

# 第 40 届国际化学奥林匹克 理论试题

(中文版—中国代表队翻译)

2008 年 7 月 17 日

匈牙利 布达佩斯

## 说 明

- 在试卷（也是答卷）的每一页上写上你的姓名和参赛号。
- 考试时间为 5 小时。只有发出开始（**START**）指令后方可开始答题。
- 只能使用组委会提供的笔和计算器。
- 所有答案必须写在答卷纸上指定的矩形框内，写在任何其他地方均不予评判。若需要，可在试（答）卷纸背面打草稿。
- 凡要求计算者，必须将算式写在适当的矩形框内。若只写出最终的正确结果，则不得分。
- 做完试题后，必须将试（答）卷装入提供的信封，但不要封口。
- 当发出停止（**STOP**）指令后必须立即停止工作。延迟 3 分钟交卷将取消你的考试资格。
- 未经监考人员允许，不得离开座位。
- 本试（答）卷共 26 页（含封页）。
- 若提出要求，可提供本试题的英文版本（Official English version）。

## 常量和表达式

阿伏伽德罗数	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	理想气体状态方程	$pV = nRT$
气体常量	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	吉布斯能	$G = H - TS$
法拉第常量	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
普朗克常量	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	能斯特方程	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
光速	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	光子能量	$E = \frac{hc}{\lambda}$
摄氏零度标度	273.15 K	朗伯一比耳定律	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

在关于平衡常数的计算中, 所有浓度都以标准浓度 ( $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ ) 为参考。在本试题中, 所有气体都被视为理想气体。

周期表 (附有相对原子质量)

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

姓名:

参赛号: CHN-

## 第 1 题

占总成绩 6%

1a	1b	1c	1d	第 1 题
4	2	8	8	22

一个盛有稀酸的瓶子上的标签破损，只能读出其浓度。现有 pH 计一台，测量结果显示，氢离子浓度与标签上所标浓度相等。

- a) 若将该溶液稀释十倍，pH 改变一个单位，写出 4 种可能存在于该溶液中的酸的化学式。

--	--	--	--

- b) 此稀溶液中可能含有硫酸吗？

硫酸：  $pK_{a2} = 1.99$

是  否

如果回答“是”，计算溶液的 pH (或至少估算该值)，写出计算过程。

pH:

姓名:

参赛号: CHN-

c) 此溶液中可能含有乙酸吗?

乙酸:  $pK_a = 4.76$

是  否

如果回答“是”, 计算溶液的 pH (或至少估算该值), 写出计算过程。

pH:

姓名:

参赛号: CHN-

d) 此溶液中可能含有 EDTA(乙二胺四乙酸)吗? 你可以进行合理近似。

EDTA:  $pK_{a1} = 1.70$ ,  $pK_{a2} = 2.60$ ,  $pK_{a3} = 6.30$ ,  $pK_{a4} = 10.60$

是  否

如果回答“是”，计算它的浓度。

EDTA:

姓名:

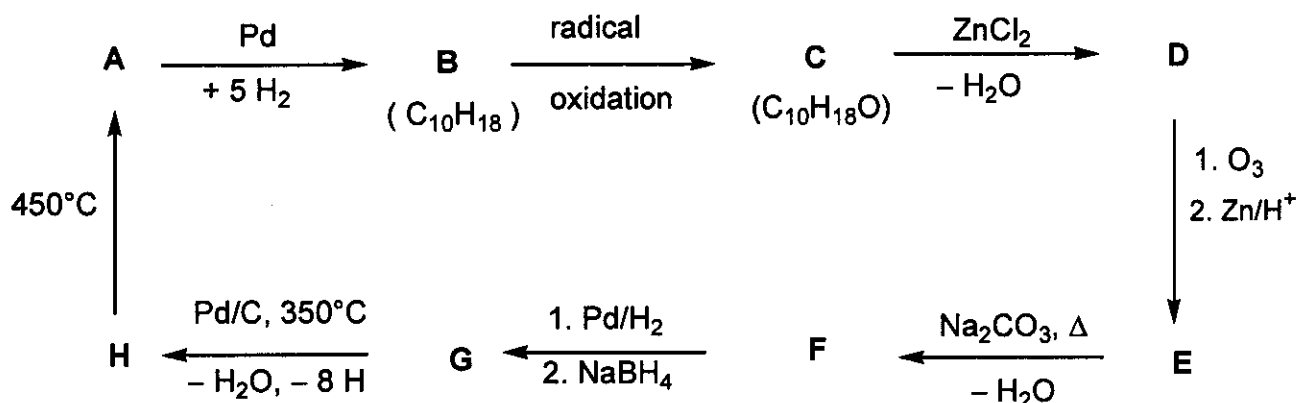
参赛号: CHN-

第 2 题

占总成绩 7%

第 2 题
18

根据下面图式中所给出的信息, 确定化合物 A—H 的结构 (不需标明立体化学):



