

第 22 届全国高中学生化学竞赛(决赛)

理论试题

2009 年 1 月 7 日 西安

- 本竞赛试题共 8 题, 总分 100 分。竞赛时间 4 小时, 迟到超过 30 分钟者不得进入考场, 考试开始后 1 小时内不得离开考场。解答完毕, 将试卷、答卷和草稿纸皆装入原信封, 置于桌面上, 撤离考场。
- 试卷和答卷已分别装订成册, 不得拆散, 所有解答必须写在答卷的指定位置, 写于其他位置无效。
- 选手营号写在答卷每页左边指定位置, 不得写所属地区、学校名称和姓名, 否则按废卷论处。
- 使用黑色墨水钢笔或圆珠笔答题, 不得使用铅笔(包括作图)。使用提供的草稿纸, 不得携带任何其他纸张进入考场。
- 允许使用非编程计算器、直尺、橡皮等文具。不得将文具盒以及手机、小灵通、BP 机等通讯工具带入考场, 一经发现将严肃处理。

第 1 题(15 分)

金在自然界中主要以分散的单质形式存在, 需要先富集再提炼。富集后的精矿用混汞法、氰化法等工艺提取金。混汞法是使矿浆中的金粒与汞生成金汞齐, 然后蒸去汞得到海绵金(又称汞金)。氰化法是在氧化剂(如空气或氧气)存在下, 用可溶性氰化物(如 NaCN)溶液浸出矿石中的金(浸出产物为 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), 再用置换法或电沉积法从浸出液中回收金。

1-1 写出用氰化物溶金反应和用 Zn 粉置换金的化学反应方程式。

1-2 已知 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.229 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au})=1.69 \text{ V}$, $K_a^\ominus(\text{HCN})=4.93 \times 10^{-10}$, $\beta_2([\text{Au}(\text{CN})_2]^-)=2.00 \times 10^{38}$, $F=96485 \text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

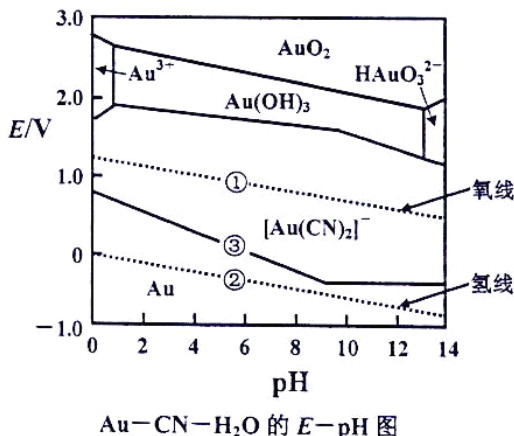
设配制的 NaCN 水溶液的浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、生成的 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 配离子的浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、空气中 O_2 的体积分数为 0.210, 计算 298 K 时在空气中溶金反应的自由能变。

1-3 当电极反应中有 H^+ 离子或 OH^- 离子时, 其电极电势 E 将受 pH 的影响, E -pH 图体现了这种影响。

E -pH 图上有三种类型的线: 电极反应的 E 与 pH 值有关, 为有一定斜率的直线; 电极反应的 E 与 pH 值无关, 是一条平行于横坐标的直线; 非氧化还原反应, 是一条平行于纵坐标的直线。

电对的 E -pH 线的上方, 是该电对的氧化型的稳定区, E -pH 线的下方, 是还原型的稳定区; 位于高位置线的氧化型易与低位置线的还原型反应; 各曲线的交点所处的 E 和 pH 值, 是各电极的氧化型和还原型共存的条件。

右图是氰化法溶金过程的 Au-CN-H₂O 系统的 E -pH 图, 试借助该图对溶金反应和溶金的工艺条件进行讨论。

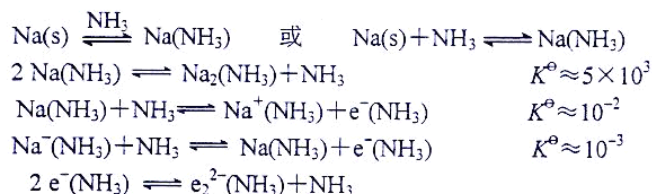


第 2 题(14 分)

液氨是一种广泛使用的类水溶剂。

- 2-1 作为溶剂, NH_3 分子也能发生类似于 H_2O 分子的缔合作用, 说明发生这种缔合作用的原因和比较这种缔合作用相对于水的大小。
- 2-2 以液氨作为溶剂最引起化学家兴趣的是它能够溶解一些金属, 如电极电势小于 -2.5 V 的碱金属、部分碱土金属及镧系元素可溶于液氨, 形成蓝色的具有异乎寻常性质的亚稳定态溶液, 这种溶液具有顺磁性和高的导电性, 溶液的密度比纯溶剂的密度小。碱金属的液氨溶液是可供选择的强还原剂, 广泛应用于合成一些非正常氧化态的金属配合物和其他化合物。

研究发现在金属 Na 的液氨溶液中存在着以下反应:



金属 Na 在液 NH_3 溶剂中生成氨合金属 $\text{Na(NH}_3\text{)}$ 、 $\text{Na}_2\text{(NH}_3\text{)}$, 氨合阳离子 $\text{Na}^+(\text{NH}_3)$, 氨合阴离子 $\text{Na}^-(\text{NH}_3)$ 及氨合电子 $\text{e}^-(\text{NH}_3)$ 、 $\text{e}_2^{2-}(\text{NH}_3)$ 等物种。

试根据以上信息解释碱金属液氨溶液的高导电性和顺磁性。

写出 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ 与 K 在液氨中的反应方程式。

- 2-3 溶剂 NH_3 分子自动电离形成铵离子和氨基离子:



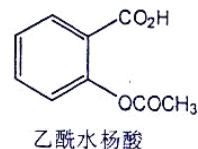
其离子积常数 K^\ominus 虽然比 H_2O 的 K_w^\ominus 小得多, 但同样可以建立类似于水体系中的 pH 标度。试建立这种标度, 确定酸性、中性和碱性溶液的 pH。

