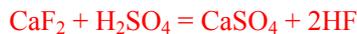


第 35 届中国化学奥林匹克 (初赛) 试题 (福建卷) 答案

第 1 题 (23 分)

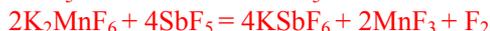
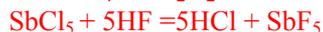
1-1



1-2



1-3



1-4-1

根据所给的平衡常数判断, 应尽可能控制低温。

1-4-2

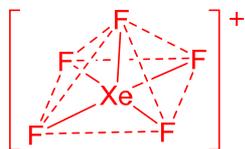
$$K_p^\ominus = 0.944 \frac{p_{\text{XeF}_6}}{p_{\text{XeF}_4}} > 10 \quad \text{则:} \quad \frac{1}{p_{\text{F}_2}} < 0.944 \times \frac{1}{10} p_{\text{F}_2} > 10.6 \text{ (100 kPa)}$$

F_2 的平衡分压至少应保持在标准压力的 10.6 倍

1-4-3

变形八面体 (写八面体不给分)

1-4-4

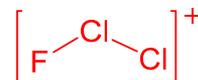


四方锥

1-4-5



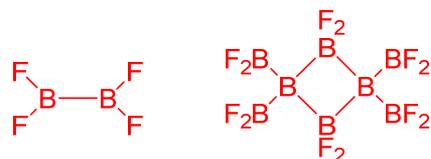
1-5



B

(未标离子不给分)

1-6



1-7

$$\varphi^\ominus(\text{FeF}_6^{3-}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0.0592 \lg K_{\text{稳}}$$

$$= 0.77 - 0.0592 \times 16 = -0.18 \text{ (V)} < 0.15 \text{ 无氧化还原反应发生。}$$

第2题 (12分)

2-1-1

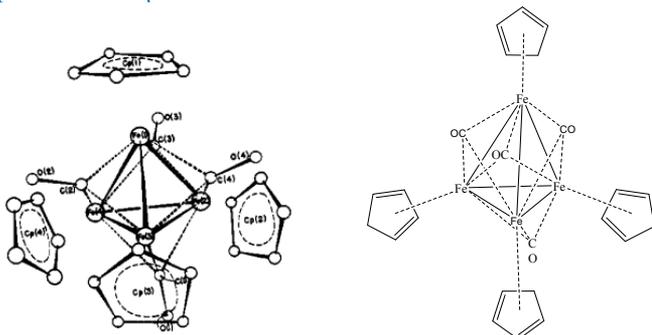
Fe₄ 四面体是Fe-Fe 单键，每个铁原子有 8 个电子，从 Fe-Fe 接收三个电子，与其他三个铁原子形成单键，两个电子来自它所连接的三个面桥接μ₃-CO 基团 (3/3)，和来自 Cp 环的五个电子。(必须同时答对 18 个电子的来源)

2-1-2 sp^3d^5

2-1-3



Cp 也可写成 η⁵-C₅H₅



(Cp 写成 η⁵-C₅H₅ 连在 Fe 上也得分)

2-2-1

Cp₄Fe₄(CO)₄ 稳定，符合 18 电子规则；Cp₄V₄(CO)₄ 不符合 18 电子规则，不稳定。

2-2-2

如果 Cp₄V₄(CO)₄ 与 Cp₄Fe₄(CO)₄ 结构类似的话，因 V 较 Fe 少三个电子，不符合 18 电子规则不稳定，推测 V 之间可能存在多重键，或者认为 Cp 和 CO 有可能以端基形式参与配位。

第3题 (8分)

3-1

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{A}) = -nFE^\ominus = -2 \times 96487 \times 1.229 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$W'_A = \frac{\Delta_r G_m^\ominus(\text{A})}{m_A} = \frac{-237.2}{0.018} \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -1.318 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(两个答案全对给满分，否则不给分。下同)

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{B}) = -8 \times 96487 \times 1.058 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -816.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$W'_B = \frac{-816.7}{0.08} \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -1.021 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{C}) = -6 \times 96487 \times 1.212 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -701.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$W'_C = -\frac{701.6}{0.08} \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -8.771 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

氢氧燃料电池最理想。

3-2-1

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(\text{D}) &= \Delta_r G_m^\ominus(\text{B}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{C}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{A}) \\ &= (-816.7 + 701.6 + 237.2) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 122.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$K_p^\ominus = e^{\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}} = e^{\frac{-122100}{8.314 \times 298.2}} = 4.087 \times 10^{-22}$$

反应不可行，从 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可判断。

3-2-2

a (反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 大于零，且 $\Delta_r S_m^\ominus$ 很小，故反应吸热。)

3-2-3 b

3-3

三个反应均为 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ， $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 。因此，温度升高，电功减少。

$$\Delta_r G_m^\ominus(T_2) - \Delta_r G_m^\ominus(T_1) = -\Delta_r S_m^\ominus(T_2 - T_1)$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T_2) - \Delta_r G_m^\ominus(T_1)}{T_2 - T_1} = -\Delta_r S_m^\ominus > 0$$

$-\Delta_r S_m^\ominus(\text{B}) > -\Delta_r S_m^\ominus(\text{A}) > -\Delta_r S_m^\ominus(\text{C})$ ，电功减少量 $\Delta W_B > \Delta W_A > \Delta W_C$

第4题 (6分)

