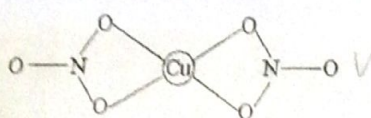


第 28 届中国化学奥林匹克 (决赛)

理论试题参考答案

第 1 题		63.5	71.5	67	61
		112	113	114	115
1-1 A — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	(0.5 分)	0.5	0.5	1	
B — CuO	(0.5 分)	0.5	0.5		1.5
C — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(0.5 分)	x	0.5	x	
E — CuSO_4	(0.5 分)	0.5	0.5	0.5	
1-2 变黄, 有沉淀生成	(1 分)	0.5/1			1
$2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_3^-$	(0.5 分)	0.5	0.5	x	0.5
或 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$					
黄色逐渐退去, 沉淀变白	(1 分)	0.5	1	x	1
$\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	(0.5 分)	0.5	0.5	0.5	0.5
或 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$					
白色沉淀溶解, 得无色溶液	(0.5 分)	x	x	0.5	0.5
$\text{CuI} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{I}^-$	(0.5 分)	x	x	0.5	x
1-3 加热 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 由离子晶体向分子晶体转化	(0.5 分)	0.5	0.5	0.5	0.5
分子晶体中: 两个 NO_3^- 向一个 Cu^{2+} 配位	(0.5 分)				0.5



1-4 由晶胞图知, G 的化学式为 Cu_2O	(0.5 分)	0.5	0.5	0.5	0.5
设晶胞边长为 a , Cu-O 距离为 d ; 则晶胞立方体对角线为 $4d$ 。	(0.5 分)	x	x	x	x
$(4d)^2 = a^2 + (\sqrt{2}a)^2$					
$a = \frac{4d}{\sqrt{3}}$	(0.5 分)				
$\rho = \frac{nM_r}{a^3 N_A} = \frac{2M_r}{a^3 N_A}$	(0.5 分)		2	2	2 2
$\frac{2 \times 143.1}{(\frac{4d}{\sqrt{3}})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 6 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	(0.5 分)				
解得 $d = 1.86 \times 10^{-8} \text{ (cm)}$	(0.5 分)				
或 $d = 186 \text{ (pm)}$					

第2题

2-1 比较平衡常数 K 和反应商 Q ,

当 $Q < K$ 时, 反应向正方向进行;

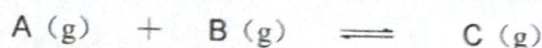
(1分)

当 $Q > K$ 时, 反应向逆方向进行;

(1分)

2-2 若去掉活塞 1, 不会引起活塞 2 的移动, 说明甲和乙两部分中物质组成的比例一致。这种情形只有在两部分中物质的起始配比或折算后的起始配比一致时才能实现。

甲部分中



起始 n/mol

$$0 \qquad x \qquad 3$$

折算成反应物的

起始 n/mol

$$0 + 3 \qquad x + 3 \qquad 0$$

与乙部分中比例一致, 则 $(0 + 3) \times 3 = x + 3$

解得

$$x = 6$$

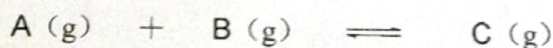
(2分)

则甲部分中起始时相当于有 3 mol A 和 9 mol B, 由于甲部分中是乙部分中的 3 倍, 所以 $V_{\text{甲}}$ 与 $V_{\text{乙}}$ 之比等于 3。

(2分)

2-3 若去掉活塞 3, 不会引起活塞 2 和 4 的移动, 说明丁和丙两部分中物质组成的比例一致。这种情形只有在两部分中物质的起始配比或折算后的起始配比一致时才能实现。

丁部分中



起始 n/mol

$$a \qquad b \qquad y$$

折算成反应物的

起始 n/mol

$$a + y \qquad b + y \qquad 0$$

与丙部分中比例一致, 则 $(a + y) \times 8 = b + y$

解得

$$y = \frac{b - 8a}{7};$$

(3分)

当 $b = 8a$ 时, $y = 0$;

当 $b < 8a$ 时, $y < 0$, 无意义。

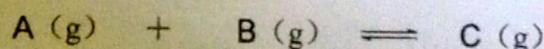
(1分)