- 2-4 在液氨中的许多反应都类似于水中的反应, 试写出 TiCl_4 、 Zn^{2+} 和 Li_3N 在液氨中的反应的方程式。
- 2-5 在水体系中以标准氢电极为基准建立了标准电极电势系统, 在液氨体系中同样也以标准氢电极建立类似于水体系的液氨体系中的标准电极电势系统。试写出标准氢电极的半反应方程式及其标准电极电势。
- 2-6 在液氨体系中某些金属的标准电极电势跟这些金属在水溶液的标准电极电势十分相近。已知在液氨体系中, $6\text{NH}_4^+ + \text{N}_2 + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 8\text{NH}_3$ 的 $E^\ominus = 0.04\text{ V}$ 。试设计一个在液氨中实施用氢固氮的反应, 并预计其反应条件, 简述理由。
- 2-7 液 NH_3 作为溶剂在化学分析中广泛用于非水滴定, 试述哪些不宜在水溶液中滴定的酸碱体系可以在液氨中进行。

第 3 题(8 分)

复方阿司匹林片是常用的解热镇痛药, 其主要成分为乙酰水杨酸。我国药典采用酸碱滴定法对其含量进行测定。

虽然乙酰水杨酸(相对分子质量 180.2)含有羧基可用 NaOH 溶液直接滴定, 但制剂中往往加入了少量酒石酸或柠檬酸稳定剂, 制剂工艺过程中也可能产生水解产物(水杨酸、醋酸), 因此宜采用两步滴定法。即先用 NaOH 溶液滴定样品中共存的酸(此时乙酰水杨酸也生成钠盐), 然后加入过量 NaOH 溶液使乙酰水杨酸钠在碱性条件下定量水解, 再用 H_2SO_4 溶液返滴定过量碱。



- 3-1 写出定量水解和滴定过程的反应方程式。

- 3-2 定量水解后, 若水解产物和过量碱浓度均约为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2SO_4 溶液浓度为 0.1000

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则第二步滴定的化学计量点 pH 是多少? 应选用什么指示剂? 滴定终点颜色是什么? 若以甲基红作指示剂, 滴至终点 pH 为 4.4, 则至少会有多大滴定误差? (已知水杨酸的离解常数为 $\text{p}K_{\text{a}1} = 3.0$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 13.1$; 醋酸的离解常数为 $K_{\text{a}} = 1.8 \times 10^{-5}$).

3-3 取 10 片复方阿司匹林片, 质量为 m (g)。研细后准确称取粉末 m_1 (g), 加 20 mL 水(加少量乙醇助溶), 振荡溶解, 用浓度为 c_1 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 NaOH 溶液滴定, 消耗 V_1 (mL), 然后加入浓度为 c_1 的 NaOH 溶液 V_2 (mL); 再用浓度为 c_2 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 H_2SO_4 溶液滴定, 消耗 V_3 (mL), 试计算片剂中乙酰水杨酸的含量 (mg/片)。

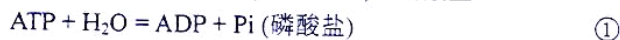
第 4 题(15 分)

金属 Li 在常温常压下与 N_2 气反应生成红棕色的离子化合物 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 。该晶体有良好的导电性, 具有潜在应用价值。X-射线衍射分析确定, $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 晶体是由 Li_2N^- 平面层和非密置的 Li^+ 离子层交替叠加而成, 其中 Li_2N^- 平面层中的 Li^+ 如同六方石墨层中的 C 原子, N^{3-} 处在六元环的中心, N--N 间的距离为 364.8 pm。非密置层中的 Li^+ 与上下 Li_2N^- 层中的 N^{3-} 呈直线相连, N--Li--N 长度为 387.5 pm。已知 N^{3-} 和 Li^+ 离子半径分别为 146 和 59 pm。请完成下列问题。(相对原子质量: Li 6.94; O 16.00; Ti 47.88)

- 4-1 分别画出 Li_2N^- 层的结构、最小重复单位以及 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 的晶胞。
- 4-2 确定该晶体的结构基元、点阵型式以及 N^{3-} 的 Li^+ 离子配位数。
- 4-3 计算 Li_2N^- 层中 Li--N 间距离。
- 4-4 通过计算说明 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 晶体导电的原因。假如 N^{3-} 作六方最密堆积(hcp), 指出 Li^+ 离子占据空隙类型及占据百分数, 回答该结构的 Li_3N 能否导电, 简述理由。
- 4-5 金属 Li 在高温下与 TiO_2 反应可生成多种晶型的 LiTi_2O_4 , 其中尖晶石型 LiTi_2O_4 为面心立方结构, O^{2-} 作立方最密堆积(ccp), 若 Li^+ 离子有序地占据四面体空隙, Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 离子占据八面体空隙。已知晶胞参数 $a = 840.5$ pm, 晶体密度 $D = 3.730$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。请分别计算晶胞中所含原子数目和 O^{2-} 离子半径的最大可能值。若不计其他离子, 给出以 Li^+ 离子为顶点的最小单位。

第 5 题(8 分)

新陈代谢不仅需要酶, 而且需要能量。糖类是细胞的主要能源物质之一, 脂肪是生物体内储存能量的主要物质。但是, 这些有机物中的能量都不能直接被生物体利用, 它们只有在细胞中随着这些有机物逐步氧化分解而释放出来, 并且储存在生物活性体系中一种非常重要的高能磷酸化合物三磷酸腺苷(简称 ATP)中才能被生物体利用。ATP 是新陈代谢所需能量的直接来源, 它是许多生化反应的初级能源。ATP 的水解是一个较强的放能作用, 在有关酶的催化作用下, ATP 水解转化成二磷酸腺苷(简称 ADP)和磷酸盐:



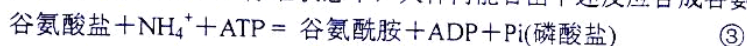
已知 298.2 K 该反应, $\Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus(298.2 \text{ K}) = -30.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus(298.2 \text{ K}) = -20.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r C_p \approx 0$ 。

310.2 K (人体温度)时反应



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

5-1 通过计算回答在 310.2 K, 标准状态下, 人体内能否由下述反应合成谷氨酰胺?



