

19. 配合物广泛存在于自然界，且在生产和生活中都发挥着重要作用。

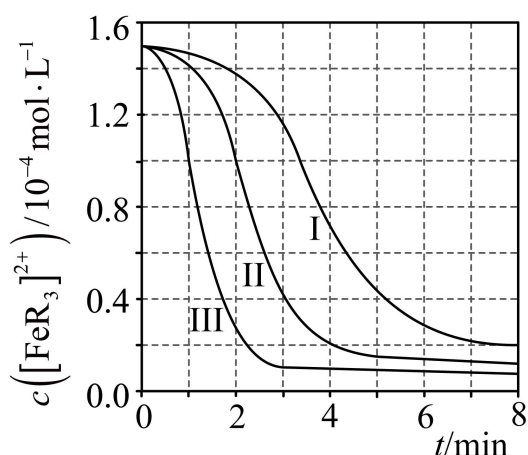
(1) 某有机物 R 能与  $\text{Fe}^{2+}$  形成橙红色的配离子  $[\text{FeR}_3]^{2+}$ ，该配离子可被  $\text{HNO}_3$  氧化成淡蓝色的配离子  $[\text{FeR}_3]^{3+}$ 。

①基态  $\text{Fe}^{2+}$  的 3d 电子轨道表示式为\_\_\_\_\_。

②完成反应的离子方程式： $\text{NO}_3^- + 2[\text{FeR}_3]^{2+} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{_____} + 2[\text{FeR}_3]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

(2) 某研究小组对(1)中②的反应进行了研究。

用浓度分别为  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  溶液进行了三组实验，得到  $c([\text{FeR}_3]^{2+})$  随时间 t 的变化曲线如图。



①  $c(\text{HNO}_3) = 3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，在 0~1 min 内， $[\text{FeR}_3]^{2+}$  的平均消耗速率=\_\_\_\_\_。

②下列有关说法中，正确的有\_\_\_\_\_。

A. 平衡后加水稀释， $\frac{c([\text{FeR}_3]^{2+})}{c([\text{FeR}_3]^{3+})}$  增大

B.  $[\text{FeR}_3]^{2+}$  平衡转化率： $\alpha_{\text{III}} > \alpha_{\text{II}} > \alpha_{\text{I}}$

C. 三组实验中，反应速率都随反应进程一直减小

D. 体系由橙红色转变为淡蓝色所需时间： $t_{\text{III}} > t_{\text{II}} > t_{\text{I}}$

(3) R 的衍生物 L 可用于分离稀土。溶液中某稀土离子(用 M 表示)与 L 存在平衡：



研究组配制了 L 起始浓度  $c_0(\text{L})=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、M 与 L 起始浓度比  $c_0(\text{M})/c_0(\text{L})$  不同的系列溶液，反应平衡后测定其核磁共振氢谱。配体 L 上的某个特征 H 在三个物种 L、ML、 $\text{ML}_2$  中的化学位移不同，该特征 H 对应吸收峰的相对峰面积 S(体系中所有特征 H 的总峰面积计为 1)如下表。

$c_0(\text{M})/c_0(\text{L})$	S(L)	S(ML)	S( $\text{ML}_2$ )
0	1.00	0	0
a	x	<0.01	0.64
b	<0.01	0.40	0.60

【注】核磁共振氢谱中相对峰面积 S 之比等于吸收峰对应 H 的原子数目之比；“<0.01”表示未检测到。

①  $c_0(\text{M})/c_0(\text{L})=a$  时， $x=$  \_\_\_\_\_。

②  $c_0(\text{M})/c_0(\text{L})=b$  时，平衡浓度比  $c_{\text{平}}(\text{ML}_2):c_{\text{平}}(\text{ML})=$  \_\_\_\_\_。

(4) 研究组用吸收光谱法研究了(3)中 M 与 L 反应体系。当  $c_0(\text{L})=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，测得平衡时各物种  $c_{\text{平}}/c_0(\text{L})$  随  $c_0(\text{M})/c_0(\text{L})$  的变化曲线如图。 $c_0(\text{M})/c_0(\text{L})=0.51$  时，计算 M 的平衡转化率\_\_\_\_\_ (写出计算过程，结果保留两位有效数字)。