注: radical—自由基, oxidation—氧化

提示:

- A 是一种常见的芳香烃。
- C 的己烷溶液与金属钠反应 (可以观察到有气体放出), 但 C 不与铬酸反应。
- $^{13}\text{C}$  核磁共振谱图显示 D 和 E 仅含有两种  $\text{CH}_2$  基团。
- 当把 E 的溶液与碳酸钠加热时, 首先生成一种不稳定的中间产物, 此中间产物脱水生成 F。

A	B	C	D
H	G	F	E

姓名:

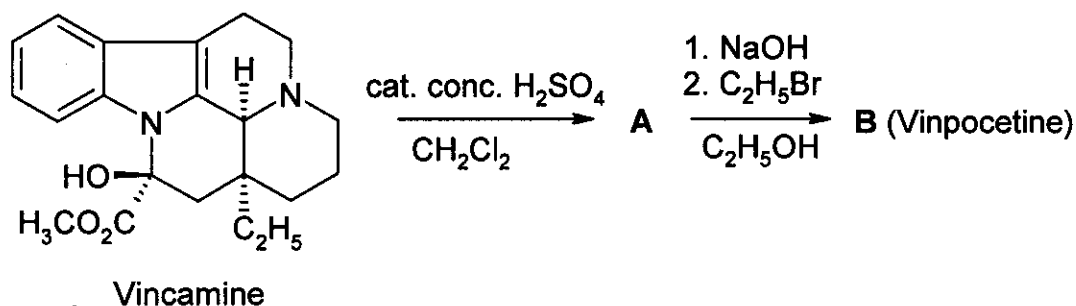
参赛号: CHN-

第 3 题

占总成绩 6%

3a	3b	3c	第 3 题
4	8	2	14

长春西汀[Vinpocetine (Cavinton®, Calan®)]是在匈牙利研发出的最畅销的新药之一。它是从一种天然化合物前体(+)-长春蔓胺(Vincamine, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)制备的,此天然化合物前体从小蔓长春花(*Vinca minor*)中分离得到。通过下列两步反应将长春蔓胺(Vincamine)转化为长春西汀(Vinpocetine):



所有化合物(A—F)都是光学纯(enantiomerically pure)的化合物。

- A 的元素组成是: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%。
- B 有另外 3 种立体异构体。

a) 推测中间产物 A 与长春西汀(B)的结构。

A	B
---	---

药物研究文献相当大的部分是关于药物代谢研究。长春西汀(B)有四种主要的代谢物:其中 C 和 D 是通过水解或水合反应形成,而 E 和 F 是氧化产物。



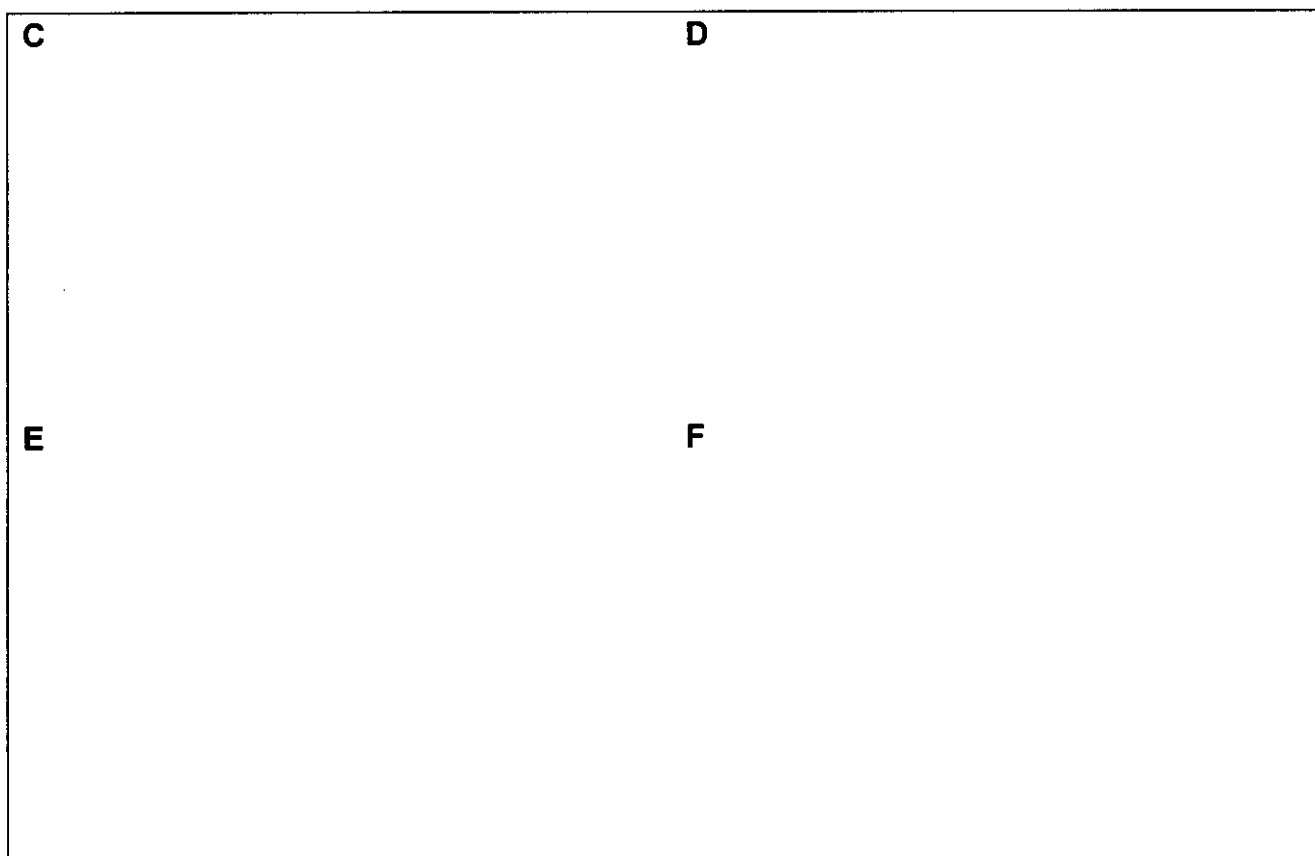
姓名:

参赛号: CHN-

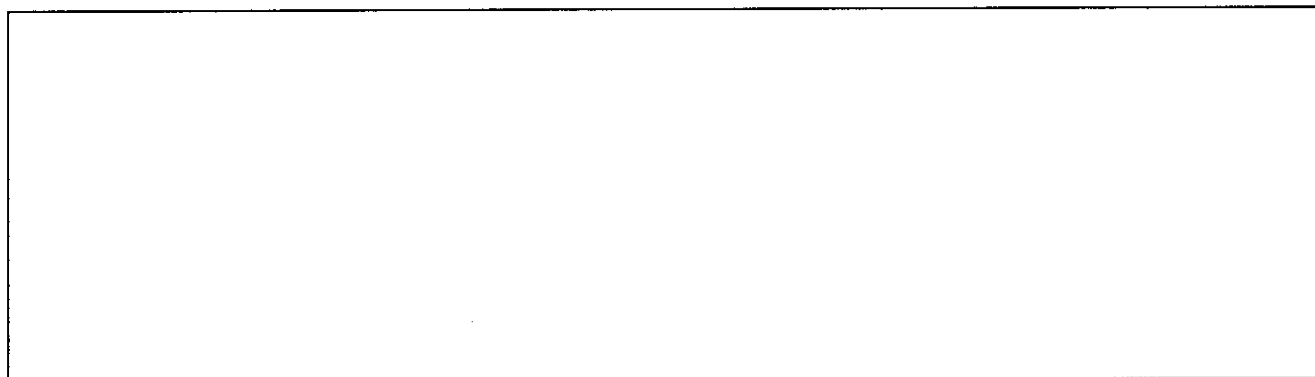
提示:

- 代谢产物的酸性按  $C \gg E \gg D$  的顺序减弱。F 不含酸性氢。
- C 和 E 各有另外 3 种立体异构体，而 D 和 F 各有另外 7 种立体异构体。
- F 是一种稠五环偶极子 (pentacyclic zwitterion)，它与 E 具有相同的元素组成: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%。
- 从 B 形成 E 是按照亲电方式进行的。
- 从 B 形成 D 既是区域选择性的，又是立体选择性的。

b) 推测代谢产物 C、D、E 和 F 各一种可能的结构。



c) 画出 B 的一种共振结构式，这种结构式可用来解释 B 区域选择性地生成 D，而不生成另一种区域异构体。



姓名:

参赛号: CHN-

## 第 4 题

占总成绩 6%

4a	4b	4c	4d	4e	第 4 题
6	2	6	8	6	28

环氧化合物的一种主要转化途径是开环反应，可以通过多种途径完成。

酸催化反应通过类正离子（类碳鎓离子）物种进行。带取代基环氧化合物的开环（C—O 键断裂）方向取决于碳鎓离子（碳正离子）中间体的稳定性。碳正离子中间体愈稳定，愈容易形成。但是，若是叔碳、苄基或者烯丙基，只能够形成敞开的碳正离子（open carbenium ion）（平面结构）。