2-4 去掉活塞 2 后再次达到平衡时, 活塞 3 向左方发生了移动。

(1分)

去掉活塞 2 之前, 平衡时:

乙部分中:



起始时 n/mol

$$1 \qquad 3 \qquad 0$$

平衡时 n/mol	$1 - z$	$3 - z$	z
平衡时 $n_{\text{总}}/\text{mol}$	$4 - z$		
x_i	$\frac{1-z}{4-z}$	$\frac{3-z}{4-z}$	$\frac{z}{4-z}$
p_i	$\frac{1-z}{4-z} p_{\text{总}}$	$\frac{3-z}{4-z} p_{\text{总}}$	$\frac{z}{4-z} p_{\text{总}}$
相对分压	$\frac{1-z}{4-z}$	$\frac{3-z}{4-z}$	$\frac{z}{4-z}$

$$K^{\ominus} = \frac{\frac{z}{4-z}}{\frac{1-z}{4-z} \cdot \frac{3-z}{4-z}} = 1$$

解得 $z = 0.419$

故平衡时乙部分中有

A 0.581 mol B 2.581 mol C 0.419 mol $n_{\text{总}} = 3.581 \text{ mol}$ (2分) $\times$ $\times$ $\times$

同理, 平衡时丙部分中有

A 0.531 mol B 7.531 mol C 0.469 mol $n_{\text{总}} = 8.531 \text{ mol}$ (1分) $\times$ $\times$ $\times$

去掉活塞 2 之后的不平衡瞬间, 在活塞 1 和 3 之间有:

A 1.112 mol B 10.112 mol C 0.888 mol $n_{\text{总}} = 12.112 \text{ mol}$

$$Q = \frac{\frac{0.888}{12.112}}{\frac{1.112}{12.112} \cdot \frac{10.112}{12.112}} = 0.957$$

因为 $Q < K^{\ominus}$ 时, 反应向正方向进行, 活塞 1 和 3 之间体积减小, 故活塞 3 向左方发生移动。

(1分) $\times$ $\times$ $\times$

第 3 题

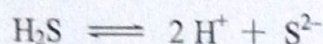
3-1 当 0.010 mol 的 ZnS 全部溶解于 1 升盐酸时

$c(\text{Zn}^{2+}) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 与 Zn^{2+} 相平衡的 $c(\text{S}^{2-})$ 可由沉淀溶解平衡求出。

$$\begin{aligned} \text{ZnS} &\rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \\ K_{\text{sp}} &= c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) \\ c(\text{S}^{2-}) &= \frac{K_{\text{sp}}}{c(\text{Zn}^{2+})} \\ &= \frac{2.5 \times 10^{-22}}{0.010} \\ &= 2.5 \times 10^{-20} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \end{aligned}$$

当 0.010 mol 的 ZnS 全部溶解时, 产生的 S^{2-} 将与盐酸中的 H^+ 结合成 H_2S , 故溶液中 $c(H_2S) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

根据 H_2S 的解离平衡, 由 $c(S^{2-})$ 和 $c(H_2S)$ 可以求出与之平衡的 $c(H^+)$:



$$K_1 K_2 = \frac{[c(H^+)]^2 c(S^{2-})}{c(H_2S)}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } c(H^+) &= \sqrt{\frac{K_1 K_2 c(H_2S)}{c(S^{2-})}} \\ &= \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} \times 0.010}{2.5 \times 10^{-20}}} \end{aligned}$$

$$c(H^+) = 0.076$$

(2 分) 2' 2' 2' 2'

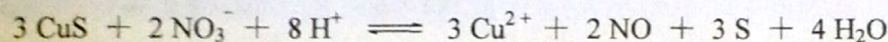
这个浓度是平衡时溶液的 $c(H^+)$, 原来的盐酸中的 H^+ 与 0.010 mol 的 S^{2-} 结合生成 H_2S 时消耗掉 0.020 mol。

故所需的盐酸的起始浓度为

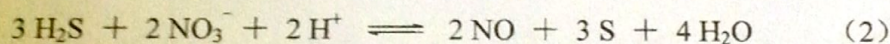
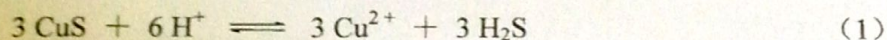
$$0.076 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.096 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(1 分) 1' 1' 1' 1'

