

第 31 届中国化学奥林匹克(决赛)试题解析(一)

常泰维*, 戴昱民, 方润亭, 李宇轩, 马亦然, 孙泽昊, 王泽淳, 曾承禹, 张宇婷

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 31 届中国化学奥林匹克(决赛)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

Question Analyses for the 31st Chinese Chemistry Olympiad (Final Test) (Part I)

CHANG Taiwei*, DAI Yumin, FANG Runting, LI Yuxuan, MA Yiran, SUN Zehao, WANG Zechun, ZENG Chengyu, ZHANG Yuting

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: The questions in the theory test of the 31st 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 1 题

题目(11 分)

1-1 1.000 g 铝黄铜合金(设只含铜、锌、铝)与 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸反应, 在 25°C 和 101.325 kPa 下测得放出的气体的体积为 149.3 cm^3 。将相同质量的该合金溶于足量热浓硫酸, 在相同温度和压强下测得放出的气体的体积为 411.1 cm^3 。计算此铝黄铜合金中各组分的质量分数。

1-2 向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 水溶液中通入 SO_2 气体至溶液呈微酸性, 析出白色沉淀 NH_4CuSO_3 。 NH_4CuSO_3 与足量的硫酸混合并微热, 得到金属 Cu 等物质, 本法制得的 Cu 呈超细粉末状, 有重要用途。

1-2-1 写出生成 NH_4CuSO_3 的反应方程式。

1-2-2 写出 NH_4CuSO_3 与 H_2SO_4 作用的反应方程式, 若反应在敞开反应器中进行, 计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转化率。

1-2-3 若反应在密闭容器中进行, 且酸量充足, 计算反应物中的 Cu 元素变成超细粉末 Cu 的转

化率。并对此作出解释。

分析与解答

1-1 主要考查 Cu、Al、Zn 三种金属元素单质的性质以及相关计算。Al、Zn 为相对较活泼的金属，与稀硫酸作用可释放出 H₂，Cu 则不发生此反应。而将稀硫酸换成热浓硫酸时，合金全部溶解，释放的气体(还原产物)变为 SO₂。注意热浓硫酸不会使 Al 钝化。

根据氧化还原转移电子数的关系得到金属与气体的摩尔比：



根据 $pV = nRT$ ，求算 H₂ 和 SO₂ 的物质的量：

$$\text{H}_2: n = pV/RT = 101.325 \times 0.1493 / (8.314 \times 298.15) \text{ mol} = 6.103 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{SO}_2: n = pV/RT = 101.325 \times 0.4111 / (8.314 \times 298.15) \text{ mol} = 1.680 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

设在 0.1000 g 合金中，Zn、Al、Cu 的物质的量分别为 x 、 y 、 z ，根据两个反应方程式和质量守恒关系：

$$\begin{cases} n_{\text{Zn}} + 1.5n_{\text{Al}} &= 6.103 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Zn}} + 1.5n_{\text{Al}} + n_{\text{Cu}} &= 1.680 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ (65.38n_{\text{Zn}} + 26.98n_{\text{Al}} + 63.55n_{\text{Cu}}) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} &= 1.000 \text{ g} \end{cases}$$

解得：

$$\begin{cases} n_{\text{Zn}} = 4.440 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Al}} = 1.109 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Cu}} = 1.070 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{cases}$$

所以 Zn、Al、Cu 的质量分数分别为：

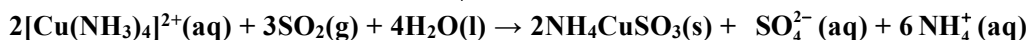
$$w_{\text{Zn}} = M_{\text{Zn}} \times x / 1.000 \text{ g} = 29.02\%$$

$$w_{\text{Al}} = M_{\text{Al}} \times y / 1.000 \text{ g} = 2.992\%$$

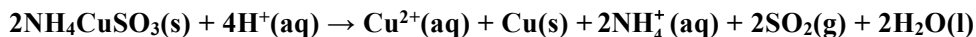
$$w_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \times z / 1.000 \text{ g} = 68.00\%$$

1-2 主要考查方程式书写，Cu 的元素性质，以及对体系概念的理解。注意体系酸碱性对于生成物存在形式的影响。

1-2-1 本题考查方程式的书写，即在已知部分反应物和生成物的条件下，配平反应方程式。在产物 NH₄CuSO₃(亚硫酸亚铜铵)中，铜元素氧化态为+1，相对于反应物中的铜氨配离子，铜元素被还原，故 SO₂ 被氧化，而氧化产物为常见的 SO₄²⁻，方程式得以写出并配平。



1-2-2 反应物 NH₄CuSO₃ 既为一价铜盐也为亚硫酸盐，一价铜离子在酸性溶液中容易发生歧化，而亚硫酸盐在强酸性条件下溶解并分解产生 SO₂。由于反应器敞口，SO₂ 气体生成后即逸出反应体系，而不发生后续反应。故反应方程式为：



从方程式可知，有一半的 Cu(I) 转化为 Cu(0)，故转化率为 50%。

1-2-3 在密闭容器中，首先酸溶产生 SO₂，但此时 SO₂ 无法逸出体系，而是继续参与反应，将歧化产生的 Cu(II) 还原为 Cu(I)，而 Cu(I) 在酸性条件下继续歧化，故总的结果是 NH₄CuSO₃ 中的 S(IV) 将 Cu(I) 还原为 Cu(0)，自身被氧化到 S(VI)。总反应方程式为：