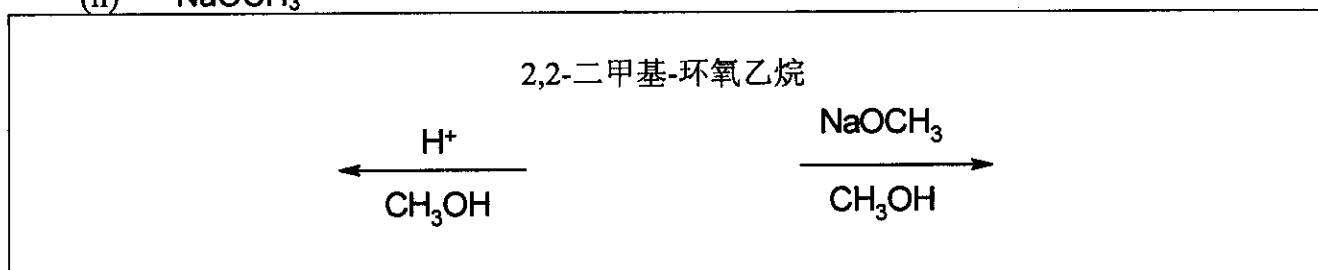
碱催化过程，立体位阻较小的 C—O 键的断裂是主要方式。

在解答整个问题的过程中，一定要一直注意立体化学问题。标注立体化学时，用

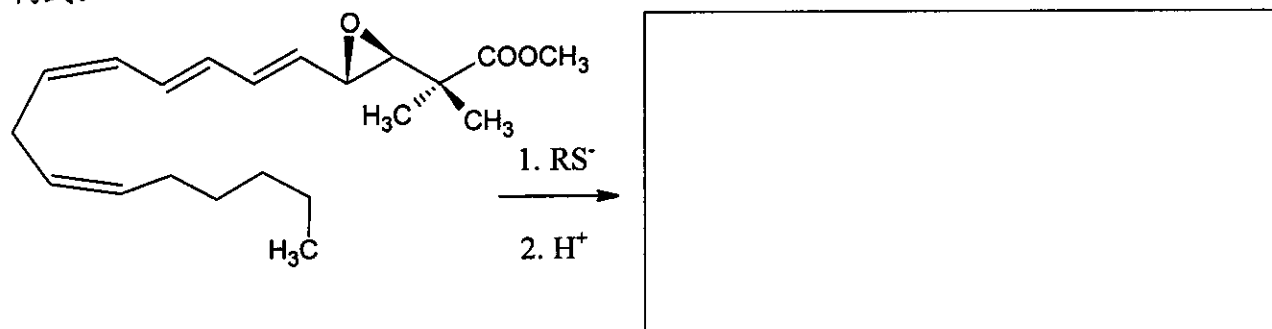
—— 符号，不要用其它符号。

a) 2,2-二甲基-环氧乙烷（1,2-环氧-2-甲基丙烷）在低温下与甲醇反应，分别被下列化合物催化，画出反应物和主要产物的结构式。

- (i) 硫酸
- (ii)  $\text{NaOCH}_3$



b) 用硫醇负离子 ( $\text{RS}^-$ ) 对白三烯 (Leukotriene) 衍生物进行环氧开环，画出主要产物的结构式。



烷基环氧化合物的转化也可以使用不同的多孔的酸性硅铝酸盐进行催化。除开环之外，环化二聚是主要反应途径，通过环化二聚主要生成 1,4-二噁烷衍生物（1,4 位是氧原子的六元饱和环）。

姓名:

参赛号: CHN-

- c) 当起始化合物是(*S*)-2-甲基环氧乙烷((*S*)-1,2-环氧丙烷)时, 画出最有可能的1,4-二噁烷衍生物的结构式以及反应物的结构式。

(*S*)-2-甲基环氧乙烷

产物

- d) 当进行反应的是(*R*)-1,2-环氧-2-甲基丁烷((*R*)-2-甲基-2-乙基环氧乙烷)时, 画出一种(几种)取代的1,4-二噁烷衍生物的结构式, 同时也画出反应物的结构式。

(*R*)-1,2-环氧-2-甲基丁烷:

- e) 当用外消旋的1,2-环氧-2-甲基丁烷(2-甲基-2-乙基环氧乙烷)进行反应时, 画出一种(几种)取代的1,4-二噁烷衍生物的结构式。

姓名:

参赛号: CHN-

第 5 题

占总成绩 7%

5a	5b	第 5 题
67	33	100

**A** 和 **B** 是白色结晶物质。二者在水中的溶解度均较高, 在温和的加热条件下 (高至 200 °C) 不发生变化, 但温度较高则会分解。当将含 20.00 g **A** 的水溶液 (显弱碱性,  $\text{pH} \approx 8.5-9$ ) 加到含 11.52 g **B** 的水溶液 (显弱酸性,  $\text{pH} \approx 4.5-5$ ) 中, 生成白色沉淀 **C**, **C** 经过滤、洗涤和干燥后称重, 为 20.35 g。滤液基本上是中性的, 与酸化的 KI 溶液反应后显棕色。当加热至沸, 滤液蒸发, 不留任何残渣。