3-2 (解法一) 将题设反应



设计成两步进行



(1 分) 1' 1' 1' 1'

求反应 (1) 的平衡常数

$$\begin{aligned} K^\ominus(1) &= \left[\frac{c(H_2S) c(\text{Cu}^{2+})}{[c(H^+)]^2} \right]^3 \\ &= \left[\frac{c(H_2S) c(\text{Cu}^{2+}) c(S^{2-})}{[c(H^+)]^2 c(S^{2-})} \right]^3 \\ &= \left[\frac{c(\text{Cu}^{2+}) c(S^{2-})}{[c(H^+)]^2 c(H_2S)} \right]^3 \\ &= \left[\frac{K_{sp}}{K_1 K_2} \right]^3 = \left[\frac{6.3 \times 10^{-36}}{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13}} \right]^3 \\ &= 8.5 \times 10^{-47} \end{aligned}$$

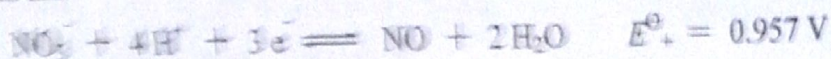
即 $K^{\ominus}(1) = 8.5 \times 10^{-47}$

(2分)

求反应(2)的平衡常数, 将反应(2)设计成原电池



正极电极反应



负极电极反应



原电池反应的电子转移数 $z = 6$

(1分)

$$\begin{aligned} E^{\ominus}_\text{cell} &= E^{\ominus}_+ - E^{\ominus}_- \\ &= 0.957 \text{ V} - 0.142 \text{ V} \\ &= 0.815 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg K^{\ominus}(2) &= \frac{zE^{\ominus}_\text{cell}}{0.059 \text{ V}} = \frac{6 \times 0.815 \text{ V}}{0.059 \text{ V}} \\ &= 82.88 \end{aligned}$$

所以 $K^{\ominus}(2) = 7.6 \times 10^{82}$

(2分)

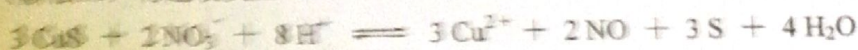
总反应 = 反应(1) + 反应(2)

故 $K^{\ominus} = K^{\ominus}(1) \times K^{\ominus}(2)$

$$\begin{aligned} &= 8.5 \times 10^{-47} \times 7.6 \times 10^{82} \\ &= 6.5 \times 10^{36} \end{aligned}$$

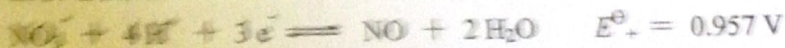
(1分)

3.2 (解法二) 将题设反应

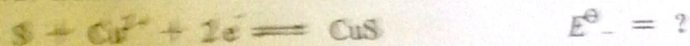


设计成原电池:

正极电极反应



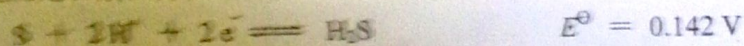
负极电极反应



原电池反应的电子转移数 $z = 6$

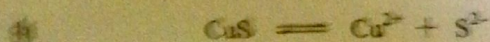
(1分)

反应是在酸性介质中进行的, 应将 $E^{\ominus}_-$ 看成是



的非标准态电极电势 E

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c(\text{H}_2\text{S})} \quad (\text{Nernst 方程}) \quad (1 \text{ 分})$$



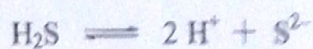
$$K_{sp} = c(\text{Cu}^{2+}) c(\text{S}^{2-})$$

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{sp}}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

负极电极反应 $\text{S} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuS}$ 标准 $E^\ominus$ 中

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 1, \text{ 所以 } c(\text{S}^{2-}) = K_{sp}$$

由



$$K_1 K_2 = \frac{[c(\text{H}^+)]^2 c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

$$\frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{K_1 K_2}{c(\text{S}^{2-})} \quad (2 \text{ 分})$$

