

第30届中国化学奥林匹克(决赛)理论试题解析(一)

常泰维 陈胤霖 崔竞蒙* 董学洋 柳晗宇 鲁亮 潘书廷 孙泽昊
(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 详细分析并解答了第30届中国化学奥林匹克(决赛)理论试题。对于每一道题目, 我们都给出了详尽的讨论, 引导读者综合运用所学的化学知识, 通过推理、演算、论证等方法顺利解题。对于特定的题目, 我们还给出了相关的科学背景介绍与知识拓展, 鼓励读者了解题目背后的科学思想, 感受化学学习与科研的乐趣。

关键词: 化学竞赛; 试题解析
中图分类号: G64; O6

The Theory Test Analysis for the 30th Chinese Chemistry Olympiad (Final Test) (Part I)

CHANG Tai-Wei CHEN Yin-Lin CUI Jing-Meng* DONG Xue-Yang LIU Han-Yu
LU Liang PAN Shu-Ting SUN Ze-Hao
(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The questions in the theory test of the 30th Chinese Chemistry Olympiad (Final Test) are solved in detail. The manuscript not only provides systematic analyses for all questions, but also guides the readers through the solutions in an intuitive manner. For selected questions, rich introduction to the scientific backgrounds and bibliographical resources are also included.

Key Words: Chinese Chemistry Olympiad; Question solving

第30届中国化学奥林匹克(决赛)于2016年11月24至29日在湖南长沙举行。来自全国各地的参赛选手经过紧张的理论 and 实验竞赛, 取得了优秀的成績。本届决赛理论试题涉及描述化学、结构化学、物理化学、分析化学和有机化学等多个领域, 既检验了同学们知识储备的深度和广度, 又考查了同学们抓住重点、灵活运用知识的能力。

在本文中, 笔者延续以往的试题解析风格, 结合自身的参赛经验, 对本届决赛的理论试题做了详细的解析, 并对题目相关的问题进行了探讨。此外, 我们还对题目涉及的知识进行了适当的延伸和扩充, 希望能参与这项赛事的同学有所启发。由于笔者水平有限, 文中难免有不妥之处, 欢迎各位老师和同学指正。

第1题

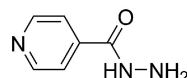
题目(13分)

1-1 简要解释为什么水溶液中HCN是弱酸, 而液态HCN的酸性相比其水溶液显著增强。

1-2 Hg^{2+} 离子具有亲疏性, 可与二硫代氨基甲酸盐形成 $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ 的二聚体, 请画出该二聚体的立体结构, 并指出中心原子的杂化方式。

*通讯作者, Email: cuijm@pku.edu.cn

异烟酰肼的结构如下：



它与2-乙酰基吡啶反应生成一种配体L。将一定量的四水醋酸镍、配体L以及4,4'-联吡啶溶解在1:1的乙醇-水的混合溶剂中回流2小时，冷却至室温，析出物质经洗涤干燥后得到褐色片状晶体M。分析结果表明，M中N元素含量为21.0%。

1-3 画出配体L的结构，请在图中用*号标出配位原子。

1-4 通过计算，写出配合物M符合IUPAC规则的分子式，画出M的所有几何异构体的结构，在每个几何异构体下面标注I、II、III……等，指出哪些几何异构体存在旋光异构现象？哪个几何异构体稳定性最高？请说明理由。

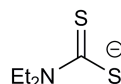
1-5 说明4,4'-联吡啶的作用。

分析与解答

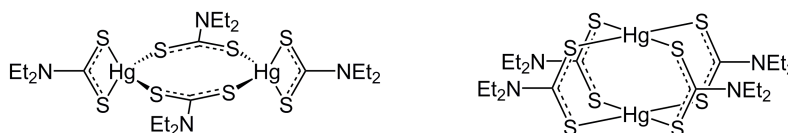
1-1 本题考查了分子结构与性质的相关知识。本题需要分两个方面解释：HCN在水溶液中体现出弱酸性和在液态HCN中体现出的较强酸性。HCN解离会形成 H^+ 和 CN^- 。碳元素电负性比较小，且碳、氮原子半径均较小，难以分散负电荷，导致单独的 CN^- 稳定负电荷的能力较差。HCN的共轭碱不稳定，水溶液中HCN酸性便会较差。而在液态HCN中，HCN解离形成的 CN^- 可以和HCN分子形成氢键，进而可形成多聚物 $(\text{HCN})_n \cdot \text{CN}^-$ （类似于HF中的 $(\text{HF})_n \cdot \text{F}^-$ 等聚合物）。这种多聚物与单体 CN^- 相比，能够更好地分散负电荷，使得阴离子更稳定，从而HCN更易解离，酸性更强。