隔绝空气加热 **A** 制得白色固体 **D**。**D** 和水的反应放热, 得到无色溶液。将这种溶液置于敞开的容器中, 会慢慢形成白色固体沉淀 **E**, 留下水。室温下将固体 **D** 长时间暴露在空气中, 也会转化为 **E**。但是, 将 **D** 在空气中加热到 500 °C, 产生另一种白色物质 **F**, **F** 几乎不溶于水, 其质量仅为由相同质量 **D** 所形成的 **E** 的质量的 85.8%。**F** 与酸化的 KI 溶液反应后显棕色。

**E** 可以重新变回 **D**, 但是, 要实现这一目的, 需要灼烧至 1400 °C 以上。**B** 和 **D** 在水中反应形成沉淀 **C**, 伴有一种特殊气味。

a) 写出物质 **A** - **F** 的化学式。

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

b) 写出题目中提到的所有反应的配平的方程式。( **B** 的热分解不要求。 )

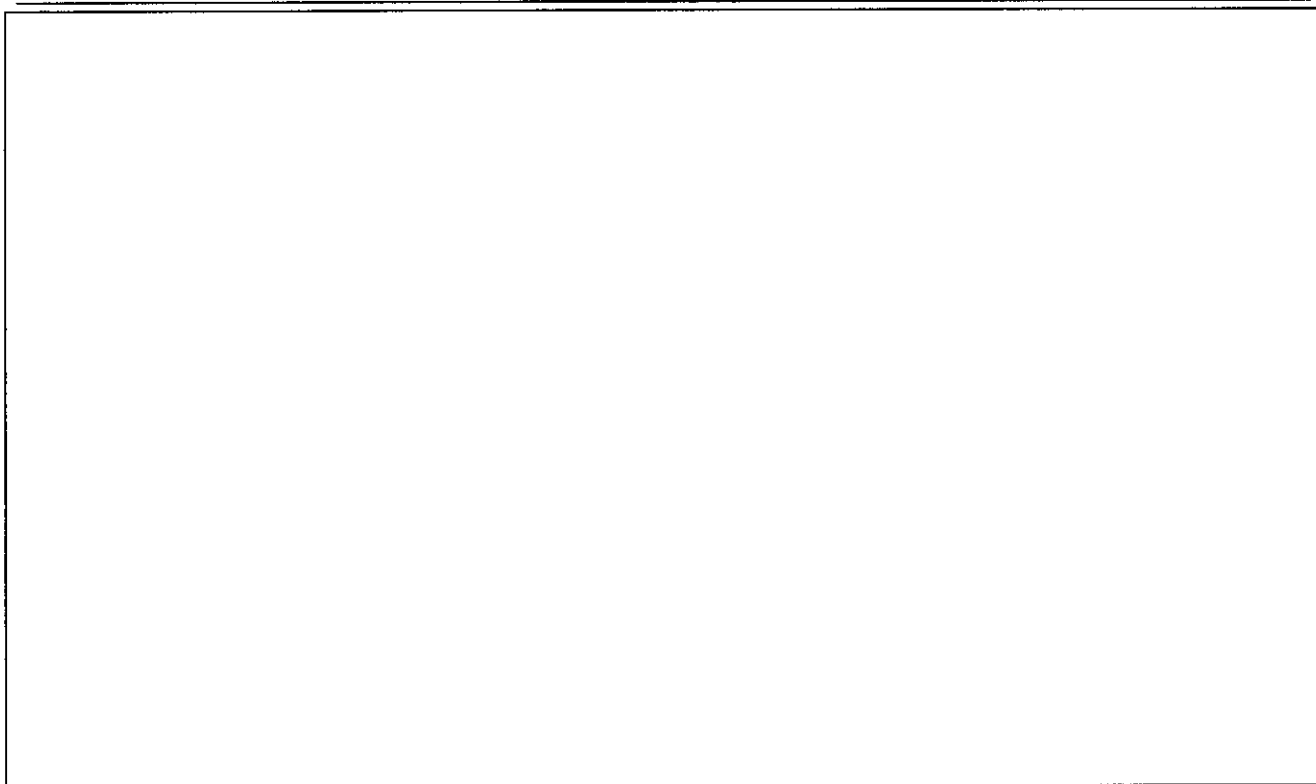
方程式:

姓名:

参赛号: CHN-

---

---



姓名:

参赛号: CHN-

## 第 6 题

占总成绩 7%

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	第 6 题
3	5	3	6	6	12	10	45

当将氯气通入近冰点的水中时，可以观察到一种带有绿色的羽毛状固体沉淀。其它气体（如甲烷和稀有气体）也可形成类似的沉淀物。这些物质非常有趣，因为据说有大量的名为甲烷-水合物的物质存在于自然界（与以其它形式存在的天然气储量相当）。

这些沉淀均有相关的结构。在稍高于其冰点，水分子形成氢键键合的结构。气体分子填入这种水结构中相当大的空穴中而稳定此骨架，形成包合物。

氯的包合物晶体与甲烷的包合物晶体具有相同的结构。它们的主要特征是由 20 个水分子形成的十二面体。晶体的晶胞可以看成这些近似球状的十二面体按体心立方排列，十二面体通过处于晶胞面上的另外的水分子相连接，每个面上有两个水分子。晶胞的边长为 1.182 nm。