代入 nernst 方程中

$$E = E^\ominus + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

$$E = E^\ominus + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \lg \frac{K_1 K_2}{c(\text{S}^{2-})}$$

$$E = E^\ominus + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \lg \frac{K_1 K_2}{K_{sp}}$$

$$E = 0.142 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13}}{6.3 \times 10^{-36}}$$

即

$$E^\ominus_- = 0.595 \text{ V}$$

$$E^\ominus_{\text{cell}} = E^\ominus_+ - E^\ominus_-$$

$$= 0.957 \text{ V} - 0.595 \text{ V}$$

$$= 0.362 \text{ V}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{zE}{0.059 \text{ V}} = \frac{6 \times 0.362 \text{ V}}{0.059 \text{ V}}$$

$$= 36.81$$

(2 分)

所以 $K^\ominus = 6.5 \times 10^{36}$

(1 分)

第 4 题 在 pH=1 时, EDTA 滴定的是 Bi^{3+} (0.5 分)

$$w_{\text{Bi}} = \frac{(cV_1)_{\text{EDTA}} \times \frac{1}{1000} \times A_r(\text{Bi})}{m_s \times \frac{50}{250}} \times 100\%$$

(1 分)

$$= \frac{0.07500 \times 5.25 \times \frac{1}{1000} \times 209.0}{2.420 \times \frac{50}{250}} \times 100\%$$

$$= 17.00\%$$

(0.5 分)

评分说明:

- (1) 若只给出在 pH=1 时, EDTA 滴定的是 Bi^{3+} 的判断, 但计算公式不正确, 得 0.5 分。
- (2) 若没有给出判断, 但计算公式正确给 1.5 分。
- (3) 答案为 17.0% 也给 0.5 分, 结算结果错误扣 0.5 分。

在 pH=5 时 EDTA 滴定的是 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 的总量, 用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定的是与 Ni^{2+} 配合的 EDTA, 因此

(1 分)

$$w_{\text{Ni}} = \frac{(cV)_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{1}{1000} \times A_r(\text{Ni})}{m_s \times \frac{50}{250}} \times 100\%$$

(1 分)

$$= \frac{0.04500 \times 8.76 \times \frac{1}{1000} \times 58.69}{2.420 \times \frac{50}{250}} \times 100\%$$

$$= 4.78\%$$

(0.5 分)

$$w_{\text{Pb}} = \frac{[(cV_2)_{\text{EDTA}} - (cV)_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}] \times \frac{1}{1000} \times A_r(\text{Pb})}{m_s \times \frac{50}{250}} \times 100\%$$

(1 分)

$$= \frac{(0.07500 \times 28.76 - 0.04500 \times 8.76) \times \frac{1}{1000} \times 207.2}{2.420 \times \frac{50}{250}} \times 100\%$$

$$= 75.47\%$$

(0.5 分)

评分说明:

- (1) 若只给出在 pH=5 时 EDTA 滴定的是 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 的总量, 用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定的是与 Ni^{2+} 配合的 EDTA 的判断, 但计算公式不正确, 得 1 分。

(2) 若没有给出判断, 但两个计算公式均正确给 3 分。

(3) 若没有给出判断, 但一个计算公式均正确给 2 分。

(4) 计算结果错误扣 0.5 分。

第 5 题

5-1 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 正八面体 (0.5 分); $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 变形八面体 (0.5 分); $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 正八面体, 最高次轴: $3C_4$ (0.5 分); 过八面体中心, 分别平行于笛卡尔坐标系三个坐标轴 (0.5 分)。

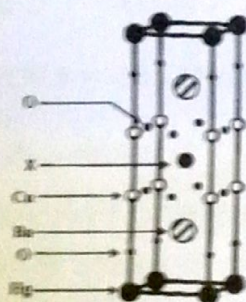
5-2 A 晶体周期性最小重复单位: $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$

或者 1Hg, 2Ba, 1Cu, 4O (1 分)

5-3 Ba 的分数坐标 $(1/2, 1/2, 1-z/2)$ (0.5 分)

$(1/2, 1/2, 1+z/2)$ (0.5 分)

5-4 B 晶体正当晶胞见下图:



$y=0.5$ (0.5 分)