4-1 AB₂

4-2

$$D = \frac{ZM/N_A}{V} = \frac{ZM/N_A}{a^3} = \frac{8 \times (24.31 + 2 \times 53.55)}{6.022 \times 10^{23}} \text{g} / (703.4 \times 10^{-10} \text{cm})^3 = 5.02 \text{g cm}^{-3}$$

4-3 面心立方

4-4

$$8r_B = \sqrt{2} a, r_B = \frac{\sqrt{2}}{8} \times 703.2124.29 \text{pm}$$

$$8r_A = \sqrt{3} a, r_A = \frac{\sqrt{3}}{8} \times 703.2152.24 \text{pm}$$

$$r_A/r_B = 1.22 \quad (\text{其他方法推导出该结果, 如, } r_A/r_B = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1.22 \text{ 同样得分})$$

第5题 (6分)

5-1

环辛四烯 π 电子数为 8, 形成 4 个相对独立的双电子 π 键, 不具有芳香性, 其稳定构型为船型结构。环辛四烯双负离子的 π 电子数为 10, 满足环烯烃 $4n+2$ 芳香性 π 电子计数规则, 具有芳香性, 形成稳定的平面结构。(正确判断出 COT 和 COT²⁻体系的芳香性不扣分)

5-2

由量子数 n 可知, 除了 $n=0$ 为非简并轨道外, 其它均是二重简并轨道, 10 个 π 电子填入 $n=0, (-1,1), (2, -2)$ 等 5 个轨道, 第一激发态吸收光的能量为:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{(3^2 - 2^2)h^2}{8\pi^2 m R^2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{8\pi^2 m R^2 c}{5h}$$

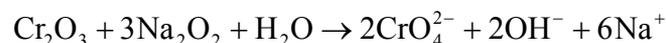
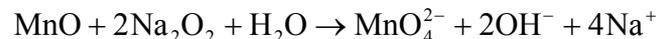
$$= \frac{8\pi^2 \times (9.11 \times 10^{-31} \text{kg}) \times (1.9 \times 10^{-10} \text{m})^2 \times (2.998 \times 10^8 \text{ms}^{-1})}{5 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s})}$$

$$= 235 \times 10^{-9} \text{m} = 235 \text{nm}$$

第 6 题 (8 分)

6-1

矿石溶解反应:



酸化后, MnO_4^{2-} 发生歧化反应, 析出 MnO_2 沉淀。



6-2

滴定过程的计量关系:



$$3\text{MnO} \sim 3\text{MnO}_4^{2-} \sim \text{MnO}_2 \sim 2\text{Fe}^{2+} \quad n(\text{MnO}) = \frac{3}{2}n(\text{Fe}^{2+})$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5n(\text{MnO}_4^-)$$

加入的 Fe^{2+} 标液先与 MnO_2 反应, 剩下的量用 MnO_4^- 返滴定。

$$n(\text{MnO}) = \frac{3}{2}[n(\text{Fe}^{2+}) - 5n(\text{MnO}_4^-)]$$

$$= \frac{3}{2}(0.1000 \times 10.00 - 5 \times 0.01000 \times 8.24) = 0.882(\text{mmol})$$

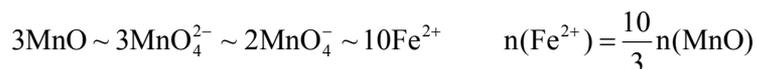
$$w(\text{MnO}) = \frac{n(\text{MnO}) \times M(\text{MnO})}{m_s} = \frac{0.882 \times 10^{-3} \times 70.94}{2.002}$$

$$= 0.0312 = 3.12\%$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6\text{Fe}^{2+} \quad n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6}n(\text{Fe}^{2+})$$

与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应的 Fe^{2+} 的物质的量, 应从加入 Fe^{2+} 量扣除与 MnO_4^- 反应 Fe^{2+} 量; 而参与

反应的 MnO_4^- 量包括两部分：由 MnO 反应产生的 MnO_4^- 和返滴定消耗的 MnO_4^- 。



$$n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6} [n(\text{Fe}^{2+}) - \frac{10}{3}n(\text{MnO}) - 5n(\text{MnO}_4^-)]$$

$$= \frac{1}{6} (0.1000 \times 50.00 - \frac{10}{3} \times 0.882 - 5 \times 0.01000 \times 18.04) = 0.193(\text{mmol})$$

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_3) \times M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{m_s} = \frac{0.193 \times 10^{-3} \times 152.0}{2.002}$$

$$= 0.0146 = 1.46\%$$

6-3

若改用 HCl 代替 H_2SO_4 酸化, Cl^- 在高锰酸钾滴定亚铁时会产生诱导反应, 使得 MnO 的分析结果受到影响。

所有物理量计算应包括有效数字和单位。

第7题 (5分)

7-1	A $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	B 	C 	D
7-2	F 			

第8题 (8分)

8-1	D > A > F > C > G > B > H > E
8-2	(1) A > C > D > B (2) H > G > E > F

第9题 (14分)

9-1	A Ac_2O 或 AcCl	2 	3
	B $\text{EtX}, \text{K}_2\text{CO}_3 (\text{NaOH})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTs}$)		
	C H_2, Pd		
	5 	7 	8
	9	10	

9-2	5a 	6a 	6b

第 10 题 (10 分)

	1 	2 	3
10-1	4 	解释 消除以反式消除为主	
10-2	6 	7 	8
	9 	10 	11