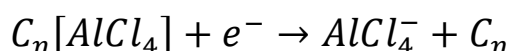


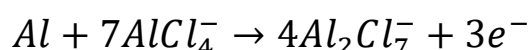
分析与解答

6-1 首先分析题中所给内容：负极为金属 Al，正极为($C_n[AlCl_4]$),放电时前者形成 Al(III)化合物，后者中 C_n^+ 被还原为(C_n 物种。接下来确定各化合物的具体形式：因为(C_n 就是石墨，自身足够稳定，无需其他物质与之配合，故正极反应方程式为



生成的 $AlCl_4^-$ 进入离子液体，定向移动形成内电流。

本问难点在于确定负极产物的形式以及对离子液体概念的理解。 $AlCl_4^-$ 需要形成电流，因此它必然在负极被消耗，即与“ Al^{3+} ”反应。由原文“电池放电时，在负极附近形成双核配合物”，结合配位化学知识可知产物为 Al-Cl-Al 桥连配合物 $Al_2Cl_7^-$,反应式为

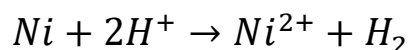


注意：此时不能将产物写作 Al_2Cl_6 。因为 Al_2Cl_6 导电性能很差，且在离子液体 $AlCl_4^-$ 氛围下 Al_2Cl_6 也会与 Cl^- 配位生成 $Al_2Cl_7^-$ 。总反应式为



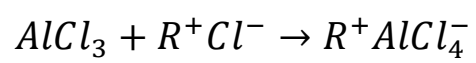
6-2 本小题第一问较为简单： $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ；第二问主要考查表面化学的基本知识，答案比较宽松：无论是从底物高比表面的多孔镍角度回答，还是从产物高比表面的石墨电极角度回答，都可以得满分。

6-3 考查中学“混合物的分离”知识点。用酸浴去镍，即可得到石墨电极：



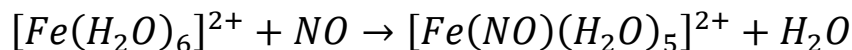
有些同学采用形成 $Ni(CO)_4$ 的方法除镍，然而四羰基镍的形成和分解是一对可逆过程，不能做到彻底除镍，在这里并不适用。

6-4 本小题背景为离子液体，难度不大，反应式为

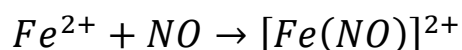


分析与解答

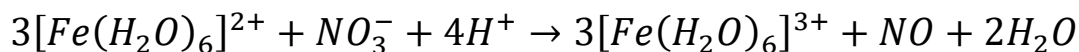
2-1 本小题考查反应方程式的书写。 $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$ 可以视作 $FeSO_4$ 与 NO 反应得到:



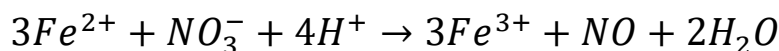
或



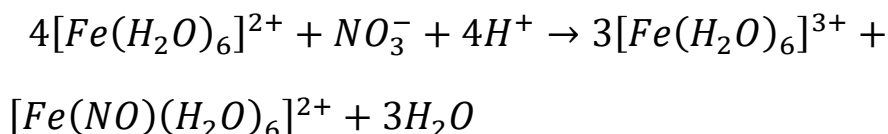
由于反应物中只有 NO_3^- 含有氮元素, 故 NO 只可能是 NO_3^- 的还原产物。酸性条件下 Fe^{2+} 可以还原 HNO_3 :



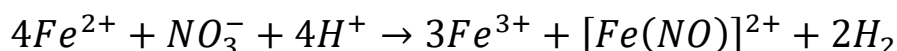
或



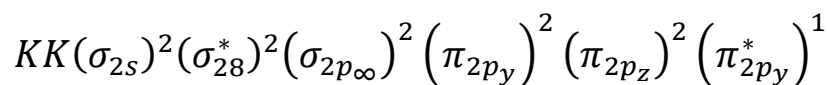
两方程式也可以合并写作



或



2-2 本小题考查分子轨道理论。由讨论可知, 在阳离子 $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ 中, Fe 为 +1 价, 所以 NO 以 NO^+ (亚硝酰正离子) 形式存在。由分子轨道理论可知, NO 的分子轨道式为



其中成键轨道上有 8 个电子, 反键轨道上有 3 个电子, $N-O$ 键键级为 $(8-3)/2 = 2.5$ 。

而 NO^+ 的分子轨道式为

$$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$$

其中成键轨道上有 8 个电子, 反键轨道上有 2 个电子, N-O 键键级为 $(8 - 2)/2 = 3$ 。 NO^+ 键级更高, 故 $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$ 中 NO 的键长比自由 NO 分子中 N-O 键长更短。

(这问大家看看就行)