

IChO 1968

理论题与解答 · 捷克斯洛伐克布拉格 · 4 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1968/

题目 1: 经光照的氢气与氯气混合物的组成

将氢气与氯气的混合物置于恒温的密闭烧瓶中，用散射光照射。经过一段时间后，氯气含量比初始混合物中的氯气含量减少了 20 %，所得混合物的组成为：氯气的体积分数为 60 %，氢气的体积分数为 10 %，氯化氢的体积分数为 30 %。

问题：

1.1 初始气体混合物的组成是什么？

1.2 如何制备氯气、氢气和氯化氢？

题目译自官方英文原文。

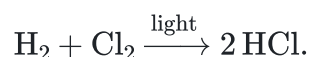
答案

- 1.1 初始混合物含有体积分数为 75 % 的氯气， Cl_2 ， ClCl ，以及体积分数为 25 % 的氢气， H_2 ， $[\text{H}][\text{H}]$ 。
- 1.2 典型的制备方法如下：
 - 氯气：用二氧化锰氧化浓盐酸；工业上采用电解食盐水的方法。
 - 氢气：使锌与稀盐酸反应；工业上采用蒸汽重整并随后进行水煤气变换反应，或作为电解食盐水的联产品获得。
 - 氯化氢， HCl ， $[\text{H}]\text{Cl}$ ：使氯化钠与浓硫酸反应；工业上使氢气与氯气直接化合。

解答

1.1 初始组成

光引发的反应为



对于温度和压力相同的气体，体积分数等于摩尔分数。该反应每生成两摩尔气态产物，就消耗两摩尔气态反应物，因此气体的总物质的量保持不变。

以 100 mol 最终混合物为计算基准：

$$n(\text{Cl}_2) = 60 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 10 \text{ mol}, \quad n(\text{HCl}) = 30 \text{ mol}.$$

初始混合物中仅含氢气和氯气。因此，生成 30 mol 氯化氢所消耗的氢气和氯气的物质的量为

$$n_{\text{消耗}}(\text{H}_2) = n_{\text{消耗}}(\text{Cl}_2) = \frac{30}{2} = 15 \text{ mol}.$$

物料衡算如下：

气体	初始物质的量	变化量	最终物质的量
Cl ₂	75 mol	-15 mol	60 mol
H ₂	25 mol	-15 mol	10 mol
HCl	0 mol	+30 mol	30 mol
总计	100 mol	0 mol	100 mol

因此,

初始混合物: 75 体积\% Cl₂ 和 25 体积\% H₂.

氯气的相对减少量为

$$\frac{75 - 60}{75} \times 100\% = 20\%,$$

与题目所述的减少量一致。

1.2 气体的制备

题目未指定生产规模, 因此下面给出典型的实验室和工业制备方法。

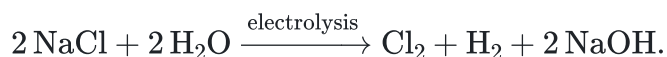
氯气

在实验室中, 将二氧化锰与浓盐酸一起温热, 可制得氯气:



锰的氧化态由 +4 降至 +2, 被还原; 氯的氧化态由 -1 升至 0, 被氧化。

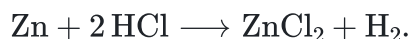
工业上电解浓氯化钠水溶液, 即浓食盐水:



氯气在阳极生成, 氢气在阴极生成。将电极产物彼此隔离, 以便收集气体, 并防止它们相互反应或与氢氧化钠溶液反应。

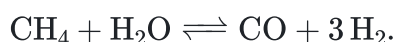
氢气

在实验室中, 使锌与稀盐酸反应:

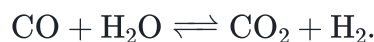


锌的氧化态由 0 升至 +2, 被氧化; 氢的氧化态由 +1 降至 0, 被还原。

如上所示, 工业上也可通过电解食盐水, 获得作为阴极产物的氢气。另一种主要途径是使甲烷与水蒸气在高温下发生催化反应:



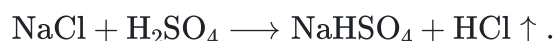
随后, 使一氧化碳与另外加入的水蒸气发生水煤气变换反应:



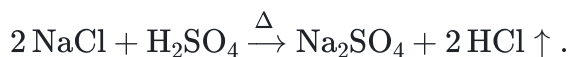
除去二氧化碳及其他杂质后, 即得到氢气。

氯化氢

在实验室中, 将氯化钠与浓硫酸一起缓和加热, 可得到氯化氢气体:



在较强加热且氯化钠充足的条件下, 总反应为



硫酸的挥发性低，因此可使易挥发的氯化氢从混合物中逸出。

工业上，可通过受控的氢气与氯气直接化合反应制备氯化氢：



将所得氯化氢气体吸收于水中，即制得盐酸。

上述其他物质的名称及 SMILES

对于盐类和具有延展结构的固体，下列用点分隔的表示法给出的是化学式单位的形式离子组成；它们并不描述独立分子、晶格或溶剂化情况。

化学式	名称	SMILES
H ₂ O	水	O
MnO ₂	二氧化锰	[Mn+4].[O-2].[O-2]
MnCl ₂	氯化锰(II)	[Mn+2].[Cl-].[Cl-]
NaCl	氯化钠	[Na+].[Cl-]
NaOH	氢氧化钠	[Na+].[OH-]
ZnCl ₂	氯化锌	[Zn+2].[Cl-].[Cl-]
CH ₄	甲烷	C
CO	一氧化碳	[C-]#[O+]
CO ₂	二氧化碳	O=C=O
H ₂ SO ₄	硫酸	OS(=O)(=O)O
NaHSO ₄	硫酸氢钠	[Na+].OS(=O)(=O)[O-]
Na ₂ SO ₄	硫酸钠	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]

锌，Zn，是一种金属固体；[Zn] 表示单个锌原子，而非其金属晶格。

解答已与官方解答核对。

题目 2：三个氧化还原反应的方程式

写出下列反应的方程式：

2.1 在碱性溶液（KOH）中，用溴氧化氯化铬(III)。

2.2 在酸性溶液（H₂SO₄）中，用高锰酸钾氧化亚硝酸钾。

2.3 在冷的反应混合物中，氯气与石灰水（Ca(OH)₂）的反应。

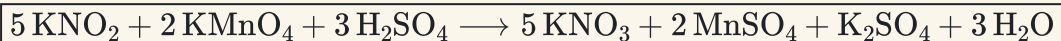
题目译自官方英文原文。

答案

• 2.1



• 2.2



• 2.3



解答

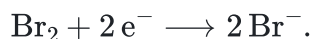
2.1

溴将铬的氧化态从 +3 氧化至 +6。在碱性溶液中，生成的铬(VI)物种为**铬酸根离子**， CrO_4^{2-} 。溴的氧化态从 0 还原至 -1，生成**溴离子**， Br^- 。

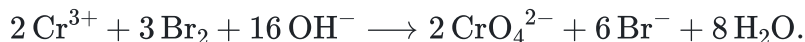
碱性溶液中的半反应为



和



将第一个半反应乘以 2，第二个半反应乘以 3，即可使转移的六个电子配平：



补回作为旁观离子的钾离子和氯离子，即得到 2.1 中的分子方程式。生成的盐为**铬酸钾**、**溴化钾**和**氯化钾**。

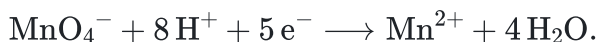
2.2

氮从**亚硝酸根离子** NO_2^- 中的 +3 价被氧化至**硝酸根离子** NO_3^- 中的 +5 价，每个氮原子失去两个电子。锰从**高锰酸根离子** MnO_4^- 中的 +7 价被还原至酸性溶液中的 +2 价，每个锰原子得到五个电子。

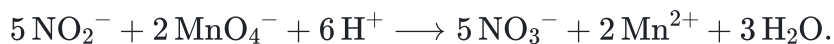
半反应为



和



将第一个半反应乘以 5，第二个半反应乘以 2，然后消去两侧共有的电子、水和氢离子，得到



六个氢离子需要由三个化学式单位的硫酸提供。补回钾离子和硫酸根离子，即得到 2.2 中的方程式，生成的盐为**硝酸钾**、**硫酸锰(II)**和**硫酸钾**。

2.3

在冷的碱性混合物中，氯发生**歧化反应**：

- 一个氯原子从 0 价被还原至 -1 价，生成**氯离子**。

- 另一个氯原子从 0 价被氧化至 +1 价，生成次氯酸根离子， ClO^- 。

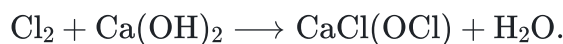
因此，生成的氯离子和次氯酸根离子的物质的量相等。用氢氧根离子和水配平氧、氢原子，得到



