

结构基元的化学式为 $\text{Cs}_4\text{X}_6\text{Y}_4$

4-2

镍离子采用 dsp^2 杂化

— $\text{d}_{x^2-y^2}$



4-3

$$D = \frac{m}{V} = \frac{312.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 6 + 132.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4 + 451.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4}{abc \sin a \sin b \sin c \cdot N_A} =$$

$$\frac{4211.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{12.7899 \times 10^{-8} \text{ cm} \times 13.0539 \times 10^{-8} \text{ cm} \times 27.1703 \times 10^{-8} \text{ cm} \times \sin 78.3394^\circ \times \sin 77.0109^\circ \times \sin 70.6358^\circ \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} =$$

$$\frac{4211.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{4536.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \times 0.97936 \times 0.97441 \times 0.94343 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 1.712 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

4-4

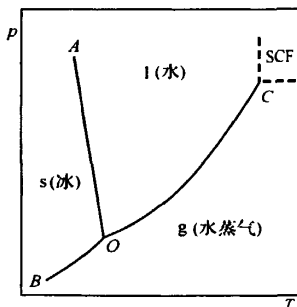
(1) 镍配合物的对称元素: C_2 (主), C_2 (2),

σ_h , σ_v (2), i 。

(2) 配位数为 12; Cs^+ 离子半径较大。

第 5 题

5-1



示意图绘制 (包含三线两点), 固-液平衡曲线

的斜率为正, 不得分

区域标注: 超临界流体 (SCF) 区

其他区域 (只要标错一个, 不得分)

5-2



$$\Delta_r H_m^\circ (298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\circ (\text{H}^+) + \Delta_f H_m^\circ$$

$$(\text{OH}^-) - \Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}) = 55.836 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\circ (298.15 \text{ K}) = S_m^\circ (\text{H}^+) + S_m^\circ (\text{OH}^-)$$

$$- S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -80.66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ (298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ =$$

$$79.885 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ (363.15 \text{ K}) = 55.836 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} -$$

$$363.15 \text{ K} \times (80.66 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) =$$

$$85.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_w^\circ$$

$$K_w^\circ (363.15 \text{ K}) = 6.211 \times 10^{-13}$$

$$\text{p}K_w^\circ(363.15\text{ K}) = 12.21$$

或者:

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_w^\circ$$

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

$$(\text{p}K_w^\circ(298.15\text{ K}) = 14.00)$$

$$\ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$K_w^\circ(363.15\text{ K}) = 6.211 \times 10^{-13}$$

$$\text{p}K_w^\circ(363.15\text{ K}) = 12.21$$

5-3

按机理2进行

机理1为酸催化反应机理, 机理2为水直接进攻羰基的反应机理。从表2可知, 在超临界温度时, 水和酸的解离常数均很小, 不易实现酸催化反应。

5-4

按机理1进行, 推导如下:

以EA代表乙酸乙酯, HA代表乙酸

第3步为决速步: $r \approx k_3 c_{\text{EAH}^+} c_{\text{H}_2\text{O}}^2$

平衡近似:

$$c_{\text{EAH}^+} = K_2 c_{\text{EA}} c_{\text{H}^+}$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-} = (K_a \times c_{\text{HA}})^{1/2}$$

$$c_{\text{HA}} = c_{0,\text{EA}} - c_{\text{EA}}$$

$$r = k_3 K_2 c_{\text{H}_2\text{O}}^2 (K_a)^{1/2} c_{\text{EA}} (c_{0,\text{EA}} - c_{\text{EA}})^{1/2} =$$

$$k c_{\text{EA}} (c_{0,\text{EA}} - c_{\text{EA}})^{1/2}$$

$$\text{其中, } k = k_3 K_2 c_{\text{H}_2\text{O}}^2 (K_a)^{1/2}$$

5-5

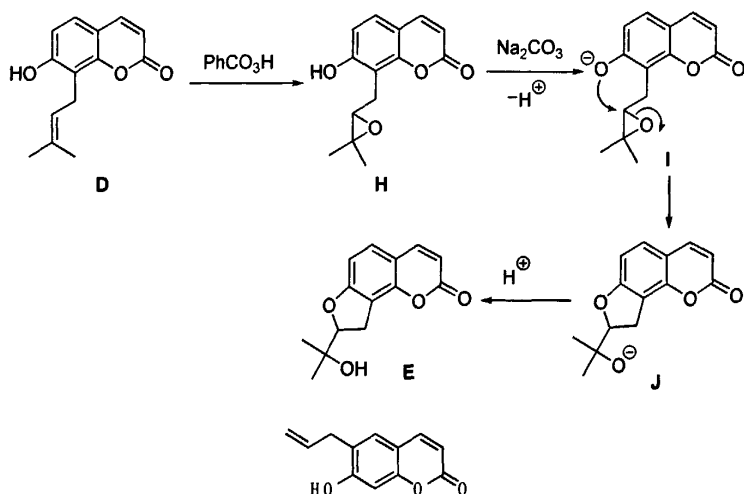
在近(超)临界水中, $\text{p}K_w$ 可达11左右, 提供的 H^+ 和 OH^- (浓度比常态水大得多, 具有酸(碱)催化的功能;