这种结构中有两种空穴。一种是十二面体的内部空间（A）。这些空穴比另一种空穴(B)要小一些，每个晶胞有 6 个 B 空穴。

a) 一个晶胞中有多少 A 型空穴？

b) 计算一个晶胞中有多少个水分子。

c) 如果所有的空穴中都含有一个客体分子，计算水分子数目与客体分子数目之比。

d) 在 0 – 10 °C 条件下形成的甲烷水合物具有 c) 中所述的结构。计算该包合物的密度。

密度:

姓名:

参赛号: CHN-

e) 氯的水合物的密度为  $1.26 \text{ g/cm}^3$ , 计算该晶体中水分子数目与客体分子数目之比。

比例:

在一个完美的氯的水合物晶体中, 氯有可能哪种填入空穴? 单选或多选。

部分 A     部分 B     所有的 A     所有的 B

共价半径反映的是以共价键结合的原子之间的距离。非共价键或范德华半径给出的是非键合的原子大小(按刚性球模型处理)。

原子	共价半径(pm)	非键半径(pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

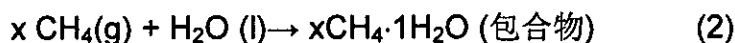
姓名:

参赛号: CHN-

f) 以这些原子的共价半径和非键半径为基础, 估算可能存在的空穴的平均半径的下限和上限。给出原因。

$< r(A) <$	$< r(B) <$
------------	------------

让我们考虑以下过程:



g) 在 4°C 条件下, 对于给定的反应方向, 下表中与这些反应相对应的摩尔量的符号如何? 填入 -, 0 或 + 号。

	符号
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	



姓名:

参赛号: CHN-

## 第 7 题

占总成绩 8%

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	第 7 题
2	1	4	2	8	5	8	12	42

连二硫酸根离子( $S_2O_6^{2-}$ )是一种较为惰性的无机离子。它的制法如下: 不断向冰冷的水中通入  $SO_2$  气体的同时分批少量地加入二氧化锰。在此条件下, 形成连二硫酸根和硫酸根。

a) 写出这两个反应的配平的方程式。

当反应完成后, 向混合物中加入  $Ba(OH)_2$  直到硫酸根沉淀完全。随后加入  $Na_2CO_3$ 。

b) 写出加入  $Na_2CO_3$  后发生的反应的配平方程式。

之后, 通过蒸发部分溶剂使连二硫酸钠结晶析出。所得晶体易溶于水, 与  $BaCl_2$  溶液不产生沉淀。当将固体加热并维持在  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , 失重 14.88%; 所得白色粉末溶于水, 与  $BaCl_2$  溶液不产生沉淀。原晶体的另一份样品在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  加热数小时后, 失重 41.34%; 所得白色粉末溶于水, 与  $BaCl_2$  溶液作用产生白色沉淀。

c) 给出所制备晶体的组成并写出两个加热过程所发生反应的配平方程式。

化学式:

方程式 ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):

方程式 ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

姓名:

参赛号: CHN-

尽管连二硫酸根在热力学上是一种较好的还原剂, 室温下它在溶液中并不与氧化剂发生反应。但是, 在 75°C, 它在酸性溶液中可以被氧化。以溴作为氧化剂, 进行了一系列的动力学实验。

d) 写出溴与连二硫酸根反应的配平的方程式。

测定出 75°C 下系列实验的反应初始速率( $v_0$ )。

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$v_0$ (nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

e) 确定该反应分别对  $\text{Br}_2$ 、 $\text{H}^+$  和  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  的级数; 写出实验速率方程以及速率常数的数值与单位。

反应级数:      对  $\text{Br}_2$ :                      对  $\text{H}^+$ :                      对  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :

实验速率方程:

k:

姓名:

参赛号: CHN-

在类似的实验中,  $75^{\circ}\text{C}$  的条件下, 氯、溴酸根离子、过氧化氢和铬酸根离子都被用作氧化剂。这些过程的速率方程与前面溴参与反应的情况类似, 速率常数的单位均相同, 数值分别为  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 和  $2.54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )。

不加任何氧化剂, 也进行了酸性连二硫酸钠溶液的实验。当利用 UV 分光光度法检测变化过程时, 观察到在  $275 \text{ nm}$  附近缓慢出现一个新的吸收带。尽管硫酸氢根离子是可以检测到的反应产物, 但它并不吸收  $200 \text{ nm}$  以上波长的光。

f) 给出引起这种新吸收带的主要物种的化学式, 写出在未加氧化剂的条件下所发生反应的配平方程式。

物种:

反应式:

为跟踪在  $275 \text{ nm}$  处的吸收, 进行了如下实验, 起始浓度:  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$ , 温度为  $75^{\circ}\text{C}$ 。得到了一个半衰期为 10 小时 45 分的准一级动力学曲线。

g) 计算反应的速率常数。

k:

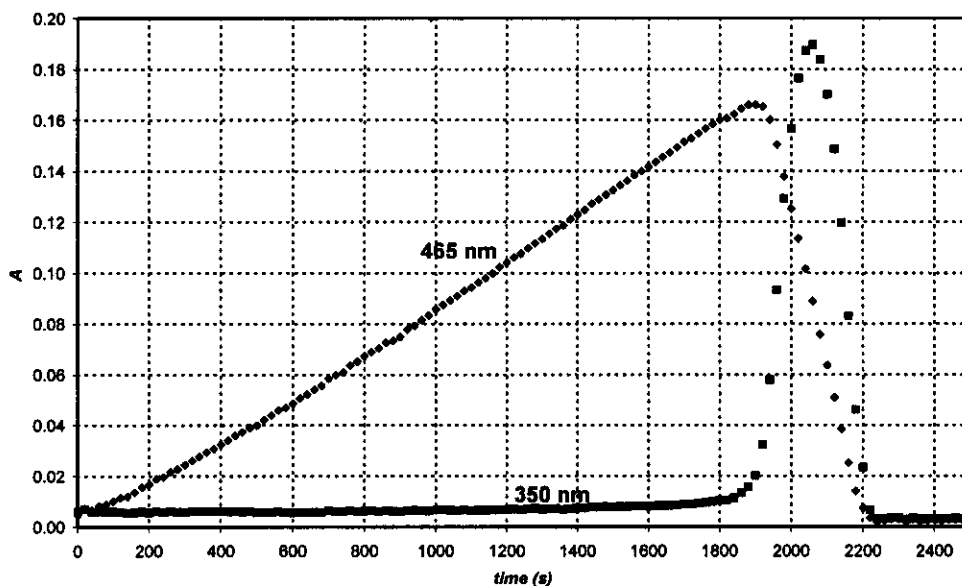
给出使用氧化剂的反应的决速步骤的配平方程式。

决速步骤方程:

用高碘酸根离子 (水溶液中以  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  的形式存在) 作为连二硫酸根的氧化剂, 在  $75^{\circ}\text{C}$  下进行同样的实验, 选取两个不同波长测得的两条动力学曲线绘于下图中。起始浓度分别为  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$ 。在  $465 \text{ nm}$  只有  $\text{I}_2$  的吸收, 其摩尔吸光系数是  $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在  $350 \text{ nm}$  只有  $\text{I}_3^-$  的吸收, 其摩尔吸光系数是  $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。光程为  $0.874 \text{ cm}$ 。

姓名:

参赛号: CHN-



(A—吸光度; time—时间)

- h) 写出 465 nm 波长下吸光度增加区和 465 nm 波长下吸光度降低区所发生的化学反应的配平方程式。

增加区:

降低区:

计算在 465 nm 测定的动力学曲线上最大吸收所对应的时间。

$t_{\text{最大}}$ :

估算 465 nm 处测定的动力学曲线增加区与降低区的斜率之比。

斜率比:

姓名:

参赛号: CHN-

## 第 8 题

占总成绩 7 %

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	第 8 题
3	3	4	3	3	2	7	3	5	33

Z 是一个有灵气的女学生, 她的研究项目是表征所有三价镧系元素离子与新近设计的配体的配合作用。一天, 她用一台分光光度计监测 Ce(III) 与一个较差的络合剂的紫外-可见光吸收光谱。她注意到在 12 小时的实验结束时, 封闭的比色池内产生了一些小气泡。她很快认识到配体的存在对气泡的形成并不是必须的, 于是便用酸化的 CeCl<sub>3</sub> 溶液继续实验。当她将溶液放在光源未打开的分光光度计中时, 始终不会形成气泡。接着, Z 同学用一个小石英烧瓶进行实验, 在其中插入一个氯离子选择电极, 并从中定时取样用于分光光度测量。她用两种不同浓度的 NaCl 溶液校正了氯离子选择电极, 得到如下结果:

$c_{\text{NaCl}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$E$ (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

a) 写出根据电极电压读数( $E$ )计算未知样品中氯离子浓度的公式。

[Cl<sup>-</sup>] =

Z 同学也测定了 295 nm 处 Ce<sup>3+</sup> 的摩尔吸光系数( $\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); 稳妥起见, 她还测定了该波长处 Ce<sup>4+</sup> 的摩尔吸光系数( $\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )。

b) 写出由 CeCl<sub>3</sub> 溶液在 295 nm 处的吸光度读数( $A$ )计算 Ce<sup>3+</sup> 浓度的公式 (比色池光程: 1.000 cm)。