此反应中 S(IV) 过量，Cu(I) 被全部转化为 Cu(0)，故转化率为 100%。

知识拓展

部分同学可能在无机化学书中或是在实验中知道：二价铜离子在弱酸性水溶液中可以和亚硫酸

根形成配合物,使溶液显绿色——这一结果似乎与答案所述的“SO₂将歧化产生的Cu(II)还原为Cu(I)”矛盾。实则不然:在密闭体系中产生气体导致压强增大、气体溶解度升高,体系中的SO₂浓度远高于正常条件下的浓度,改变了氧化还原电势,使得反应可以进行。

笔者就此进行了实验:在氮气保护下,将亚硫酸钠溶液与酸化的硫酸铜溶液封管反应。实验中观察到,在搅拌下,浅蓝色溶液快速转变为紫红色悬浊液。将沉淀滤出并进行后续实验,可以证明这种紫红色物质是细小的金属铜颗粒。

第2题

题目(12分)

已知 $K_{a1}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-13}$, $K_{sp}^{\ominus}(\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$ 。假定本题两杯中的液体体积始终等于 1.00 dm^3 ,且 H_2S 饱和溶液的浓度均等于 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。天平两盘各有一盛着 $1.0 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ 的烧杯,天平平衡。

2-1 向左杯中溶入 2.72 g ZnCl_2 ,试通过计算说明,为使天平再次平衡须向右杯中加入多少克 Na_2O_2 ?

2-2 天平再次平衡后,向左杯中通入 H_2S 气体,充分反应且使 H_2S 达到饱和。接着向右杯中通入 H_2S 气体。试通过计算求出当天平第三次平衡时,右杯中溶液的pH。

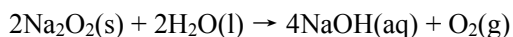
2-3 天平第三次平衡后,向左杯中缓缓通入 HCl 气体。试通过计算求出当杯中的沉淀刚好溶解掉一半时,溶液的 Cl^- 浓度。

2-4 拟使天平第四次平衡,须向右杯中通入多少克 HCl 气体?试通过计算加以说明。

分析与解答

本题主要考查与硫元素有关的化合物的性质与相关平衡的计算,计算量较大,需要同学们做题时保持清晰的思路,熟练掌握计算技巧。

2-1 首先将 ZnCl_2 溶于水,导致左杯增重 2.72 g 。为使天平平衡,需要右杯增重 2.72 g 。而在右杯中加入 Na_2O_2 时会发生如下反应:



右杯增加的质量等于加入的 Na_2O_2 的质量减去生成的 O_2 的质量,而根据方程式,后两者之间有定量关系:

$$m(\text{Na}_2\text{O}_2)/M(\text{Na}_2\text{O}_2) = 2m(\text{O}_2)/M(\text{O}_2)$$

而:

$$m(\text{Na}_2\text{O}_2) - m(\text{O}_2) = 2.72 \text{ g}$$

解得:

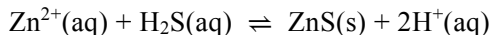
$$m(\text{Na}_2\text{O}_2) = 3.42 \text{ g}$$

2-2 左杯中加入 2.72 g ZnCl_2 ,故:

$$n(\text{ZnCl}_2) = m(\text{ZnCl}_2)/M(\text{ZnCl}_2) = 2.72/(65.38 + 35.45 \times 2) \text{ mol} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$2[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = (2 \times 2.00 \times 10^{-2}/1.00) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

左杯中通入 H_2S 气体,发生如下反应:



$$K^{\ominus} = \frac{K_{a1}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{a2}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S})}{K_{sp}^{\ominus}(\text{ZnS})} = 57$$

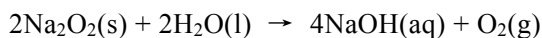
容易判断 ZnS 沉淀完全,即沉淀出 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 的 ZnS 。而 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,即在沉淀完 ZnS 以后,又通入 H_2S 气体:

$$0.100 \times 1.00 \text{ mol} = 0.100 \text{ mol}$$

故共通入 H_2S 气体:

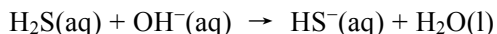
$$(0.100 + 2.00 \times 10^{-2}) \text{ mol} = 0.120 \text{ mol}$$

右杯中第一次加入了 3.42 g Na_2O_2 , 生成了 NaOH 。



$$n(\text{NaOH}) = 2n(\text{Na}_2\text{O}_2) = 2 \times 3.42 / (22.99 \times 2 + 16.00 \times 2) \text{ mol} = 8.77 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

通入 H_2S 气体后, 发生中和:



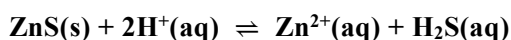
$$[\text{HS}^-] = 8.77 \times 10^{-2} / 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 8.77 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = (0.120 - 8.77 \times 10^{-2}) / 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 3.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

根据缓冲溶液 pH 计算公式:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a1}}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) + \lg([\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]) = 7.4$$

2-3 左杯中通入 HCl 气体时, ZnS 固体发生溶解:



ZnS 溶解一半, 即溶解了 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$, $[\text{Zn}^{2+}] = (1.00 \times 10^{-2} / 1.00) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 而, 因为 H_2S 已达饱和, 故生成的 H_2S 会逸出 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$, $[\text{H}_2\text{S}] = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。根据 **2-2** 中的标准平衡常数求出 $[\text{H}^+]$:

$$K^\ominus = [\text{H}^+]^2 / [\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]$$

$$[\text{H}^+] = 0.239 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

在 **2-2** 中, ZnS 沉淀产生了 $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl , H_2S 气体逸出带走了 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 的 H^+ , 所以通入的 HCl 物质的量应为:

$$[(0.239 - 4.00 \times 10^{-2}) \times 1.00 + 2.00 \times 10^{-2}] \text{ mol} = 0.219 \text{ mol}$$

而原有的 Cl^- 物质的量为:

$$(4.00 \times 10^{-2} \times 1.00) \text{ mol} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

所以总的 Cl^- 浓度为:

$$[\text{Cl}^-] = (0.219 + 4.00 \times 10^{-2}) / 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.259 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

2-4 在 **2-3** 中, 左杯共通入 0.219 mol HCl 而逸出了 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ H_2S , 因此质量增加:

$$\Delta m = m(\text{HCl}) - m(\text{H}_2\text{S}) = [0.219 \times (1.008 + 35.45) - 1.00 \times 10^{-2} \times (1.008 \times 2 + 32.07)] \text{ g} = 7.64 \text{ g}$$

因此右杯质量同样需要增加 7.64 g 才能使天平平衡。

先大致判断在通入 HCl 过程中 H_2S 是否会逸出: 原溶液中 H_2S 的浓度为 $3.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 因此使 H_2S 达到饱和时通入 HCl 的质量为:

$$m = (0.100 - 3.2 \times 10^{-2}) \times 1.00 \times (1.008 + 35.45) \text{ g} = 2.5 \text{ g}$$

而此时仅增重 2.5 g, 须继续通入 HCl 气体。

其次判断过量 H_2S 全部逸出时的情况。此时共有 0.120 mol H_2S , 其中 0.100 mol H_2S 溶于水并形成饱和溶液, 剩下 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ H_2S 气体逸出。共通入 HCl 气体:

$$m = 8.77 \times 10^{-2} \times 1.00 \times (1.008 + 35.45) \text{ g} = 3.20 \text{ g}$$

仍然不足 7.64 g。

故 HCl 过量, 逸出 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ H_2S 气体。所以通入 HCl 气体的质量应为:

$$m(\text{HCl}) = \Delta m + m(\text{H}_2\text{S}) = [7.64 + 2.0 \times 10^{-2} \times (1.008 \times 2 + 32.07)] \text{ g} = 8.32 \text{ g}$$

第 3 题

题目(8 分)

某混合物含有下列物质中的 3 种或更多种, 各 0.01 mol:



将该混合物置于水中, 充分反应后离心分离得到白色沉淀和 0.1 dm^3 无色溶液。向该溶液中通入

0.01 mol 氨气, 无沉淀生成; 若将氨气换成 0.01 mol NaF, 则有白色沉淀生成。

试指出该混合物中肯定存在的物质、肯定不存在的物质、不能判断是否存在的物质各有哪些。并对肯定存在的物质简要说明理由。

$$\begin{array}{ll} K_{a1}^{\ominus}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.3 \times 10^{-2} & K_{a2}^{\ominus}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6.2 \times 10^{-8} \\ K_b^{\ominus}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5} & K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5} \\ K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaSO}_3) = 6.8 \times 10^{-8} & K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{MgSO}_3) = 3.2 \times 10^{-3} \\ K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaCrO}_4) = 7.1 \times 10^{-4} & K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaF}_2) = 5.3 \times 10^{-9} \\ K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{MgF}_2) = 5.2 \times 10^{-11} & K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12} \\ K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5.5 \times 10^{-6} & \end{array}$$

分析与解答

首先考虑不可能存在的物质和无法判断的物质。显然 CrO_4^{2-} 是其中唯一有色组分, 在溶液中为黄色, 在沉淀中呈现黄色至砖红色等颜色。而沉淀和溶液均不显色, 因此可以直接判断混合物中不含 K_2CrO_4 。

观察反应条件与题目给出的平衡常数, 没有任何信息与数据与 NaCl 有关; 也没有任何化合物可以与 NaCl 发生复分解反应。由此可知 NaCl 的存在性暂时无法判断(除非最终判断只有少于 3 种化合物一定或可能存在)。

由题意, 剩余 4 种化合物中应至少存在 2 种。由“将该混合物置于水中, 充分反应后离心分离得到白色沉淀”可知, 这种沉淀一定含钙或镁, 故混合物中必然含有 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种。又“若将氨气换成 0.01 mol NaF, 则有白色沉淀生成”, 若无 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 存在, 因为前一步中的 Ca^{2+} 必然以 CaSO_3 或 CaSO_4 的形式沉淀而消耗殆尽则无法产生氟化物沉淀, 因此混合物必然含有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 。(注: 参考答案中认为如果形成亚硫酸钙或硫酸钙, 则沉淀一定完全, 以下解析按照原答案思路继续推理。笔者认为这一假设并不妥当, 实际计算时可以发现亚硫酸根和硫酸根沉淀钙离子并不那么完全, 若按照这种更严谨的思路进行推断, 会得到完全不同的答案。有兴趣的读者可以参考以下文章: <https://www.zhihu.com/question/68624080/answer/266086509>)

但是情况似乎产生了矛盾, 若混合物中含有 Mg^{2+} , 在通入 0.01 mol 氨气的碱性条件下, 将生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 不满足“通入 0.01 mol 氨气, 无沉淀生成”的现象。唯一的解释是混合物中还含有 NH_4^+ , 与通入的氨气形成了缓冲溶液体系。此时的结论是: 混合物必然含有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NH_4Cl 中的至少一种。

接下来继续讨论可能含有的物质是否可以确定存在或可以排除。若混合物中无 CaSO_4 , 由于混合物加入水后会产生沉淀, 此时沉淀可能为 MgSO_3 , 近似计算产生 MgSO_3 沉淀的最小 pH:

$$\begin{aligned} [\text{SO}_3]^{2-} &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}]^{2+}} = 3.2 \times 10^{-3} \div 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{H}]^+ &= \frac{[\text{HSO}_3]^- \times K_{a2}}{[\text{SO}_3]^{2-}} = \frac{0.068 \times 6.2 \times 10^{-8}}{0.032} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

为达到这个 pH, 额外的质子只能由铵根提供, 此时氨的浓度:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= 0.068 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{NH}_4]^+ &= 1.8 \div 10^{-5} \div 10^{-14} \times 1.3 \times 10^{-7} \times 0.068 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

但实际上并不能提供这么多“酸”(铵根)调低 pH, 所以在题目条件的铵根离子浓度下 MgSO_3 确实可以沉淀, 只是并不完全。我们此时考虑的是“ CaSO_4 是否肯定存在”, 因此若在满足不存在 CaSO_4 的情况下, 只有通入氨气也可以不产生沉淀时, 才可得知 CaSO_4 不是必须的。但由于没有 CaSO_4 存在时的 MgSO_3 是沉淀不完全的, 因此一旦通入碱性的氨气, 会立即产生新的 MgSO_3 沉淀, 因此断定 CaSO_4 一定存在。也由于 CaSO_4 存在, 比较溶度积常数得知混合后的白色沉淀必然不含镁。因此

镁离子浓度仍为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

此时已知铵根必然存在, 那么通入氨气之后溶液则是氨缓冲溶液。最后需要知道不让 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成需要的铵根的最小浓度:

$$[\text{OH}]^- = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}]^{2+}}} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此为氢氧根浓度的最大值。为使 pH 不高于此值:

$$[\text{NH}_4]^+ = \frac{K_b \times [\text{NH}_3]}{[\text{OH}]^-} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}{7.5 \times 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此需要 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NH_4Cl 都存在才能满足此浓度。得出结论:

不存在: K_2CrO_4 ; 一定存在: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4Cl ; 不能判断: NaCl 。

第 4 题

题目(8 分)

人工合成的某固氮铁钼催化剂的组成分析方法如下: 取一定量的样品加酸溶解并调至 pH 为 1。分成两份, 第 2 份体积为第 1 份的两倍。第 1 份溶液以磺基水杨酸为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴至终点, 消耗 24.40 mL。第 2 份先用沉淀法除去铁, 用盐酸羟胺将 $\text{Mo}(\text{VI})$ 还原成 $\text{Mo}(\text{V})$, 然后加入 25.00 mL EDTA 标准溶液, 充分反应后, 加入一定体积 pH 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 以二甲酚橙为指示剂, 用 Zn^{2+} 标准溶液滴至终点, 消耗 22.12 mL。

4-1 Zn^{2+} 标准溶液的配制: 称取 0.3289 g 金属 Zn, 溶解后转移至 250 mL 的容量瓶, 定容。EDTA 溶液的标定: 用移液管取 25.00 mL 上述 Zn^{2+} 标准溶液, 以二甲酚橙作指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴至终点, 消耗 20.24 mL。计算 Zn^{2+} 标准溶液和 EDTA 标准溶液的浓度。

4-2 实验误差用标准差表示。对 n 次测量结果作加减和乘除运算, 运算结果(Q)的误差为 ΔQ , 其计算公式分别为 $\Delta Q_{\pm} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i)^2}$ 和 $\Delta Q_{\times} = |Q| \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i / q_i)^2}$, 其中 Δq_i 为第 i 次测量值 q_i 的误差。已知分析天平称量的标准差为 0.1 mg, 移液管、容量瓶和滴定管的标准差均为 0.01 mL, 忽略其他误差因素, 计算 4-1 中 EDTA 标准溶液浓度的最小标准差。

4-3 请计算该催化剂中 Fe 和 Mo 的原子个数之比。

4-4 欲在室温下配制 1.0 L pH 5.00 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 现有 11.8 g 醋酸钠, 请计算需要加入醋酸($\rho = 1.05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的体积(醋酸在水溶液中的 $K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$)。

分析与解答

本题是一道分析化学计算题, 着重考查了分析化学实验中物质的量的对应关系, 根据题意推进题目比较容易做出, 如果对分析化学实验有一定了解会降低思维难度。

4-1 此问描述了分析化学的络合滴定实验中标准溶液的标定过程。题目中利用锌作为基准试剂, 先将其配成标准溶液, 再用来标定 EDTA 标准溶液的浓度。解这道题时, 只需抓住物质的量之间的关系, 便可使其迎刃而解。根据题意, 首先计算锌标准溶液的浓度:

$$c_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}} / M_{\text{Zn}}}{V} = \frac{0.3289 \text{ g} / (65.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{0.2500 \text{ L}} = 0.02012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

然后计算 EDTA 标准溶液的浓度:

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{c_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}}}{V_{\text{EDTA}}} = \frac{0.02012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL}}{20.24 \text{ mL}} = 0.02482 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

在计算过程中还要注意有效数字, 本题中取四位即可。

4-2 此问是一道信息题, 需要结合题目中给出的误差计算公式计算结果。本题的主要难点在于要求熟悉分析化学实验的一般流程, 清晰地认识到测量过程中获取数据的次数。若对实验的过程有比较清晰的认识, 将很容易解出本题。首先我们需要清晰地认识到, 用分析天平以及用滴定管进行

测量都采用的是两次读数结果的差值, 因此可以得到:

$$\Delta m_{\text{Zn}} = \sqrt{(0.1 \text{ mg})^2 + (0.1 \text{ mg})^2}$$

$$\Delta V_{250 \text{ mL}} = \Delta V_{25 \text{ mL}} = 0.01 \text{ mL}$$

$$\Delta V_{\text{EDTA}} = \sqrt{(0.01 \text{ mL})^2 + (0.01 \text{ mL})^2}$$

因此可由公式计算得到:

$$\begin{aligned} \Delta c_{\text{Zn}} &= |c_{\text{Zn}}| \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{\text{Zn}}}{m_{\text{Zn}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{250 \text{ mL}}}{V_{250 \text{ mL}}}\right)^2} \\ &= |0.02012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}| \times \sqrt{\left(\frac{\sqrt{(0.1 \times 10^{-3} \text{ g})^2 + (0.1 \times 10^{-3} \text{ g})^2}}{0.3289 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{0.01 \text{ mL}}{250.0 \text{ mL}}\right)^2} \\ &= 9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

最后计算最终结果的最小标准差:

$$\begin{aligned} \Delta c_{\text{Zn}} &= |c_{\text{EDTA}}| \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{\text{Zn}}}{c_{\text{Zn}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{25 \text{ mL}}}{V_{25 \text{ mL}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}}\right)^2} \\ &= |0.02482 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}| \times \sqrt{\left(\frac{9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.02012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right)^2 + \left(\frac{0.01 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{(0.01 \text{ mL})^2 + (0.01 \text{ mL})^2}}{20.24 \text{ mL}}\right)^2} \\ &= 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

注: 官方给出的答案中认为, 移液管移取锌标准溶液的体积的误差为两次误差的叠加, 即

$$\Delta V_{25 \text{ mL}} = \sqrt{(0.01 \text{ mL})^2 + (0.01 \text{ mL})^2}$$

作者认为这种说法并不妥当。在用移液管(而不是吸量管)移取液体时, 不存在读取两次数据的差值的操作, 因此作者认为应是一次的误差更为合理:

$$\Delta V_{25 \text{ mL}} = 0.01 \text{ mL}$$

4-3 此问是对主题干内容的计算, 要求一定程度的分析化学知识, 整体比较容易。第一份滴定中, $\text{pH}=1$ 的条件下, 铁可以与 EDTA 进行较好的络合, 而钼则不行, 因此以磺基水杨酸为指示剂的滴定只测定了铁。而在第二份滴定中, 除去了铁并将钼还原之后, 在 $\text{pH}=5.0$ 的条件下, 以二甲酚橙为指示剂的滴定只测定了钼。因此可以分别计算两份溶液中铁与钼的物质的量, 即第一份溶液中铁的物质的量:

$$n_{\text{Fe}} = c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = 0.02482 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02440 \text{ L} = 6.056 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

第二份溶液中钼的物质的量:

$$\begin{aligned} n_{\text{Mo}} &= c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}} = 0.02482 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02500 \text{ L} - 0.02012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02212 \text{ L} \\ &= 1.754 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

注意到两份溶液的体积比为 1:2, 立即得到铁与钼的比例:

$$n_{\text{Fe}} : n_{\text{Mo}} = 2n_{\text{Fe}} \div n_{\text{Mo}} = 6.905$$

4-4 此问考查了缓冲溶液的配制过程, 由题意得:

$$c_{\text{b}} = \frac{m/M}{V} = \frac{11.8 \text{ g}/(82.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{1.0 \text{ L}} = 0.144 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

然后利用公式:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_{\text{b}}}{c_{\text{a}}} \\ 5.00 &= 4.74 + \lg \frac{0.144 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{c_{\text{a}}} \end{aligned}$$

解得:

$$c_a = 0.0799 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V_{\text{HAc}} = \frac{c_a VM}{\rho} = \frac{0.0799 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.0 \text{ L} \times 60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.05 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ L}$$

第 5 题

题目(17 分)

酸性溶液中 Ce(IV) 是一种强氧化剂, 被用于定量分析和有机合成等领域。

5-1 尽管水溶液中 Ce^{4+} 强烈水解, 但在 $[\text{HClO}_4] > 6.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高酸度溶液中 Ce^{4+} 仍然会发生反应: $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ 。高氯酸溶液中 Ce^{4+} 与 OH^- 形成 4 种配合物的累积生成常数的对数分别为 $\lg \beta_1^\ominus = 14.76$ 、 $\lg \beta_2^\ominus = 28.04$ 、 $\lg \beta_3^\ominus = 40.53$ 、 $\lg \beta_4^\ominus = 51.86$, 有关物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ (298.15 K) 列于下表。

物质	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.10
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-157.20
$\text{H}^+(\text{aq})$	0
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$	-503.80

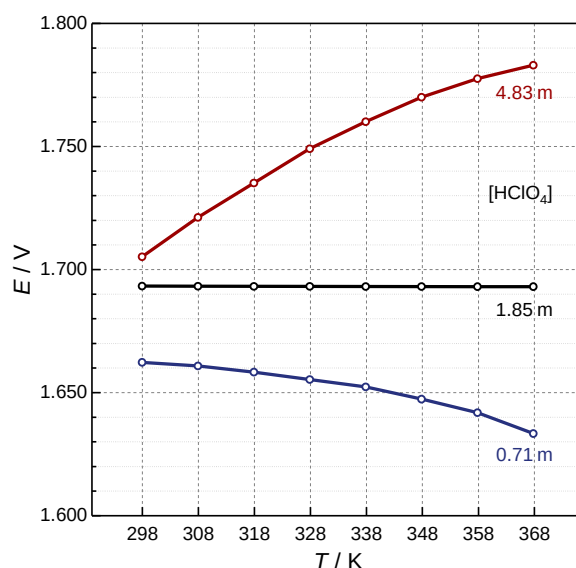
5-1-1 写出 Ce^{4+} 水解反应的一般表达式、标准水解平衡常数的一般表达式。

5-1-2 写出 Ce^{4+} 与 OH^- 形成配合物反应的一般表达式、标准累计生成常数 $\beta_i^\ominus$ 的一般表达式。

5-1-3 求 Ce^{4+} 水解反应生成的 4 种氢氧化物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 。

5-1-4 当 $\text{pH} < 8$, Ce^{3+} 不水解。当 HClO_4 浓度 $< 6.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电位是溶液的 pH 、 Ce(IV) 配合物的 $\beta_i^\ominus$ 、有关物种浓度的函数, 试导出这一函数关系。

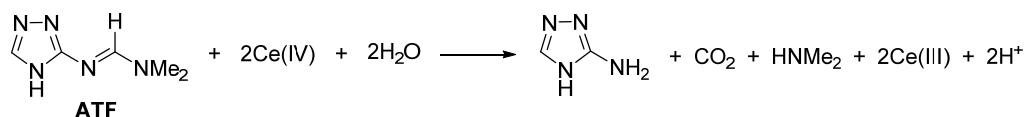
5-2 在 HClO_4 溶液中, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电位与温度的关系如下图所示。



根据上图指出, 当 HClO_4 浓度大于或小于 1.85 m 时, Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 的反应的摩尔熵变 $\Delta_r S_m$ 大于、等于或小于 0, 并说明反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 的相应变化情况。

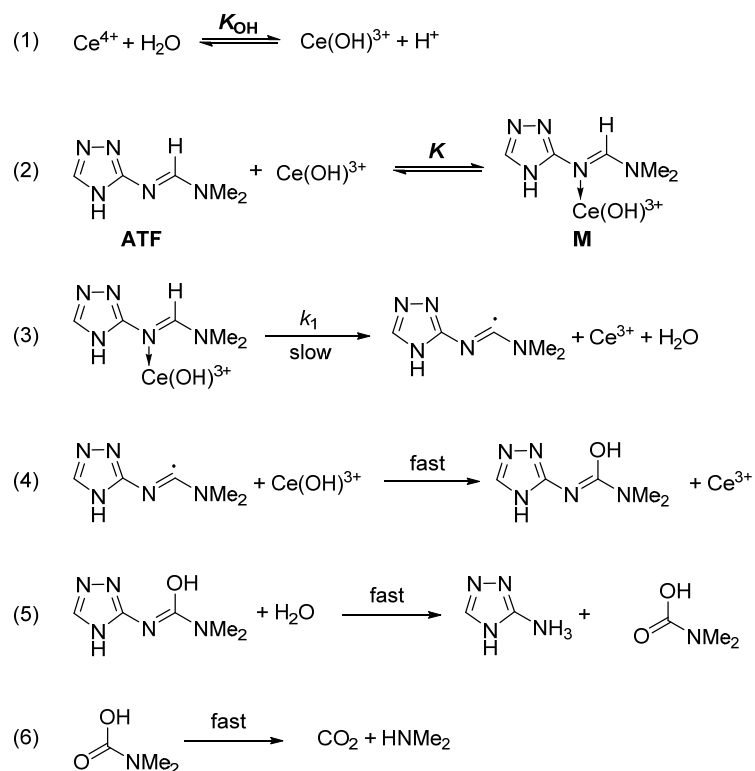
5-3 采用分光光度法研究了高氯酸中 Ce(IV) 对有机物 ATF 的氧化反应。所有动力学测试都在准

一级条件下进行, 即 ATF 的浓度大大过量于 $[\text{Ce(IV)}]$ 。研究发现, Ce(IV) 氧化 ATF 的反应对 Ce(IV) 的分级数为一级, 求得的表观一级速率常数 $k_{\text{表}}$ 列于下表 (293.3 K, $[\text{Ce(IV)}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。该反应的化学计量反应式如下:



$[\text{ATF}]/(10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$[\text{H}^+]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$k_{\text{表}}/(10^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$
3.0	0.5	16.2
4.0	0.5	19.4
5.0	0.5	24.3
7.0	0.5	32.5
9.0	0.5	40.9
6.0	0.2	46.1
6.0	0.3	39.9
6.0	0.4	34.2
6.0	0.6	24.9
6.0	0.8	18.5

结果表明, Ce(IV) 氧化 ATF 的反应是自由基反应。在题给酸度条件下, Ce(III) 不水解, 于是提出如下反应机理:



已知: $K_{\text{OH}} = 0.27 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $K = 120 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5-3-1 请根据以上反应机理, 导出 Ce(IV) 氧化 ATF 反应的速率方程, 并给出 $k_{\text{表}}$ 的表达式。

5-3-2 根据 $k_{\text{表}}$ 的表达式, 结合表 5-2, 讨论 $[\text{ATF}]$ 对 $k_{\text{表}}$ 的影响, 指出反应对 ATF 的级数大于 1 或小于 1。

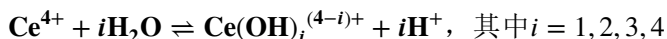
5-3-3 根据 $k_{\text{表}}$ 的表达式, 结合表 5-2, 讨论 $[\text{H}^+]$ 对 $k_{\text{表}}$ 的影响。

分析与解答

这是一道综合考查物理化学的题目, 以 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 这一氧化还原电对为背景, 分别从平衡、热力学函数、动力学方程的推导的角度考查了物理化学内容, 考查的内容全面, 计算量稍大。

5-1 此问主要考查平衡的计算及平衡与吉布斯自由能函数之间的关系, 在进行计算时, 需要对平衡有着较好的理解, 若熟悉分布系数的概念会显著帮助解题。

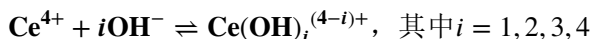
5-1-1 此问比较容易, 依据题意, Ce^{4+} 会发生四级水解, 只需将四级水解的表达式写成字母表示的一般表达即可, 即



然后根据反应式写出其标准平衡常数即可, 需要注意的是, 题干中用来表示浓度的量纲为质量摩尔浓度的量纲, 因此选取的浓度标准应是 $m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$K_i^\ominus = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_i^{(4-i)+}][\text{H}^+]/m^\ominus]^i}{[\text{Ce}^{4+}]}, \text{ 其中 } i = 1, 2, 3, 4$$

5-1-2 此问依旧比较容易, 思路与前一小问相同, 形成配合物的一般表达式为:



其累积标准平衡常数表达式为:

$$\beta_i^\ominus = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_i^{(4-i)+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{OH}^-]/m^\ominus]^i}, \text{ 其中 } i = 1, 2, 3, 4$$

5-1-3 对于此问, 为了得到水解产物的标准摩尔生成吉布斯自由能, 我们需要将其置于一个化学反应中, 通过计算这个反应的其他所有物种的标准摩尔生成吉布斯自由能及此反应的标准摩尔吉布斯自由能变来求得目标量。通过观察, 应当可以发现配位反应正好适合用于计算。可以利用累积平衡常数求得标准摩尔吉布斯自由能变:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \beta_i^\ominus$$

Ce^{4+} 和 OH^- 的标准摩尔生成吉布斯自由能已给出, 因此,

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ce}(\text{OH})_i^{(4-i)+}) = -RT \ln \beta_i^\ominus + \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ce}^{4+}) + i\Delta_f G_m^\ominus(\text{OH}^-)$$

将数据代入上式得到以下结果:

物种	$\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$	$\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$	$\text{Ce}(\text{OH})_3^+$	$\text{Ce}(\text{OH})_4$
$\Delta_f G_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-745.24	-978.25	-1206.74	-1428.61

5-1-4 此问考查了能斯特方程。根据能斯特方程

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

根据题意, Ce^{3+} 不水解, 因此只需推导 Ce^{4+} 的浓度与 Ce(IV) 的总浓度的关系即可。我们已在 **5-1-2** 中推导过,

$$\beta_i^\ominus = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_i^{(4-i)+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{OH}^-]/m^\ominus]^i} = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_i^{(4-i)+}]}{[\text{Ce}^{4+}](10^{\text{pH}-14})^i}$$

因此

$$[\text{Ce}(\text{OH})_i^{(4-i)+}] = \beta_i^\ominus [\text{Ce}^{4+}](10^{\text{pH}-14})^i$$

由此推得:

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce(IV)}]} = \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}] + \sum_{i=1}^4 \beta_i^{\ominus} [\text{Ce}^{4+}] (10^{\text{pH}-14})^i} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i^{\ominus} (10^{\text{pH}-14})^i}$$

代入能斯特方程得:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{3+}] (1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i^{\ominus} (10^{\text{pH}-14})^i)}{[\text{Ce(IV)}]}$$

其中 $\varphi^{\ominus}$ 为半电池反应的标准电极电位。

5-2 此问考查了焓、熵、吉布斯自由能等热力学函数的关系。根据题中图示, 我们首先须导出电势与温度的关系。根据方程

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

得:

$$nFE = T\Delta S - \Delta H$$

其关系的斜率为:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF}$$

因此观察得到: 当 $[\text{HClO}_4] > 1.85 \text{ m}$ 时, $\Delta S > 0$; 当 $[\text{HClO}_4] < 1.85 \text{ m}$ 时, $\Delta S < 0$ 。

又因为

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

在体系中反应自发, 因此 $\Delta G < 0$ 。因此当 $[\text{HClO}_4] > 1.85 \text{ m}$ 时, 无法判断 ΔH 的符号; 当 $[\text{HClO}_4] < 1.85 \text{ m}$ 时, $\Delta H < 0$ 。

5-3 此问考查动力学的内容, 考查重点为根据机理推导动力学方程。

5-3-1 此问考查动力学方程的推导, 计算量较大, 涉及平衡态假设和合理近似方法, 难度较大, 但根据题意逐步推理可以得到结果。下面将详细介绍推导过程。首先, 依据定义, 反应的速率为反应物消耗的速率, 而反应物 Ce(IV) 的消耗在第(3)步机理完成, 因此

$$r = -\frac{d[\text{Ce(IV)}]}{dt} = k_1[\text{M}]$$

实验测得的表观数据是基于溶液中某一形体的全部物种的总浓度测定的, 因此在最终的动力学方程中出现的所有浓度量应是溶液中某一形体的全部物种的总浓度, 而非某一物种的平衡浓度, 因此我们需要基于某些方程来将上式中的 $[\text{M}]$ 写成 $[\text{Ce(IV)}]$ 与ATF的总浓度 $[\text{ATF}]$ 的形式。

观察机理, 这个机理由两个平衡步骤、一个慢步骤及三个慢步骤之后的快步骤组成, 因此在慢步骤前的两个平衡步骤都可以按照平衡态假设处理, 即

$$K_{\text{OH}} = \frac{[\text{Ce(OH)}^{3+}][\text{H}^+]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$K = \frac{[\text{M}]}{[\text{Ce(OH)}^{3+}][\text{ATF}]_{\text{F}}}$$

其中 $[\text{ATF}]_{\text{F}}$ 表示自由的ATF的浓度。将二式联立可将 $[\text{M}]$ 表示出来:

$$[\text{M}] = \frac{K K_{\text{OH}} [\text{Ce}^{4+}] [\text{ATF}]_{\text{F}}}{[\text{H}^+]}$$

将上式带入最初的速率表达式将得到:

$$r = k_1[\text{M}] = \frac{k_1 K K_{\text{OH}} [\text{Ce}^{4+}] [\text{ATF}]_{\text{F}}}{[\text{H}^+]}$$

接下来只需要将 $[\text{Ce}^{4+}]$ 和 $[\text{ATF}]_{\text{F}}$ 与总浓度 $[\text{Ce(IV)}]$ 和 $[\text{ATF}]$ 建立联系即可。先看 ATF, 非自由状态的ATF主要为M, 其余物种出现在慢步骤之后, 因此在出现后将立即被反应掉, 浓度很低, 可以忽略,

因此:

$$[\text{ATF}] = [\text{ATF}]_{\text{F}} + [\text{M}] = [\text{ATF}]_{\text{F}} + \frac{K K_{\text{OH}} [\text{Ce}^{4+}] [\text{ATF}]_{\text{F}}}{[\text{H}^+]} = [\text{ATF}]_{\text{F}} \left(1 + \frac{K K_{\text{OH}} [\text{Ce}^{4+}]}{[\text{H}^+]} \right)$$

在题目所给 pH 条件下, $[\text{Ce}^{4+}]$ 非常低, 再根据题中所给数据估计,

$$\frac{K K_{\text{OH}} [\text{Ce}^{4+}]}{[\text{H}^+]} = \frac{120 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.27 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} [\text{Ce}^{4+}]}{[\text{H}^+]} \ll 1$$

因此可将后一项忽略, 即可以认为:

$$[\text{ATF}] = [\text{ATF}]_{\text{F}}$$

再看 Ce(IV) , 其非自由形态包括 Ce(OH)^{3+} 和 M , 因此

$$\begin{aligned} [\text{Ce(IV)}] &= [\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce(OH)}^{3+}] + [\text{M}] \\ &= [\text{Ce}^{4+}] + \frac{K_{\text{OH}} [\text{Ce}^{4+}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K K_{\text{OH}} [\text{Ce}^{4+}] [\text{ATF}]_{\text{F}}}{[\text{H}^+]} \\ &= [\text{Ce}^{4+}] \left(1 + \frac{K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K K_{\text{OH}} [\text{ATF}]_{\text{F}}}{[\text{H}^+]} \right) \end{aligned}$$

将这两个关系带入含有 $[\text{Ce}^{4+}]$ 和 $[\text{ATF}]_{\text{F}}$ 的速率方程得到:

$$r = \frac{k_1 K K_{\text{OH}} [\text{Ce}^{4+}] [\text{ATF}]_{\text{F}}}{[\text{H}^+]} = \frac{k_1 K K_{\text{OH}} [\text{Ce(IV)}] [\text{ATF}]}{[\text{H}^+] \left(1 + \frac{K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K K_{\text{OH}} [\text{ATF}]_{\text{F}}}{[\text{H}^+]} \right)} = \frac{k_1 K K_{\text{OH}} [\text{Ce(IV)}] [\text{ATF}]}{[\text{H}^+] + K_{\text{OH}} + K K_{\text{OH}} [\text{ATF}]}$$

此即速率方程。在准一级条件下, 有:

$$r = k_{\text{表}} [\text{Ce(IV)}]$$

两方程对比得出:

$$k_{\text{表}} = \frac{k_1 K K_{\text{OH}} [\text{ATF}]}{[\text{H}^+] + K_{\text{OH}} + K K_{\text{OH}} [\text{ATF}]}$$

5-3-2 此问考查了对前一问所推动力学方程的解释。题目的原意为定性考虑 $[\text{ATF}]$ 对反应速率的贡献(或对表观速率常数的贡献)。观察速率常数表达式可知, 其分子有 $[\text{ATF}]$ 的项, 分母中不仅有 $[\text{ATF}]$ 的项, 还有其他常数项, 因此其级数小于 1。这一结论在实验数据中也有体现, 实验中增大 $[\text{ATF}]$, 表观速率常数随之增大, 但其增大速率比线性增加得更慢, 因此其反应级数在 0 与 1 之间。

此问的结论也可以定量获得。我们假设此反应对于 $[\text{ATF}]$ 是一个 n 级反应, 因此显然有:

$$k_{\text{表}} = k [\text{ATF}]^n$$

由此可推得:

$$\begin{aligned} \ln k_{\text{表}} &= \ln k + n \ln [\text{ATF}] \\ n &= \frac{d \ln k_{\text{表}}}{d \ln [\text{ATF}]} = \frac{[\text{ATF}] dk_{\text{表}}}{k_{\text{表}} d[\text{ATF}]} \end{aligned}$$

利用速率常数表达式计算上式, 得到:

$$n = \frac{[\text{H}^+] + K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{OH}} + K K_{\text{OH}} [\text{ATF}]} < 1$$

此问的重点在于对反应级数的定性判断和结合实验数据作出的说明, 若前一问推得的表达式正确, 则不难得出结论。

5-3-3 此问的思路与上一问一致。观察速率常数表达式, $[\text{H}^+]$ 只出现在了分母中, 因此其对反应起阻抑作用, 为负级数。通过实验数据也可以有所说明, 增大 $[\text{H}^+]$, 表观速率常数下降。亦可依照上题方法计算得到:

$$n = - \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{OH}} + K K_{\text{OH}} [\text{ATF}]}$$

此结果介于 0 与 -1 之间。

(未完待续)