钙的氧化态保持为 +2。以氢氧化钙作为氢氧根离子的来源，生成氯化钙和次氯酸钙：



同一化学计量关系也可以用形式上的混盐简写表示为



这里的氯化次氯酸钙， $\text{CaCl}(\text{OCl})$ ， $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}$ ，表示水溶液产物中钙离子、氯离子和次氯酸根离子的组成。

名称与 SMILES

这些方程式中的盐由离子组成；下表列出了其组成离子的 SMILES，各离子的比例由化学式给出。

分子或离子	SMILES
溴， Br_2	<chem>BrBr</chem>
氯气， Cl_2	<chem>ClCl</chem>
水， H_2O	<chem>O</chem>
硫酸， H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
氢离子， H^+	<chem>[H+]</chem>
氢氧根离子， OH^-	<chem>[OH-]</chem>
钾离子， K^+	<chem>[K+]</chem>
钙离子， Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
铬(III)离子， Cr^{3+}	<chem>[Cr+3]</chem>
锰(II)离子， Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
氯离子， Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
溴离子， Br^-	<chem>[Br-]</chem>
铬酸根离子， CrO_4^{2-}	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
亚硝酸根离子， NO_2^-	<chem>[O-]N=O</chem>
硝酸根离子， NO_3^-	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>
高锰酸根离子， MnO_4^-	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>
硫酸根离子， SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
次氯酸根离子， ClO^-	<chem>[O-]Cl</chem>

这些 SMILES 未指定溶剂化状态或离子晶体结构。铬酸根离子、高锰酸根离子和硫酸根离子中的氧原子在中心原子周围呈四面体排列；硝酸根离子呈平面三角形，亚硝酸根离子呈折线形。含氧阴离子的 SMILES 展示的是代表性的共振式，并不表示键和电荷具有唯一的定域分布。

解答已与官方解答核对。

题目 3：高炉煤气的燃烧

从高炉逸出的煤气具有如下组成：

CO ₂ 的体积分数为 12.0 %	CO 的体积分数为 28.0 %
H ₂ 的体积分数为 3.0 %	CH ₄ 的体积分数为 0.6 %
C ₂ H ₄ 的体积分数为 0.2 %	N ₂ 的体积分数为 56.2 %

问题：

3.1 计算使 200 m³ 上述煤气完全燃烧所需的理论空气用量（以 m³ 为单位），煤气和空气的体积均在相同温度下测量。（空气中氧气的体积分数约为 20 %）。

3.2 若燃烧时空气用量比理论用量过量 20 %，求燃烧产物的组成。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 理论空气用量为 173 m³。
- 3.2: 空气过量 20% 时，产物组成约为：

产物：名称、化学式、SMILES	湿基（体积 %）	干基（体积 %）
二氧化碳，CO ₂ ， <chem>O=C=O</chem>	21.8	22.3
水，H ₂ O， <chem>O</chem>	2.4	已除去
氧气，O ₂ ， <chem>O=O</chem>	1.8	1.9
氮气，N ₂ ， <chem>N#N</chem>	74.0	75.8

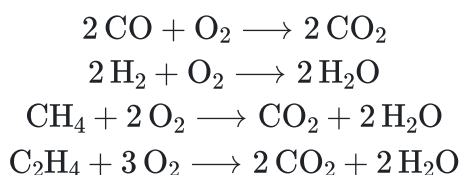
湿基组成假定所有水均以蒸气形式存在；干基组成不包括水。

解答

3.1

在相同温度和压力下，理想气体的体积与其物质的量成正比。因此，配平后的反应方程式也给出了参与反应的气体体积比。

可燃组分为一氧化碳（CO，[C-]#[O+]）、氢气（H₂，[H][H]）、甲烷（CH₄，c）和乙烯（C₂H₄，C=C）。它们完全燃烧的反应如下：



原有的二氧化碳不消耗氧气，氮气则视为惰性气体。

对于 200 m³ 高炉煤气：

可燃气体	初始体积 (m ³)	单位体积气体所需的氧气体积	所需氧气体积 (m ³)
CO	200(0.280) = 56.0	1/2	28.0
H ₂	200(0.030) = 6.0	1/2	3.0
CH ₄	200(0.006) = 1.2	2	2.4
C ₂ H ₄	200(0.002) = 0.4	3	1.2