错一处扣 0.5 分, 扣完为止。 (2 分)

5-5 A、B 二晶体中 Cu 的氧配位数: A, Cu 氧配位数: 6 (0.5 分)

B, Cu 氧配位数 5 (0.5 分)

5-6

$$\rho = \frac{M_{\text{Hg}} + 2M_{\text{Ba}} + 2M_{\text{Cu}} + M_{\text{X}} + 6M_{\text{O}}}{N_A \times a^2 \times c \times 10^{-30}}$$

$$= \frac{200.59 + 2 \times 137.33 + 2 \times 63.55 + M_{\text{X}} + 6 \times 16.00}{385.9 \times 385.9 \times 1269.7 \times 10^{-30} \times 6.022 \times 10^{23}} = 6.49 (\text{g cm}^{-3})$$

可得 $M_{\text{X}} = 40.63 \text{ g mol}^{-1}$

密度公式及过程

(0.5 分)

X 原子量为 40.63, Ca 元素 (0.5 分)

第 6 题 如果计算结果正确,但未用 p^θ 表示, 而用 Pa 或 kPa 表示, 整体扣 0.5 分。

6-1 两方程式作差得 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) = 2\text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r G_m^\theta(2) - \Delta_r G_m^\theta(1) = [42426 - 142.2 \text{ T/K}] \text{ J mol}^{-1}$$

当 $T = 298\text{K}$ 时, $\Delta_r G_m = 50.4 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ (1 分)

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln P_{\text{NH}_3} / p^\theta \text{ 故 } p(\text{NH}_3) = 0.980 p^\theta \text{ (1 分)}$$

另解: 对于方程式(I), 当在 298K 时 $\Delta_r G_m^\theta = [129076 - 334.2 \text{ T/K}] = 29484.4 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K = -RT \ln (P_{\text{H}_2\text{O}} / p^\theta) (P_{\text{CO}_2} / p^\theta)$$

对于方程式(II), 当在 298K 时 $\Delta_r G_m^\theta = [171502 - 476.4 \text{ T/K}] = 29534.8 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K = -RT \ln (P_{\text{H}_2\text{O}} / p^\theta) (P_{\text{CO}_2} / p^\theta) (P_{\text{NH}_3} / p^\theta)$$

$$= -RT [\ln (P_{\text{H}_2\text{O}} / p^\theta) (P_{\text{CO}_2} / p^\theta) + \ln (P_{\text{NH}_3} / p^\theta)]$$

$$RT \ln (P_{\text{NH}_3} / p^\theta) = 29484.4 - 29534.8 = -50.4 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{故 } P_{\text{NH}_3} / p^\theta = 0.980 \text{ 即 } P_{\text{NH}_3} = 0.980 p^\theta$$

6-2 物种数 $S = 6$, 独立化学反应 $R = 2$, 浓度限制条件 $R' = 1$ (气相中 H_2O 和 CO_2 的摩尔分数相等), 因此: 独立组分数 $K = S - R - R' = 6 - 2 - 1 = 3$ (1 分)

相数 $\phi = 4$ (三种固体和气体) (0.5 分)

自由度 $f = K - \phi + 2 = 3 - 4 + 2 = 1$ (0.5 分)

$$6-3 \text{ 当 } P_{\text{NH}_3} = \frac{p^\theta}{2} \text{ 时, } \Delta_r G_m = -RT \ln \frac{p^\theta}{2 p^\theta} = 5.7628T \text{ (0.5 分)}$$

$$\text{则 } 42426 - 142.2T/K = 5.7628T/K \quad \therefore T = 286.7\text{K} \text{ (0.5 分)}$$

6-4 298K , 当 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 单独存在时

$$\Delta_r G_m^\theta = 171502 - 476.4 \times 298 = 29534.8 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} \text{ (0.5 分)}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln (P_{\text{NH}_3} / p^\theta)^3 \quad \therefore P_{\text{NH}_3} = 1.881 \times 10^{-2} p^\theta \text{ (0.5 分)}$$

同温时当存在 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 时 $P_{\text{NH}_3} = 0.980 p^\theta > 1.881 \times 10^{-2} p^\theta$