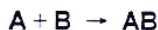
5-2 计算 310.2 K 时反应③的标准平衡常数 K^\ominus 。

5-3 ATP 消耗后, 可通过另外的途径复生。在另一种酶的催化作用下, ADP 可以接受能量, 同时与一个磷酸结合, 从而转化成 ATP。例如在糖酵解反应的过程中, 如果 1 mol 葡萄糖完全降解, 消耗 2 mol ATP, 又产生 38 mol ATP。计算在标准状态下, 310.2 K 时, 1 mol 葡萄糖完全降解过程贮能 $\Delta_r G$ 是多少?

5-4 许多磷酸酯水解是放能反应, ATP 水解释放的能量不是最大的, 也不是最小的。从热力学角度说明, 为什么许多生物代谢过程中有 ATP 参加。

第 6 题(10 分)

有人用核磁共振研究卤化氢 (HX) 对烯烃的高压加成反应。反应式为:



A 表示 HCl, **B** 表示丙烯, **AB** 表示加成产物 2-氯丙烷。

反应开始时产物的起始浓度 $c_0(\mathbf{AB}) = 0$ 。

6-1 对于 **A** 为 m 级, **B** 为 n 级的反应, 在较短时间间隔 Δt 内, 有

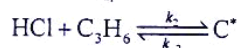
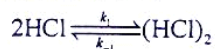
$$c(\mathbf{AB})/c(\mathbf{A}) = kc^{m-1}(\mathbf{A})c^n(\mathbf{B})\Delta t$$

实验发现, 上述加成反应的 $c(\mathbf{AB})/c(\mathbf{B})$ 与 $c(\mathbf{B})$ 无关, 而且, 在保持 $c(\mathbf{B})$ 不变的条件下, 分别取 p_A 为 $9p^\ominus$ 、 $6p^\ominus$ 、 $3p^\ominus$ ($p^\ominus=100$ kPa) 时, 测得 $c(\mathbf{AB})/c(\mathbf{A})$ 值之比为 9:4:1。求该反应各反应物的级数和反应总级数 (按理想气体处理)。

6-2 以 $dc(\mathbf{AB})/dt$ 表示该反应速率, 写出速率方程。

6-3 设 $c(\mathbf{A})$ 为 $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 且保持不变, $c_0(\mathbf{B}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_0(\mathbf{AB}) = 0$, 写出 $c(\mathbf{B}) = 0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时反应所需时间的表达式。

6-4 有人提出该反应的反应历程为

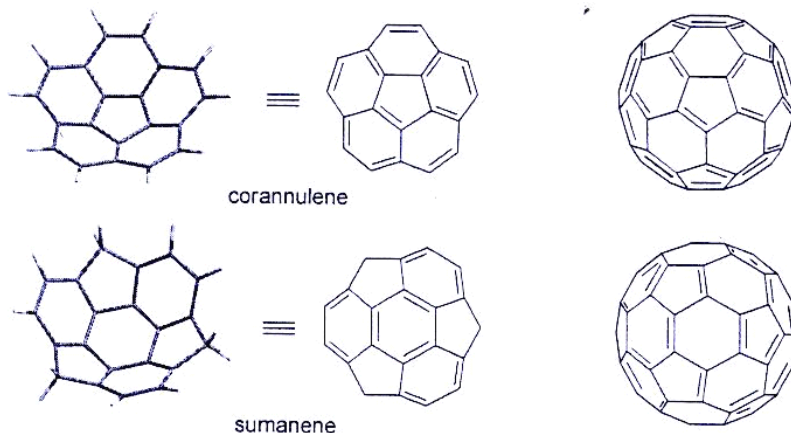


请根据有关假设推导出该反应的速率方程, 写出表观速率系数的表达式, 将速率方程与 6-2 的结论进行比较, 说明什么问题?

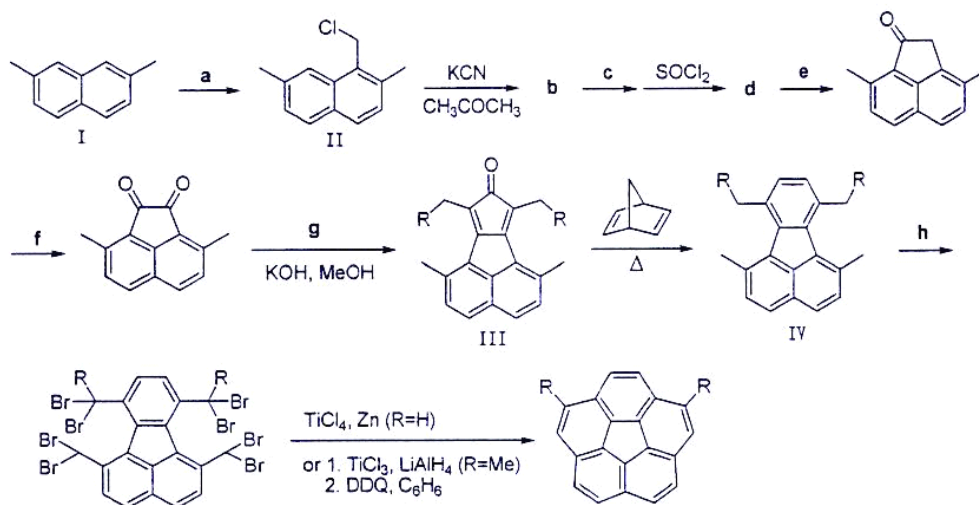
6-5 实验测得该反应在 70°C 时的表观速率系数为 19°C 时的 $1/3$, 试求算该反应的表观活化能 E_a 。

第 7 题(19 分)