在原题答案中，出题人使用键能和多聚阴离子来解释不同溶剂下酸性不同的现象：由于H—C键键能大，在水中难电离，因此HCN的水溶液为弱酸；液态HCN中由于 CN^- 能聚合成 $(\text{CN})_n^-$ ，根据电荷守恒可得氢离子浓度大大增加，故液态HCN的酸性显著增强。这种解释有两个问题。第一，键能是指成键双方基团均裂所需的能量，而电离是基团的异裂过程，故键能大小不能解释电离的难易。例如，HCN中H—C键键能为 $528 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与HF的H—F键键能 $565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 十分接近^[1]，但是两者酸常数相差巨大。第二， $(\text{CN})_n^-$ 电荷较多而且单体之间没有化学键或者次级相互作用(轨道作用不匹配)来稳定结构并且分散电荷，导致多聚阴离子较 CN^- 而言更不稳定(更易结合氢离子)，所以 $(\text{CN})_n^-$ 其实并不能形成。其次，由于两者溶剂不同，不能单单通过能够多聚和电荷守恒便得出结论，还应该比较阴离子的稳定程度。 $(\text{CN})_n^-$ 若能够自发形成，则其应比 CN^- 稳定，而前文得出 $(\text{CN})_n^-$ 没有想象中那么稳定，两者矛盾。故不能从这两点来切入答题。

1-2 二硫代氨基甲酸根的结构如下：

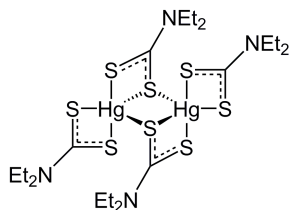


由题述，“Hg为亲硫元素”，可知在这个配体中两个硫原子与Hg(II)配位。而每个Hg(II)对应两个配体，故Hg(II)平均至少四配位。若Hg(II)为四配位，由于双聚必有利于桥接的配体，可得如下两种结构：



但是，在右侧结构中两个带正电荷的 Hg(II) 中心距离较近，电性作用力较大且没有 Hg—Hg 键稳定配合物。另外，由于 Hg(II) 的 3d 轨道全满，只能 sp^3 杂化，为四面体结构，在这种情况下有很大的张力。故右侧结构不稳定，四配位应取左侧结构。

若 Hg(II) 为五配位，则必有硫原子作为 μ_2 桥配体，故结构应如下所示：

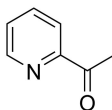


其中 Hg 原子为 sp^3d 杂化。

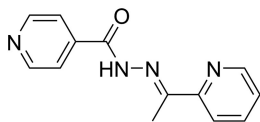
若 Hg(II) 为六配位及更多，同理会得到多个硫原子桥配的结构，但 Hg 并不能容下这么多配体，故不采取更高配位数的结构。

注：原题答案仅给出了五配位的结构，但由所给信息并不能推出为何不能得到四配位结构，且四配位结构也已在研究中发现^[2]，因此四配位结构也应为合理结构。

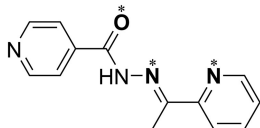
1-3 2-乙酰基吡啶的结构如下：



注意到这个化合物中存在羰基，由有机化学中缩合反应的基本知识可知，产物 **L** 应为酰肼与酮的缩合产物。故 **L** 为：



该配体中可以配位的原子为羰基氧和其中两个氮原子，用*标记如下。酰胺氮由于与羰基共轭，左边的吡啶氮由于空间位阻太大，两者均不能参与配位。



1-4 由题述，**M** 是由四水醋酸镍、配体 **L** 以及 4,4'-联吡啶反应得到的产物，而题干又指出 **L** 是一种配体，所以 **M** 中氮元素的来源应为 **L**，而 4,4'-联吡啶的结构使得它不能作为一个很好的配体，故氮元素应该仅来源于 **L**，即 **M** 中氮原子个数应为 4 的倍数。假设一分子 **M** 中仅含一个 **L**，那 **M** 的摩尔质量应为：

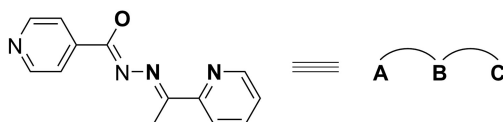
$$\frac{4M_N}{21.0\%} = 266.67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

