

第二届国际大都市奥林匹克竞赛化学竞赛试题解析(二)

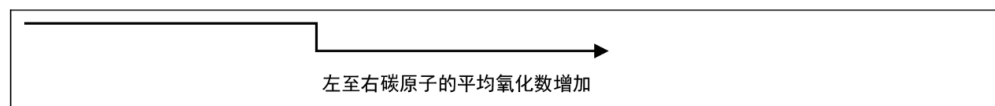
施华*

华东师范大学第二附属中学, 上海 201203

2.4 生物体如何获得能量? (10 分)

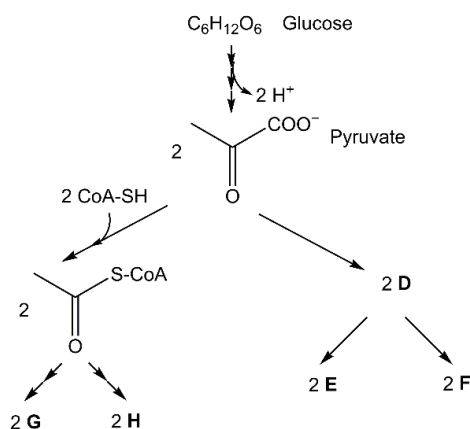
很多生物体能量可以通过氧化和(或)还原部分氧的有机分子获得。物质所处的还原态越强, 从中得到的能量就越多。下面给出一些含碳化合物的随机排列: CO , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH , CO_2 , CH_3OH , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, C , HCHO , CH_3CHO 。

2-4-1 请把上述几种物质按碳的平均氧化态(氧化数)大小排列(从最强还原态到最强氧化态)。如果有二种或是二种以上物质的平均氧化数相同, 请将具有相同氧化数的写在一列(一个在另一个的下面)。



糖酵解作为单糖消化的第一阶段, 可以在需氧(有氧气存在)和厌氧(不存在氧气)的条件下进行, 产生相同的产物——丙酮酸(丙酮酸的阴离子)。丙酮酸的下一步转化方向取决于具体的生物体与条件, 特别是在厌氧菌中丙酮酸的代谢方式非常多样。这个过程称为发酵。有机基质可在无氧氧化条件下, 能量以 ATP 的形式储存。除了广为人知的乳酸与酒精发酵外, 还有其他发酵类型, 其产物是含有 1–4 个碳原子的有机分子以及它们的混合物。下面我们来看一些发酵类型。

下图是埃希氏菌属(*Escherichia*)与沙门氏菌属(*Salmonella*)的典型过程, 它以裂解酶(促进 C–C 键断裂的酶)使丙酮酸转化成乙酰辅酶 A 和化合物 D。在某些细菌中, D 是发酵的最终产物。在其他情况下, 它分解成等物质的量的两种气体 E 和 F 的混合物, 而 E 比 F 轻 15 倍以上。乙酰辅酶 A 提供两个不对称并各含有两个碳原子的化合物 G 和 H, 在 G 和 H 中分别只有一个碳原子与氧原子相连。G 化合物中碳原子的氧化态高于 H 中氧原子的氧化态。G 与 H 在一定条件下以 1 : 1 摩尔比混合相互作用生成具有刺激气味的物质 I (不含有不对称碳原子)。

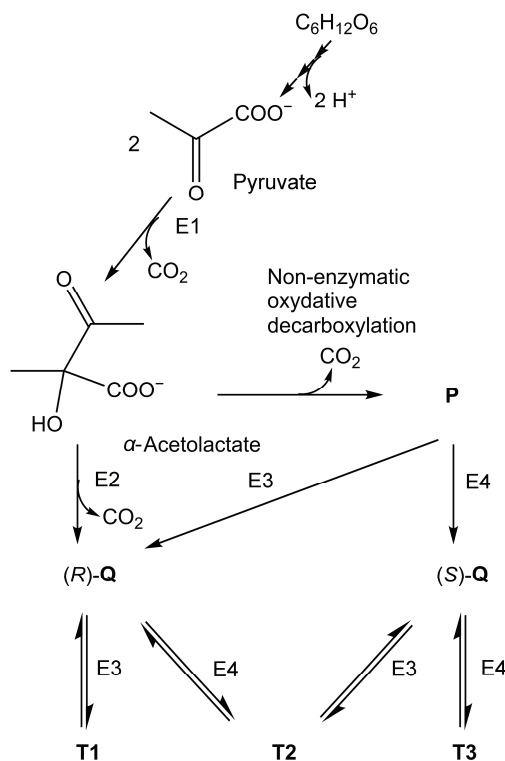


2-4-2 画出 D-I 的结构图。

在梭菌属(*Clostridium*)的结果中, 由一个葡萄糖分子形成同样的气体 E 和 F (与题 2 的比例相同) 和由三种元素组成的无支链阴离子 J, 对应的酸 J1 为含有质量分数为 54.52% 的 C 元素。

2-4-3 写出用梭菌属细菌(*Clostridium*)发酵葡萄糖生成 E、F 和 J1。

在肠杆菌属细菌(*Enterobacter*)的葡萄糖发酵过程中形成四碳化合物 P、Q 和 T (见下图)。



关于该方案的已知信息如下:

E1: α -乙酰乳酸合酶。

E2: α -乙酰乳酸脱羧酶。

E3 和 E4 属于同一类酶。

在 1H NMR 中, P 的光谱只有一个峰, 而 Q 的 1H NMR 光谱有不同强度的四个峰, Q 含有一个不对称中心, 而 T1-T3 是立体异构体。在一些细菌中 P 到 Q 有两个方向的转换。

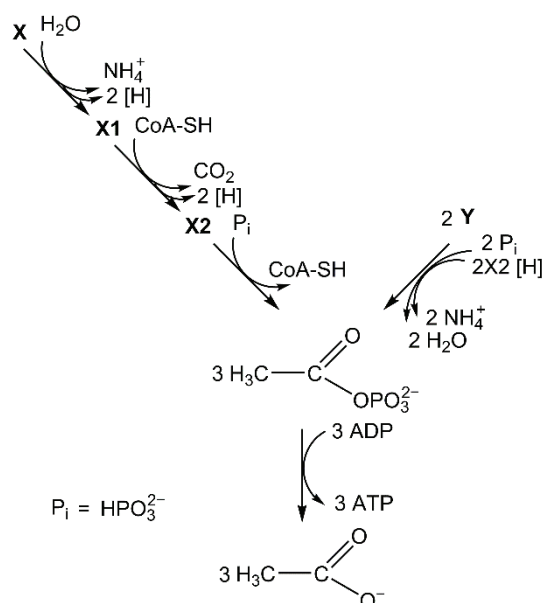
2-4-4 E3 与 E4 属于哪一类酶? 请勾选相应的选项。

- | | |
|--------------------------|-------|
| ☐ | 脱羧酶 |
| ☐ | 羧 |
| ☐ | 氧化还原酶 |
| ☐ | 脂肪酶 |
| ☐ | 合酶 |

2-4-5 画出 P、Q 和 T 的结构式。指出 T1-T3 每个立体中心的绝对构型(用 R/S 表示)。

在发酵过程中, 不仅只存在碳水化合物的转化, 还涉及其他类别的化合物。在假单胞菌属(*Pseudomonas*)的细菌中发现一个有趣的发酵变体, 即所谓的斯提柯兰氏(*Stickland*)。由一对氨基酸之

间的氧化还原反应组成, 标准的 α 氨基酸 X 和 Y 的 *Stickland* 反应如下图所示。



图中文本的含义如下:

CoA-SH 为辅酶 A, ADP 和 ATP 分别是二磷酸腺苷和三磷酸腺苷, P_i 为无机磷酸盐

2-4-6 画出 X-X2 与 Y 的结构式。

分析与解答

本题考查生物化学。

(1) 有机物中各元素的氧化数。

在有机物中, 氢为+1 价, 氧为-2 价, 根据物质中化合价代数和为零确定碳元素化合价。

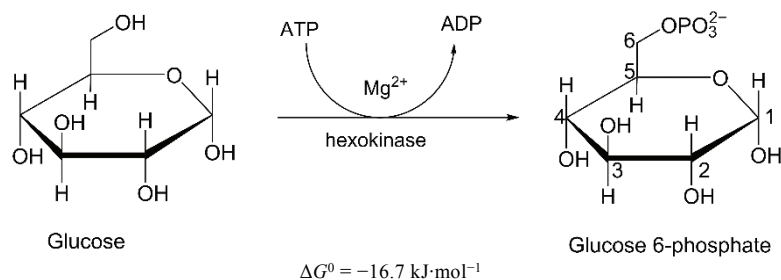
(2) 生物化学相关知识有:

NAD: 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸, 简称辅酶 I, 是一种传递质子(H^+)的辅酶; NADH: 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸, 还原态, 还原型辅酶 I。

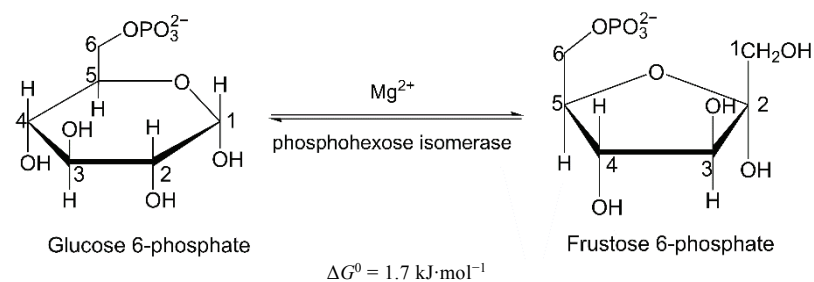
糖酵解是指葡萄糖通过一系列步骤, 降解成三碳化合物(丙酮酸)的过程。糖酵解途径又称之为 EMP 途径。

第一阶段:

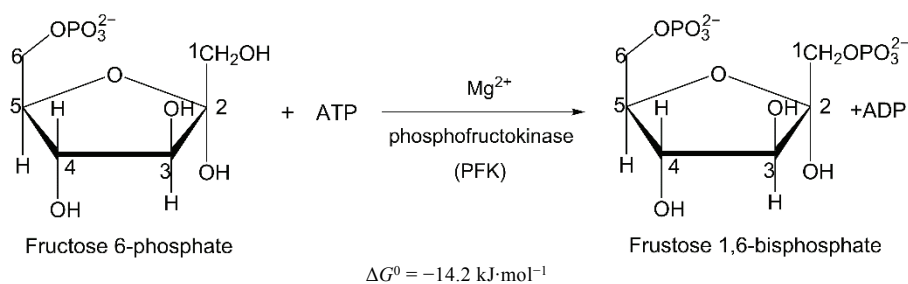
第一步, 葡萄糖的磷酸化(己糖激酶):



第二步, 6-磷酸果糖的生成(磷酸己糖异构酶):



第三步, 1,6-二磷酸果糖的生成(磷酸果糖激酶):

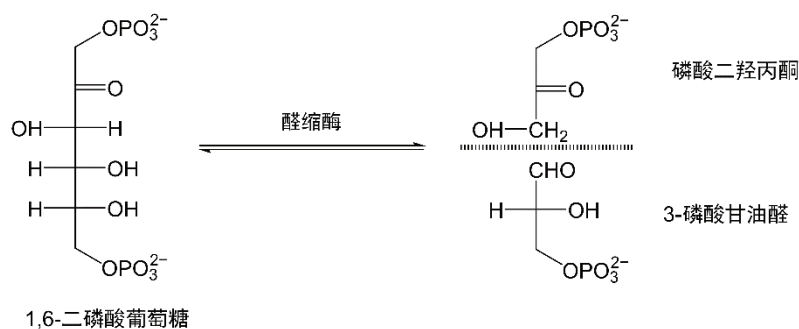


磷酸果糖激酶(PFK)是 EMP 途径的关键酶, 其活性大小控制着整个途径的进程。

第一阶段的特点: 碳链不变, 但两头接上了磷酸基团, 为断裂做好准备。该阶段消耗了两个 ATP。

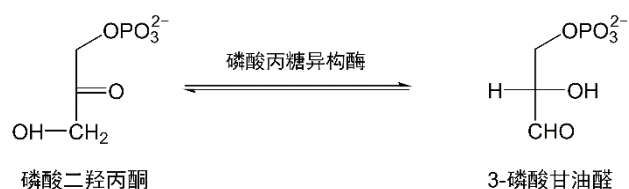
第二阶段:

第四步, 1,6-二磷酸果糖的裂解(醛缩酶):



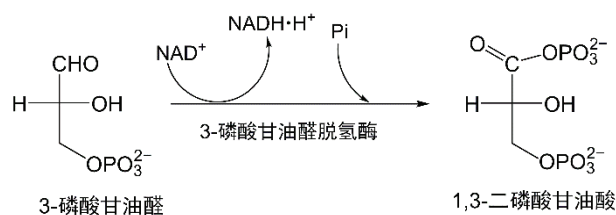
1 个己糖分裂成 2 个丙糖——丙酮糖和丙醛糖, 它们为同分异构体。

第五步, 磷酸冰糖的同分异构体(磷酸丙糖异构酶):



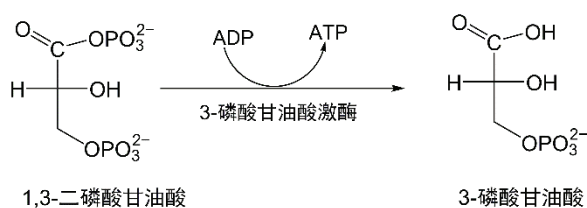
1 分子二磷酸己糖裂解成 2 分子 3-磷酸甘油醛。

第六步, 3-磷酸甘油醛氧化(三磷酸甘油醛脱氢酶):



糖酵解过程中第一次产生高能磷酸键，并且产生了还原剂 NADH。催化此反应的酶是巯基酶，因此它可被碘乙酸(ICH_2COOH)不可逆地抑制。故碘乙酸能抑制糖酵解。

第七步，3-磷酸甘油酸和 ATP 的生成(3-磷酸甘油酸激酶)：

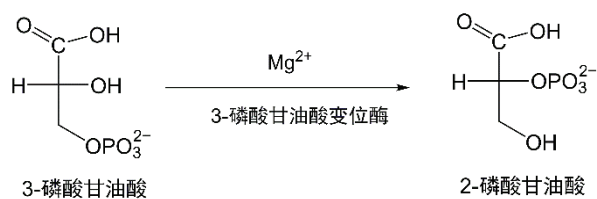


糖酵解过程中第一次产生了 ATP。

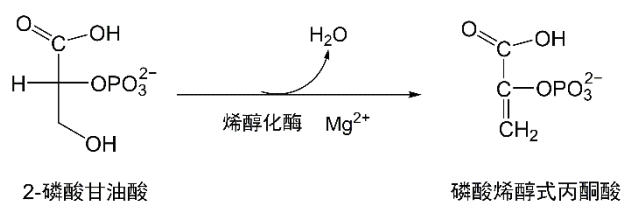
第二阶段特点：醛氧化为羧酸； NAD^+ 还原成 NADH；糖酵解中第一次产生 ATP。

第四阶段：

第八步，3-磷酸甘油酸异构(磷酸甘油酸变位酶)：

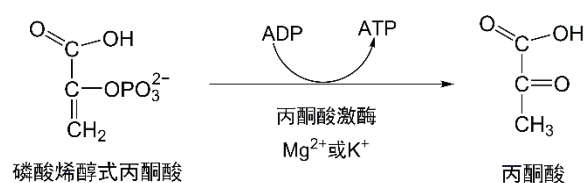


第九步，PEP 的生成(烯醇化酶)：



这一步其实是分子内的氧化还原，使分子中的能量重新分布，使能量集中，第二次产生了高能磷酸键。

第十步，丙酮酸生成：

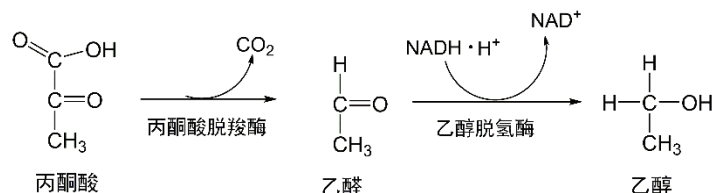


糖酵解过程中第二次产生 ATP。

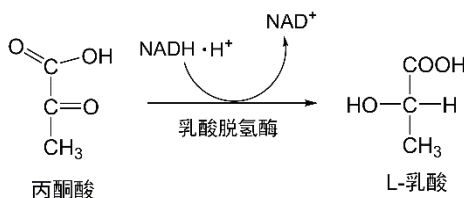
最后，丙酮酸无氧降解。

有两种发酵：酒精发酵、乳酸发酵。

① 酒精发酵，由葡萄糖→乙醇的过程：



② 在无氧或相对缺氧时，即乳酸发酵。乳酸发酵是葡萄糖转变成乳酸的过程：



2-4-1 CH_4 (-4), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (-2), CH_3OH (-2), CH_3CHO (-1), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (0), C (0), HCHO (0), CO (+2), HCOOH (+2), CO_2 (+4)。

碳原子的平均氧化度(氧化数)从左到右增大。

2-4-2 丙酮酸和乙酰基分别含有 3 个和 2 个碳原子，表明 D 是含一个碳原子的化合物。它来源于丙酮酸的羧酸盐基团，不能是二氧化碳，因为反应产生两种气体。因此，D (甲酰胺反应产物) 是甲酸甲酯或甲酸(HCOOH)，E 是 H_2 ，F 是 CO_2 (其他气体如 CH_4 、 CO 、 O_2 不满足题目条件)。

根据 G 和 H 结构的不对称性可从列表中排除乙二醇、乙二醛和草酸(草酸盐)。G 和 H 中氧原子只与一个碳原子连接，因此，可能为乙二醇醛、羟基乙酸和乙醛酸。但乙醇、乙醛和乙酸还不确定是否存在。由于 G 和 H 是不同的物质，I 既不是二乙基酯，也不是乙酸酐，是乙醛缩合产物。乙醛与乙醇的相互作用(碱性条件)生成半缩醛(含有不对称碳原子)或缩醛(物质的量比为 1:2)。乙醛不与乙酸酯反应。考虑到分子中碳原子的平均氧化度，G 是乙酸(或乙酸盐)，H 是乙醇，I 是乙酸乙酯。因此相关答案为：D: HCOOH ；E: $\text{H}-\text{H}$ ；F: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ；G: CH_3COOH ；H: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ；I: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 。

2-4-3 J (和 J1) 如葡萄糖和丙酮酸由 C、H 和 O 元素组成，常用讨论法进行计算。设 J 和 J1 中有 n 个碳原子，则 $M(J_1) = \frac{12n}{54.52\%} - 1$ 。

当 $n = 1$ 时， $M(J_1) = 21$ ，不可能；

当 $n = 2$ 时， $M(J_1) = 43$ ，不可能；

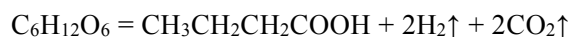
当 $n = 3$ 时， $M(J_1) = 65$ ，不可能；

当 $n = 4$ 时， $M(J_1) = 87$ ，为 $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$ ，因 J1 无支链，故是丁酸根；

当 $n = 5$ 时， $M(J_1) = 109$ ，不可能；

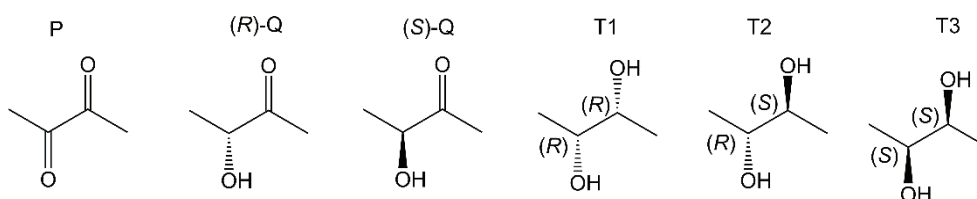
具有 6 个 C 原子的 J 是不可能的，因为 CO_2 中至少有一个 C 原子来自于葡萄糖分子；

由于 J 是一个葡萄糖分子转化的，因此碳原子数不可能超过 6 个。故化学方程式为：

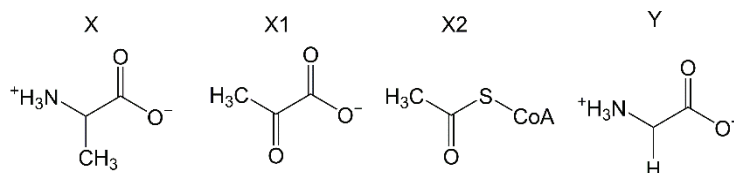


2-4-4 因为 P、Q 和 T 具有相同的碳原子数(4 个), 酶既不能是脱羧酶也不能是羧化酶(因为脱羧和羧化都会导致碳原子个数的变化)。脂肪酶是不可能的, 因为碳水化合物的分解代谢被认为是这一过程的一部分。合成酶是无效的选择, 因为没有高能磷酸化的化合物(如 ATP 三磷酸腺苷)参与。所以最终, 氧化还原酶是唯一的合适的选择。E3 和 E4 属于氧化还原酶。

2-4-5 在 ^1H NMR 谱中只有一个峰的存在, 表明该分子具有高对称性。在 α -乙酰乳酸氧化脱羧后, 两个羧基碳残留在脯氨酸中。因此, P 是二乙酰基。由于在 Q 中保留碳原子数的酶氧化是不可能的, 所以 P 中的一个羧基在 Q(乙偶姻)中还原为羟基。若将 Q 立体异构体中不对称中心的立体化学以及 E3 和 E4 的特异性考虑在内, 则 T (2,3-丁二醇)的立体异构体各自含有两个羟基, 能确定立体异构体(2*R*, 3*R*)-, (2*S*, 3*S*)-和内消旋体。其答案为:



2-4-6 从产品向后推导到 X, 结论是: X2 是乙酰辅酶 A。然后, X1 是丙酮酸, 因为它经历氧化脱羧作用, 而 X 是丙氨酸脱氨, 提供丙酮酸。而从 Y 到乙酰磷酸的过程中碳原子数没有变化。因此, Y 是唯一的典型的二碳 α -氨基酸, 即甘氨酸。值得注意的是, 由于甘氨酸被还原, 丙氨酸在这对氨基酸中被氧化。答案为:



本题考查生物化学, 超出了全国联赛水平, 达到了国家集训队水平。而上海队的两位选手由于基本功扎实, 仍然取得了不错的得分。

2.5 铜矿的危机(10 分)

乌拉尔山脉作为亚洲与欧洲的分界线, 储有大量的矿产资源, 一直是矿产资源的重要产地。大量的宝石、半宝石与观赏石给乌拉尔带来了荣耀, 其中的孔雀石尤为出名, 孔雀石是深绿色带有漂亮图案的矿石。以前很长一段时间孔雀石不仅作为观赏石, 同时作为铜矿石开采, 所以导致乌拉尔的矿藏几乎完全耗尽。

2-5-1 2.21 g 孔雀石(以下简称为 M)在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧至恒重(质量不再发生变化), 得到 1.59 g 黑色粉末。所放出的气体依次通过含磷(V)的氧化物与氧化钙玻璃管, 第一个管的质量增加了 0.18 g, 第二管的质量增加了 0.44 g。在氮气流的条件加热到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 黑色粉末的损失达到 10.06%。请确定 M 的组成, 写出所涉及反应的方程式。

2-5-2 蓝铜矿(以下简称为 A)是一种蓝色矿物, 与 M 有相同的化学成分, 但是含量不同。已知当 A 被加热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, A 失去 30.77% 的质量。请写出 A 的最简化学式。

2-5-3 蓝铜矿 A 常与孔雀石 M 一起产于铜矿中, 在铜矿中, 他们可以在不改变矿石的形状下相互替代。试计算在室温下二种矿石可以共存的二氧化碳的压力。

2-5-4 在二氧化碳的低压下, 二种矿石可以转化成黑铜矿(以下简称 T), T 是一种与矿物质 M 热分解形成的黑色粉末具有相同成分的矿物。在大气中二氧化碳的平均含量为万分之四。在给定的条件下(温度 25 °C), 哪种铜矿物质最稳定(M、A 或 T)。通过计算或是分析给出答案。

热力学数据见下表。

物质	孔雀石	蓝铜矿	黑铜矿	H ₂ O(l)	CO ₂ (g)
$\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}), \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-883	-1389	-130	-237	-394

2-5-5 可以使用小苏打作为碳酸根离子源, 在温合的条件下使 M 沉淀。

A) 当将 1 滴 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铜溶液加入 20.0 mL $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液中时, 确定是否形成沉淀物。(1 mL 约为 20 滴)

B) 是否可以断言沉淀物是由单独矿物组成? 如果是, 请说出是什么; 如果不是, 请写明为什么。

溶度积(K_{sp}): 蓝铜矿为 8.8×10^{-44} ; 孔雀石为 1.0×10^{-32} 。

碳酸的酸度常数: $K_1 = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5.0 \times 10^{-11}$ 。

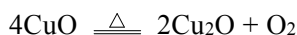
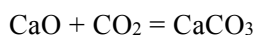
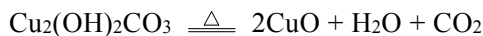
分析与解答

2-5-1 碱式碳酸铜又称为孔雀石, 其分解可以产生氧化铜、二氧化碳和水。通过一定量的样品分解产生的氧化铜、水、二氧化碳的物质的量可以得出其实际组成。

根据题意, 黑色粉末应为铜的氧化物, 不难猜出其为氧化铜, 又因为黑色粉末加热分解损失质量 10.06%: 通过计算发现铜和氧元素物质的量之比为 1:1, 因此确定了其组成确实为 CuO, 质量为 1.59 g, 则 n_{CuO} 为 0.02 mol, 含五氧化二磷的玻璃管增重 0.18 g, 则产生的水为 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01 \text{ mol}$ 。氧化钙玻璃管增重 0.44 g, 则 $n_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ mol}$ 。

反应产生的氧化铜、水、二氧化碳个数之比为 2:1:1, 因此 M 化学式为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

反应方程式如下:



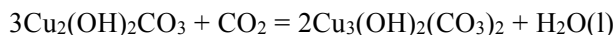
2-5-2 蓝铜矿与孔雀石成分相同, 本题重在考查物质的组成, 因为蓝铜矿和孔雀石的成分相同, 只是各组成所占比例差异, 因此可以假设蓝铜矿的通式为 $\text{Cu}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$, 根据质量守恒定律可知:

$$(63.5 + 16)x / (63.5x + 17y + 60z) = 0.6923$$

化简得: $2x = y + 2z$ 。

解该不定方程, 得最简整数解为 $x = 3$, $y = 2$, $z = 2$ 。A 化学式为 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 。

2-5-3 一定条件下蓝铜矿和孔雀石可以相互转化, 其转化的过程受二氧化碳的浓度大小影响。在该平衡中可以通过二氧化碳的压强来表示平衡常数, 平衡常数又与反应的吉布斯自由能有关系。在一定浓度二氧化碳存在的条件下两种矿石之间可以发生如下转化:



$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = 2 \times (-1389) + (-237) - (-394) - 3 \times (-883) = 28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 1/K_p = \exp[28000/(8.314 \times 298)] = 81000 \text{ bar} = 8.1 \times 10^9 \text{ Pa}$$

2-5-4 温度、压强等条件可以影响平衡的移动, 通过平衡移动的方向可以来判断在特定条件下物质存在情况。从前面答案可以看出, 在低压下孔雀石比蓝铜矿更稳定。所以, 我们需要确定哪种矿物更稳定。

考虑将黑铜矿转化为孔雀石:



$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = -883 - 2 \times (-130) - (-237) - (-394) = 8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

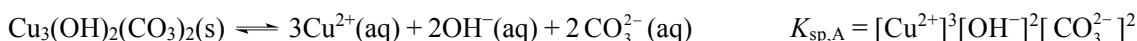
$$K_p = 1/p_{\text{CO}_2} = 0.040$$

大气中 CO_2 的分压 $p = 4 \times 10^{-4} \text{ bar} = 40 \text{ Pa}$ 。

$$Q = 1/(4 \times 10^{-4}) = 2500 > K_p。$$

因此黑铜矿更稳定，即最稳定的矿物是黑铜矿。

2-5-5 a)



确定溶液中的离子浓度：

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.05/20.05 = 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (溶液稀释可忽略)}$$

NaHCO_3 是一种两性电解质，我们可以使用一个众所周知的 H^+ 近似公式：

$$[\text{H}^+] = (K_1 \times K_2)^{1/2} = 4.74 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^{-}] = K_w/[\text{H}^+] = 10^{-14}/[\text{H}^+] = 2.11 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

忽略溶液体积的变化，在给定 pH 下的碳酸盐浓度为：

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c_0 K_1 K_2 / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2) = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

蓝铜矿 A、孔雀石 M 是否沉淀出来，可以用 K_{sp} 比较：

孔雀石 M: $0.025^2 \times (2.11 \times 10^{-6})^2 \times (1.03 \times 10^{-3}) = 2.9 \times 10^{-20} \gg K_{\text{sp}}(\text{M})$ ，能沉淀出孔雀石 M；

蓝铜矿 A: $0.025^3 \times (2.11 \times 10^{-6})^2 \times (1.03 \times 10^{-3})^2 = 7.3 \times 10^{-26} \gg K_{\text{sp}}(\text{A})$ ，能沉淀出蓝铜矿 A。

b) 新沉淀出的物质中含有碱性碳酸盐的混合物，因为两者都是产物的溶解度远低于产物的浓度。久而久之，可得到热力学最稳定的矿物—孔雀石。

因此答案为：

a) 能形成沉淀；

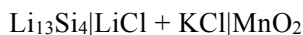
b) 不能断言沉淀物是由单独矿物组成。

本题以元素化学为载体，考查矿物的化学式、化学热力学、电解质溶液等方面的知识。其中矿物化学式的确定，物质的量的计算属于中化学知识内容，而化学热力学、电解质溶液等相关知识属于全国联赛、冬令营水平。

2.6 储备电池(10 分)

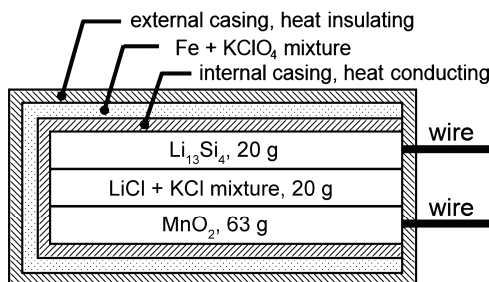
储备电池是电化学电池，它可以储存几十年不放电，不需要定期放电，但在需要的时候能快速激活投入使用。这是通过在激活电池之前将电池组分(阴极、阳极与电解质)彼此隔离来实现的。比如镁-氯化银海水电池就是一种储备电池。在储电期间，电极之间的空间是空的，放入水中时，开始化学反应，激活电池。

另一种储备电池是所谓的热电池，贮存时电解质为不导电的固体离子化合物，使用时用电发火头或撞针机构引燃其内部的加热药剂，使电解质熔融成为离子导体而被激活的一种储备电池。在本题中，我们考虑具有以下成分的热电池：



该电池放电后的产物为硅化锂(Li_7Si_3)和锂锰尖晶石(LiMn_2O_4)。导电电解液中的 Li^+ 是由相对低熔点的 LiCl 和 KCl 组成的共晶混合物(其熔点为 352°C)，其组分的摩尔分数分别为 56% 和 44%。激活热电池采用的烟火药剂是具有丰富燃烧剂的铁与高氯酸钾按质量比为 86:14 的混合物，电池的装置、电极与电解质的质量如下图所示。图中未显示铁与高氯酸钾混合物的点火装置。电池的工作温度为 380°C ，由于采用了有效的隔热，所以温度可以保持足够长的时间。

注 1：共晶混合物是指由这些组分形成的所有混合物中具有最低熔点的混合物。



2-6-1 (1) 请写出该热电池放电的反应方程式并配平，并注意硅在整个反应过程中不会离开阳极。

(2) 请写出烟火药剂 Fe/KClO₄ 混合物的燃烧反应方程式并配平。并注意，由于铁大量过量，因此生成物中的含铁氧化物中的 Fe 处于最低氧化态。

(3) 在烟火药剂中采用大量过量的铁出于以下两个原因：① 采用该比例的混合物的线性燃烧速率最大；② 采用过量的铁会阻止另外副反应发生，该副反应生成的气体会机械性地损坏热电池。请试写出这个副反应的方程式。

下面列出一些相关数据以方便解答题：

物质	Li ₁₃ Si ₄	Li ₇ Si ₃	MnO ₂	LiMn ₂ O ₄	Fe	FeO	KCl	KClO ₄
$\Delta_f H_{298}^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-517	-294	-520	-1404	0	-272	-436	-430
$S_{298}^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	370	225	53	165	27	61	83	151

物质	Li ₁₃ Si ₄	MnO ₂	Fe	FeO	KCl	KClO ₄
$C_p / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	372	54	25	68	74	111

LiCl + KCl 混合物的性质：

熔解热	$230 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$
热容(固体)	$0.90 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
热容(液体)	$1.27 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
法拉第常数	$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
电荷 Q ，电流 I 与时间 t 的关系	$Q = I \cdot t$

假设所有反应中的热容都是恒定不变的，压力也是恒定的(10^5 Pa)， ΔH 与 ΔS 的值与温度无关，不取决于温度。

2-6-2 请计算出此电池的容量(单位： $\text{mA} \cdot \text{h}$)，另外请注意，电荷、电流与时间采用的 SI 单位分别是库仑、安培和秒。

2-6-3 在 380°C 下计算该电池的电动势。

2-6-4 试计算需要多少克铁与高氯酸盐混合物能将电池从 25°C 加热到电池的工作温度 380°C ? (电池外壳的热容量忽略不计)

最大电池密度(电极表面积的电流)是衡量电池好坏的一个重要参数，与电池的容量和电动势同等重要。一般在电化学电池中，电流密度通常受动力学参数的限制，例如离子在电解质中的扩散速率或其在电极上的放电速率等。然而，在本例中的这种热电池中，另一个因素也起着非常重要的作用。你需要通过下面描述的在电池使用过程中的现象来确定并回答问题。

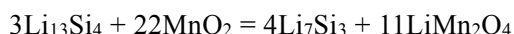
如果电流密度不超过一定的阈值,则电池将正常工作到阴极或阳极材料耗尽。随着电流密度逐渐增加直到超过阈值,在电池的阴极有白色晶体产生并且脱落。随着电流密度的进一步增加,在电池的阳极也开始有白色晶体脱落,并且随着电流密度增大,电极处沉积的晶体越来越多。如果电极表面的晶体沉积过多,电极的表面会被晶体完全覆盖,从而使反应停止。这种现象是可逆的,如果将电池与外部电路断开连接(如果在断开的期间没有使电池冷却下来),则沉淀的晶体会逐渐溶解,电池再次被激活。

2-6-5 写出在阴极和阳极附近所析出晶体的化学式。并注意,在任何电流密度下,电池中所进行的都是同样的化学反应。

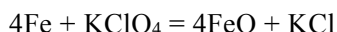
分析与解答

2-6-1 原电池是将化学能转化为电能,其本质主要是氧化还原反应。原电池负极失电子发生氧化反应,正极得电子发生还原反应。高氯酸钾较氯酸钾稳定,高温条件下会分解为氯化钾与氧气,与还原性金属粉末、酸类等反应。

(1) 根据题意,该原电池的成分为 MnO_2 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 等,产物为 Li_7Si_3 与 LiMn_2O_4 ,其中 MnO_2 作还原剂,再根据氧化还原反应的得失电子守恒等方式配平即可,答案如下:



(2) 由题意,烟火药剂在燃烧时发生氧化还原反应,并强调铁过量则应该生成铁的二价氧化物,而高氯酸钾则被还原为氯化钾,反应方程式如下:



(3) 根据题意,高氯酸钾在高温下会发生形成气体的副反应,根据元素守恒可推测该气体应为氧气,其分解反应与氯酸钾的分解类似,加入还原铁粉,可以将产生的氧气反应掉,相当于抑制了该副反应的发生。答案如下:



2-6-2 根据题意,若想计算出电容,必须要知道反应中电子转移的数目,在该电池反应中消耗的 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 为 20 g, MnO_2 为 63 g。则:

$$n(\text{Li}_{13}\text{Si}_4) = 20/607.74 = 0.0987 \text{ mol}$$

$$n(\text{MnO}_2) = 63/86.94 = 0.724 \text{ mol}$$

化学计量关系为:

$$n(\text{Li}_{13}\text{Si}_4)/3 = 0.0329 \text{ mol} = n(\text{MnO}_2)/22$$

$$n(e) = 0.362 \text{ mol}$$

$$Q = n(e)F = 34958 \text{ C} = 9710 \text{ mA}\cdot\text{h}$$

即电池容量为 9710 mA·h。

2-6-3 题目中提供了很多的热力学数据 $\Delta_r H^\theta$ 、 $\Delta_r S^\theta$,若要求得反应的电动势,必须求出反应的吉布斯自由能, $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta$,再根据两者之间的关系得出结果。

$$\Delta_r H^\theta = 11 \times (-1404) + 4 \times (-294) - 3 \times (-517) - 22 \times (-520) = -3629 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\theta = 11 \times 165 + 4 \times 225 - 3 \times 370 - 22 \times 53 = 439 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

根据 $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta = -3629 - 653 \times 439 \times 10^{-3} = -3916 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,再由 $\Delta_r G^\theta = -nF\varepsilon^\theta$,得 $\varepsilon^\theta = -\Delta_r G^\theta/nF = 3916000/(96485 \times 11) = 3.69 \text{ V}$ 。

该电池电动势 $\varepsilon^\theta = 3.69 \text{ V}$ 。

2-6-4 298 K 时,根据热化学方程式,用生成物的生成焓减去反应物的生成焓,可得下列反应的焓变 $\Delta_r H^\theta$:



根据题干中的质量比,可得 1 kg 混合物包含:

$$m(\text{Fe}) = 1000 \text{ g} \times 0.86 = 860 \text{ g Fe}, \text{ 即 } n(\text{Fe}) = 860 \text{ g}/(56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 15.4 \text{ mol}; m(\text{KClO}_4) = 1000 \text{ g} \times 0.14 =$$

140 g KClO_4 , 即 $n(\text{KClO}_4) = 140 \text{ g} / (138.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.01 \text{ mol}$ 。

因此, 1 kg 混合物完全反应释放出来的能量 $Q = 1094 \times 1.01 = 1105 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

根据上面反应方程式可知: 燃烧 1 kg 混合物后, 生成 $n(\text{FeO}) = 4n(\text{KClO}_4) = 4 \times 1.01 \text{ mol} = 4.04 \text{ mol}$;
 $n(\text{KCl}) = n(\text{KClO}_4) = 1.01 \text{ mol}$; 剩余的 $n(\text{Fe}) = 15.4 \text{ mol} - 1.01 \times 4 \text{ mol} = 11.36 \text{ mol}$ 。

上述化学反应的反应热为:

$$\Delta H = 11.36 \times 27 \times 355 + 4.04 \times 61 \times 355 + 1.01 \times 83 \times 355 = 226 \text{ kJ}$$

$$n(\text{Li}_{13}\text{Si}_4) = 20/607.74 = 0.0987 \text{ mol}$$

$$\Delta H = 0.0987 \times 372 \times (380 - 25) = 13.03 \text{ kJ}$$

$$n(\text{MnO}_2) = 63/86.94 = 0.724 \text{ mol}$$

$$\Delta H = 0.724 \times 54 \times (380 - 25) = 13.88 \text{ kJ}$$

LiCl-KCl :

$$\Delta H = 20 \times 0.90 \times (352 - 25) + 20 \times 230 + 20 \times 1.27 \times (380 - 352) = 11.2 \text{ kJ}$$

将 $\text{Fe} + \text{KClO}_4$ 混合物的质量表示为 m 。其热平衡如下:

$$(1105 - 226) \times m = 13.03 + 13.88 + 11.2, \quad m = 0.043 \text{ kg} = 43 \text{ g}。$$

故混合物质量 $m = 43 \text{ g}$ 。

2-6-5 阴极: KCl ; 阳极: LiCl 。

3 反思与体会

下表为第二届国际大都市奥林匹克竞赛化学竞赛的得分细则和获奖情况。

name	City	Analytical task	Organic task	Day1 (sum)	1	2	3	4	5	6	Day2 (sum)	Score	Medal
Alexey	Moscow	18.81	18.55	37.36	10.00	8.75	9.00	7.83	9.09	8.00	52.67	90.03	gold
Aliaksei Harakhouski	Minsk	16.14	17.94	34.08	10.00	8.44	10.00	7.83	9.32	7.75	53.34	87.42	gold
Daniel Golec	Krakow	18.80	15.95	34.75	10.00	8.13	10.00	8.83	6.02	8.00	50.98	85.73	gold
Ruiqi Tang	Chengdu	17.13	9.92	27.05	8.00	9.38	10.00	9.33	10.00	9.75	56.46	83.51	gold
Le-YiZhang	Shanghai	9.00	18.03	27.03	9.00	10.00	10.00	10.00	8.64	8.00	55.64	82.67	gold
Jia-Yu Qin	Shanghai	18.49	9.16	27.65	10.00	8.75	9.50	8.67	9.77	8.00	54.69	82.34	gold
Petar Hristov	Sofia	16.89	15.35	32.24	10.00	9.38	9.50	9.00	7.73	4.50	50.11	82.35	gold
Rami, Babazade	Baku	11.23	17.35	28.58	10.00	8.13	8.50	9.50	9.09	6.00	51.22	79.80	gold
Marcin Wasowicz	Krakow	15.47	15.63	31.10	6.50	8.75	9.50	8.67	6.59	7.50	47.51	78.61	gold
Roman Popov	St Petersburg	19.12	5.45	24.57	10.00	7.81	10.00	9.33	6.82	8.00	51.96	76.53	silver
Chi-Fung Wong	HongKong	18.67	11.83	30.50	10.00	6.56	9.50	2.17	2.05	6.75	37.03	67.53	silver

从上表可以看出:

(1) 上海队化学竞赛选手实验能力欠缺。

这次实验竞赛由两个实验组成。第一个实验是分析化学实验：水溶液中游离铁的测定，属于氧化还原滴定；第二个实验为有机化学实验：频哪醇-频哪酮重排反应。两个实验各 20 分，总计 40 分。这两个化学实验属于难度不大的基本实验，平时只要稍加训练就能做好。

上海队两名化学竞赛选手均只有 27 分，与莫斯科代表队的最高分整整差了 10 分。差距很明显，说明还需要大力培养学生的动手能力。这可能与国内的化学教学重理论，轻实验有关。

(2) 理论考试仍然是我们的优势。纵观这次理论试题，整体来看不难。虽说国际大都市化学竞赛试题要求难度与国际化学奥林匹克竞赛试题水平相当，但这次化学试题除生物化学试题外，大多与我国近年来的全国联赛题难度相当，这对中国选手是有利的，但要得高分还是不容易的，因为试题涉及的知识面很广，有元素化学、化学热力学、电化学、有机化学、生物化学、分析化学等，共计 60 分。从上表可以看出：上海队的两名选手理论成绩为 54.69 和 55.64 分，但也是本次比赛理论最好成绩了。上海队两名化学竞赛选手比俄罗斯代表队的最高分高出 3—4 分，这与我国教育重基础、重笔头训练分不开。这一点也可由闪电赛得到充分诠释。在闪电赛环节，上海队实力超群：数学 20 道选择题答对 19 题(可记为 19/20，下同)；信息 18/20；物理 19/20；化学 20/20。这组数据足以说明上海队竞赛选手的理论功底的扎实程度。

(3) 上海学生国际交流自信自如。

上海队的两名化学竞赛选手英语水平较高，与外国选手交流应对自如。这与上海市推行的英语教学以及国际间的中学校际交流分不开。

参 考 文 献

- [1] 宋天佑. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [2] 胡宏纹. 有机化学. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [3] 格林伍德. 元素化学. 北京: 高等教育出版社, 1997.