近年来, 非平面多环芳烃由于在有机光电材料等方面的应用价值和有机结构方面的理论意义而成为国际上一个十分活跃的研究领域。心环烯(corannulene)和花烯(sumanene)是两种代表性的非平面多环芳烃, 它们实际上是富勒烯 C_{60} 表面上两个典型的结构单元, 也是碳纳米管封端的结构片段, 具有碗状结构, 被称为布基碗。



7-1 一种合成心环烯的路线如下, 请指出其中 a-h 代表的反应条件和/或化合物。

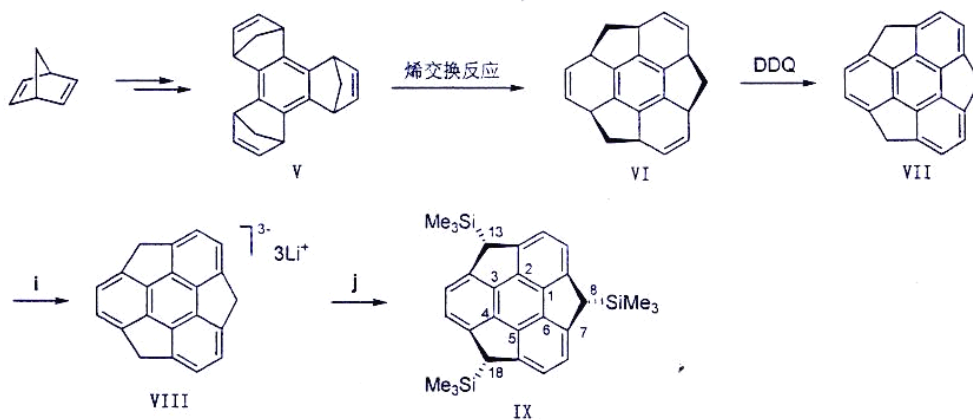


7-2 写出原料 **I** 和第一个中间产物 **II** 的系统名称。

7-3 由 **III** 到 **IV** 的反应中, 除目标分子外, 还生成两种小分子副产物, 写出它们的结构简式或名称。

7-4 指出最终产物心环烯(R = H)及其二甲基化物(R = CH₃)分子中的对称元素。

7-5 一种合成花烯的路线如下, 请指出其中 i 和 j 代表的主要试剂或条件。



7-6 化合物 **V** 的立体异构体中, 只有一种异构体能经过烯交换反应得到 **VI**, 请指出是哪一种? 简述理由。

7-7 实验中, **VIII** 转变为 **IX** 的反应只得到题给的一种立体异构体, 简述理由。

7-8 花烯 **VII** 分子的碗-碗翻转能垒低:



但 **IX** 却难以翻转, 简述理由。

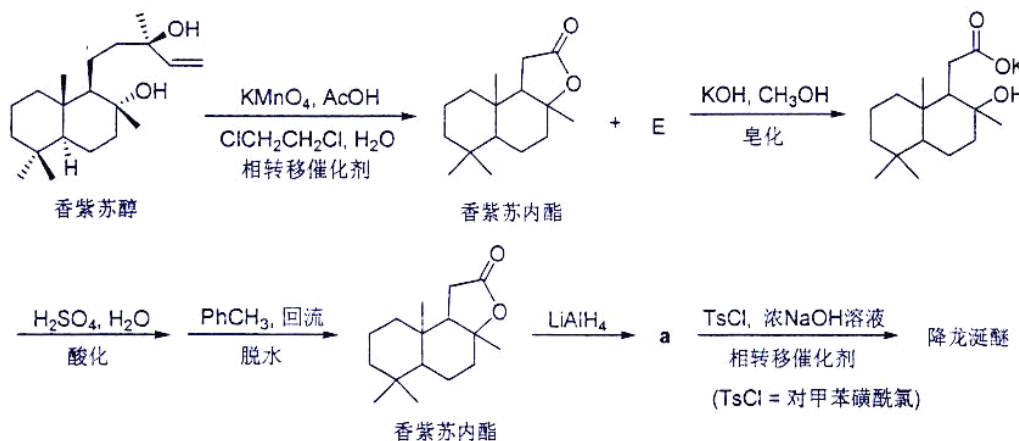
7-9 最近文献报道了 **IX** 的 10, 15, 20-三甲基取代衍生物。请画出该衍生物的结构, 并指出有无手性? 简述理由。

第 8 题 (11 分)

龙涎香与麝香、灵猫香、海狸香并称四大动物香料, 自古就是最为稀有和名贵的天然香料。天然龙涎香来自抹香鲸, 由于鲸类濒临灭绝, 来源极为稀少, 国际市价相当于黄金。降

龙涎醚是龙涎香的真正发香成分，也是公认的天然龙涎香最佳代用品，目前工业上由香紫苏醇经香紫苏内酯合成。香紫苏醇来源于芳香植物香紫苏(陕北南泥湾等地已大规模种植多年)。

一种由香紫苏醇合成降龙涎醚的路线如下：



- 8-1 香紫苏醇分子中有几个手性碳原子？指出侧链上和环内带有羟基的手性碳原子的构型(用 *R*、*S* 表示)。
- 8-2 香紫苏醇经高锰酸钾氧化得到香紫苏内酯和另一副产物 **E** 的混合物，该混合物经水解、酸化和成环后，得到同一产物香紫苏内酯。**E** 的相对分子质量为 310.43，其组成为 C 69.64，H 9.74，O 20.62 %。请写出 **E** 的立体结构式。
- 8-3 写出中间产物 **a** 和降龙涎醚的立体结构式(用楔形线式表示)。
- 8-4 写出由中间产物 **a** 到降龙涎醚的最可能反应机理(用反应式表示)。
- 8-5 上述合成路线中有两个步骤用到相转移催化剂，请推荐一种合适的相转移催化剂(写出具体化合物，用名称或结构式表示)。
- 8-6 使用氢化铝锂的缺点除价格昂贵外，还有其他什么不利之处？简述理由。

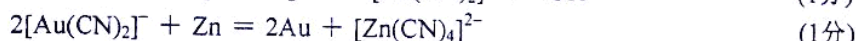
第 22 届全国高中学生化学竞赛(决赛)