[Ce<sup>3+</sup>] =

Z 同学制备了一种 CeCl<sub>3</sub> 和 HCl 的混合溶液, 它们的浓度分别为 0.0100 mol/dm<sup>3</sup> 和 0.1050 mol/dm<sup>3</sup>, 打开石英灯开始实验。HCl 在 295 nm 处无吸收。

c) 计算起始的吸光度读数( $A$ )和电极电压读数( $E$ )。

$A_{295\text{nm}} =$

$E =$

在进行定量实验之前, Z 同学将生成的气体收集到仔细中和的甲基橙溶液 (酸-碱及氧化还原指示剂) 中。尽管她看见气泡通过了溶液, 但即使一天后溶液的颜色也未发生变化或褪去。

姓名:

参赛号: CHN-

d) 写出两种气体的化学式, 这两种气体由受光照样品中的元素构成, 但就这个实验的结果而言, 这两种气体是不可能存在的。

在定量实验过程中, 她定时记录了吸光度读数( $A$ )和电极电压读数( $E$ )。分光光度法测量的不确定度为 $\pm 0.002$ , 电压测量的准确度为 $\pm 0.3$  mV。

时间 (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E$ (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

e) 估算  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{H}^+$  浓度变化的平均速率。

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

第二天, Z 同学使用了强度为 0.0500 W 的强单色光束(254 nm)。她让这种光通过一个长 5 cm、装有与前面用过的相同的酸性  $\text{CeCl}_3$  溶液的石英光反应器。她测量了 254 nm 处  $\text{Ce}^{3+}$  的摩尔吸光系数( $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )。

f) 计算这个实验装置中光的吸收百分率。

实验设备允许她先将气体通过一个干燥管以除去痕量的水蒸气, 然后导入到一个体积为  $68 \text{ cm}^3$  的密闭反应室。该反应室装有一个高精密度的测压计和一个点火器。她首先将干燥的 Ar 气充入反应室, 直至压强为 102165 Pa, 然后打开灯。在 18.00 小时后, 压强增至 114075 Pa。设备的温度是  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

g) 估算反应室中收集到的气体的物质的量。

$n_{\text{气体}}:$

姓名:

参赛号: CHN-

此时, Z 同学关闭光源, 按下点火按钮。当反应室降温至起始温度时, 最终压强为 104740 Pa。

给出所形成和收集的气体(一种或几种)的化学式, 写出光照下发生的初始的化学反应的配平方程式。

气体(一种或几种):

反应方程式:

h) 如果反应室在点火前充气 24 小时, 那么在点火后反应室中的最终压力是多少?

$p =$

i) 估算在 Ce(III) 溶液中产物形成的量子产率。

量子产率:

姓名:

参赛号: CHN-

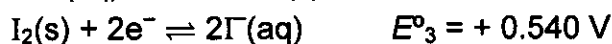
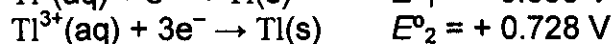
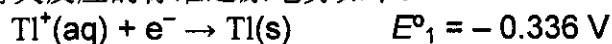
## 第 9 题

占总成绩 6 %

9a	9b	9c	9d	第 9 题
12	21	15	9	57

铊以两种不同的氧化态存在： $Tl^+$ 和 $Tl^{3+}$ 。在水溶液中 $\Gamma$ 可与 $I_2$ 结合形成 $I_3^-$ 。

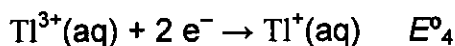
有关反应的标准还原电势如下：



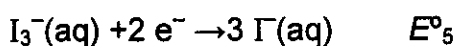
反应 $I_2(s) + \Gamma(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ 的平衡常数为 $K_1 = 0.459$ 。

本题中始终使用温度 $T=25^\circ\text{C}$ 。

a) 计算下列反应的还原电势：



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) 写出理论上所有可能的电中性化合物的经验式，这些化合物中含有一种铊离子并以 $\Gamma$ 和/或 $I_3^-$ 作为阴离子。

其中有一个经验式可能属于两种不同的化合物。是哪一个？



姓名:

参赛号: CHN-

根据标准还原电势, 上述两个异构体中哪一个在标准条件下较稳定? 写出另一种碘化铊异构体发生异构化反应的方程式。

较稳定的异构体:

异构化反应:

配合物的形成会使平衡发生移动。反应  $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$  的累积形成常数  $\beta_4 = 10^{35.7}$ 。

c) 写出当用过量 KI 处理较稳定的碘化铊异构体溶液时发生的反应。计算这个反应的平衡常数。

反应:

$K_2$ :

如果用强碱性试剂处理较稳定的异构体的溶液, 可以观察到一种黑色物质沉淀。将沉淀中的水分除去之后, 剩余物质中含有 89.5% (质量百分含量) 的铊。

d) 这种化合物的经验式是什么? 给出计算过程。写出形成这种化合物的配平方程式。

姓名:

参赛号: CHN-

化学式:

方程式: