国际化学奥林匹克

IChO 1970

理论题与解答 · 匈牙利布达佩斯 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1970/

题目 1：根据燃烧产物确定气体的结构

23 g 某气体（在标准状况（STP）下的密度为 $\rho = 2.05\ \mathrm{g\,dm^{-3}}$）燃烧后，生成 44 g 二氧化碳和 27 g 水。

问题：

该气体（化合物）的结构式是什么？

题目译自官方英文原文。

答案

1. **二甲醚（甲氧基甲烷）**，$\mathrm{CH_3{-}O{-}CH_3}$，分子式为 $\mathrm{C_2H_6O}$。SMILES：COC。

解答

1. 确定组成和分子式。

燃烧产物为二氧化碳（O=C=O）和水（O）。采用碳、氢和氧的常用相对原子质量，分别为 12、1 和 16：

$$n(\mathrm{CO_2}) = \frac{44\ \mathrm{g}}{44\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 1.0\ \mathrm{mol},$$

$$n(\mathrm{H_2O}) = \frac{27\ \mathrm{g}}{18\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 1.5\ \mathrm{mol}.$$

因此，样品中含有 $1.0\ \mathrm{mol}$ 碳原子和 $2(1.5) = 3.0\ \mathrm{mol}$ 氢原子，对应的碳和氢的质量分别为 $12\ \mathrm{g}$ 和 $3\ \mathrm{g}$。

剩余的质量为氧的质量：

$$m_{\mathrm{O}} = 23 - 12 - 3 = 8\ \mathrm{g}, \qquad n_{\mathrm{O}} = \frac{8\ \mathrm{g}}{16\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.50\ \mathrm{mol}.$$

因此，原子个数比为

$$n_{\mathrm{C}} : n_{\mathrm{H}} : n_{\mathrm{O}} = 1.0 : 3.0 : 0.50 = 2 : 6 : 1,$$

由此得到最简式为 $\mathrm{C_2H_6O}$，其对应的摩尔质量为 $46\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$。

采用常规标准状况下的理想气体摩尔体积 $V_m = 22.4\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$，

$$M = \rho V_m = (2.05\ \mathrm{g\,dm^{-3}})(22.4\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}}) = 45.9\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

这与最简式对应的摩尔质量一致，因此分子式为 $\mathrm{C_2H_6O}$。

该分子式有两种构造异构体：

- **二甲醚**，$\mathrm{CH_3{-}O{-}CH_3}$，SMILES `COC`。
- **乙醇**，$\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}OH}$，SMILES `CCO`。

二甲醚在标准状况下为气体，而乙醇为液体。因此，根据题目所述的气态，可确定该化合物为**二甲醚**，其氧原子与两个甲基相连。

以氧气（`O=O`）为氧化剂，其配平后的燃烧方程式为

$$\boxed{\mathrm{CH_3{-}O{-}CH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O}}.$$

确实，$23\ \mathrm{g}$ 二甲醚的物质的量为 $0.50\ \mathrm{mol}$，燃烧后生成 $1.0\ \mathrm{mol}$（$44\ \mathrm{g}$）二氧化碳和 $1.5\ \mathrm{mol}$（$27\ \mathrm{g}$）水。

解答已与官方解答核对。

题目 2：两种结晶碳酸钠样品中的结晶水

将一份质量为 1.287 g 的结晶碳酸钠样品 (A) 与过量盐酸反应，放出 100.8 cm³ 气体（在标准状况下测定）。

另一份不同的结晶碳酸钠样品 (B) 的质量为 0.715 g，用 50 cm³ 的 0.2 N 硫酸使其分解。

碳酸钠完全分解后，中和过量的硫酸需要 50 cm³ 的 0.1 N 氢氧化钠溶液（以甲基橙为指示剂进行滴定）。

问题：

2.1 第一份碳酸钠样品中，每个 $\mathrm{Na_2CO_3}$ 分子对应多少个水分子？

2.2 两份碳酸钠样品的组成是否相同？

相对原子质量：$A_\mathrm{r}(\mathrm{Na}) = 23;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{H}) = 1;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{C}) = 12;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{O}) = 16.$

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1** 样品 A 中，每个 $\mathrm{Na_2CO_3}$ 化学式单位对应 **10 个水分子**（SMILES `O`）。它是**十水合碳酸钠**，$\mathrm{Na_2CO_3\cdot 10\,H_2O}$；组分的 SMILES：`[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.O`。
- **2.2 相同。** 两份样品的组成都为 $\mathrm{Na_2CO_3\cdot 10\,H_2O}$。

该水合物的 SMILES 表明了其组成离子和水分子，并不表示它们在晶格中的排列方式。

解答

2.1

将样品 A 的组成写为 $\mathrm{Na_2CO_3\cdot x\,H_2O}$。由给定的原子质量可得

$$M(\mathrm{Na_2CO_3}) = 2(23) + 12 + 3(16) = 106\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$
$$M(\mathrm{H_2O}) = 2(1) + 16 = 18\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

因此，该水合物的摩尔质量为

$$M_A = (106 + 18x)\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

其中的碳酸钠组分与盐酸按下式反应

$$\mathrm{Na_2CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + CO_2 + H_2O}.$$

结晶水进入溶液。放出的气体是**二氧化碳**，每摩尔水合物生成一摩尔 $\mathrm{CO_2}$。

采用通常使用的标准状况下气体摩尔体积 $22.4\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$，

$$n(\mathrm{CO_2}) = \frac{0.1008\ \mathrm{dm^3}}{22.4\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}}} = 4.50 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

因此，

$$M_A = \frac{1.287\ \mathrm{g}}{4.50 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}} = 286\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$

且

$$106 + 18x = 286 \quad\Longrightarrow\quad \boxed{x = 10}.$$

所以，样品 A 为 $\boxed{\mathrm{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O}}$。

2.2

样品 B 中的碳酸钠组分与硫酸反应：

$$\mathrm{Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O}.$$

随后中和过量的硫酸：

$$\mathrm{H_2SO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O}.$$

当量浓度表示每升溶液中参与反应的当量数。初始酸量以当量数表示为

$$E_{\text{initial}} = (0.2\ \mathrm{eq\,L^{-1}})(0.050\ \mathrm{L}) = 0.010\ \mathrm{eq}.$$

氢氧化钠溶液的滴定用量可用于测定剩余酸量：

$$E_{\text{excess}} = (0.1\ \mathrm{eq\,L^{-1}})(0.050\ \mathrm{L}) = 0.0050\ \mathrm{eq}.$$

因此，样品 B 消耗的酸量为

$$E_B = 0.010 - 0.0050 = 0.0050\ \mathrm{eq}.$$

每摩尔碳酸钠消耗两个当量的酸，所以

$$n_B(\mathrm{Na_2CO_3}) = \frac{0.0050\ \mathrm{eq}}{2\ \mathrm{eq\,mol^{-1}}} = 2.5 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

将样品 B 写为 $\mathrm{Na_2CO_3 \cdot}y\,\mathrm{H_2O}$，其摩尔质量为

$$M_B = \frac{0.715\ \mathrm{g}}{2.5 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}} = 286\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

由此可得

$$y = \frac{286 - 106}{18} = 10.$$

因此，**两份样品的组成相同**，均为 $\boxed{\mathrm{Na_2CO_3\cdot 10\,H_2O}}$。

反应中出现的其他物质的名称和 SMILES 如下：

物质	化学式	SMILES
碳酸钠	$\mathrm{Na_2CO_3}$	`[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]`
氯化氢，以其水溶液盐酸的形式使用	HCl	`Cl`
氯化钠	NaCl	`[Na+].[Cl-]`
二氧化碳	$\mathrm{CO_2}$	`O=C=O`
水	$\mathrm{H_2O}$	`O`
硫酸	$\mathrm{H_2SO_4}$	`OS(=O)(=O)O`
硫酸钠	$\mathrm{Na_2SO_4}$	`[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]`
氢氧化钠	NaOH	`[Na+].[OH-]`

解答已与官方解答核对。

题目 3：一氧化碳与水蒸气形成的平衡混合物

将一氧化碳与体积为其1.5倍的水蒸气混合。如果80 %的一氧化碳转化为二氧化碳，平衡状态下气体混合物的组成如何（分别以质量百分比和体积百分比表示）？

题目译自官方英文原文。

答案

- **题目 3:** 平衡混合物的组成如下，其中包括剩余的水蒸气：

组分	质量百分比	体积百分比
一氧化碳，CO，`[C-]#[O+]`	10.2	8.0
水蒸气，$\mathrm{H_2O}$，`O`	22.9	28.0
二氧化碳，$\mathrm{CO_2}$，`O=C=O`	64.0	32.0
氢气，$\mathrm{H_2}$，`[H][H]`	2.9	32.0
合计	**100.0**	**100.0**

解答

配平后的平衡反应方程式为

$$\mathrm{CO\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2\,(g).}$$

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。取初始水蒸气体积为一氧化碳体积的1.5倍，选取以下物质的量作为计算基准：

$$n_0(\mathrm{CO}) = 1.00\ \mathrm{mol}, \qquad n_0(\mathrm{H_2O}) = 1.50\ \mathrm{mol}.$$

由于80%的一氧化碳发生反应，消耗的物质的量为

$$n_{\text{reacted}}(\mathrm{CO}) = 0.80(1.00\ \text{mol}) = 0.80\ \text{mol}.$$

该反应消耗等物质的量的水，并生成二氧化碳和氢气各$0.80\ \text{mol}$。

分别采用常用的摩尔质量$28,\ 18,\ 44,\ 2\ \text{g mol}^{-1}$：

物质	初始物质的量 / mol	变化量 / mol	平衡物质的量 / mol	平衡质量 / g
CO	1.00	-0.80	0.20	5.60
$\mathrm{H_2O}$	1.50	-0.80	0.70	12.60
$\mathrm{CO_2}$	0	$+0.80$	0.80	35.20
$\mathrm{H_2}$	0	$+0.80$	0.80	1.60
合计	**2.50**	**0**	**2.50**	**55.00**

质量百分比由下式求得：

$$\text{组分的质量百分比：}\ i = \frac{m_i}{55.00\ \text{g}} \times 100\%.$$

因此，按$\mathrm{CO}, \mathrm{H_2O}, \mathrm{CO_2}, \mathrm{H_2}$的顺序，

$$\frac{(5.60,\ 12.60,\ 35.20,\ 1.60)}{55.00} \times 100\% \approx (10.2,\ 22.9,\ 64.0,\ 2.9)\%.$$

体积百分比等于物质的量百分比：

$$\text{组分的体积百分比：}\ i = \frac{n_i}{2.50\ \text{mol}} \times 100\%.$$

因此，按相同顺序，

$$\frac{(0.20,\ 0.70,\ 0.80,\ 0.80)}{2.50} \times 100\% = (8.0,\ 28.0,\ 32.0,\ 32.0)\%.$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：铷与另一种碱金属的合金

一种合金由铷和另一种碱金属组成。取 4.6 g 该合金样品与水反应，在标准状况（STP）下放出 2.241 dm³ 氢气。

问题：

4.1 合金中的另一种碱金属是什么？

4.2 该合金的质量百分组成是多少？

相对原子质量：

$$A_{\mathrm{r}}(\mathrm{Li}) = 7;\quad A_{\mathrm{r}}(\mathrm{Na}) = 23;\quad A_{\mathrm{r}}(\mathrm{K}) = 39;\quad A_{\mathrm{r}}(\mathrm{Rb}) = 85.5;\quad A_{\mathrm{r}}(\mathrm{Cs}) = 133$$

题目译自官方英文原文。

答案

- **4.1:** 锂，Li。

- **4.2:** 按质量计，约含 **24.2% 的锂**和 **75.8% 的铷**。

解答

4.1 — 确定第二种金属

所有碱金属均按下式与水反应：

$$2\,\mathrm{M} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{MOH} + \mathrm{H_2},$$

其中，M 代表一种碱金属。因此，两摩尔金属原子生成一摩尔氢气。

采用通常使用的标准状况下的摩尔体积 $V_m \approx 22.4\,\mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$，

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{2.241\,\mathrm{dm^3}}{22.4\,\mathrm{dm^3\,mol^{-1}}} = 0.10004\,\mathrm{mol}.$$

因此，金属的总物质的量为

$$n_{\text{金属}} = 2n(\mathrm{H_2}) = 0.20009\,\mathrm{mol}.$$

合金中金属原子的平均摩尔质量为

$$\overline{M} = \frac{4.6\,\mathrm{g}}{0.20009\,\mathrm{mol}} \approx 22.99\,\mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

这是两种金属的摩尔质量按物质的量加权所得的平均值。铷的摩尔质量为 $85.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$，因此另一种金属的摩尔质量必须**低于** $22.99\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$。在所列的碱金属中，只有**锂**满足这一条件，其摩尔质量为 $M = 7\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$。

反应方程式为

$$2\,\mathrm{Li} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{LiOH} + \mathrm{H_2},$$
$$2\,\mathrm{Rb} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{RbOH} + \mathrm{H_2}.$$

涉及的分子为水 O 和氢气 `[H][H]`。产物为氢氧化锂 `[Li+].[OH-]` 和氢氧化铷 `[Rb+].[OH-]`，它们在水中以解离的离子形式存在。

4.2 — 质量组成

设锂的质量为 x。铷的质量为 $4.6\,\mathrm{g} - x$。根据金属的总物质的量可得

$$\frac{x}{7\,\mathrm{g\,mol^{-1}}} + \frac{4.6\,\mathrm{g} - x}{85.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.200089\,\mathrm{mol}.$$

求解并保留保护位数，得

$$m(\mathrm{Li}) = 1.11533\,\mathrm{g}, \qquad m(\mathrm{Rb}) = 3.48467\,\mathrm{g}.$$

因此，质量百分数为

$$w(\mathrm{Li}) = \frac{1.11533}{4.6} \times 100\% \approx \boxed{24.2\%},$$
$$w(\mathrm{Rb}) = \frac{3.48467}{4.6} \times 100\% \approx \boxed{75.8\%}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：五水合硫酸铜(II)的结晶

用化学计量量的温热的20%硫酸溶液处理20 g氧化铜(II)，制得硫酸铜(II)溶液。

问题：

将溶液冷却至20 °C时，会析出多少克硫酸铜(II)晶体（$\mathrm{CuSO_4\cdot 5\,H_2O}$）？

相对原子质量：$A_\mathrm{r}(\mathrm{Cu}) = 63.5$；　$A_\mathrm{r}(\mathrm{S}) = 32$；　$A_\mathrm{r}(\mathrm{O}) = 16$；　$A_\mathrm{r}(\mathrm{H}) = 1$

$\mathrm{CuSO_4}$在20 °C时的溶解度：100 g $\mathrm{H_2O}$中可溶解$s = 20.9$ g $\mathrm{CuSO_4}$。

题目译自官方英文原文。

答案

- **题目 5：** 析出$\boxed{32.9\ \mathrm{g}}$五水合硫酸铜(II)，$\mathrm{CuSO_4\cdot 5\,H_2O}$。SMILES：`[Cu+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O.O.O.O`。

解答

氧化铜(II)（`[Cu+2].[O-2]`）与硫酸（`OS(=O)(=O)O`）反应，生成硫酸铜(II)（`[Cu+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]`）和水（`O`）：

$$\mathrm{CuO\,(s) + H_2SO_4\,(aq) \longrightarrow CuSO_4\,(aq) + H_2O\,(l)}.$$

这些离子化合物的SMILES表示的是化学式单元的组成，并不表示晶格或配位几何构型。

根据给定的原子质量，各物质的摩尔质量为

$$\begin{aligned} M(\mathrm{CuO}) &= 79.5\ \mathrm{g\,mol^{-1}},\\ M(\mathrm{H_2SO_4}) &= 98\ \mathrm{g\,mol^{-1}},\\ M(\mathrm{H_2O}) &= 18\ \mathrm{g\,mol^{-1}},\\ M(\mathrm{CuSO_4}) &= 159.5\ \mathrm{g\,mol^{-1}},\\ M(\mathrm{CuSO_4\cdot 5\,H_2O}) &= 159.5 + 5(18) = 249.5\ \mathrm{g\,mol^{-1}}. \end{aligned}$$

氧化铜(II)的物质的量为

$$n = \frac{20\ \mathrm{g}}{79.5\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.251572\ \mathrm{mol}.$$

反应消耗的硫酸以及生成的硫酸铜(II)和水，其物质的量均与此相同。因此，

$$\begin{aligned} m(\mathrm{H_2SO_4}) &= 0.251572(98) = 24.6541\ \mathrm{g},\\ m(\mathrm{CuSO_4}) &= 0.251572(159.5) = 40.1258\ \mathrm{g},\\ m(\text{反应生成的水}) &= 0.251572(18) = 4.52830\ \mathrm{g}. \end{aligned}$$

硫酸溶液中硫酸的质量分数为20%，因此溶液的质量为

$$m(\text{硫酸溶液}) = \frac{24.6541}{0.20} = 123.2704\ \mathrm{g}.$$

反应后水的总质量包括硫酸溶液中原有的水和反应生成的水：

$$m_{\mathrm{water},0} = 0.80(123.2704) + 4.52830 = 103.1447\ \mathrm{g}.$$

冷却时，析出五水合物晶体：

$$\mathrm{CuSO_4\,(aq) + 5\,H_2O\,(l) \longrightarrow CuSO_4\cdot 5\,H_2O\,(s)}.$$

结晶会同时从溶液中移去溶解的盐和水。 设五水合物晶体的质量为x。这些晶体含有

$$\frac{159.5}{249.5}x \quad \text{的 } \mathrm{CuSO_4}, \qquad \frac{90}{249.5}x \quad \text{的 } \mathrm{H_2O}.$$

剩余溶液在$20\,^\circ\mathrm{C}$时处于饱和状态，因此有

$$\frac{40.1258\ \mathrm{g} - \dfrac{159.5}{249.5}x}{103.1447\ \mathrm{g} - \dfrac{90}{249.5}x} = \frac{20.9}{100}.$$

因此，

$$x = \frac{40.1258 - 0.209(103.1447)}{\dfrac{159.5}{249.5} - 0.209\dfrac{90}{249.5}}\ \mathrm{g} = 32.9295\ \mathrm{g}.$$

所以，析出的晶体质量为

$$\boxed{m(\mathrm{CuSO_4\cdot 5\,H_2O}) = 32.9\ \mathrm{g}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 6：同一种金属的两种氧化物

某种金属的一种氧化物中，氧的质量分数为 22.55 %。该金属的另一种氧化物中，氧的质量分数为 50.48 %。

问题：

1. 该金属的相对原子质量是多少?

题目译自官方英文原文。

答案

1. 相对原子质量约为 **55**（$A_r \approx 54.94$）。该金属是**锰**，Mn。相对原子质量是无量纲的。

解答

1.

设该金属的相对原子质量为 A，在两种氧化物中的氧化态分别为 n_1 和 n_2。取 $A_r(\mathrm{O}) = 16.00$，由氧的氧化态为 -2 可得

$$\frac{m(\text{氧})}{m(\text{金属})} = \frac{8n}{A}.$$

因此，氧与金属的质量比分别为

$$\frac{8n_1}{A}=\frac{22.55}{77.45},\qquad \frac{8n_2}{A}=\frac{50.48}{49.52}.$$

两式相除，消去 A：

$$\frac{n_2}{n_1}=\frac{50.48/49.52}{22.55/77.45}=3.50117\approx\frac{7}{2}.$$

符合此比值的最小整数氧化态为 $+2$ 和 $+7$。若取按相同比例增大的更高氧化态组合，则对于这些普通的金属氧化物而言，所需的氧化态在化学上不合理。因此，两种氧化物的化学式为 MO 和 $\mathrm{M_2O_7}$。

由第一种氧化物可得

$$\frac{16.00}{A+16.00}=0.2255,$$

所以

$$A=16.00\frac{77.45}{22.55}=54.95.$$

独立地，由第二种氧化物可得

$$\frac{7(16.00)}{2A+7(16.00)}=0.5048,$$

因此

$$A=\frac{7(16.00)}{2}\frac{49.52}{50.48}=54.94.$$

这两个结果在所给百分数的舍入误差范围内一致，由此确定该金属为**锰**，其相对原子质量为

$$\boxed{A_r(\mathrm{Mn})\approx 54.94\approx 55}.$$

这两种氧化物为：

- **氧化锰(II)**，MnO：离子化学式单元的 SMILES 为 `[Mn+2].[O-2]`。该固体形成延展的离子晶格；此表示法并不代表一个独立的分子。
- **氧化锰(VII)**，$\mathrm{Mn_2O_7}$：SMILES 为 `O=[Mn](=O)(=O)O[Mn](=O)(=O)=O`。一个桥氧原子连接两个配位构型近似为四面体的锰中心。

作为检验，取 $A=54.94$ 时，得到氧含量分别为 22.5543% 和 50.4777%，经四舍五入后即为题目所给的数值。

解答已与官方解答核对。