它减去一个配体 **L** 的摩尔质量 ($240.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 剩余部分为 $26.43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 小于一个镍原子的摩尔质量, 即 $58.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 但若假设一分子 **M** 中含两个 **L**, 那么剩余部分便十分接近, 为:

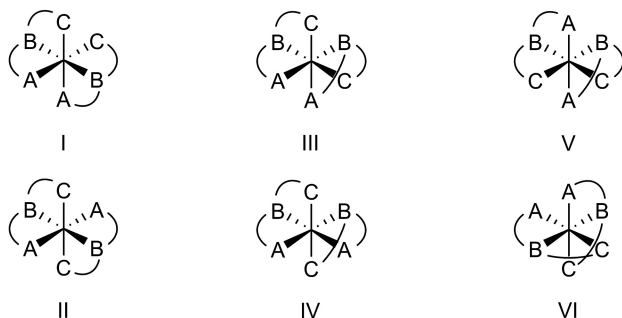
$$M_{\text{metal}} = 533.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 240.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 52.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此时考虑到镍氧化数为+2, 故 **L** 作为配体时应带有一个负电荷, 即 **L** 在配位时应当失去一个氢离子。此时剩余部分的摩尔质量为 $54.89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与一个镍原子的摩尔质量接近, 相差部分可能为实验误差。由上述推理可知化合物 **M** 的分子式为 $\text{NiC}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_2$, 重新计算可知该化合物中氮的质量分数为 20.9%, 与题干所给 21.0% 十分接近, 可以认定此即为得到的化合物 **M**。

在 **1-3** 中已经给出 **L** 的配位原子, 在 **M** 中 **L** 为三齿配体。配体 **L** 不对称, 故三个配位原子均不等价, 采用下述表示以简化:



在 **M** 中, 镍原子六配位, 为八面体构型, 两个配体 **L** 可以以经式或面式两种形式进行配位, 可得到以下 6 种几何异构体:



其中除了第 II 个结构, 其余结构均无对称中心和对称面, 即有旋光异构体。

在稳定性上, VI 中配体均都在同一平面上, 张力最小, 故最稳定。

1-5 由 **1-4** 可知, 配体 **L** 在和镍配位时失去了氢离子, 体系中会产生多余的酸; 而 4,4'-联吡啶为一种有机碱, 可用于中和酸。所以, 4,4'-联吡啶的作用为中和反应中产生的氢离子, 促进反应的进行。

第 2 题

题目(10分)

某白色固体 **A** 室温时不稳定, 而在水中稳定。 **A** 具有弱碱性和较显著的还原性, 分子只有 1 个镜面, 有顺式和反式异构体。在酸性条件下 **A** 分解为三种产物 **B**、**C** 和 **D**, 其中 **B** 为二元化合物, 与 CO_2 是等电子体。在中性溶液中, **A** 与亚硝酸作用可生成化合物 **E** 和 **C**。纯净的 **E** 是一种无色晶体, 为二元酸 ($\text{p}K_{\text{a}1} = 6.9$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 11.6$)。 **E** 的阴离子有 C_2 轴和与此轴垂直的镜面, 其钠盐 **F** 可通过金属钠与硝酸铵 1:1 反应而成, 也可在乙醇介质中由 **A** 与 RONO 和乙醇钠反应而成。

2-1 写出以上两种方法合成 **F** 的反应方程式。

2-2 画出 **A** 的顺式和反式异构体的立体结构。

2-3 干燥的 **E** 晶体极易爆炸, 水溶液中较稳定, 但仍会逐渐分解, 写出其分解反应方程式。

2-4 **E** 的异构体 **G** 是弱酸, $\text{p}K_{\text{a}} = 6.6$, 画出 **G** 的路易斯结构。

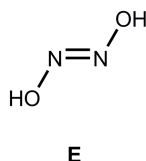
2-5 用液态 N_2O_4 与 **F** 反应生成 **H**, 此法得到的 **H** 为 β 构型, 其中 Na 的百分含量为 37.69%。存在一个 O—O 键。推断 **H** 的化学式并画出其阴离子的结构(孤对电子不需标出)。

2-6 **H** 的 α 构型同分异构体(没有 O—O 键)可由 **A** 与 BuONO_2 和甲醇钠在甲醇介质中反应而成, 写出 α -**H** 的制备反应方程式。