酯水解反应产生酸, 酸(250℃和25 MPa时乙酸的 $\text{p}K_a = 5.95$) 电离产生大量的 H^+ , 具有自催化功能, 从而使酯水解不必加入酸碱催化剂即可快速进行。

第6题

6-1

7-3



7-4

溶解平衡: $\text{L (s)} \rightleftharpoons \text{L (sol)}$

$$\frac{1}{1} \rightleftharpoons \frac{x}{x}$$

$$K = x$$

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = -\frac{\Delta_{\text{sol}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{x_2}{2.68 \times 10^{-3}} \approx -\frac{20.28 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{313.15} \right)$$

$$x_2 = 1.81 \times 10^{-3}$$

6-2

方案要点:

①选择乙醇摩尔分数约为0.8的乙醇-水混合溶剂, 溶解木犀草素粗品, 过滤除去不溶物。

②在滤液中加水(或浓缩/蒸除溶剂)至乙醇物质的量分数约为0.3, 析出木犀草素。

6-3

(1) II代表 α 相, III代表 β 相

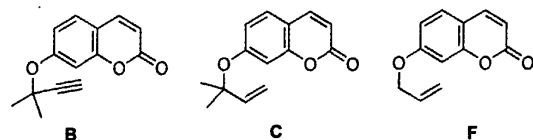
相同温度下, β 相比 α 相稳定, 所以 $G_{m,\beta} - G_{m,\alpha}$

(2) α 相熵大

理由: 在恒压下, G_m 随温度 T 变化斜率的负数等于熵, 而熵总是大于零的; II线的斜率(绝对值)比III线的大。

第7题

7-1



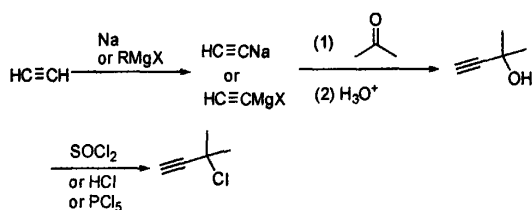
7-2

合成路线1, 第二步反应: $\text{H}_2/\text{Lindlar}$ 催化剂

第三步反应: 加热

合成路线2, 第二步反应: 加热

7-5



或其他不超过3步反应的合理反应式(方法)。

第8题

8-1

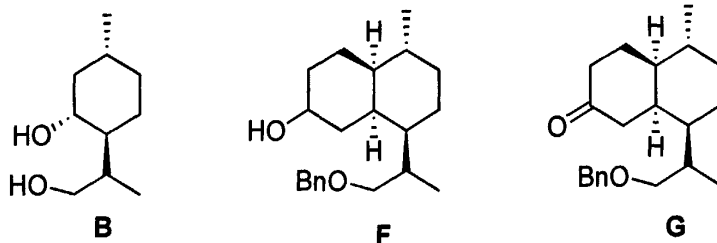
7个手性碳; 2*R*, 3*S*, 4*R*, 5*S*

8-2

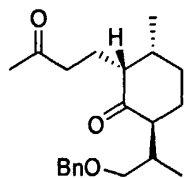
香茅醛: (*R*)-3, 7-二甲基-6-辛烯醛中间体 A: (1*R*, 2*S*, 5*R*)-5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)环己醇或 (1*R*, 2*S*, 5*R*)-5-甲基-2-(2-丙烯

基)环己醇

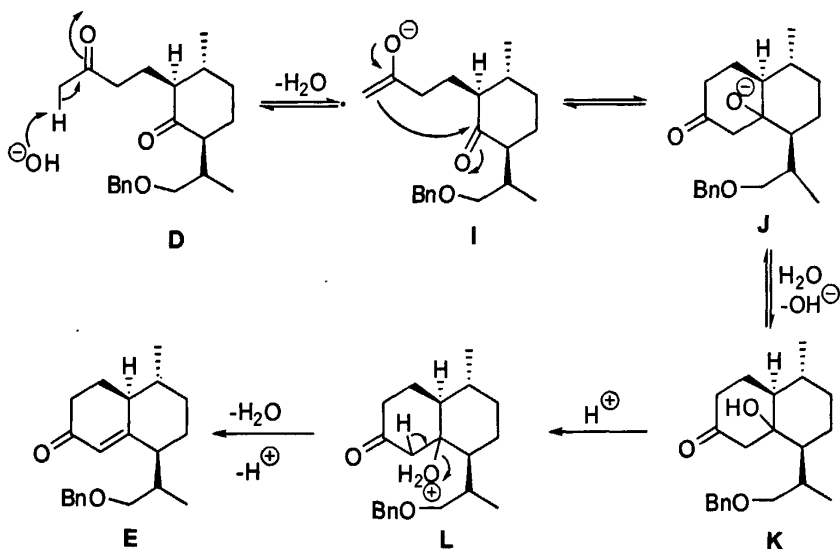
8-3



8-4



8-5



第23届全国高中学生化学竞赛理论题答案

刊名: [化学教育](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION](#)
年, 卷(期): 2010, 31 (6)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxjy201006041.aspx