理论试题答案及评分标准

2009 年 1 月 7 日 西安

第 1 题(15 分)

1-1 (2 分)



1-2 (8 分)

(1) 由于 CN^- 水解, 所以溶液的 $[\text{H}^+]$ 为:

$$K^\ominus = K_w^\ominus / K_a^\ominus(\text{HCN}) = 10^{-14} / 4.93 \times 10^{-10} = 2.03 \times 10^{-5} \quad (1\text{分})$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-2.03 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.03 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 2.03 \times 10^{-5} \times (10^{-3} - 2 \times 10^{-4})}}{2}$$

$$= 1.17 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad (1\text{分})$$

(使用最简式求解不得分)

$$[\text{H}^+] = K_w^\ominus / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1.17 \times 10^{-4} = 8.55 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad (1\text{分})$$

(2) 根据溶液的 $[\text{H}^+]$ 算出 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$:已知 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ 有 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) &= E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0.0591/4) \text{ V} \times \lg[\text{H}^+]^4 \cdot p(\text{O}_2)/p^\ominus \\ &= 1.229 \text{ V} + (0.0591/4) \text{ V} \lg[(8.55 \times 10^{-11})^4 \times 0.210] \\ &= 0.624 \text{ V} \end{aligned} \quad (1\text{分})$$

(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 $E^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.69 \text{ V}$ $\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$ ① $\lg K_{\text{①}}^\ominus = E_{\text{①}}^\ominus / 0.0591$ $\beta_2([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 2.00 \times 10^{38}$ $\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ② $\lg K_{\text{②}}^\ominus = 38.300$ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$ $E_{\text{③}}^\ominus$ ③ $\lg K_{\text{③}}^\ominus = E_{\text{③}}^\ominus / 0.0591$ 由于 ① - ② = ③, $K_{\text{①}}^\ominus / K_{\text{②}}^\ominus = K_{\text{③}}^\ominus$, $\lg K_{\text{①}}^\ominus - \lg K_{\text{②}}^\ominus = \lg K_{\text{③}}^\ominus$

$$E_{\text{①}}^\ominus / 0.0591 - 38.3 = E_{\text{③}}^\ominus / 0.0591$$

$$1.69 / 0.0591 - 38.3 = E_{\text{③}}^\ominus / 0.0591$$

$$E_{\text{③}}^\ominus = 1.690 \text{ V} - 38.3 \times 0.0591 \text{ V}$$

$$= -0.574 \text{ V} \quad (2\text{分})$$

$$E_{\text{③}} = E_{\text{③}}^\ominus + 0.0591 \text{ V} \times \lg \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$= -0.574 \text{ V} + 0.0591 \text{ V} \times \lg 10^{-4} / (6.83 \times 10^{-4})^2$$

$$= -0.436 \text{ V} \quad (1\text{分})$$

其中

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

$$= 1.00 \times 10^{-3} - 1.17 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$$

$$= 6.83 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$(4) \Delta_r G_m = -nFE = -4 \times 96.485 \times [0.621 - (-0.436)] = -408 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad (1\text{分})$$

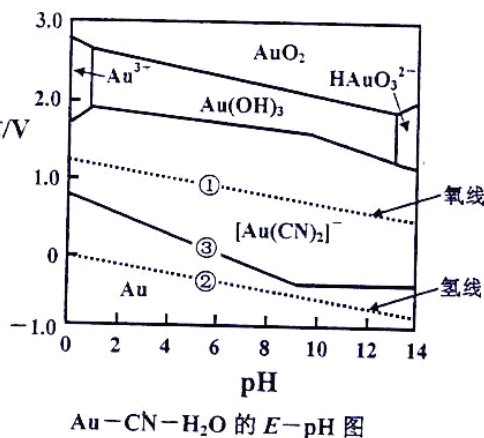
1-3 (5 分)

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)。(1分)

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

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。(1分)

在 pH 约 < 9.2 的范围内, $E([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au})$ 随 pH 的升高而降低,虽然氧线也随 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。(2分)

**第 2 题(14 分)**

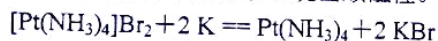
2-1 (1 分)

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。(1分)

2-2 (3 分)

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有高的导电性。(1分)

未成对的溶剂化的电子使溶液呈现出顺磁性。(1分)



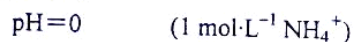
(1分)

2-3 (2 分)

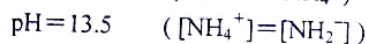
直接写出 $\text{pH} = -\lg[\text{NH}_4^+]$

(1.5分)

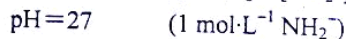
或者分步写出:



(0.5分)



(0.5分)



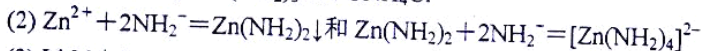
(0.5分)

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。(0.5分)

2-4 (3 分)



(1分)

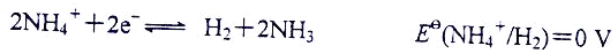


(1分)



(1分)

2-5 (1 分)

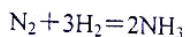


(1分)

2-6 (2 分)

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,标准自由能变小于零 ($\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus = -6 \times 96.485 \times [0.04 - 0] = -23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),反应能在标准状态下自发向右进行。

电池反应为:



即可以采用 H_2 作还原剂的方法将 N_2 还原为 NH_3 。 (1 分)

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。 (1 分)

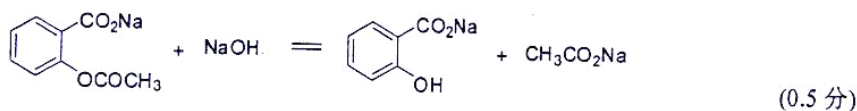
2-7 (2 分)

(1) 在水溶液中电离平衡常数特别小的弱酸; (1 分)

(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。 (1 分)

第 3 题(8 分)

3-1 (1 分)



3-2 (5 分)

化学计量点: $c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 0.10 \times \frac{2}{3} = 0.067 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$ (0.5 分)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times 0.067} = 6.1 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{pOH} = 5.2 \quad \text{pH} = 8.8 \quad (0.5 \text{ 分})$$

或按混合碱处理

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

$$= \sqrt{\left(\frac{10^{-14}}{10^{-3}} + \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}\right) \times 0.067} = 6.2 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

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

应选酚酞为指示剂, 滴定至红色刚消失即为终点 (1 分)

$$\text{pH} = 4.4 \quad [\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH}: \delta = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{4.0 \times 10^{-5}}{4.0 \times 10^{-5} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.69$$

$$\text{水杨酸}: \delta = \frac{4.0 \times 10^{-5}}{4.0 \times 10^{-5} + 10^{-3}} = 0.038 \quad (1 \text{ 分})$$

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

造成乙酰水杨酸含量测定误差为 -73% (1 分)

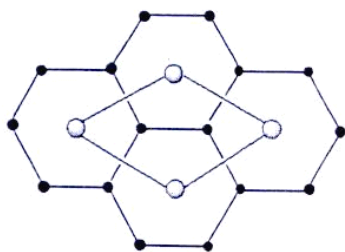
3-3 (2 分)

$$\text{乙酰水杨酸含量} (c_1V_2 - 2c_2V_3) \times 180.2 \times \frac{m}{10m_1} \text{ (mg/片)} \quad (2 \text{ 分})$$

第 4 题(15 分)

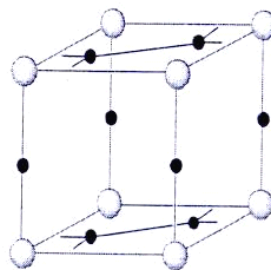
4-1 (3 分)

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: (灰球代表 N^{3-} , 黑球代表 Li^+)



(0.5分+0.5分=1分)

(其他画法合理也得分)



(2分)

4-2 (3分)

结构基元为 1 个 α - Li_3N

(1分)

简单六方点阵

(1分)

 N^{3-} 的 Li^+ 离子配位数为 8

(1分)

4-3 (1分)

由 Li_2N^- 平面层中原子分布和划出的结构可作如下计算:

$$\text{层中 Li-N 间距离为: } d_{\text{Li-N}} = \frac{1}{2} \frac{d_{\text{N-N}}}{\cos 30^\circ} = \frac{1}{2} \times \frac{364.8 \text{ pm}}{\cos 30^\circ} = 210.6 \text{ pm} \quad (1 \text{分})$$

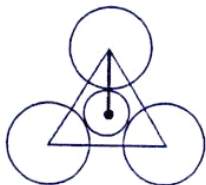
(上述计算可有多种方法, 只要合理均可得分)

4-4 (4分)

① 快离子导体必须具备两个条件, 其一是存在未填充的空隙, 其二是离子可以在空隙间迁移。

(0.5分)

已知 N^{3-} 半径为 146 pm, N-N 间距离为 364.8 pm, 显然 N-N 层间距离远大于两个 N^{3-} 半径之和(292 pm), 因此 N^{3-} 的堆积是非密置的。由 N-N 层间距离和 N^{3-} 半径数据可计算出 Li_2N^- 层中三个 N^{3-} 组成的三角形的自由孔径为:



$$\frac{2}{3} \times d_{\text{N-N}} \times \sin 60^\circ - r_{\text{N}^{3-}} = \frac{2}{3} \times 364.8 \text{ pm} \times \sin 60^\circ - r_{\text{N}^{3-}} \text{ pm} = 210.6 \text{ pm} - 146 \text{ pm} = 64.6 \text{ pm}$$

或者: 利用前边计算得到的 Li-N 距离 210.6 pm, 直接得出 $210.6 - 146 = 64.6 \text{ pm}$ (1分)

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

(0.5分)

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)。

(0.5分)

由化学式 Li_3N 可知, Li^+ 离子占据所有的八面体与全部的四面体空隙, 即占据百分数 100%, 所以 hcp 堆积的 Li_3N 不能导电。

(1.5分)

4-5 (4分)

① 晶胞中 LiTi_2O_4 的数目为:

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

晶胞中的原子数目为:

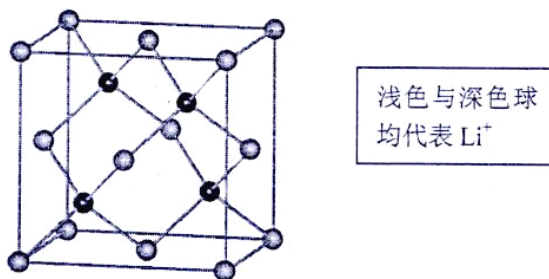
$$7 \times 8 = 56 \quad [8 \text{ 个 } \text{Li}^+, 16 \text{ 个 } (\text{Ti}^{3+} + \text{Ti}^{4+}), 32 \text{ 个 } \text{O}^{2-}] \quad (1 \text{ 分})$$

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:

$$\text{O}^{2-} \text{ 离子最大可能半径为: } r = \sqrt{2}a/8 = \sqrt{2} \times 840.5 \text{ pm}/8 = 148.6 \text{ pm} \quad (1 \text{ 分})$$

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: (2 分)



(若用分数坐标表示 Li^+ 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 $(0,0,0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$,

$(3/4, 3/4, 3/4)$, $(1/4, 1/4, 3/4)$, $(1/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 1/4)$ 。

第 5 题(8 分)

5-1 (4 分)

