

第 27 届中国化学奥林匹克（决赛）理论试题、 解答及评分标准

(共 11 题, 13 页)

2013 年 11 月 29 日 北京

营员号 _____

考试须知

- 竞赛时间 4 小时。迟到超过半小时者不能进考场, 开始考试后 1 小时内不得离场。时间到, 将试卷、答卷装入信封, 放于桌面, 听到指令后方可离开考场。
- 将营员号写在试卷首页以及每页答卷指定位置, 写于其他位置者按废卷论处。
- 所有解答必须写于答卷指定框内, 写于其他位置无效。
- 凡要求计算或推演的, 须给出计算或推演过程, 无计算或推演过程, 即使结果正确也不得分。
- 用铅笔解答的部分(包括作图)无效。
- 禁用涂改液和修正带。否则, 整个答卷无效。
- 试卷已装订成册, 不得拆散。
- 允许使用非编程计算器及直尺等文具。不得携带铅笔盒和任何通讯工具入场, 否则取消考试资格。
- 用黑色墨水笔或黑色圆珠笔答题。不得携带任何其他纸张进入考场。若另需草稿纸, 可举手向监考教师索取。
- 写有与试题内容无关的任何文字的答卷均无效。

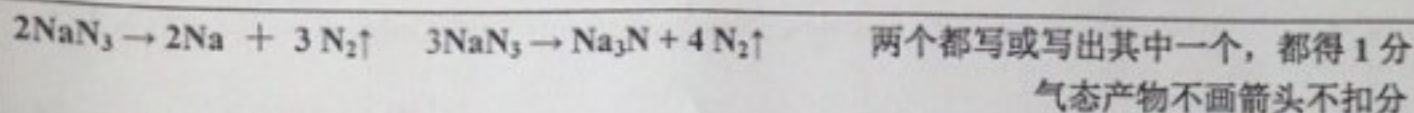
H 1.008		元素周期表																He 4.003	
Li 6.941												B 10.81		C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18	
Na 22.99												Al 26.98		Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95	
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80		
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.96	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29		
Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (209)	At (210)	Rn (222)		
Fr (223)	Ra 226.0	Ac (227)	Rf (261)	Db (262)															
		Ce 140.12	Pr 140.91	Nd 144.24	Pm (145)	Sm 150.36	Eu 151.96	Gd 157.25	Tb 158.93	Dy 162.50	Ho 164.93	Er 167.26	Tm 168.93	Yb 173.05	Lu 174.97				
		Th 232.04	Pa 231.04	U 238.03	Np 237.05	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (254)	Fm (257)	Md (256)	No (254)	Lr (257)				

有关常量

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad F = 9.647 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

第1题 (7分) 氮与其他元素可形成多种化合物, 如二元氮化物 Li_3N 、 GaN 、 Ge_3N_4 、 P_3N_5 , 叠氮化物 NaN_3 、 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 等。这些氮化物在发光、安全气囊等方面有重要应用。

1-1 NaN_3 受热产生气体, 写出反应方程式。



1-2 在二元氮化物 Ca_3N_2 、 GaN 和 Ge_3N_4 结构中, 金属与氮采用四面体配位方式结合, N 原子只有一种化学环境, 写出这 3 种氮化物中 N 的配位数。

Ca_3N_2 : 6, GaN : 4, Ge_3N_4 : 3	共 3 分: 每氮化物 1 分
--	-----------------

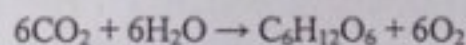
1-3 P_3N_5 晶体结构中, P 的配位数为 4, 指出 N 有几种配位方式、配位数和不同配位方式的 N 的比例。

N 的平均配位数为 $3 \times 4 / 5 = 2.4$, 故 N 有两种配位方式	1 分
配位数分别为 3 和 2	0.5 分
三配位和两配位 N 原子数目的比例为 2:3	0.5 分, 比例与配位数不匹配不得分

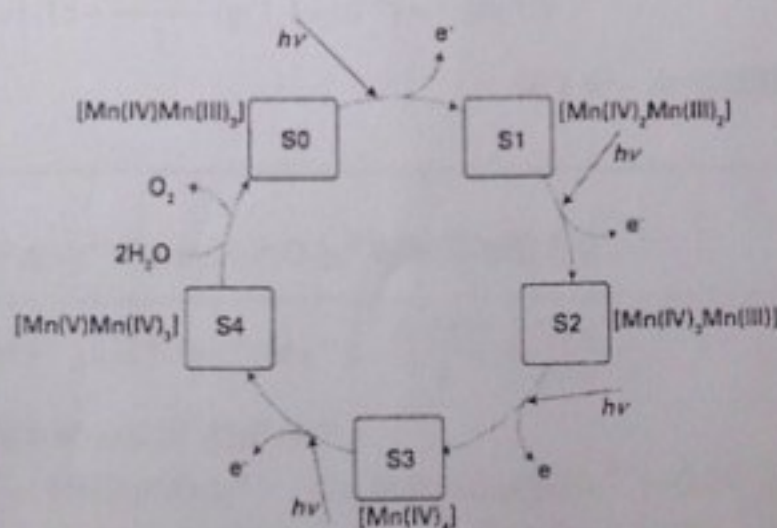
1-4 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 中, Ca 与 N_3^- 中两端的 N 相连接, Ca 的配位数为 8, 指出 N_3^- 两端的 N 与几个 Ca 相连。

2	1 分
---	-----

第2题 (9分) 光合作用是自然界最重要的过程之一, 其总反应一般表示为



实际反应分多步进行。其中, 水的氧化过程是一个重要环节, 此过程在光系统 II (简称 PSII) 中发生, 使水氧化的活性中心是含有 4 个锰原子的配位簇(称为锰氧簇)。初始状态的锰氧簇 (S_0) 在光照下依次失去电子变为 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 , S_4 氧化 H_2O 生成 O_2 。该过程简示如下:



2-1 光合作用中, 水的氧化是几个电子转移的过程?