故设想不成立, 共存时 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 更易分解。 (1 分)

6-5 在 373K 时, $\Delta_r G_m^\ominus = 129076 - 334.2 \times 373 = 4419.4 \text{ J mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K \therefore K = 0.240$ (5) (0.5 分)

假设气流中水的摩尔分数为 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 则 CO_2 的摩尔分数为 $1 - x_{\text{H}_2\text{O}}$, 总压为 $p^\ominus$

则 $K = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus}\right) \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}\right) = x_{\text{H}_2\text{O}}(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})$ (0.5 分)

若使 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 不分解, 即反应向逆(左)方向进行,

则 $Q > K$ 即 $x_{\text{H}_2\text{O}}(1 - x_{\text{H}_2\text{O}}) > 0.240$ (0.5 分)

解得 $0.400 < x_{\text{H}_2\text{O}} < 0.600$ (0.5 分)

6-6-1 窑中气体不与外界对流, 则体系中气相应为 $p^\ominus$ 的 CO_2 (由 CaCO_3 分解产生) 那么欲使 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 不断分解, 则窑温至少要维持在 896°C (读题目所给数据表即可)。(0.5 分)

6-6-2 因为 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 则 1 mol O_2 可产生 1 mol CO_2

由题意, 空气中 O_2 的分压为 $0.210 p^\ominus$, 因此这就是 CO_2 的分压, 欲使 CaCO_3 不断分解, 窑温至少要维持在 795°C (读题目所给数据表即可)。(0.5 分)

第 7 题 由 Nernst 方程

7-1 $\phi(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = \phi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg 0.01 = -0.125 - 0.0592 = -0.184(\text{V})$

$\phi(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.05 = 0.337 - 0.0385 = 0.298(\text{V})$

因此, 首先析出的是还原电势大的 Cu^{2+} 在阴极析出。(判断准确得 0.5 分, 需有判据, 无判据不得分)

O_2 在阳极析出电势:

$\phi(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{(0.05 \times 2)^4}{1} = 1.170(\text{V})$ (0.5 分)

Cl_2 在阳极析出电势: $\phi(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \left(\frac{1}{0.12}\right)^2 = 1.415(\text{V})$ (0.5 分)

可见阳极 O_2 先析出, 因此 Pb^{2+} 开始析出分解电压为:

$E = \phi_+ - \phi_- = 1.170 - (-0.184) = 1.354(\text{V}) \approx 1.35\text{V}$

当 Cu 基本析出后, Pb^{2+} 开始析出, 此时二者析出电势相等

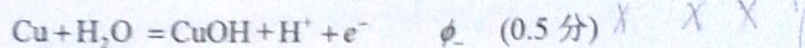
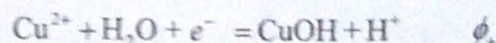
$\phi(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = -0.184(\text{V})$

$$\therefore [\text{Cu}^{2+}] = 2.506 \times 10^{-18} \text{ mol/L} \approx 2.51 \times 10^{-18} (\text{mol L}^{-1})$$

(0.5 分) 0.5 1.5 0 0

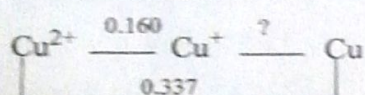
7-2 考查 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH}) \downarrow + 2\text{H}^+$

法一: 将此反应设计为电池



$$\text{先求 } \phi^*(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 2 \times 0.337 - 0.160 = 0.514(\text{V}) \quad (0.5 \text{ 分})$$

0.5 0.5 0.5



$$\phi_+ = 0.514 + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{K_{sp}(\text{CuOH})[\text{H}^+]}{K_w} = 0.277(\text{V}) \quad (0.5 \text{ 分})$$

0.5 X 0.5 0.5

$$\phi_- = 0.160 + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_w}{K_{sp}(\text{CuOH})[\text{H}^+]} = 0.314(\text{V}) \quad (0.5 \text{ 分})$$

0.5 X (Ksp) (Ksp)

$$\text{则 } \therefore E = 0.314 - 0.277 = 0.0370(\text{V}) > 0$$

$$\begin{aligned} \text{法二: } E &= (0.160 - 0.514) - 0.0592 \lg [\text{H}^+]^2 / [\text{Cu}^{2+}] \\ &= -0.354 - \lg(10^{-8} / 0.0400) = 0.0370(\text{V}) > 0 \end{aligned}$$