分析与解答

本题考查了元素化学知识。题目条件指出, **F** 可通过金属钠与硝酸铵 1:1 反应得到。根据元素守恒, **F** 至多包括氮、氢、氧和钠四种元素。**A** 与亚硝酸反应生成 **E**, **F** 是 **E** 的钠盐, 并且 **A** 具有弱碱性和较显著的还原性, 因此猜测 **A** 很可能是含氮的化合物。在常见的含氮化合物中符合上述条件的有羟胺和联胺两种。**A** 分解生成二元化合物 **B**, 而 **B** 与 CO_2 是等电子体。在常见的含氮二元化合物中只有 N_2O 是 CO_2 的等电子体, 所以 **B** 应为 N_2O 。**A** 在酸性条件下可以分解生成 N_2O 等化合物, 所以 **A** 应为羟胺, 即 NH_2OH 。

A 与亚硝酸作用可以生成 **E**, 而钠与硝酸铵反应可以生成 **E** 的钠盐 **F**。故 **E** 为连二次硝酸 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 其结构可以看作由羟胺和亚硝酸脱去一分子水生成, 即 **C** 为 H_2O 。**F** 为连二次硝酸钠 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 。**E** 的阴离子有 C_2 轴和与此轴垂直的镜面, **E** 只能为反式构型, 其结构如下:

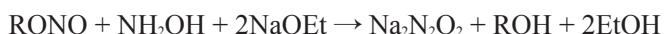


酸性条件下羟胺分解生成 N_2O 、 H_2O 和 **D**, 羟胺中氮的氧化数为 -1, N_2O 中氮的氧化数为 +1, **D** 中氮的氧化数应低于 -1。**D** 为羟胺的分解产物, 应有较高的稳定性, 故可推出 **D** 为 NH_3 。至此, **A**—**F** 的化学式已全部推出。

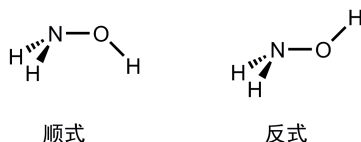
2-1 金属钠与硝酸铵 1:1 反应生成 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 含氮元素的产物除 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 外还有 N_2 , 使用氧化还原配平反应方程式如下:



A 与 RONO 和乙醇钠反应生成 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, RONO 的结构与亚硝酸类似, 因此可以将这一反应与羟胺和亚硝酸生成 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 的反应类比, 反应方程式如下:



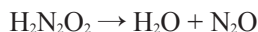
2-2 羟胺中的氮氧键为 σ 单键, 可以自由旋转。 σ 键旋转形成的构象异构体中, 包括“顺式”构象和“反式”构象, 如下图所示:



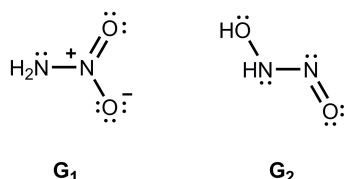
羟胺分子在这两种构象中只有一个镜面, 与题干描述相符。但根据 IUPAC 的定义, 顺反异构体指“在烯烃、环烷烃或它们的杂原子类似物中, 原子或基团的位置相对参考平面不同的异构体; 在顺式异构体中原子或基团在参考平面的同一侧, 而在反式异构体中它们处于参考平面的相对两侧^[3]”。因此, 本题题干中 **A** “有顺式和反式异构体”的表述不够严谨。

2-3 **E** 的化学式为 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 可以看作 N_2O 的水合物。而 N_2O 与 H_2O 都很稳定, 因此 **E** 易分解为 N_2O

与H₂O, 反应方程式如下:



2-4 除E之外, 还可以写出两种化学式为H₂N₂O₂的合理路易斯结构式, 如下图:



在两种结构中, (亚)氨基均连有吸电子基团, 有一定的酸性。故从题目条件出发无法排除任何一种结构。但题干已给出G的p*K_a*, 表明G是唯一的。文献报道G₁结构的p*K_a*为6.6, 与题目中给出的数值相符^[4]。因此本题中的G应指G₁, 但题目中没有给同学们足够的信息。

2-5 H由Na₂N₂O₄和N₂O₄反应得到, 所以H只可能含钠、氮、氧三种元素。 β -H中包含O—O键, 因此H的化学式中至少有两个氧原子。假设H的化学式中只含有一个钠原子, 则:

$$M_{\text{H}} = \frac{M_{\text{Na}}}{\omega_{\text{Na}}} = \frac{22.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{37.69\%} = 61.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而H的摩尔质量扣除钠原子和两个氧原子的摩尔质量后, 剩余:

$$M_{\text{H}} - M_{\text{Na}} - 2M_{\text{O}} = 6.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

不可能包含钠、氮、氧中的任何一种元素, 因此H的化学式中不可能只含一个钠原子。假设H的化学式中只含有两个钠原子, 则:

$$M_{\text{H}} = \frac{2M_{\text{Na}}}{\omega_{\text{Na}}} = \frac{2 \times 22.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{37.69\%} = 122.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

