

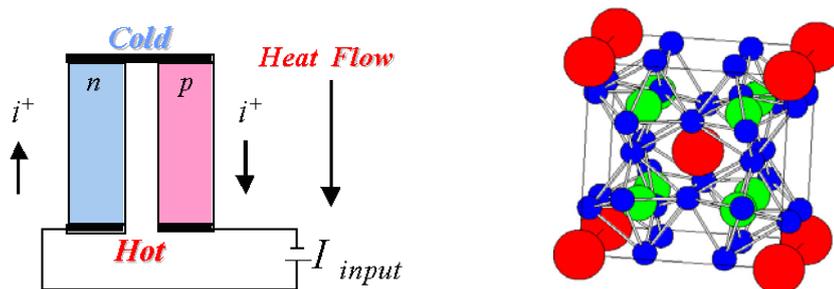
K _____ 800 (填>, <或=); 依据是_____。

4. 在 AtI 中加入 I_2 和 I^- 的混合溶液, 滴加 $AgNO_3$ 溶液, 发现所得沉淀中只有 AgI 而没有共沉淀的 $AgAt$ (如果有 $AgAt$, 必然会被共沉淀), 然而在上述产物中加入 $Pb(IO_3)_2$ 却发现没有砷的共沉淀。写出有关化学方程式, 解释上述实验现象。

5. 已知室温下 ICH_2COOH 的 $pK_a=3.12$, 由此可推断 $AtCH_2COOH$ 的 pK_a _____ 3.12 (填>, <或=); 理由是_____。

第二题 (12 分)

为纪念 1905 年爱因斯坦连续发表 6 篇论文导致物理学大变革 100 周年, 今年被定为国际物理年。本题涉及的“热电效应”机理也是爱因斯坦首先阐释的, 即他提出的被后人称为“爱因斯坦振荡器”的独立振荡原子与温度关系的模型。



1. 左上图是热电效应之一的图解。给出图中所有英文单词 (或词组) 及物理学符号的意义, 并为此图写一篇不超过 200 字 (包括标点符号等) 的说明文。

2. 右上图是化学家合成的能实现热电效应的一种晶体的晶胞模型。图中的大原子是稀土原子, 如镧; 小原子是周期系第五主族元素, 如铋; 中等大小的原子是周期系 VIII 族元素, 如铁。按如上结构图写出这种热电晶体的化学式。给出计算过程。提示: 晶胞的 6 个面的原子数相同。设晶体中铋的氧化态为 -1, 镧的氧化态为 +3, 问: 铁的平均氧化态多大?

第三题 (10 分)

等摩尔的丙酮和过氧化氢混合, 在盐酸催化下生成白色粉末 A 和水, 反应进行完全, 产物分子总数是反应物分子总数的 $2/3$ 。A 在撞击、摩擦和加热时发生爆炸, 被称为熵炸弹。

1. A 分子中氧的化学环境相同。画出 A 的立体结构 (H 原子不必画出)。
2. A 发生爆炸生成丙酮等物质, 并不燃烧起火。写出爆炸的反应方程式。
3. 为什么 A 被称为“熵炸弹”?

4. 合成 A 是十分危险的, 不慎会在合成时瞬即发生爆炸, 例如, 温度稍高, 反应将生成 A 的同系物 B, B 的相对分子质量为 A 的 $2/3$ 。画出 B 的结构; B 比 A 更容易爆炸, 应如何从结构上理解? (注: 在 H_2O_2 分子中的 $H-O-O$ 夹角约 95° , 面夹角约 112° 。)

第四题 (6分)

本题涉及 3 种组成不同的铂配合物, 它们都是八面体的单核配合物, 配体为 OH^- 和/或 Cl^- 。

1. $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液与等摩尔 NH_3 反应, 生成两种铂配合物, 反应式为:

2. $\text{BaCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应 (摩尔比 2 : 5), 生成两种产物, 其中一种为配合物, 该反应的化学方程式为:

第五题 (8分)

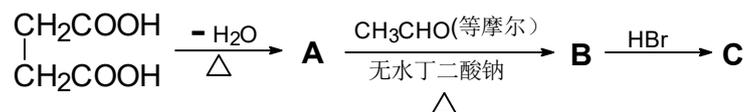
气态废弃物中的硫化氢可用下法转化为可利用的硫: 配制一份电解质溶液, 主要成分为: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (200g/L) 和 KHCO_3 (60g/L); 通电电解, 控制电解池的电流密度和槽电压, 通入 H_2S 气体。写出相应的反应式。

已知: $\varphi^\ominus(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})=0.35\text{V}$;

KHCO_3 溶液中的 $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)\sim-0.5\text{V}$; $\varphi(\text{S}/\text{S}^{2-})\sim-0.3\text{V}$

第六题 (13分)

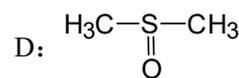
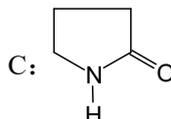
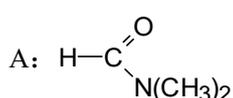
写出下列反应的每步反应的主产物 (A、B、C) 的结构式; 若涉及立体化学, 请用 Z、E、R、S 等符号具体标明。



B 是两种几何异构体的混合物。

第七题 (8分)

1. 给出下列四种化合物的化学名称:



2. 常用上述溶剂将芳香烃和丁二烯等化工原料从石油馏分中抽提出来, 请简要说明它们的作用原理。

3. 选出下列顺磁性物种 (用物种前面的字母表示):



第八题 (12分)

LiCl 和 KCl 同属 NaCl 型晶体, 其熔点分别为 614°C 和 776°C 。 Li^+ 、 K^+ 和 Cl^- 的半径分别为 76pm 、 133pm 和 181pm 。在电解熔盐 LiCl 以制取金属锂的生产工艺中, 加入适量的 KCl 晶体, 可使电解槽温度下降至 400°C , 从而使生产条件得以改善。

1. 简要说明加入熔点高的 KCl 反而使电解温度大大下降的原因；
2. 有人认为，LiCl 和 KCl 可形成固溶体（并画出了“固溶体的晶胞”）。但实验表明，液相 LiCl 和 KCl 能以任意比例混溶而它们的固相完全不混溶（即不能生成固溶体！）。请解释在固相中完全不混溶的主要原因。
3. 写出计算 LiCl 和 KCl 两种晶体密度之比的表达式（须包含离子半径的符号）；
4. 在 KCl 晶体中，K⁺离子占据由 Cl⁻离子围成的八面体空隙，计算相距最近的八面体空隙中心之间的距离。
5. 实验证明，即使产生了阳离子空位，KCl 晶体在室温下也不导电。请通过计算加以说明。

第九题（12分）

一种鲜花保存剂（preservative of cut flowers）B 可按以下方法制备：

把丙酮肟、溴乙酸、氢氧化钾混合在 1, 4-二氧六环（溶剂）中反应，酸化后用乙醚提取，蒸去乙醚后经减压蒸馏析出中间产物 A，A 用 1:1 盐酸水溶液水解，水解液浓缩后加入异丙醇（降低溶解度），冷却，即得到晶态目标产物 B，B 的熔点 152~153℃（分解），可溶于水，与 AgNO₃ 溶液形成 AgCl 沉淀。

用银定量法以回滴方式（用 NH₄SCN 回滴过量的 AgNO₃）测定目标产物 B 的相对分子质量，实验过程及实验数据如下：

①用 250 毫升容量瓶配制约 0.05mol/L 的 AgNO₃ 溶液，同时配置 250mL 浓度相近的 NH₄SCN 溶液。

②准确称量烘干的 NaCl 207.9mg，用 100 毫升容量瓶定容。

③用 10 毫升移液管移取上述 AgNO₃ 溶液到 50 毫升锥瓶中，加入 4mL 4mol/L HNO₃ 和 1mL 饱和铁铵矾溶液，用 NH₄SCN 溶液滴定，粉红色保持不褪色时为滴定终点，三次实验的平均值为 6.30mL。

④用 10 毫升移液管移取 NaCl 溶液到 50 毫升锥瓶中，加入 10mL AgNO₃ 溶液、4mL 4mol/L HNO₃ 和 1mL 饱和铁铵矾溶液，用 NH₄SCN 溶液回滴过量的 AgNO₃，三次实验结果平均为 1.95mL。

⑤准确称量 84.0mg 产品 B，转移到 50 毫升锥瓶中，加适量水使其溶解，加入 10mL AgNO₃ 溶液、4mL 4mol/L HNO₃ 和 1mL 饱和铁铵矾溶液，用 NH₄SCN 溶液回滴，消耗了 1.65mL。

⑥重复操作步骤⑤，称量的 B 为 81.6mg，消耗的 NH₄SCN 溶液为 1.77mL；称量的 B 为 76.8mg，消耗的 NH₄SCN 溶液为 2.02mL。

1. 按以上实验数据计算出产物 B 的平均相对分子质量。

用质谱方法测得液相中 B 的最大正离子的相对式量为 183。

2. 试写出中间产物 A 和目标产物 B 的结构式。

第十题（10分）

据世界卫生组织统计，全球约有 8000 万妇女使用避孕环。常用避孕环都是含金属铜的。据认为，金属铜的避孕机理之一是，铜与子宫分泌物中的盐酸以及子宫内的空气反应，

生成两种产物，一种是白色难溶物 S，另一种是酸 A。酸 A 含未成对电子，是一种自由基，具有极高的活性，能杀死精子。

1. 写出铜环产生 A 的化学方程式。
2. 画出 A 分子的立体结构。
3. 给出难溶物 S 和酸 A 的化学名称。
4. A 是一种弱酸， $pK=4.8$ 。问：在 $pH=6.8$ 时，A 主要以什么形态存在？

参考答案

第一题 (9分)

1. ${}_{83}^{209}\text{Bi} + {}_2^4\text{He} = {}_{85}^{211}\text{At} + 2{}_0^1n$ (2分)
2. $<$ AtI 是极性分子 (1.5分)
3. $>$ 形成 X_3^- 离子的能力 $\text{I}_3^- > \text{Br}_3^- > \text{Cl}_3^-$ (1.5分)
4. $\text{AtI} + 2\text{I}_2 + 5\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{AgI} + \text{AtO}_3^- + 6\text{H}^+$ (2分, 把 I_2 改为 I_3^- 也可, 但仍应配平)
 AtO_3^- 与 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 共沉淀 (1分)。
5. $>$ AtCH₂COOH 分子中的砷的吸电子效应比 ICH₂COOH 中的碘小 (1分)

第二题 (12分)

1. input: 输入 hot: 热(端) cold: 冷(端) heat flow: 热流 I: 电流强度
n: n型半导体 p: p型半导体 i^+ : 正电流 (各 0.25分)

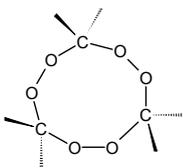
向热电材料构成的半导体的 n-p 结的远端输入外电流, 半导体发生空穴导电, 电流流经 n-p 结时发生复合, 外电流输入的能量转化为热流, 使 n-p 结的温度越来越低, 而其远端的温度越来越高, 即有类似冰箱制冷的效应。(4分)

2. 化学式: $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (2分) (写 $\text{La}_2\text{Fe}_8\text{Sb}_{24}$ 扣 1分)

铁的氧化态: $9/4 = 2.25$ (1分)

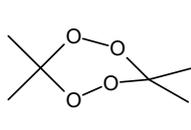
晶胞里有 2 个 La 原子 (处于晶胞的顶角和体心); 有 8 个 Fe 原子 (处于锑形成的八面体的中心); 锑八面体是共顶角相连的, 平均每个八面体有 $6/2 = 3$ 个锑原子, 晶胞中共有 8 个八面体, $8 \times 3 = 24$ 个锑原子; 即: $\text{La}_2\text{Fe}_8\text{Sb}_{24}$ 。(3分, 其他合理过程也可)

第三题 (10分)

1.  (4分, , 分子中 C-O-O-C 不在一个平面上)

2. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6 = 3\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_3$ (2分, 或 $3/2\text{O}_2$)

3. 爆炸反应不是燃烧反应, 能量改变不大, 是由于生成大量气态小分子导致的熵增加效应, 因而称为“熵炸弹”。

4.  ()

B 是双聚分子, 分子的六元环不能满足过氧团的正常键角 (C-O-O-C 面间角和 C-O-O 键角) 的需要, 导致分子张力太大而不稳定。(3分)

第四题 (6分)

1. $2\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2] + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] + \text{H}_2[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$
或 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + (\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$ 或 $\text{NH}_4\text{H}[\text{PtCl}_6] + \text{NH}_4\text{H}[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$ (3分)
2. $2\text{Ba}[\text{PtCl}_6] + 5\text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{Ba}[\text{PtCl}(\text{OH})_5] + 5\text{BaCl}_2$ (3分)

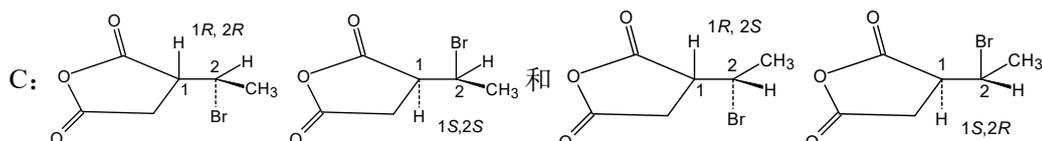
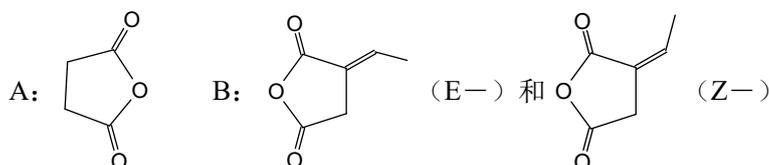
第五题 (8分)

阳极反应: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (2分)

阴极反应： $2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2$ (2分)

涉及硫化氢转化为硫的总反应： $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2\text{HCO}_3^- + \text{S}$
(4分)

第六题 (13分)



对应于 E-式

对应于 Z-式

A 式 1 分；B 式 4 分（每式 1 分，标示各 1 分）；C 式 8 分（每式 1 分，标示各 0.5 分）
对应错误或标示错误均不得分。

第七题 (8分)