0.5 0.5 0.5 0.5

或 $\Delta_r G = -nEF < 0 \quad \therefore$ 反应向正向进行, 能生成 CuOH (0.5 分, 需有判断依

据, 第二种方法连续计算结果为 0.0368V 亦得满分, 无判断依据不得分。)

7-3 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+ \quad K = 0.125, [\text{H}^+] = 10^{-3}$

$$C(\text{Cu}) = [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}^{2+}]$$

$$K = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.125$$

$$[\text{CuOH}^+] + [\text{H}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad (0.5 \text{ 分})$$

X 0.5 X

$$[\text{Cl}^-] = 2([\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+]), [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 10^{-11} (\text{mol L}^{-1}) \quad (0.5 \text{ 分})$$

X 0.5

$$\text{则 } [\text{CuOH}^+] + 10^{-3} + 2[\text{Cu}^{2+}] = 2[\text{Cu}^{2+}] + 2[\text{CuOH}^+] + 10^{-11}$$

$$\therefore [\text{CuOH}^+] = 10^{-3} - 10^{-11} \approx 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5 \text{ 分})$$

X 0.5 0.5 1.5

$$0.125[\text{Cu}^{2+}] = [\text{CuOH}^+][\text{H}^+] = 10^{-6}$$

$$\therefore [\text{Cu}^{2+}] = 8.00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5 \text{ 分})$$

X 0.5 0.5

$$\therefore c_{\text{Cu}} = 10^{-3} + 8.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 1.01 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore m(\text{CuCl}_2) = M(\text{CuCl}_2) \times n(\text{CuCl}_2) = 133.45 \times 1.01 \times 10^{-3} = 0.135(\text{克}) \quad (0.5 \text{ 分}) \quad \times \quad 1.5$$

7-4 若 O_2 在石墨上析出有超电势

$$\phi_e(J=0) = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg(10^{-7})^4 = 0.8146(V) \approx 0.815V \quad (0.5 \text{ 分})$$

(其它方法计算结果相同亦得分)

$$V(J \neq 0) = \phi_e(J=0) + \eta^- = 0.815 + 0.800 = 1.615 > 1.415V \quad (0.5 \text{ 分})$$

实际上饱和食盐水中 Cl^- 的浓度远比本题目中的高, 根据能斯特方程 $\phi(Cl_2/Cl^-)$ 将比 1.415V 小。因此氯碱工业就是利用 O_2 在石墨电极上有很大超电势而通过电解饱和食盐水获得氯气的。(0.5 分)

7-5-1 ④是决速步骤

利用平衡态假设法可推得

$$r = k_4 K_1 K_2 K_3 C(H_2O) \frac{C(PdCl_4^{2-}) C(C_2H_4)}{C(H^+) [C(Cl^-)]^2} \quad (1 \text{ 分})$$

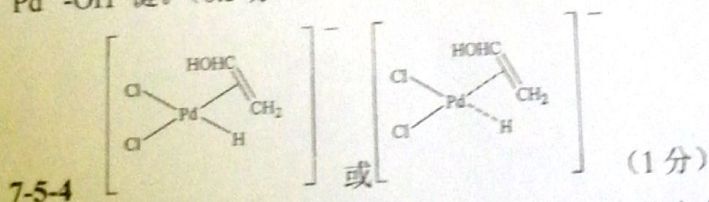
$$\text{其中 } K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}, K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}, K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$$

故 $x=1, y=1, z=-1, \omega=-2$ (结论共 1 分, 错 1 个扣 0.5 分, 错 2 个及以上不得分。)

7-5-2 因为开始阶段生成乙烯钯络合物 $[PdCl_3(C_2H_4)]^-$, (0.5 分)

随后进行题目所给历程乙烯被氧化为乙醛, 反应速率对乙烯是一级的。(0.5 分)

7-5-3 顺式产物有利于后续反应, 因为 OH^- 在 C_2H_4 的反位上不利于 C_2H_4 插入 $Pd^{2+}-OH^{\delta-}$ 键。(0.5 分)