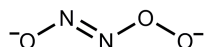
H的摩尔质量扣除两个钠原子和两个氧原子的摩尔质量后, 剩余:

$$M_{\text{H}} - 2M_{\text{Na}} - 2M_{\text{O}} = 44.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

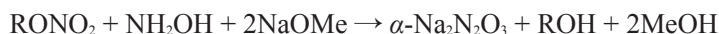
恰好等于一个氧原子和两个氮原子的摩尔质量之和:

$$2M_{\text{N}} + M_{\text{O}} = 44.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以找到了一种H的合理的化学式Na₂N₂O₃, 可以看作由Na₂N₂O₂加一个氧原子组成。H中包含O—O键, 可以推出 β -H的阴离子的结构为:



2-6 这一反应的反应物和产物相比2-1的第一个反应各多了一个氧原子, 因此可以直接类比上式写出 α -H的制备反应方程式:



第3题

题目(11分)

某金属M的氧化物A是易挥发的液体, 有毒, 微溶于水。在氯化氢气氛中蒸发A的盐酸溶液(含1.000 g的A)得到1.584 g晶体MCl₃·3H₂O。

3-1 假定转化反应按化学计量比进行, 通过计算确定A的化学式, 并写出金属M的价电子构型。

从精炼镍的阳极泥提取 **M** 的步骤为:

(1) 用王水处理溶解 Pt、Pd 和 Au;

(2) 固体不溶物与碳酸铅共热, 然后用稀硝酸处理除去可溶物 **B**;

(3) 剩余固体不溶物与硫酸氢钠共熔, 用水浸取除去可溶物 **C**;

(4) 留下的固体不溶物与过氧化钠共熔, 用水浸取, 过滤。滤液中含有 **M** 的盐 **D**, **D** 为 Na_2SO_4 型电解质, 无水 **D** 中氧含量为 30.32%;

(5) 往 **D** 溶液中通入 Cl_2 , 加热, 收集 40–50 °C 的馏分, 得到 **A**。**A** 收集在盐酸中, 加热得到 **E** 的溶液, **E** 中 Cl 含量为 67.14%;

(6) 溶液 **E** 中加入适量 NH_4Cl 溶液得到沉淀 **F**, **F** 中 Cl 含量为 57.81%。**F** 在氢气中燃烧即得到金属 **M**。

已知 $\varphi^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.957 \text{ V}$, $\varphi^\ominus([\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}) = 0.755 \text{ V}$, $\varphi^\ominus([\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-}) = 0.680 \text{ V}$, 所有离子活度系数为 1.00。

3-2 写出步骤(1)中除去 Pt 的化学反应方程式, 计算该反应在 298 K 下的 $K^\ominus$ 。

3-3 写出步骤(2)中除去银的化学反应方程式。

3-4 **D**、**E**、**F** 中均只有 1 个金属原子, 试通过计算确定 **D**、**E**、**F** 的化学式。

分析与解答

3-1 设 **M** 在其氧化物 **A** 中的氧化数为 x , **M** 的相对原子质量为 y , 则 **A** 可以表示成 $\text{MO}_{x/2}$ 。1.000 g 的 **A** 中所含 **M** 的物质的量与 1.584 g 晶体 $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中相同, 即有如下关系:

$$\frac{1.000}{y + 8.00x} = \frac{1.584}{y + 160.398}$$

化简得到 y 与 x 的关系为 $y = 274.654 - 21.699x$ 。将常见的氧化数代入式中, 当 $x = 8$ 时, $y = 101.07$, 与 Ru 的相对原子质量相同, 且 RuO_4 的性质与题中描述相符。故 **M** 为 Ru, **A** 为 RuO_4 , 金属 **M** 的价电子构型为 $4d^7 5s^1$ 。

3-2 步骤 1 中用王水除去 Pt。根据题中给出的 $\varphi^\ominus([\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt})$ 与 $\varphi^\ominus([\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-})$ 可解出:

$$\varphi^\ominus([\text{PtCl}_6]^{2-}/\text{Pt}) = \frac{0.755 \text{ V} \times 2 + 0.680 \text{ V} \times 2}{4} = 0.718 \text{ V} < \varphi^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO})$$

实际反应时, H^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度都大于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此热力学上王水可以氧化除去 Pt。步骤 1 中除去 Pt 的方程式为:



反应的标准电极电势为:

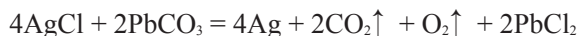
$$E^\ominus = 0.957 \text{ V} - 0.718 \text{ V} = 0.239 \text{ V}$$

电极电势与标准平衡常数的关系为:

$$\ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT}$$

将 $n = 12$, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$ 代入关系式中, 得到 $K^\ominus = 3.21 \times 10^{48}$ 。

3-3 步骤 1 中用王水处理阳极泥时, Ag 转化成 AgCl 。步骤 2 中固体不溶物与碳酸铅共热, AgCl 转化成 Ag, 随后用稀硝酸溶解除去 Ag。除去银的反应方程式为:



3-4 **D** 为 Na_2SO_4 型电解质, 由于之前的操作只引入了 Na^+ , 故可设其组成为 Na_2RuO_x 。无水 **D** 中氧含量为 30.32%, 据此可列出方程:

$$\frac{16.00x}{101.1 + 2 \times 22.99 + 16.00x} = 30.32\%$$

解得 $x = 4$ ，因此 **D** 的化学式为 Na_2RuO_4 。

设 **E** 的化学式为 H_xRuCl_y 。则 Cl 的质量分数为：

$$\frac{35.45y}{101.1 + 1.008x + 35.45y} = 67.14\%$$

得到 x 与 y 的关系式： $x = 17.21y - 100.3$ ，仅有 $y = 6$ 、 $x = 3$ 一组合理取值。故 **E** 的化学式为 H_3RuCl_6 。按照同样的方式可以推导出 **F** 的化学式为 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 。

第4题

题目(8分)

镍是钢中的重要元素之一，镍的加入可以增加钢的硬度、弹性、延展性和抗腐蚀性。某实验室有两份含 Ni 钢样，1 号钢样中 Ni 的质量分数为 0.362%，2 号钢样 Ni 含量未知。实验人员用过二硫酸铵-丁二酮肟吸光光度法对钢样中 Ni 含量进行测定：取一定质量的钢样在通风柜中加入适量硝酸，加热溶解，转移至 100 mL 容量瓶，定容摇匀。移取 10.00 mL 试样溶液于 50 mL 容量瓶中，依次加入酒石酸钠、NaOH、丁二酮肟和过二硫酸铵。丁二酮肟加入后有浑浊现象，加入过二硫酸铵后溶解成酒红色溶液，再加水定容。

4-1 请写出镍溶解及氧化过程中的离子方程式，并说明酒石酸钠和 NaOH 的作用。

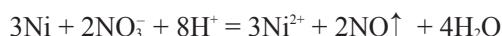
4-2 1 号钢样经上述分解步骤和显色反应后制备的溶液，利用普通吸光光度法进行检测。使用 2 cm 吸收池于 530 nm 处 ($\epsilon = 6.60 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 测量，欲使测量的相对误差最小，称取 1 号钢样的质量应为多少？

4-3 请指出 **4-2** 中普通吸光光度法使用的参比溶液的组成，为何使用该溶液作为参比溶液？

4-4 以示差吸光光度法测定 2 号钢样中 Ni 含量，称取 0.382 g 2 号钢样，经与测定 1 号钢样同样步骤配制的溶液，使用 2 cm 吸收池，波长选择 530 nm，以 **4-2** 中配制的 1 号钢样显色反应后的溶液作参比液，并以此调节透射比为 100%，此时测得 2 号钢样显色后溶液的透射比为 $T = 31.4\%$ ，计算 2 号钢样中 Ni 的质量分数。

分析与解答

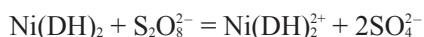
4-1 硝酸溶解镍的离子方程式为：



Ni^{2+} 与丁二酮肟 (用 DH_2 表示) 形成 Ni(II)(DH)_2 红色沉淀，烘干后称量沉淀质量可以测定 Ni 的含量。而在碱性溶液中，当有氧化剂过硫酸铵存在时， Ni^{2+} 被氧化成 Ni(IV) ，此时 Ni(IV) 与丁二酮肟形成酒红色的可溶性配合物 Ni(IV)D_3^{2-} 。由于从题目条件中无法推出产物结构，因此同学们将产物写成 Ni(DH)_2^{2+} 亦可。对应的离子方程式为：



或者



由于碱性溶液中， Fe^{3+} 会产生 Fe(OH)_3 沉淀。酒石酸钠能与 Fe^{3+} 形成稳定的配离子，起到掩蔽 Fe^{3+} 的作用。NaOH 调节溶液 pH 至碱性，促进 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Ni(II) 至 Ni(IV) ，若未加入 NaOH 或加入量过少，会影响过二硫酸铵对 Ni(II) 的氧化，影响测量结果。

4-2 使用吸光光度法进行检测时，相对误差与吸光度的关系可以由朗伯-比尔定律导出^[5]。对

$$A = -\lg T = \epsilon lc$$

等式两端微分后得到：

$$\Delta \lg T = \lg e \cdot \Delta \ln T = 0.434 \frac{\Delta T}{T} = -\epsilon / \Delta c$$

将此式重新代入朗伯-比尔定律, 得到:

$$\frac{\Delta c}{c} = 0.434 \frac{\Delta T}{T \lg T}$$

此处的 Δc 可视为由 T 的绝对误差引起的 c 的绝对误差。

为求出使得相对误差 $\Delta c/c$ 最小的 T 值, 令等式右侧对 T 的导数等于 0, 得到关于 T 的方程:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{0.434 \Delta T}{T \lg T} \right) = \frac{0.434 \Delta T (\lg T + 0.434)}{(T \lg T)^2} = 0$$

在此认为 T 的测量绝对误差与 T 无关, 即式中 ΔT 为与 T 无关的常量。

解得 $\lg T = -0.434$, 即当 $A = -\lg T = 0.434$ 时, 吸光光度法测量的相对误差最小。

1号钢样经上述分解步骤和显色反应后制备的溶液中 Ni^{2+} 的浓度为:

$$c_1 = \frac{A_1}{\epsilon l} = \frac{0.434}{6.60 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 2 \text{ cm}} = 3.29 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1号钢样的质量为:

$$m = 3.29 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0500 \text{ L} \times \frac{100 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} \times \frac{58.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.362\%} = 0.267 \text{ g}$$

4-3 考虑到钢样溶液中的铁离子等有色离子含量比 Ni^{2+} 多得多, 若直接以溶剂作为参比溶液, 这些有色离子会对测量结果造成干扰。由于显色剂丁二酮肟无色, **4-2** 中可以使用不加丁二酮肟的被测试液作为参比溶液(即不加丁二酮肟, 钢样试液、酒石酸钠、NaOH 和过二硫酸铵等其他试剂按相同量添加并加水定容后的溶液), 溶液中不产生显色物质 Ni(IV) 与丁二酮肟的配合物, 满足试剂空白, 又可以较好地消除其他组分可能导致的测量误差。

4-4 以示差吸光光度法测定 2 号钢样中 Ni 含量。1 号钢样显色后的溶液吸光度 A_1 为 0.434, 透射率为:

$$T_1 = 10^{-A_1} = 36.8\%$$

进而求出:

$$T_2 = 36.8\% \times 31.4\% = 11.6\%$$

因此 2 号钢样显色后的溶液中 Ni 的浓度为:

$$c_2 = c_1 \frac{A_2}{A_1} = -\frac{\lg T}{A_1} \cdot c_1 = \frac{0.936}{0.434} \times 3.29 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.09 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2 号钢样中 Ni 的质量分数为:

$$\omega_2 = 7.09 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0500 \text{ L} \times 58.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} \div 0.382 \text{ g} = 0.545\%$$

第 5 题

题目(12分)

近年来, 光电材料领域有一类有机/无机杂化材料获得突破, 某该类材料由三种离子组成, 其晶体的晶胞有 4 条沿体对角线的 C_3 轴, **A** 为显正一价的阳离子或基团, 其分数坐标为: (0, 0, 0); **B** 为金属 Pb^{2+} , Sn^{2+} 等阳离子, 其分数坐标为: (1/2, 1/2, 1/2); **X** 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素离子, 分数坐标为: (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0)。

5-1 分别以 $\bullet$ 、 $\circ$ 和 $\bigcirc$ 代表 **A**、**B** 和 **X** 离子, 画出该晶体的正当晶胞。

5-2 写出 **A** 为 CH_3NH_3^+ 、**B** 为 Pb^{2+} 、**X** 为 I^- 形成晶体的化学式。

5-3 指出 **A**、**B**、**X** 的配位数, 并推断该晶体是否存在分离的配位离子。

5-4 某该类晶体材料的带隙 E_g 为 1.55 eV, 计算其吸收光的波长。

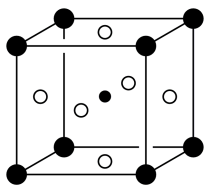
5-5 通过改变晶体中的阳离子和/或阴离子,可能对其光电性能进行调节,但是为了使该晶体结构保持稳定,离子尺寸受到限制,即要求填隙离子半径与空隙半径比 b 在一定范围。现有一同类晶体,**B**位 Pb^{2+} 半径为133 pm,**X**位 I^- 半径为203 pm,如 b 为0.9–1.05,试估算**A**位阳离子的半径范围。

5-6 此类有机/无机杂化薄膜太阳能电池材料的优异特性源于其无机组分和有机组分特性的优异组合,请分别指出各自特性所起的作用。

分析与解答

本题以近来研究比较火热的钙钛矿太阳能电池为切入点,考查了晶体结构的基本知识。

5-1 题目中已经给出了各原子的原子坐标,**A**离子位于晶胞顶点处,**B**离子位于体心,**X**离子位于所有的面心。晶胞有4条沿体对角线的 C_3 轴,属于立方晶系。可画出晶体的正当晶胞如下:



5-2 从原子坐标可以看出,一个晶胞含1个**A**离子、1个**B**离子和3个**X**离子,因此该晶体的化学式为 ABX_3 ,即 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 。

5-3 由晶胞图可以看出,**A**与**X**共同构成立方密堆积。**A**与12个**X**离子配位,故**A**对**X**的配位数为12;**B**填充于6个**X**离子构成的八面体空隙中,因此**B**对**X**的配位数为6。而一个**X**和4个**A**离子与2个**B**离子配位,因此**X**的配位数为 $4 + 2 = 6$ 。

判断有无分离的配位离子,可以根据电价规则:**A**与12个**X**配位,因此1个**A**的正电荷平均分到12个**X**上,**B**与6个**X**配位,因此**B**的2个正电荷平均分到6个**X**上,由此计算**X**周围的负电荷等于:

$$4 \times \frac{1}{12} + 2 \times \frac{2}{6} = 1$$

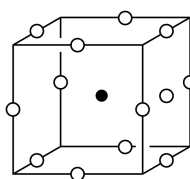
即正负电荷平衡,不存在分立的配位离子,结构能够保持稳定。

5-4 带隙的能量为电子从价带最高点激发到导带最低点所需的能量,即电子被激发所需最小能量。根据 $E_g = hc/\lambda_{\max}$ 得:

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{E_g} = 801 \text{ nm}$$

当电子由价带的其他位置激发到导带时吸收光能量会更大,即波长更大。由于能带的连续性,因此该晶体能够吸收波长在801 nm及以下的光。

5-5 **A**填在由12个**X**离子围成的立方八面体空隙中。根据对称性可知,该空隙的半径为4个顶点为**X**离子的正方形中心空隙的半径,因此只须根据已知的**X**离子半径求出该正方形的边长(即晶胞参数),随后计算出空隙大小即可。



计算 $r_B/r_X = 0.655$, 0.655介于满足八面体空隙的半径比最小值0.414和满足立方体空隙的半径比

最小值0.732之间，由填隙的半径比规则，**B**填在八面体空隙中。由于**X**离子不互相接触，由此求得晶胞参数：

$$a = 2r_{\text{B}} + 2r_{\text{X}} = 672 \text{ pm}$$

计算得到空隙半径：

$$r = \frac{\sqrt{2}a}{2} - r_{\text{X}} = 272.2 \text{ pm}$$

填隙离子半径等于比率*b*与空隙半径的乘积，题目中*b*为0.9–1.05，因此**A**离子半径范围为245–286 pm。

5-6 本题考查了此类太阳能电池的前沿知识，需要较为广博的知识面和文献阅读背景，有较大的难度。题目中强调“此类有机/无机薄膜太阳能电池”，因而答题要点应放在两类组分添加对于有机/无机杂化薄膜太阳能电池在结构与功能的改进上。有机材料在有机/无机杂化薄膜太阳能电池中一般作为钙钛矿材料的阳离子。其可以在一定程度上增进材料的成膜性并且改变钙钛矿材料的功函，从而间接调节带隙；作为钙钛矿材料的重要参数，功函影响着其与直接接触材料的接触性，从而影响了太阳能电池的能量转换效率。而无机离子构成的晶体骨架则可以稳定结构，提供载流子传输的通道，降低载流子复合几率并提供较高的载流子迁移率，降低了载流子的损失。

评 注

本题考查了鲍林第一规则和鲍林第二规则，鲍林第一规则即半径比规则，晶体中离子的配位多面体取决于阴阳离子的半径比；鲍林第二规则即电价规则，其内容是：在一个稳定的离子化合物结构中，每一负离子的电价等于或近似等于从邻近正离子至该负离子的各静电键弧度的总和，**5-3**中即应用电价规则来判断晶体是否存在分立结构。

(未完待续)