1. A: N, N-二甲基甲酰胺 B: 的名称: 乙二醇二甲醚
C: 丁内酰胺或 α -吡咯烷酮 D: 二甲亚砷或 2-氧代四氢吡咯 (2分, 各 0.5分)
2. 芳香烃和丁二烯等有离域 π 键, 分子中的电子容易被这些极性溶剂诱导极化, 因而溶解于其中, 使它们与烷烃分离。(3分)
3. 顺磁性物种是: A、D (3分)

第八题 (12分)

1. 熔点降低效应; 或形成有低共熔点的二元体系; 或固相不互溶, 而在液相中产生混合熵。(2分: 三者中答出任一者可得 2分)
2. 在固相中, 离子呈周期性排列, 对“相似相溶”的“相似条件”的要求比液相中严格得多。LiCl 和 KCl 的结构型式相同, Li^+ 和 K^+ 的电价相等, Li 和 K 的电负性差别也有限。显然, 两个组分在固相中完全不互溶于 Li^+ 和 K^+ 的半径差别太大。(2分, 关键要回答出最后一句话)

$$3. \frac{D_{\text{LiCl}}}{D_{\text{KCl}}} = \frac{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{LiCl}}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{KCl}}} = \frac{4 \times M_{\text{LiCl}}}{a_{\text{LiCl}}^3 \times N_A} = \frac{M_{\text{LiCl}}}{M_{\text{KCl}}} \times \frac{a_{\text{KCl}}^3}{a_{\text{LiCl}}^3} = \frac{M_{\text{LiCl}}}{M_{\text{KCl}}} \times \left[\frac{(r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-}) \times 2}{(r_{\text{Li}^+} + r_{\text{Cl}^-}) \times 2} \right]^3 =$$

$$\frac{M_{\text{LiCl}}}{M_{\text{KCl}}} \left[\frac{(r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{(r_{\text{Li}^+} + r_{\text{Cl}^-})} \right]^3 \quad (2分, 只写出最后的表达式也可)$$

$$4. \frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{\sqrt{2}}{2}(r_{K^+} + r_{Cl^-}) \times 2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(133 + 181) \times 2 \text{ pm} = 444 \text{ pm}$$

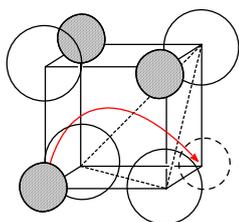
(2分; 方法正确但结果算错扣0.5分)

5. 可按如下思路说明: 离子晶体能够导电是由于离子离开原位而迁移到距离最近的空位所致。迁移中必须经过由异号离子围成的最小窗孔。比较离子半径和窗孔的大小, 可判断能否发生迁移, 即能否成为快离子导体。

取体积为 KCl 正当晶胞体积 1/8 的小立方体 (见图) 来考虑。三个分布在正当晶胞 0, 0; 0, 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2 位置的 Cl^- 围成的三角形半径为:

$$\frac{2}{3} \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a \right)^2 - \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - r_{Cl^-} = \frac{\sqrt{6}}{6}a - r_{Cl^-} = \frac{\sqrt{6}}{6}(r_{K^+} + r_{Cl^-}) \times 2 - r_{Cl^-} = \frac{\sqrt{6}}{3}(133 \text{ pm} + 181 \text{ pm}) - 181 \text{ pm} = 75.4 \text{ pm}$$

该半径远小于 K^+ 的半径, K^+ 不能穿过此窗口, 因而 KCl 晶体不能成为固体离子导体。



大白球为 Cl^- , 黑球为 K^+ , 虚线球为空位

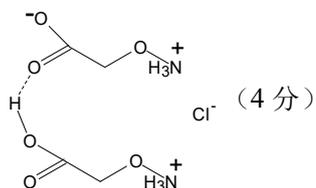
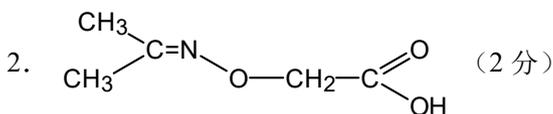
(4分; 思路和方法正确但计算结果错误可得2分)。

第九题 (12分)

1. 计算过程: 先计算体积比; 然后标定硝酸银的浓度; 用标定的硝酸银计算目标产物的摩尔质量。

结果: $AgNO_3$ 的浓度为 0.0515 mol/L B 的相对分子质量: 220 (近似值) (6分)

9-2 O-羧甲基丙酮脞, 二聚氨氧乙酸一盐酸盐



第十题 (10分)

1. $Cu + HCl + O_2 = CuCl + HO_2$ (3分)



3. A: 超氧酸 (2分)

4. 几乎完全电离为超氧离子 (2分)