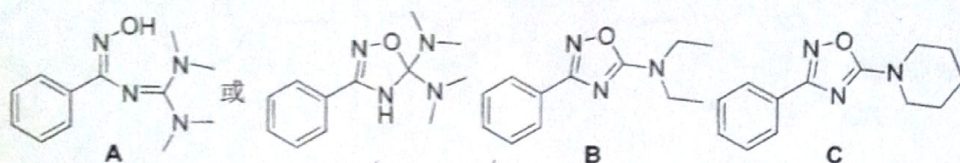
7-5-5 ① 由于生成络离子 $[PdCl_4]^{2-}$, 使钯的氧化电势大大降低, 使 Cu^{2+} 氧化溶解钯成为可能。(0.5 分)

② $[Cl^-]$ 浓度不宜过大, 因为速率方程表明 $[Cl^-]$ 对速率呈 -2 级的抑制作用。(0.5 分)

7-5-6 乙炔能与金属生成乙炔铜和乙炔钯, 使催化剂失活并有爆炸隐患。(0.5 分)

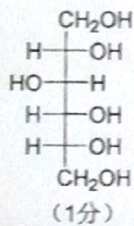
有机化学习题答案

8.

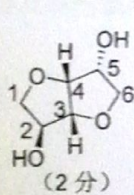


(2分) X 2' 2' 2' (1分) 1' 1' 0' (1分) 1' 0' 0' 0'

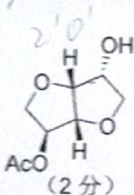
9-1. A.



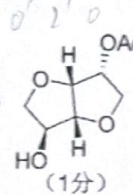
9-2. B.



C.

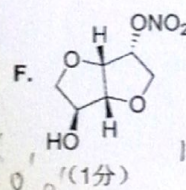
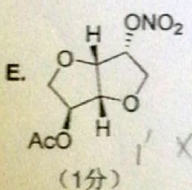


D.

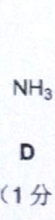
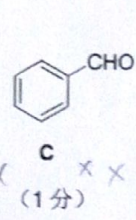
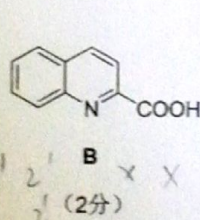
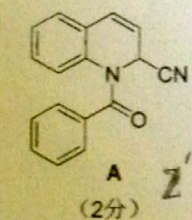


B主要生成C的具体原因: B中两个五元环呈V型, 2-位羟基的空阻较小乙酰化反应活性高。(1分)

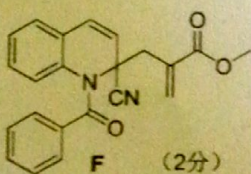
9-3.

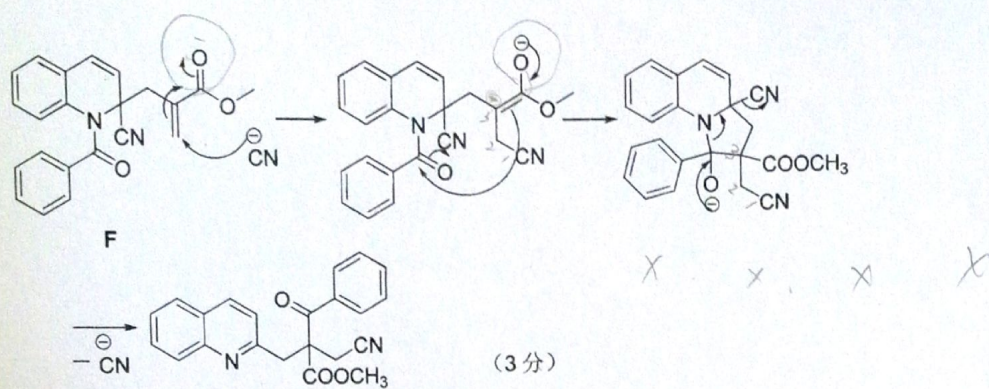


10-1.



10-2.





重排反应的驱动力是喹啉芳环结构的恢复。(1 分)

1' 1' 1' 1'