因为反应①的 $\Delta_r C_p \approx 0$, 所以 $\Delta_r H_{m,1}^\ominus(310.2 \text{ K}) = \Delta_r H_{m,1}^\ominus(298.2 \text{ K}) = -20.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{m,1}^\ominus(310.2 \text{ K}) &= \Delta_r S_{m,1}^\ominus(298.2 \text{ K}) = \frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus(298.2 \text{ K}) - \Delta_r G_{m,1}^\ominus(298.2 \text{ K})}{298.2 \text{ K}} \\ &= \frac{-20100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 30580 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{298.2 \text{ K}} = 35.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1 \text{ 分})$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,1}^\ominus(310.2 \text{ K}) &= \Delta_r H_{m,1}^\ominus(310.2 \text{ K}) - 310.2 \text{ K} \times \Delta_r S_{m,1}^\ominus(310.2 \text{ K}) \\ &= -20100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 310.2 \text{ K} \times 35.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -31000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分}) \\ &= -31.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,3}^\ominus(310.2 \text{ K}) &= \Delta_r G_{m,1}^\ominus(310.2 \text{ K}) + \Delta_r G_{m,2}^\ominus(310.2 \text{ K}) \\ &= -31.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 15.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分}) \\ &= -15.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

(利用 van't Hoff 方程 $\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ 计算, 同样给分)

5-2 (1 分)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,3}^\ominus(310.2 \text{ K}) &= -RT \ln K_3^\ominus(310.2 \text{ K}) \\ -15300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} &= -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 310.2 \text{ K} \times \ln K_3^\ominus(310.2 \text{ K}) \\ K_3^\ominus(310.2 \text{ K}) &= 377.1\end{aligned}\quad (1 \text{ 分})$$

5-3 (1 分)

$$\Delta_r G = 36 \text{ mol} \times [-\Delta_r G_{m,1}^\ominus(310.2 \text{ K})] = 36 \text{ mol} \times 31.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.116 \times 10^3 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

5-4 (2 分)

ATP 水解的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 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。 (2 分)

第 6 题(10 分)

6-1 (3 分)

由题给条件可得 $c(\text{AB})/c(\text{B}) = kc^m(\text{A})c^{n-1}(\text{B})\Delta t$, 因为 $c(\text{AB})/c(\text{B})$ 与 $c(\text{B})$ 无关, 所以 $n-1=0$, $n=1$ 。 (1 分)

在 $c(\text{B})$ 不变时, $c(\text{AB})/c(\text{A})$ 正比于 $c^{m-1}(\text{A})$, 由三组 p_A 压力得

$$\begin{aligned}[c(\text{AB})/c(\text{A})]_1 : [c(\text{AB})/c(\text{A})]_2 : [c(\text{AB})/c(\text{A})]_3 &= (p_A)_1^{m-1} : (p_A)_2^{m-1} : (p_A)_3^{m-1} \\ &= (9:6:3)^{m-1} = 9 : 4 : 1\end{aligned}$$

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

6-2 (1 分)

$$dc(\text{AB})/dt = kc^3(\text{A})c(\text{B}) = kc^3(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6) \quad (1 \text{ 分})$$

6-3 (1 分)

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

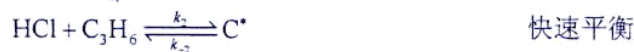
$c_0(\text{B}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{AB}) = 0$, 所以 $c(\text{B}) = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为第二个半衰期

一级反应的半衰期 $t_{1/2} = 2\ln 2/(a^3k)$

$$c(\text{B}) = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{所需时间为} \quad t = 2\ln 2/(a^3k) \quad (1 \text{ 分})$$

6-4 (4 分)

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 $c(\text{C}^*) = k_2/k_{-2}c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6) = K_2c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)$

以上三式结合可得

$$dc(\text{AB})/dt = k_3c(\text{C}^*)c\{(\text{HCl})_2\} = k_3(k_1k_2/k_{-1}k_{-2})c^3(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6) \quad (2 \text{ 分})$$

$$k_{\text{表观}} = k_3 \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}} = k_3K_1K_2 \quad (1 \text{ 分})$$

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。 (1 分)

稳态近似处理

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

$$dc(C^*)/dt = k_2c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6) - k_2c(C^*) - k_3c(C^*)c\{(\text{HCl})_2\} = 0$$

$$c(C^*) = k_2c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6) / [k_2 + k_3c\{(\text{HCl})_2\}] \quad (2)$$

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

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

①②③三式结合得

$$dc(\text{AB})/dt = k_3c(C^*)c\{(\text{HCl})_2\} = k_3(k_1/k_{-1})c^2(\text{HCl})k_2c(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6) / [k_2 + k_3c\{(\text{HCl})_2\}] \\ = (k_1k_2k_3/k_{-1})c^3(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6) / [k_2 + k_3c\{(\text{HCl})_2\}]$$

当 $k_2 \gg k_3$ 时, 上式化为 $dc(\text{AB})/dt = (k_1k_2k_3/k_{-1}k_2)c^3(\text{HCl})c(\text{C}_3\text{H}_6)$

6-5 (1分)

$$\text{取 } T_1=343.15 \text{ K}, T_2=292.15 \text{ K}, \text{ 由于 } k(T_2)/k(T_1)=3, \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

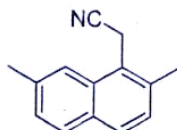
$$\text{则 } \ln 3 = \frac{E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{292.15 \text{ K} - 343.15 \text{ K}}{292.15 \text{ K} \times 343.15 \text{ K}} \right)$$

该反应的表现活化能为 $E_a = -17954 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -17.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1分)

第 7 题(19分)

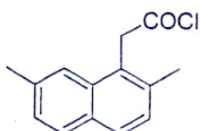
7-1 (5分, a-e, h 每问 0.5分; f, g 每问 1分)

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



b:

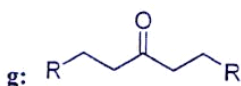
c: (1) NaOH, H_2O 和 (2) H^+ ; 或 H_2SO_4



d:

e: AlCl_3

f: SeO_2



g:

h: NBS, $h\nu$; 或 $\text{Br}_2, h\nu$

7-2 (2分, 各 1分)

2, 7-二甲基萘; 2, 7-二甲基-1-氯甲基萘

7-3 (2分, 各 1分)

CO; 环戊二烯(写出结构式亦可)

