国际化学奥林匹克

IChO 1969

理论题与解答 · 波兰卡托维兹 · 4 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1969/

题目 1：硫酸钾溶液的电解

将 20 g 硫酸钾溶解于 150 cm^3 水中。随后对该溶液进行电解。电解后，溶液中硫酸钾的质量分数为 15 %。

问题：

在温度为 20 ° C、压强为 101 325 Pa 时，所得氢气和氧气的体积分别是多少?

题目译自官方英文原文。

答案

- **题目 1：** 氢气，H_2 (`[H][H]`)：$\boxed{49.0\ dm^3}$；氧气，O_2 (`O=O`)：$\boxed{24.5\ dm^3}$。

解答

题目 1

假设采用惰性电极进行常规电解，水的密度为 $1.00\ g\,cm^{-3}$，蒸发可忽略不计，且气体遵循理想气体规律。

硫酸钾，K_2SO_4 (`[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]`)，作为电解质留在溶液中。水，H_2O (`O`)，分解为氢气和氧气。

用氢氧根离子，OH^- (`[OH-]`)，表示的电极反应为

$$\begin{aligned} \text{阴极：}\quad & 2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-, \\ \text{阳极：}\quad & 4\,OH^- \longrightarrow O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^-. \end{aligned}$$

将阴极反应乘以 2 后与阳极反应相加，得到

$$2\,H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g).$$

因此，随着气态产物逸出，溶液的质量减少，而其中硫酸钾的质量仍为 20 g。

溶液的初始质量为

$$m_{\text{initial}} = 20\ g + (150\ cm^3)(1.00\ g\,cm^{-3}) = 170\ g.$$

由于最终溶液中硫酸钾的质量分数为 15%，

$$0.15 = \frac{20\ g}{m_{\text{final}}}, \qquad m_{\text{final}} = \frac{20}{0.15} = 133.333\ldots\ g.$$

因此，分解的水的质量为

$$m(\mathrm{H_2O}) = 170 - 133.333\ldots = 36.666\ldots\ \mathrm{g}.$$

取 $M(\mathrm{H_2O}) = 18.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$，

$$n(\mathrm{H_2O}) = \frac{36.666\ldots\ \mathrm{g}}{18.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 2.037\ldots\ \mathrm{mol}.$$

由总反应可得

$$n(\mathrm{H_2}) = 2.037\ldots\ \mathrm{mol}, \qquad n(\mathrm{O_2}) = 1.0185\ldots\ \mathrm{mol}.$$

在 $T = 293.15\ \mathrm{K}$、$p = 101\,325\ \mathrm{Pa}$ 时，应用 $V = nRT/p$，其中 $R = 8.314\ \mathrm{Pa\,m^3\,mol^{-1}\,K^{-1}}$：

$$V(\mathrm{H_2}) = \frac{(2.037\ldots)(8.314)(293.15)}{101\,325}\ \mathrm{m^3} = \boxed{49.0\ \mathrm{dm^3}}.$$

在相同温度和压强下，氧气的体积为氢气体积的一半：

$$V(\mathrm{O_2}) = \frac{1}{2}V(\mathrm{H_2}) = \boxed{24.5\ \mathrm{dm^3}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：两种含钾、氮、氧的化合物

化合物 **A** 含有 38.67 % 的钾、13.85 % 的氮和 47.48 % 的氧。加热时，它转化为化合物 **B**，其中含有 45.85 % 的钾、16.47 % 的氮和 37.66 % 的氧。

问题：

2.1 这些化合物的化学计量式是什么？

2.2 写出相应的化学方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1** **A** 是硝酸钾，$\mathrm{KNO_3}$，SMILES 为 `[K+].[O-][N+](=O)[O-]`。**B** 是亚硝酸钾，$\mathrm{KNO_2}$，SMILES 为 `[K+].[O-]N=O`。
- **2.2**

  $$\boxed{2\,\mathrm{KNO_3} \xrightarrow{\Delta} 2\,\mathrm{KNO_2} + \mathrm{O_2(g)}}$$

  逸出的气体是氧气，SMILES 为 `O=O`。

这些盐的 SMILES 表示一个化学式单位中所包含的离子，并不描述晶格。

解答

2.1

各取一份质量为 $100.00\ \mathrm{g}$ 的化合物样品。此时，各元素的质量以克为单位时，其数值等于给定的百分数数值。采用以下原子摩尔质量

$$M(\mathrm{K}) = 39.10, \qquad M(\mathrm{N}) = 14.01, \qquad M(\mathrm{O}) = 16.00 \quad \mathrm{g\,mol^{-1}},$$

根据 $n = m/M$ 计算各元素的物质的量。例如，对于 **A** 中的钾，

$$n(\mathrm{K}) = \frac{38.67\,\mathrm{g}}{39.10\,\mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.9890\,\mathrm{mol}.$$

化合物	$n(\mathrm{K})$，mol	$n(\mathrm{N})$，mol	$n(\mathrm{O})$，mol
A	0.9890	0.9886	2.968
B	1.173	1.176	2.354

将各化合物中各元素的物质的量分别除以其中氮的物质的量，得到原子数之比：

$$\begin{aligned} \textbf{A}: &\quad \mathrm{K:N:O} \approx 1.000 : 1.000 : 3.002 \approx 1:1:3, \\ \textbf{B}: &\quad \mathrm{K:N:O} \approx 0.9975 : 1.000 : 2.002 \approx 1:1:2. \end{aligned}$$

因此，化学计量式为

$$\boxed{\textbf{A} = \mathrm{KNO_3}, \qquad \textbf{B} = \mathrm{KNO_2}.}$$

2.2

加热时，硝酸钾分解为亚硝酸钾和氧气。化学式的变化表明，钾和氮得以保留，而每个化学式单位失去一个氧原子。因此，两个化学式单位释放出一个氧分子：

$$\boxed{2\,\mathrm{KNO_3} \xrightarrow{\Delta} 2\,\mathrm{KNO_2} + \mathrm{O_2(g)}.}$$

方程式两边均含有两个钾原子、两个氮原子和六个氧原子。

解答已与官方解答核对。

题目 3：气态烃的燃烧分析

将 10 cm³ 的未知气态烃样品与 70 cm³ 的氧气混合，并用电火花点燃混合气体。反应结束且水蒸气液化后，气体的最终体积减小至 65 cm³。随后使该混合气体与氢氧化钾溶液反应，气体体积减小至 45 cm³。

问题：

如果气体体积均在标准温度和压力（STP）条件下测量，未知烃的分子式是什么？

题目译自官方英文原文。

答案

- 3. $\boxed{\mathrm{C_2H_2}}$：**乙炔（电石气）**，SMILES C#C。

解答

3. 设该烃的分子式为 $\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y$。其完全燃烧反应如下：

$$\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y + \left(x + \tfrac{y}{4}\right)\,\mathrm{O_2} \longrightarrow x\,\mathrm{CO_2} + \left(\tfrac{y}{2}\right)\,\mathrm{H_2O}.$$

在相同温度和压力下，气体体积与其物质的量成正比。

水（SMILES `O`）冷凝后，剩余气体为二氧化碳（SMILES `O=C=O`）和过量的氧气（SMILES `O=O`）。

氢氧化钾（SMILES `[K+].[OH-]`）吸收二氧化碳。碱过量时，该反应为

$$\mathrm{CO_2 + 2\,KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O},$$

生成碳酸钾，SMILES `[K+].[K+].[O-]C(=O)[O-]`。

因此，生成的二氧化碳体积为

$$V_{\mathrm{CO_2}} = (65 - 45)\ \mathrm{cm^3} = 20\ \mathrm{cm^3}.$$

每摩尔该烃生成 x 摩尔二氧化碳，因此

$$x = \frac{20\ \mathrm{cm^3}}{10\ \mathrm{cm^3}} = 2.$$

吸收后剩余的气体是未反应的氧气。因此，

$$V_{\mathrm{O_2,\,消耗}} = (70 - 45)\ \mathrm{cm^3} = 25\ \mathrm{cm^3}.$$

由燃烧反应方程式可得

$$x + \frac{y}{4} = \frac{25\ \mathrm{cm^3}}{10\ \mathrm{cm^3}} = 2.5.$$

代入 $x = 2$，

$$2 + \frac{y}{4} = 2.5 \quad \Longrightarrow \quad y = 2.$$

因此，该烃为**乙炔（电石气）**，$\mathrm{C_2H_2}$，SMILES `C#C`，其配平的燃烧反应方程式为

$$\boxed{\mathrm{2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O}}.$$

检验：$10\ \mathrm{cm^3}$ 的乙炔消耗 $25\ \mathrm{cm^3}$ 的氧气，并生成 $20\ \mathrm{cm^3}$ 的二氧化碳。冷凝后，气体体积为 $45 + 20 = 65\ \mathrm{cm^3}$；吸收二氧化碳后剩余 $45\ \mathrm{cm^3}$，与两项观测结果均一致。

解答已与官方解答核对。

题目 4：由碳化钙和水可制得的产物

碳化钙和水是生产下列物质的基本原料：

a) 乙醇

b) 乙酸

c) 乙烯和聚乙烯

d) 氯乙烯

e) 苯

问题：

写出制备上述各化合物所涉及的每一步反应的基本化学方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

所有路线均从生成乙炔（乙炔），`C#C`，开始：

$$\mathrm{CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2}$$

- **a) 乙醇**，`CCO`：使乙炔水合生成乙醛，然后加氢。

$$\mathrm{C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO}$$
$$\mathrm{CH_3CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH}$$

- **b) 乙酸**，`CC(=O)O`：使乙炔水合生成乙醛，然后氧化。

$$\mathrm{C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO}$$
$$\mathrm{2\,CH_3CHO + O_2 \longrightarrow 2\,CH_3COOH}$$

- **c) 乙烯（乙烯）**，`C=C`，和**聚乙烯**，重复单元的 SMILES 为 `[*]CC[*]`：使乙炔部分加氢，然后聚合。

$$\mathrm{C_2H_2 + H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2}$$
$$n\,\mathrm{CH_2{=}CH_2 \longrightarrow [-CH_2{-}CH_2{^-}]_n}$$

  重复单元 SMILES 中的星号标示与延伸链段的连接位置；完整分子的 SMILES 则需要指定链长和端基。

- **d) 氯乙烯（氯代乙烯）**，`C=CCl`：使氯化氢与乙炔发生加成反应。

$$\mathrm{C_2H_2 + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl}$$

- **e) 苯**，`c1ccccc1`：使乙炔发生环三聚反应。

$$\mathrm{3\,C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6}$$

解答

各路线共同的起始反应是碳化钙的水解。水使其中的乙炔根离子质子化，释放出乙炔，并生成氢氧化钙。涉及的物质为碳化钙，`[Ca+2].[C-]#[C-]`；水，`O`；以及氢氧化钙，`[Ca+2].[OH-].[OH-]`。这些以不相连的片段表示的盐的 SMILES 代表离子化合物的化学式单位，而非独立的分子。

氢气，`[H][H]`，和氧气，`O=O`，是下列路线中的辅助试剂。它们也可通过电解水获得：

$$\mathrm{2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2 + O_2}$$

a) 乙醇

在汞(II)离子，`[Hg+2]`，催化下，乙炔在酸性水溶液中水合，生成乙醛（醋醛），`CC=O`。最初生成的烯醇为乙烯醇（乙烯醇），`C=CO`，它通过酮—烯醇互变异构发生重排：

$$\mathrm{CH_2{=}CHOH \longrightarrow CH_3CHO}$$

因此，水合反应的净反应方程式为 $\mathrm{C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO}$。

乙醛的催化加氢（例如以镍为催化剂）将其羰基还原为伯醇：

$$\mathrm{CH_3CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH}$$

两个碳原子构成的骨架保持不变，得到乙醇。

b) 乙酸

首先通过与 (a) 中相同的水合反应制备乙醛。氧化使其醛基转化为羧基：

$$\mathrm{2\,CH_3CHO + O_2 \longrightarrow 2\,CH_3COOH}$$

每个乙醛分子增加一个氧原子，因此一个氧分子可氧化两个乙醛分子。

c) 乙烯和聚乙烯

选择性催化加氢使一个氢分子加成到乙炔三键的部分键上：

$$\mathrm{C_2H_2 + H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2}$$

催化剂和反应条件必须有利于使反应停留在乙烯阶段。

随后，乙烯发生加成聚合，例如在高温高压下采用自由基引发：

$$n\,\mathrm{CH_2{=}CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2^-]_n}$$

随着单体连接成链，双键变为单键。每个单体提供一个 $-\mathrm{CH_2-CH_2^-}$ 重复单元，且不脱去小分子。

d) 氯乙烯

氯化氢，`Cl`，与乙炔的三键发生加成反应。常用的催化剂是氯化汞(II)，`Cl[Hg]Cl`：

$$\mathrm{C_2H_2 + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl}$$

加成一当量的氯化氢后，得到带有一个氯取代基的双键化合物：氯乙烯。氯化氢提供了两种基本原料中均不含有的氯元素。

e) 苯

在合适的催化剂（如活性炭）上加热时，三个乙炔分子发生环三聚反应：

$$\mathrm{3\,C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6}$$

它们的六个碳原子形成苯的芳香性六元环。全部六个氢原子均保留下来，且无需生成其他产物。

解答已与官方解答核对。