因此,

$$V_{O_2, \text{required}} = 28.0 + 3.0 + 2.4 + 1.2 = 34.6 \text{ m}^3.$$

由于空气中氧气的体积分数为 20%,

$$V_{\text{air, theoretical}} = \frac{34.6}{0.20} = 173 \text{ m}^3.$$

3.2

过量 20% 意味着供给的空气量为理论空气用量的 1.20 倍:

$$V_{\text{air, supplied}} = 1.20(173) = 207.6 \text{ m}^3.$$

将空气中其余的 80% 视为氮气, 则供给的氧气和氮气体积为

$$V_{O_2, \text{supplied}} = 0.20(207.6) = 41.52 \text{ m}^3,$$

$$V_{N_2, \text{air}} = 0.80(207.6) = 166.08 \text{ m}^3.$$

以下所有产物的体积均按相同的参考温度和压力表示, 并将水视为蒸气。

二氧化碳包括原有的二氧化碳, 以及一氧化碳、甲烷和乙烯燃烧生成的二氧化碳:

$$\begin{aligned} V_{CO_2} &= 200(0.120) + 56.0 + 1.2 + 2(0.4) \\ &= \boxed{82.0 \text{ m}^3}. \end{aligned}$$

水由氢气、甲烷和乙烯燃烧生成:

$$V_{H_2O} = 6.0 + 2(1.2) + 2(0.4) = \boxed{9.2 \text{ m}^3}.$$

未消耗的氧气体积为

$$V_{O_2} = 41.52 - 34.6 = \boxed{6.92 \text{ m}^3}.$$

氮气来自燃料气和供给的空气:

$$V_{N_2} = 200(0.562) + 166.08 = \boxed{278.48 \text{ m}^3}.$$

因此, 湿基产物的总体积为

$$V_{\text{wet}} = 82.0 + 9.2 + 6.92 + 278.48 = 376.6 \text{ m}^3.$$

各组分的湿基体积百分数按下式计算:

$$\text{体积百分数, 对应组分为 } i = \frac{V_i}{376.6 \text{ m}^3} \times 100\%.$$

例如,

$$\text{湿基 } CO_2 \text{ 百分数} = \frac{82.0}{376.6} \times 100\% \approx 21.8\%.$$

计算干基组成时, 除去水:

$$V_{\text{dry}} = 376.6 - 9.2 = 367.4 \text{ m}^3.$$

将二氧化碳、氧气和氮气的体积分别除以 367.4 m^3 ，即可得到上面列出的干基百分数。

解答已与官方解答核对。

题目 4：根据滴定和蒸气密度鉴定有机酸

中和 0.19 g 某有机酸需要 31.7 cm^3 的 0.1 当量浓度的 NaOH 溶液，该酸的蒸气密度是氢气密度的三十倍。

问题：

4.1 给出该酸的名称和结构式。

(所涉及的酸是一种常见的有机酸。)

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1 醋酸（乙酸），结构式为 $\text{CH}_3\text{-C(=O)-OH}$ ；SMILES: CC(=O)O。

解答

4.1

在相同温度和压力下，气体密度与摩尔质量成正比。氢气 H_2 ，SMILES 为 [H][H]，其摩尔质量约为 2 g mol^{-1} 。因此，该酸的摩尔质量为

$$M_{\text{酸}} = 30M_{\text{H}_2} \approx 30 \times 2 = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

所用碱的量以当量表示为

$$n_{\text{eq}} = NV = (0.1 \text{ eq L}^{-1}) (31.7 \times 10^{-3} \text{ L}) = 3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}.$$

因此，该酸的当量质量为

$$E = \frac{0.19 \text{ g}}{3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}} \approx 59.9 \text{ g eq}^{-1}.$$

于是，每个分子中可被中和的质子数为

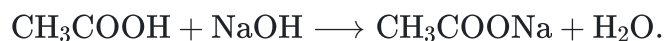
$$z = \frac{M_{\text{酸}}}{E} \approx \frac{60}{59.9} \approx 1.$$

该数值与整数之间的微小偏差源于所给数据的舍入。因此，该酸是一元酸。

满足这些条件的常见有机酸是醋酸（乙酸），SMILES 为 CC(=O)O。其分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，由此得到

$$M = (2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 16) \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

其结构式为 $\text{CH}_3\text{-C(=O)-OH}$ ：一个甲基与一个羧基相连。羧基上的质子按下式被中和：



其中，氢氧化钠为 $[\text{Na}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ ，乙酸钠为 $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]\cdot[\text{Na}^+]$ ，水为 O 。该反应证实了所要求的酸与碱之间的 1 : 1 化学计量比。

解答已与官方解答核对。