7-4 (2分, 各 1分)

R = H: 五个对称面, 一个对称轴 C_5 ;

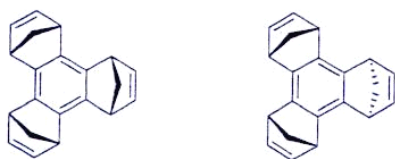
R = CH_3 : 只有一个对称面

7-5 (2分, 各 1分)

a: BuLi 或 PhLi 或 LDA

b: $(\text{Me})_3\text{SiCl}$

7-6 (2 分)



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)。

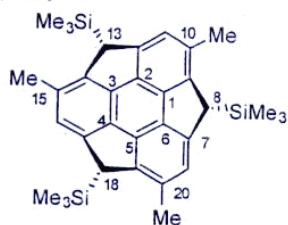
7-7 (1 分)

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 (1 分)

IX 中三个 Me_3Si -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 (2 分)



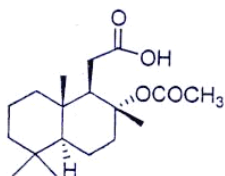
该衍生物的结构见左图，有手性；因为分子中无对称面，也无对称中心(或无第二类对称元素)。

第 8 题(11 分)

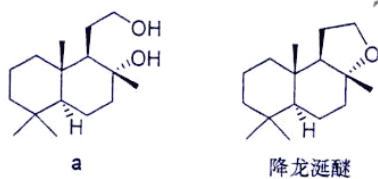
8-1 (3 分)

5 个手性碳原子； 侧链：R； 环内：R。

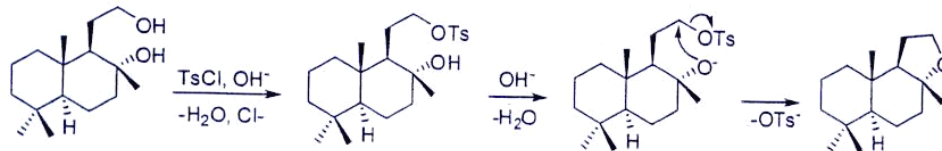
8-2 (2 分)



8-3 (2 分)



8-4 (2 分)



8-5 (1 分)

四丁基溴化铵，或其他季铵盐、季磷盐、冠醚的具体化合物。

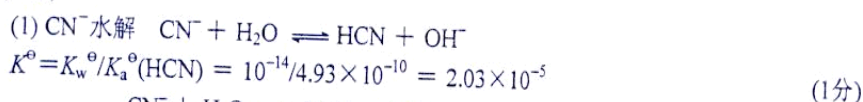
8-6 (1 分)

需要在无水无氧条件下使用，条件苛刻，操作复杂，增加成本。

第1题

1-2 答案修订

1-2 (8分)



$$\begin{array}{ccc} \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{HCN} + \text{OH}^- \\ (10^{-3} - 2 \times 10^{-4} - x) & & x \quad x + 10^{-4} \end{array} \quad \frac{x(x+10^{-4})}{8 \times 10^{-4} - x} = 2.03 \times 10^{-5}$$

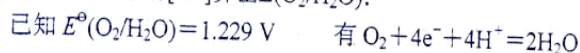
$$x = 8.08 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

(使用最简式求解不得分)

$$[\text{OH}^-] = (8.08 \times 10^{-5} + 10^{-4}) = 1.81 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad (1\text{分})$$

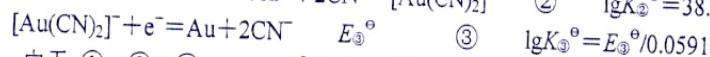
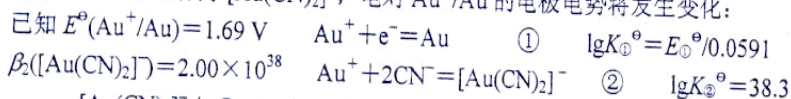
$$[\text{H}^+] = K_w^\ominus / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1.81 \times 10^{-4} = 5.52 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad (1\text{分})$$

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



$$\begin{aligned} E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) &= E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0.0591/4) \text{ V} \lg [\text{H}^+]^4 \cdot p(\text{O}_2)/p^\ominus \\ &= 1.229 \text{ V} + (0.0591/4) \text{ V} \lg [(5.52 \times 10^{-11})^4 \times 0.210] \\ &= 0.616 \text{ V} \end{aligned} \quad (1\text{分})$$

(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:



由于 ① - ② = ③, $K_1^\ominus / K_2^\ominus = K_3^\ominus$, $\lg K_1^\ominus - \lg K_2^\ominus = \lg K_3^\ominus$

$$E_1^\ominus / 0.0591 - 38.3 = E_3^\ominus / 0.0591$$

$$1.69 / 0.0591 - 38.3 = E_3^\ominus / 0.0591$$

$$E_3^\ominus = 1.690 \text{ V} - 38.3 \times 0.0591 \text{ V} = -0.574 \text{ V} \quad (2\text{分})$$

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

$$= -0.574 \text{ V} + 0.0591 \text{ V} \times \lg 10^{-4} / (7.19 \times 10^{-4})^2 = -0.438 \text{ V} \quad (1\text{分})$$

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

$$= 1.00 \times 10^{-3} - 8.08 \times 10^{-5} - 2 \times 1.00 \times 10^{-4} = 7.19 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

{或者

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

$$= 1.00 \times 10^{-3} - 8.08 \times 10^{-5} - 2 \times 1.00 \times 10^{-4} = 7.19 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$



$$\begin{array}{ccc} [\text{Au}^+] & 7.19 \times 10^{-4} & 1.00 \times 10^{-4} \end{array}$$

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

$$[\text{Au}^+] = 9.67 \times 10^{-37} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

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

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

$$= -0.438 \text{ V} \quad (3\text{分})$$

$$(4) \Delta_r G_m = -nFE = -4 \times 96.485 \times [0.616 - (-0.438)] = -407 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad (1\text{分})$$

第6题

6-4 答案修订

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。