4	1 分
---	-----

2-2 25°C , 标态下, 下列电极反应的电极电势分别为:

- | | |
|--|----------------------------|
| a) $\text{MnO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $E^\ominus = 2.90\text{V}$ |
| b) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | $E^\ominus = 0.95\text{V}$ |
| c) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | $E^\ominus = 1.23\text{V}$ |

计算上述半反应在中性条件下的电极电势。假定 MnO_4^{3-} 和 Mn^{3+} 的浓度均为 0.10 mol L^{-1} ，氧分压等于其在空气中的分压。回答此条件下 MnO_4^{3-} 和 MnO_2 能否氧化水。

- 0.0590.592 1.17 - 0.1.20
- a) $E = E^\ominus + \frac{0.0591}{1} \lg(\text{MnO}_4^{3-})(\text{H}^+)^4 = 2.90 + 0.0591 \times \lg(0.10 \times 1.0 \times 10^{-28}) = 1.19(\text{V})$ 0.5 分
- b) $E = E^\ominus + \frac{0.0591}{1} \lg\left(\frac{(\text{H}^+)^4}{(\text{Mn}^{3+})}\right) = 0.95 + 0.0591 \times \lg(1.0 \times 10^{-28} / 0.10) = -0.65(\text{V})$ 0.5 分
- c) $E = E^\ominus + \frac{0.0591}{4} \lg[\text{P}_{\text{O}_2} \times (\text{H}^+)^4] = 1.23 + \frac{0.0591}{4} \times \lg[0.21 \times 1.0 \times 10^{-28}] = 0.81(\text{V})$ 0.5 分
- MnO_4^{3-} 能; MnO_2 不能。 0.5 分

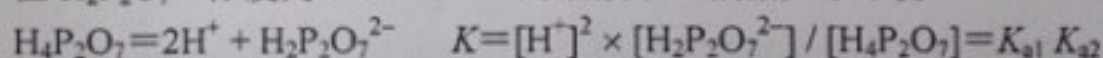
2-3 在模拟锰氧簇的人工光合作用研究中，研究者注意到如下 Mn(III)/Mn(II) 体系 (25°C):

- d) $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} \quad E^\ominus = 1.51\text{V}$
- e) 在 $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.40 \text{ mol L}^{-1}$ ， $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}] = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}]$ 的溶液中：
 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-} + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \quad E = 1.15\text{V}$

2-3-1 计算 e) 中的半反应的标准电极电势。

($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的酸解离常数: $K_{a1} = 1.2 \times 10^{-1}$, $K_{a2} = 7.9 \times 10^{-3}$, $K_{a3} = 2.0 \times 10^{-7}$, $K_{a4} = 4.5 \times 10^{-10}$)

在 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度为 0.40 mol L^{-1} 的溶液中，根据如下平衡：



$$\text{得 } [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7] = K_{a1} K_{a2} / [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.4 \times 10^{-3}$$

1 分

知 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}] = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}]$,

$$E(\text{e}) = E^\ominus(\text{e}) + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]}; \quad 1.15 = E^\ominus(\text{e}) + \frac{0.0591}{1} \lg(2.4 \times 10^{-3})$$

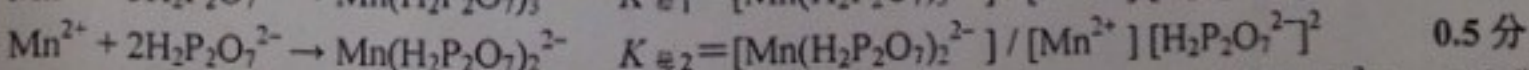
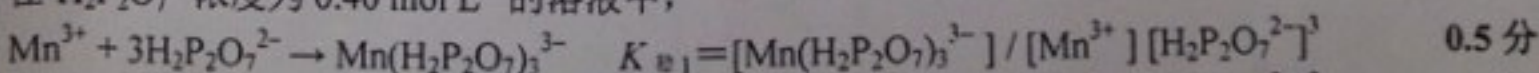
$$E^\ominus(\text{e}) = 1.15 - \frac{0.0591}{1} \lg(2.4 \times 10^{-3}) = 1.30(\text{V})$$

共 2 分：公式正确 1 分，答案正确 1 分

2-3-2 计算 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}$ 和 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}$ 的稳定常数之比。

由 d), $E(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = E^\ominus(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}]}$ 0.5 分

在 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度为 0.40 mol L^{-1} 的溶液中，



知 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}] = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}]$ ，则： $[\text{Mn}^{3+}] / [\text{Mn}^{2+}] = (K_{\text{e}2} / K_{\text{e}1}) / [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]$ 0.5 分

关联 d) 和 e)，有：

$$1.15 = 1.51 + 0.0591 \lg ((K_{\text{e}2} / K_{\text{e}1}) / [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}])$$

$$(K_{\text{e}2} / K_{\text{e}1}) = 3.2 \times 10^{-7}$$

1 分

第3题 (13分) X、Y、Z均为非金属元素(X的原子序数小于Y的原子序数),三者形成多种化合物。其中分子式为 XYZ_6 的化合物被认为是潜在的储氢材料,氢的质量分数达19.6%。

3-1 通过计算说明X、Y、Z各是什么元素。

X: B; Y: N; Z: H

化合物 XYZ_6 中氢的质量分数达19.6%, Z必为H。

0.5分

根据氢的质量分数,可推出 XYZ_6 的摩尔质量: $M = 1.01 \times 6 / 0.196 = 30.9 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$

0.5分

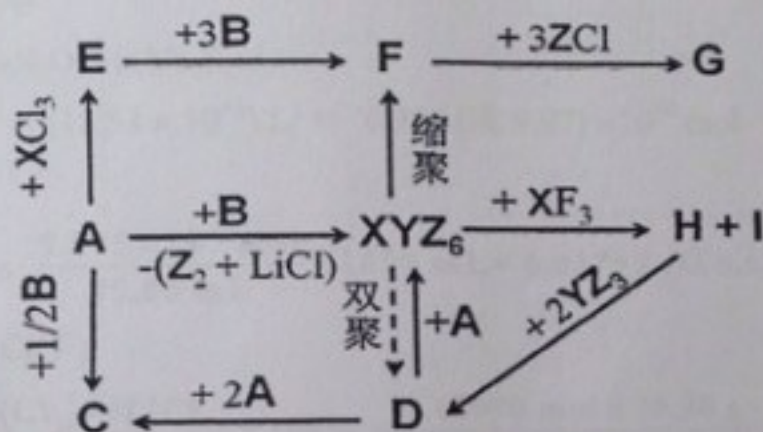
可知X和Y的摩尔质量之和为 24.3 g mol^{-1}

0.5分

只有B和N摩尔质量之和 (24.82 g mol^{-1}) 与之接近,故X为B, Y为N

0.5分

3-2 下图示出 XYZ_6 及相关化合物的生成与转化的流程图:



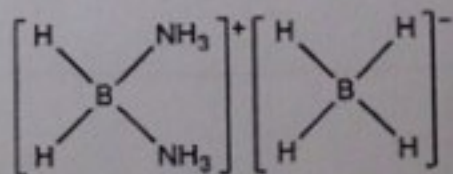
其中,实线箭头表示在一定条件的转化过程,虚线仅表示分子式的关联关系;由A和B制备 XYZ_6 的过程中给出了所有的反应物和产物,而其他过程仅给出所有反应物及其参与反应的计量系数的比例(例如, $A \rightarrow C$, 箭头上的 $1/2B$ 表示 " $2A+B$ " 反应,产物为C或者C和其他可能的物质,计量系数未给出);B和D的结构中均含有正四面体构型的负离子基团,E、F和G均为六元环结构。根据图中的关系与所述条件,写出化合物A、B、C、D、E、F、G、H和I的化学式;画出D和G的结构简式; 写出D与A产生C的反应方程式。

A NH_4Cl ; B LiBH_4 ; C $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; D $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2][\text{BH}_4]$; E $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$;

F $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$; G $\text{H}_3\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$; H B_2H_6 ; I F_3BNH_3 ;

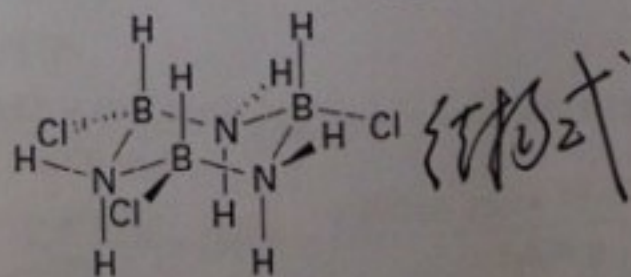
共9分,每个1分

D的结构简式:



1分

G的结构简式:



1分

第4题 (10分) 工业漂白粉由次氯酸钙、氢氧化钙、氯化钙和水组成, 有效成分为次氯酸钙。

准确称取 7.630 g 研细试样, 用蒸馏水溶解, 定容于 1000 mL 容量瓶。

移取 25.00 mL 该试样溶液至 250 mL 锥形瓶中, 加入过量的 KI 水溶液, 以足量的 1:1 乙酸水溶液酸化, 以 $0.1076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点, 消耗 18.54 mL。

移取 25.00 mL 试样溶液至 250 mL 锥形瓶中, 缓慢加入足量的 3% H_2O_2 水溶液, 搅拌至不再产生气泡。以 $0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 标准溶液滴定至终点, 消耗 20.36 mL。

移取 25.00 mL 试样溶液至 100.0 mL 容量瓶中, 以蒸馏水稀释至刻度。移取 25.00 mL 该稀释液至 250 mL 锥形瓶中, 以足量的 3% H_2O_2 水溶液处理至不再产生气泡。于氨性缓冲液中以 $0.01988 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液滴定至终点, 消耗 24.43 mL。

4-1 计算该漂白粉中有效氯的百分含量(以 Cl_2 计)

ClO^- 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应的计量关系: $n(\text{ClO}^-) = \frac{1}{2}n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 1分

25.00 mL 试样溶液中

$$n(\text{ClO}^-) = \frac{1}{2} \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$= \frac{1}{2} \times 0.1076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (18.54 \times 10^{-3}) \text{ L} = 9.975 \text{ (或 } 9.97) \times 10^{-4} \text{ mol} \quad 0.5 \text{ 分}$$

1000 mL 试样溶液中

$$n(\text{ClO}^-) = \frac{9.975 \times 10^{-4} \text{ mol}}{25.00 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mL} = 0.03990 \text{ (或 } 0.03988) \text{ mol} \quad 1 \text{ 分}$$

$$n(\text{Cl}_2) = n(\text{ClO}^-) \quad 0.5 \text{ 分}$$

$$w(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot M(\text{Cl}_2)}{m(\text{样})} \times 100\% = \frac{0.03990 \text{ mol} \times 70.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{7.630 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 37.08\% \text{ (或 } 37.06\%)$$

1分

或者不分步计算:

$$w(\text{Cl}_2) = \frac{\frac{1}{2} \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cl}_2) \times \frac{1000}{25.00}}{m(\text{样})} \times 100\%$$

$$= \frac{\frac{1}{2} \times 0.1076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (18.54 \times 10^{-3} \text{ L}) \times 70.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1000 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}}}{7.630 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 37.07\%$$

公式 2.5 分: 其中计量比(1/2)错扣 2 分, (1000/25.00) 错扣 0.5 分
代入数据 0.5 分, 计算结果 1 分

4-2 计算总氯百分含量

0.5 分

$$n(\text{Cl}) = n(\text{AgNO}_3)$$

25.00 mL 试样溶液中

$$n(\text{Cl}) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$= 0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (20.36 \times 10^{-3}) \text{ L} = 2.052 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

1分

1000 mL 试样溶液中

0.5 分

$$n(\text{Cl}) = \frac{2.052 \times 10^{-3} \text{ mol}}{25.00 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mL} = 0.08208 \text{ (或 } 0.0821) \text{ mol}$$

$$w(\text{Cl}) = \frac{n(\text{Cl}) \cdot M(\text{Cl})}{m(\text{样})} \times 100\% = \frac{0.08208 \text{ mol} \times 35.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{7.630 \text{ g}} \times 100\%$$

1分

$$= 38.14\%$$

或者

$$\begin{aligned}w(\text{Cl}) &= \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl}) \times \frac{1000}{25.00}}{m(\text{样})} \times 100\% \\&= \frac{0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (20.36 \times 10^{-3} \text{ L}) \times 35.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1000 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}}}{7.630 \text{ g}} \times 100\% \\&= 38.14\%\end{aligned}$$

公式 1.5 分：其中

计量比(1)错扣 0.5 分, (1000/25.00) 错扣 0.5 分, 百分含量表达错扣 0.5 分

代入数据 0.5 分, 计算结果 1 分 (与分步计算结果同)

4-3 计算总钙百分含量

25.00 mL 稀释液中

$$n(\text{Ca}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})$$

$$= 0.01988 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (24.43 \times 10^{-3}) \text{ L} = 4.857 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

1 分

100.0 mL 稀释液中

$$n(\text{Ca}) = \frac{4.857 \times 10^{-4} \text{ mol}}{25.00 \text{ mL}} \times 100.0 \text{ mL} = 1.943 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

0.5 分

1000 mL 试样溶液中

$$n(\text{Ca}) = \frac{0.001943 \text{ mol}}{25.00 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mL} = 0.07772 \text{ mol}$$

0.5 分

$$\begin{aligned}w(\text{Ca}) &= \frac{n(\text{Ca}) \cdot M(\text{Ca})}{m(\text{样})} \times 100\% = \frac{0.07772 \text{ mol} \times 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{7.630 \text{ g}} \times 100\% \\&= 40.83\%\end{aligned}$$

0.5 分+0.5 分

或者

$$\begin{aligned}w(\text{Ca}) &= \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) \cdot M(\text{Ca}) \times \frac{100.0}{25.00} \times \frac{1000}{25.00}}{m(\text{样})} \times 100\% \\&= \frac{0.01988 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (24.43 \times 10^{-3} \text{ L}) \times 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100.0 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}}}{7.630 \text{ g}} \times 100\% \\&= 40.82\%\end{aligned}$$

公式 1.5 分：其中 (100.0/25.00) 错扣 0.5 分, (1000/25.00) 错扣 0.5 分, 百分含量表达错扣 0.5 分。代入数据 0.5 分, 计算结果 1 分 (答 40.81% 扣 0.5 分)。整道题有效数字错扣 0.5 分, 单位错扣 0.5 分。

第 5 题 (7分) 稀溶液的一些性质只取决于所含溶质的分子数目而与溶质本性无关, 所谓分子的数目必须是独立运动的质点数目, 此即稀溶液的依数性。1912 年 McBain 在研究脂肪酸钠水溶液时发现, 与一般电解质 (如 NaCl) 水溶液不同, 脂肪酸钠体系在浓度达到一定值后, 其电导率、表面张力等依数性质严重偏离该浓度前的线性规律, 依数性—浓度曲线上呈现一个明显的拐点。而密度等非依数性质则符合一般电解质溶液的规律。通过对多种脂肪酸盐的实验, 他发现这是一个普遍规律。他认为在浓度大于拐点值时, 脂肪酸盐在溶液中并非以单分子形式存在, 而是发生了分子聚集。他将这些聚集体称为缔合胶体。

5-1. 根据上述事实, 你认为 McBain 的推论是否合理? 说明理由。

合理。

0.5 分

依数性涉及的是体系中独立运动的分子数目, 聚集造成体系中实际的独立运动的分子数目与按配制浓度计算得到的独立运动的分子数目不同。

1 分

因果矛盾不得分

5-2. McBain 对脂肪酸钠体系进行了量热实验, 发现在拐点浓度附近, 由拐点前到拐点后体系的标准焓变几乎为零, 这让他百思不得其解。经过长期的研究和思考, 他鼓起勇气在国际学术会议上宣讲了自己的研究结果, 认为脂肪酸盐在拐点浓度后的缔合胶体形成是热力学稳定的。当时的会议主席对此勃然大怒, 没有等报告讲完就以 “McBain, 胡说!”, 将 McBain 轰下讲台。

假设在脂肪酸盐拐点浓度前、后体系中水的结构性质没有变化, 结合基础热力学和熵的统计意义, 简单说明会议主席认为 McBain 的观点 “荒谬” 的原因。

若缔合胶体形成是热力学稳定的, 则此过程 $\Delta G < 0$, 而此时 $\Delta H = 0$, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 可推出 $\Delta S > 0$ 。

1 分

而根据熵的统计意义, 脂肪酸盐分子的聚集使得 $\Delta S < 0$, 二者矛盾。

故主席认为 McBain 观点是 “荒谬” 的。

1 分

5-3. 然而, 大量研究结果证实了 McBain 的结论是正确的, 原因是 “在脂肪酸盐拐点浓度前、后水的结构性质没有变化” 这一假设是错误的。如果认为 “脂肪酸盐在拐点浓度前、后对溶剂水的结构会产生不同的影响”, 那么请基于熵的统计意义, 推测水的结构在拐点浓度前和拐点后哪个更有序, 说明理由。

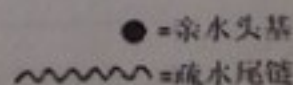
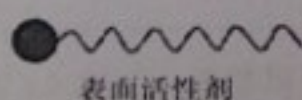
拐点前水的结构更有序。

0.5 分

因为此过程体系整体的 $\Delta S > 0$, 而脂肪酸盐聚集将使得 $\Delta S < 0$, 因此水的结构必然有序度降低, 使得体系整体 $\Delta S > 0$ 。

1 分

5-4. 除脂肪酸盐外还有很多物质具有类似的变化规律。这些物质 (表面活性剂) 的分子结构具有一个共同的特点, 都具有亲水头基和疏水尾链 (如下图所示)。请给出表面活性剂在水中形成的 “缔合胶体” 的结构示意图。若表面活性剂的分子长度为 1.0 nm, 估算 “缔合胶体” 在刚过拐点浓度时的最大尺寸。



或者



头基朝外, 疏水尾部朝内的球体, 要求分子的疏水尾部彼此之间较为靠近, 无显著分离。1 分
最大尺寸 (直径) 应该为两倍分子长度即 2.0 nm。1 分

第 6 题 (9分) 将 1 mol 水在 100 °C, 101.3 kPa 下全部蒸发为水蒸气, 再沿着 $p/V=a$ (常数) 的可逆过程压缩, 终态压力为 152.0 kPa。设水蒸气为理想气体, 在此过程温度范围内, 它的摩尔等压热容 $C_{p,m}=33.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。水的气化热为 $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ (假设一定温度范围内水的气化热不变)。

6-1 计算整个过程终态的热力学温度 T_2 。

理想气体, $pV=nRT$, 代入 $p/V=a$ 得

$$\frac{p_1^2}{p_2^2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_1 = 373.15 \text{ K}, p_1 = 101.3 \text{ kPa}, p_2 = 152.0 \text{ kPa}$$

$$\Rightarrow T_2 = 840.1 \text{ K}$$

2 分

6-2 通过计算, 判断终态时体系中是否存在液态水, 若存在, 液态水的量是多少。

由于是理想气体, 根据克拉伯隆-克劳修斯方程, 可计算终态压力时水的沸点。

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{152.0}{101.3} = \frac{40.66 \times 1000}{8.314} \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$0.4058 = (13.11 - \frac{4.891 \times 10^3}{T_2})$$

$$T_2 = 385.0 \text{ K}$$

终态压力时对应的沸点为 385.0 K。而实际温度是 840.1 K, 可知此时没有液态水。 3 分

无计算过程, 即使结果正确, 也不得分

6-3 计算整个过程发生后, 体系的焓变 ΔH 。

$$\Delta H = \Delta H_v(\text{相变}) + \Delta H(\text{可逆}) = n \Delta H_m(\text{相变}) + n C_{p,m} \Delta T$$

$$= 1 \times 40.66 + 1 \times 33.20 \times (840.1 - 373.15) \times 10^{-3}$$

$$= 56.16 \text{ (kJ)}$$

1 分+1 分=2 分

6-4 若整个过程的熵变为 132.5 J K^{-1} , 推算可逆过程的熵变 ΔS 。

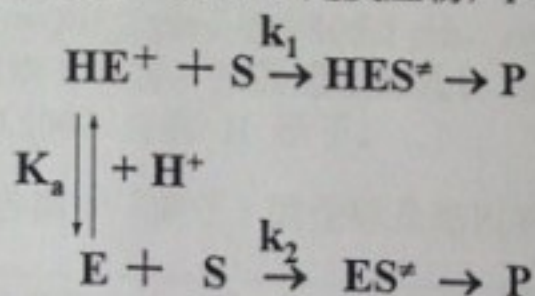
总熵变为 132.5 J K^{-1} , 包括相变熵与可逆过程熵变两部分。

$$\text{相变熵: } \Delta S(\text{相变}) = \frac{\Delta H_v(\text{相变})}{T} = \frac{40.66 \times 1000}{373.15} = 109.0 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\text{可逆过程熵变: } \Delta S(\text{可逆}) = \Delta S(\text{总}) - \Delta S(\text{相变}) = 132.5 - 109.0 = 23.5 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

1 分+1 分=2 分

第 7 题 (5 分) 某酸碱催化反应 (E 和 S 是反应物, P 是产物) 机理如下:



$k_1 = 1.0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1.0 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, $\text{pK}_a = 5.0$, 反应决速步骤为中间物 $\text{HES}^\ddagger$ 和 $\text{ES}^\ddagger$ 之生成。

7-1 推导表观反应速率常数 k_{exp} 的表达式, 式中只能含有基元反应的速率常数 k_1 和 k_2 以及氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 和 E 的电离平衡常数 K_a 。

总反应速率为

$$r = k_1[\text{HE}^+][\text{S}] + k_2[\text{E}][\text{S}]$$

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

共 1 分: r 和 K_a 各 0.5 分

带入并消去 $[\text{HE}^+]$ 得

$$r = \left(\frac{k_1}{K_a}[\text{H}^+] + k_2 \right) [\text{E}][\text{S}] = k_{\text{exp}}[\text{E}][\text{S}]$$

1 分

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1}{K_a}[\text{H}^+] + k_2$$

7-2 推断上述反应属于酸催化还是碱催化。若控制此反应缓慢进行, 通过计算, 判断 pH 在什么范围, k_{exp} 基本不随 pH 发生变化 (在 1% 以内)。

将已知数据带入上式得

$$k_{\text{exp}} / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 10^2 + 10^{12}[\text{H}^+] / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

pH	2	4	6	8	10	12	14
$\lg[k_{\text{exp}} / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})]$	10.0	8.0	6.0	4.0	2.3	2.0	2.0

k_{exp} 与氢离子浓度正相关, 可知是酸催化。

0.5 分+0.5 分=1 分

当 pH 大于 12, k_{exp} 基本不随 pH 发生变化。

2 分

第 8 题 (11分) 金属氢化物是储氢及超导领域的一个研究热点。在 70 GPa 下钡的氢化物可形成四方晶系晶体：晶胞参数 $a=305.2\text{ pm}$, $b=305.2\text{ pm}$, $c=383.1\text{ pm}$ ；通过晶胞顶点有 4 次旋转轴，通过顶点垂直于 a, b, c 方向均有镜面；在晶胞顶点处有 Ba^{2+} 离子，在 $(0.500, 0.500, 0.237)$ 处有 H^- 离子，在 $(0.132, 0.500, 0.500)$ 处有 H 原子。

8-1 写出一个正当晶胞中各离子（原子）的坐标及结构基元（须指明具体的原子或离子种类及数目）。

Ba^{2+} : 0.000, 0.000, 0.000.

不计分

H^- : $(0.500, 0.500, 0.237)$; $(0.500, 0.500, 0.763)$ 1 分：给推出来的 H^- 的坐标

H : $(0.132, 0.500, 0.500)$; $(0.868, 0.500, 0.500)$;

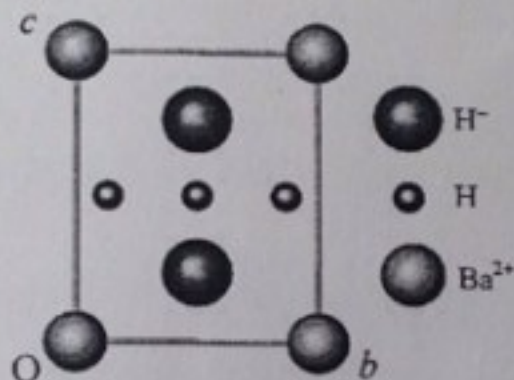
$(0.500, 0.132, 0.500)$; $(0.500, 0.868, 0.500)$.

共 1.5 分：每套推出的坐标 0.5 分

结构基元：1 Ba^{2+} , 2 H^- , 4 H

1.5 分 在坐标正确的前提下回答 1 个正当晶胞也可

8-2. 画出一个正当晶胞沿 a 方向的投影图，标出坐标方向。



共 2 分，缺坐标 b, c 扣 0.5 分，每错 1 种投影扣 0.5 分

8-3 计算该晶体中 H 原子之间的最短距离。

$$305.2\text{ pm} \times 0.132 \times 2 = 80.6\text{ pm}$$

1 分

8-4 该晶体可看作由 H_2 分子填入 Ba^{2+} 离子和 H^- 离子组成的多面体中心而形成，说明此多面体的连接方式。

$a \pm b$ 方向共面连接

1 分

a, b, c 方向共棱连接

1 分

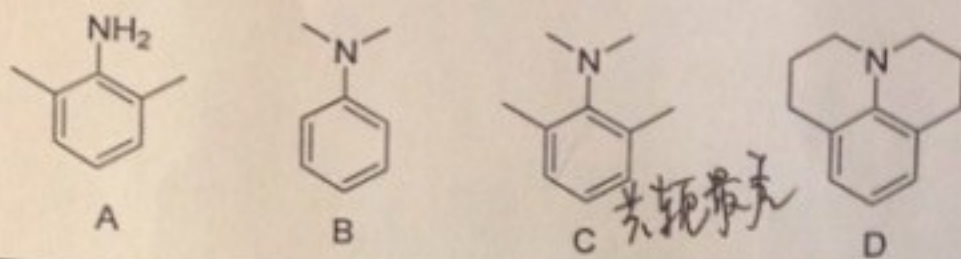
8-5 假设常压脱氢后氢化物的骨架不变，计算最大储氢密度。

$$\frac{2 \times 2 \times 1.008}{6.022 \times 10^{23} \times 305.2 \times 305.2 \times 3.831 \times 10^{-30}} = 0.1876\text{ (g/cm}^3\text{)}$$

共 2 分：公式对但 H 原子数错 扣 1.5 分，仅计算错扣 0.5 分，单位错扣 0.5 分。

第 9 题 (6 分)

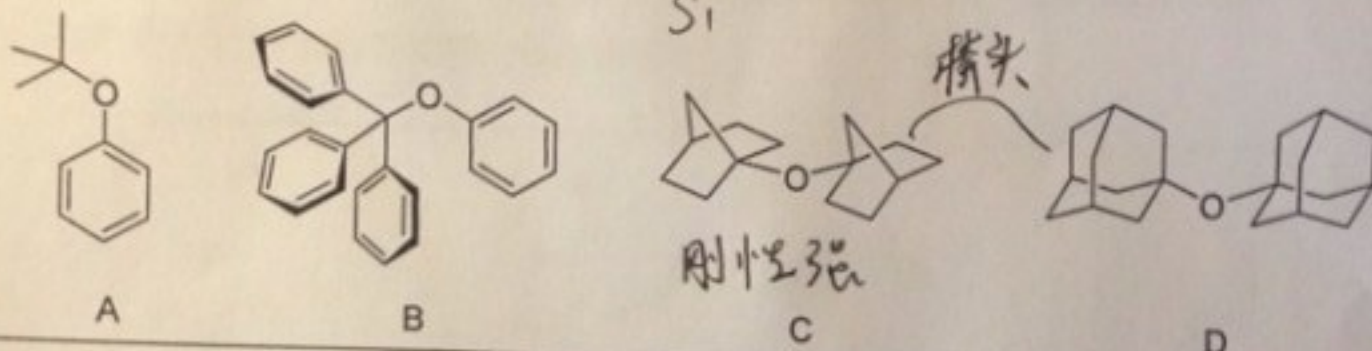
9-1 下列化合物中碱性最强的是



C

1.5 分

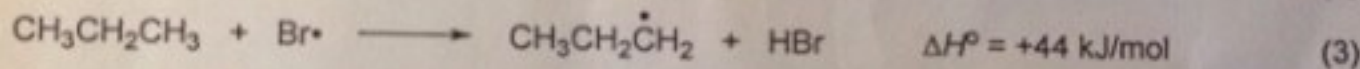
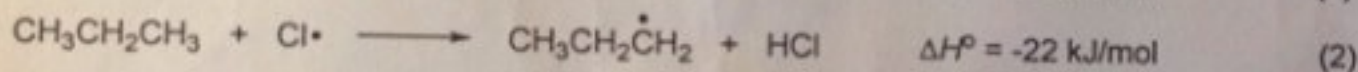
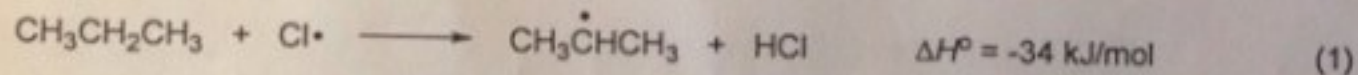
9-2 下列化合物在酸性条件下最难发生水解的是



C

1.5 分

9-3 部分丙烷与卤素自由基发生的反应及其相应的反应焓变如下:



当反应温度升高, 上述反应的速率将

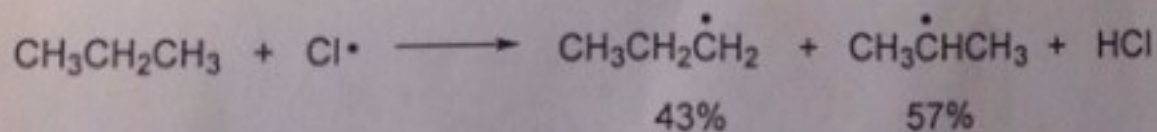
A. 都降低; B. 都升高; C. 反应 (1) 和 (2) 降低, 反应 (3) 升高;

D. 反应 (1) 和 (2) 升高, 反应 (3) 降低

B

1.5 分

9-4 25 °C, 下列反应两种产物的比例已经给出



结合 9-3 题中给出的信息, 预测当反应温度升高而其他反应条件不变时, 1 级自由基产物的比例将

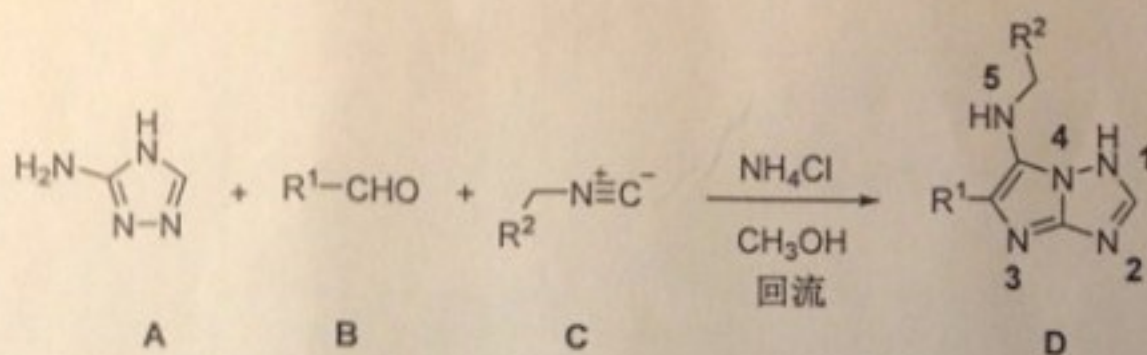
A. 降低; B. 升高; C. 不变; D. 无法判断

B

1.5 分

第 10 题 (10 分) 根据下列化学反应回答问题

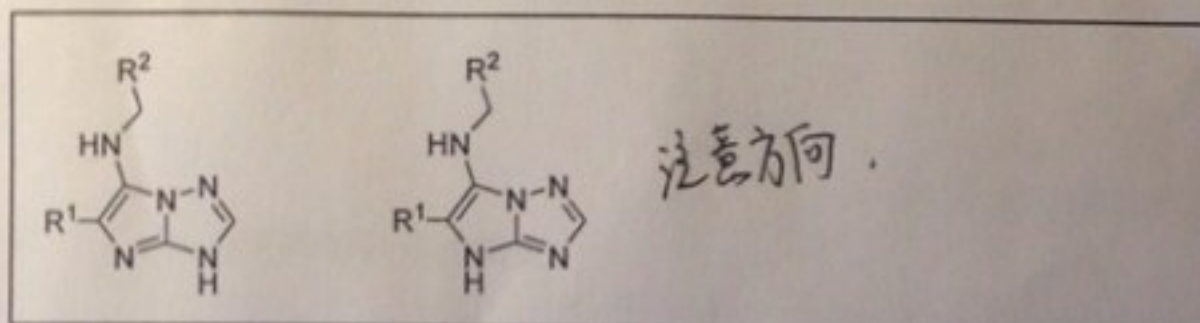
10-1 在下列化学反应中



10-1-1 试剂 NH_4Cl 在反应中的作用是作为 Levi's 酸与醛羰基相结合以活化反应底物。

1 分

10-1-2 画出产物 D 的稳定的互变异构体结构简式。

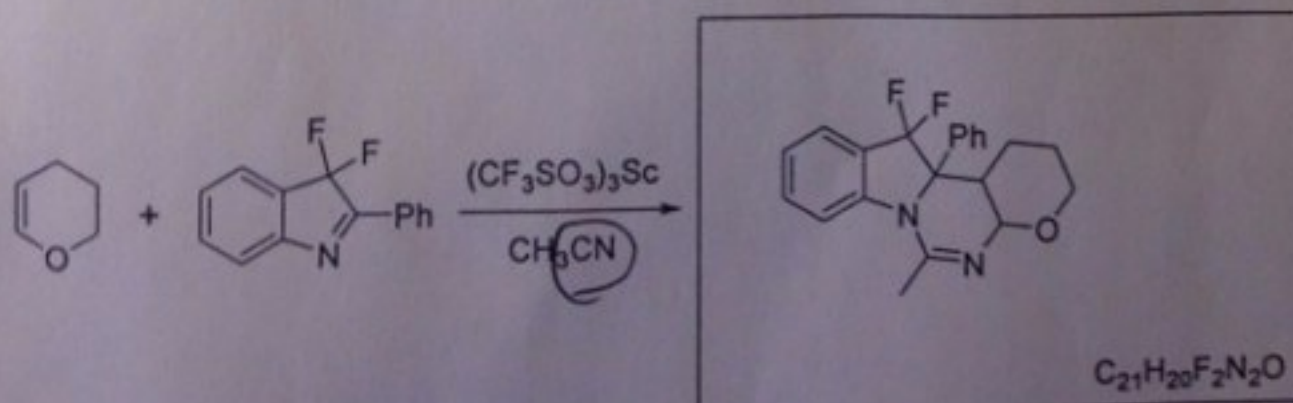
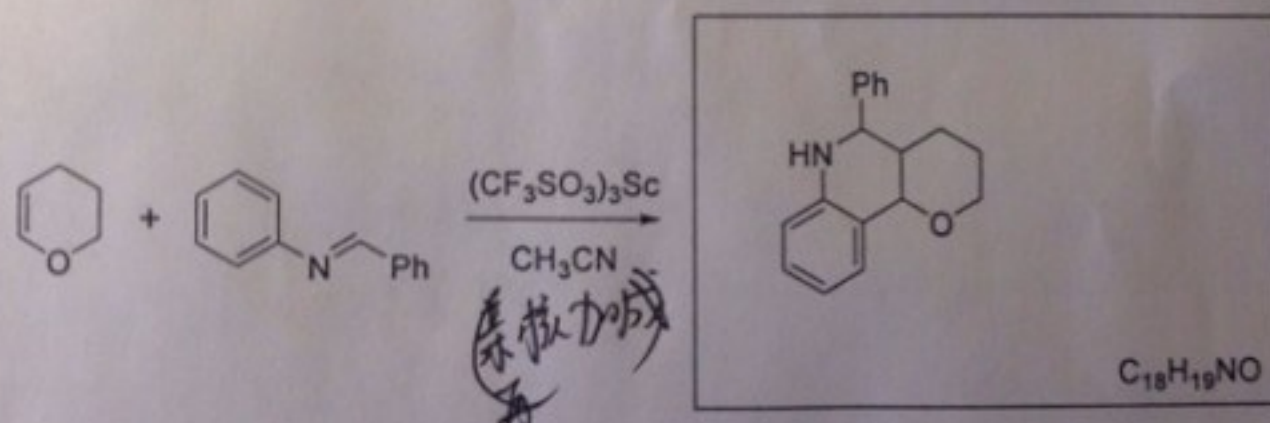


共 3 分, 每个结构式 1.5 分

10-1-3 产物 D 中碱性最强的氮原子是 第 3 号 N。

2 分

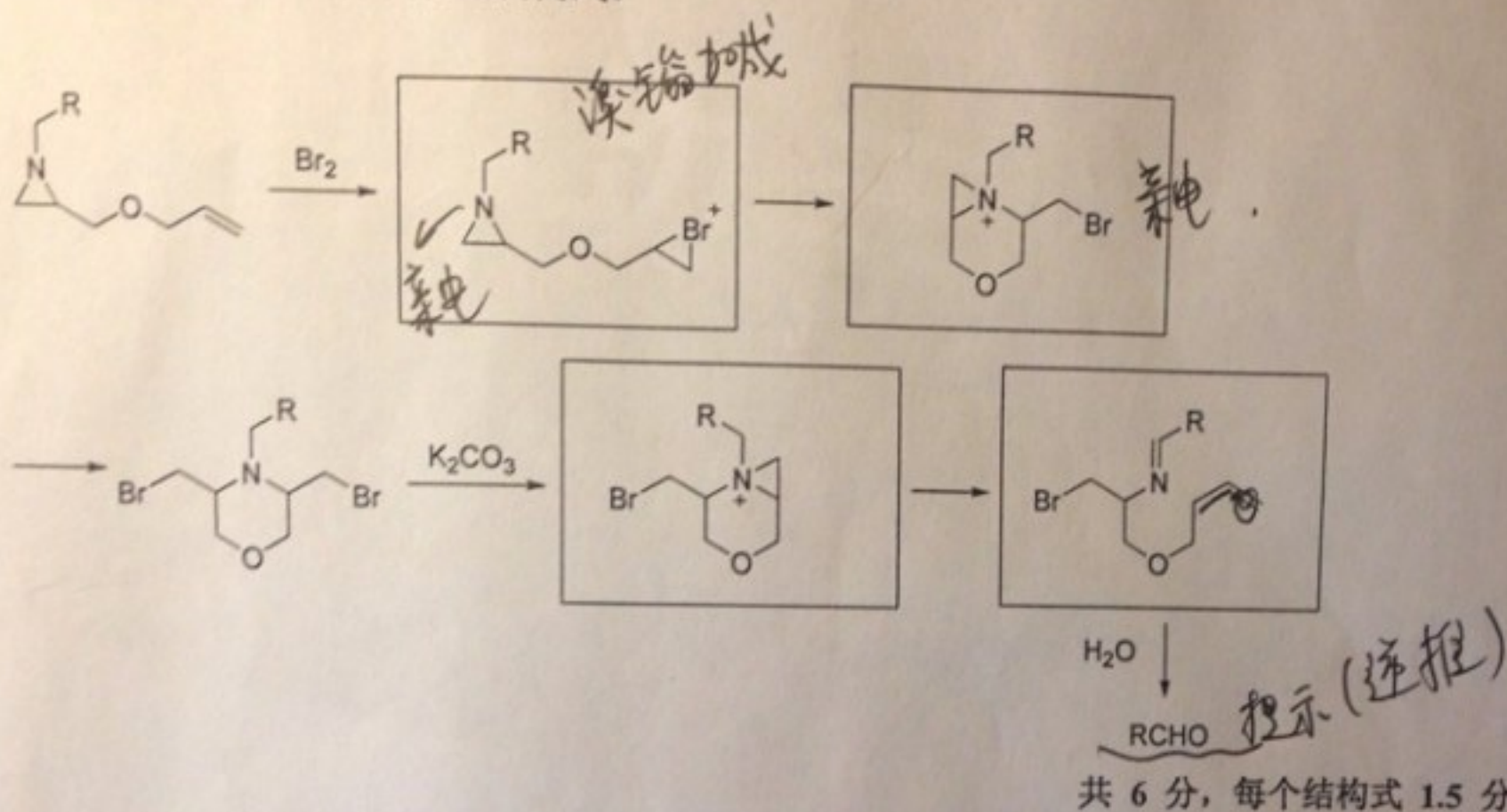
10-2 下列两个反应在相同条件下发生, 分别画出两个反应的产物的结构简式。



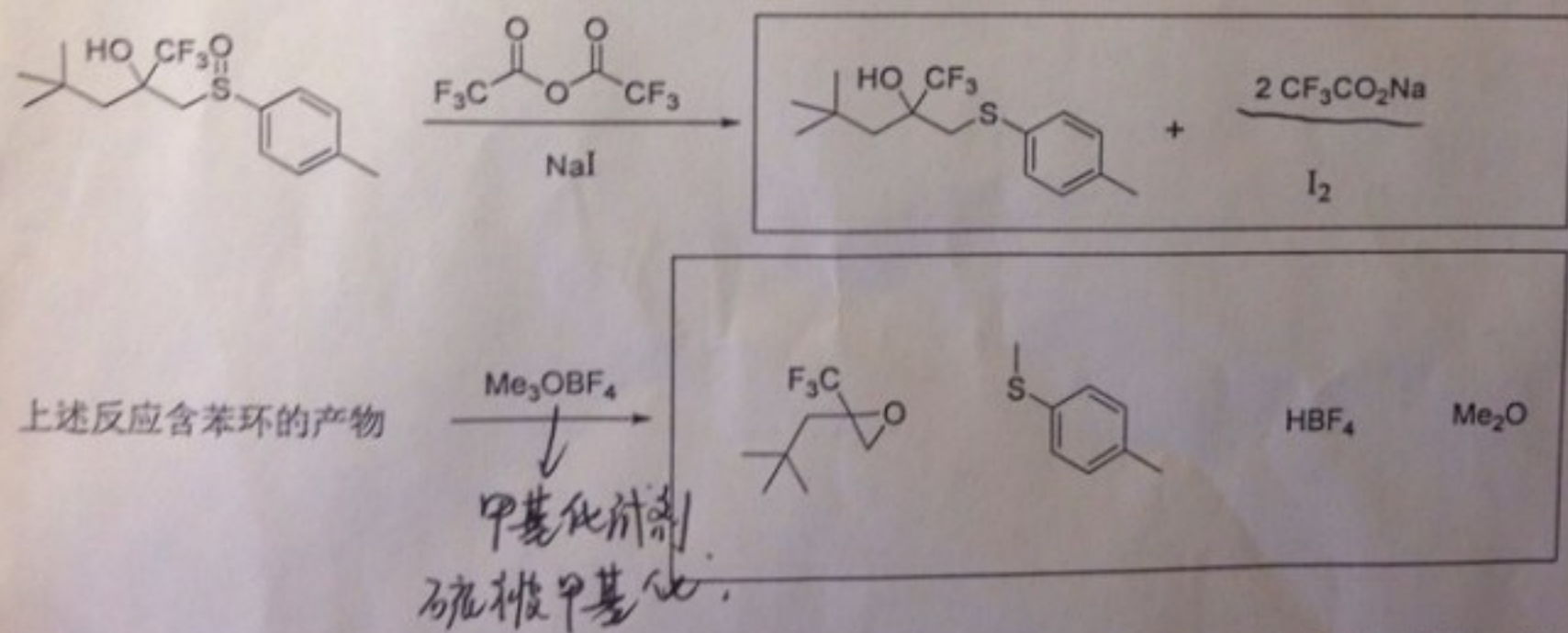
共 4 分, 每个结构式 2 分

第 11 题 (13 分)

11-1 画出下列反应的中间体结构简式。



11-2 画出下列两个反应的所有产物的结构简式。



共 7 分, 每个结构简式 1 分