

IChO 1972

理论题与解答 · 苏联莫斯科 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1972/

题目 1: 两种固体单质的混合物

用过量盐酸处理质量为 1.52 g 的两种固体单质的混合物。在此过程中放出 0.896 dm³ 气体，并剩余 0.56 g 不溶于过量盐酸的残渣。

在另一实验中，使 1.52 g 相同的混合物与过量的 10 % 氢氧化钠溶液反应。此时也放出 0.896 dm³ 气体，但剩余 0.96 g 未溶解的残渣。

在第三个实验中，将 1.52 g 原混合物在隔绝空气的条件下加热至高温。这样生成了一种化合物，它能完全溶于盐酸，并放出 0.448 dm³ 未知气体。将所得气体全部通入一个充满氧气的容积为一升的密闭容器中。未知气体与氧气反应后，容器内的压强降至原来的约十分之一 ($T = \text{const}$)。

问题：

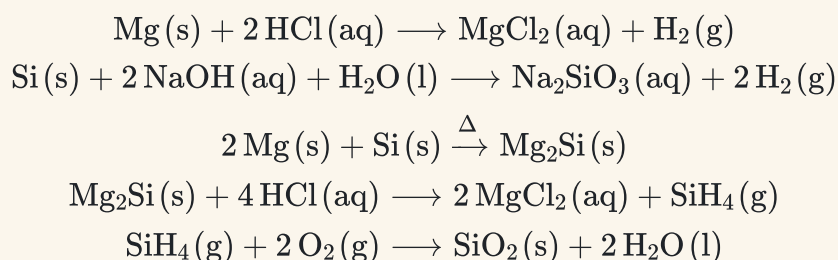
1.1 写出上述反应的化学方程式，并通过计算证明其正确性。

解题时，认为气体体积均在标准状况 (STP) 下测得，并将相对原子质量取整。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 混合物含有 **0.96 g 镁** 和 **0.56 g 硅**。前两个实验放出的气体均为氢气，H₂, [H][H]。加热生成硅化镁，Mg₂Si，用盐酸处理时放出硅烷，SiH₄, [SiH₄]。反应如下：



计算得到的气体体积分别为 **0.896**、**0.896** 和 **0.448 dm³**。忽略水蒸气，相对于初始氧气压强，最终压强约为 0.104p₀，即降至原来的约 1/9.6。

解答

1.1

采用标准状况下的气体摩尔体积

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

以及取整后的相对原子质量 $A_r(\text{Mg}) = 24$ 和 $A_r(\text{Si}) = 28$ 。

确定元素。

前两个实验各产生

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.896}{22.4} = 0.0400 \text{ mol.}$$

在酸和碱中溶解的质量分别为

$$m_{\text{酸}} = 1.52 - 0.56 = 0.96 \text{ g}, \quad m_{\text{碱}} = 1.52 - 0.96 = 0.56 \text{ g.}$$

生成一摩尔氢气需要两摩尔电子。因此，若某元素的每个原子失去 z 个电子，则其摩尔质量 M 满足

$$\frac{M}{z} = \frac{m}{2n(\text{H}_2)}.$$

对于与酸反应的组分，

$$\frac{M}{z} = \frac{0.96}{2(0.0400)} = 12 \text{ g mol}^{-1}.$$

镁的氧化态从 0 升高至 +2，符合这一关系：

$$\frac{24}{2} = 12.$$

镁与盐酸反应生成氯化镁和氢气。计算得到的体积为

$$V_{\text{酸}}(\text{H}_2) = \frac{0.96 \text{ g}}{24 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

对于与碱反应的组分，

$$\frac{M}{z} = \frac{0.56}{2(0.0400)} = 7.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

硅被氧化为硅酸盐时，氧化态从 0 升高至 +4，满足

$$\frac{28}{4} = 7.$$

硅耐盐酸腐蚀，但能与氢氧化钠水溶液反应，生成可溶性硅酸盐，且每摩尔硅生成两摩尔氢气：

$$V_{\text{碱}}(\text{H}_2) = 2 \frac{0.56 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

在所述碱性条件下，镁没有受到明显侵蚀。因此，酸处理后的残渣为 0.56 g 硅，碱处理后的残渣为 0.96 g 镁，与题意相符。

化合物的生成及其与盐酸的反应。

两种元素的物质的量分别为

$$n(\text{Mg}) = \frac{0.96}{24} = 0.040 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{0.56}{28} = 0.020 \text{ mol.}$$

二者的物质的量之比恰为 2 : 1，与硅化镁 Mg_2Si 的组成相符。因此，两种单质在加热时均完全消耗。

产物的物质的量和质量分别为

$$n(\text{Mg}_2\text{Si}) = 0.020 \text{ mol},$$

$$m(\text{Mg}_2\text{Si}) = 0.020(2 \times 24 + 28) = 1.52 \text{ g.}$$

用盐酸处理时，镁转化为可溶性的氯化镁，硅转化为硅烷。一摩尔硅化镁生成一摩尔硅烷，因此

$$n(\text{SiH}_4) = 0.020 \text{ mol},$$

$$V(\text{SiH}_4) = 0.020 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3.$$

这与第三个实验的气体体积一致，也解释了为何没有固体残渣。

与氧气的反应及压强的降低。

硅烷燃烧生成固体二氧化硅和水。当水凝结后，两种产物均脱离气相。

将最初充入的氧气量视为标准状况下的 1.00 dm^3 ，则

$$n_0(\text{O}_2) = \frac{1.00}{22.4} = 0.04464 \text{ mol}.$$

燃烧消耗的氧气为

$$n_{\text{消耗}}(\text{O}_2) = 2n(\text{SiH}_4) = 0.0400 \text{ mol}.$$

因此，剩余氧气为

$$n_f(\text{O}_2) = 0.04464 - 0.0400 = 0.00464 \text{ mol}.$$

温度和容器容积恒定时，压强与气体的物质的量成正比：

$$\frac{p_f}{p_0} = \frac{n_f(\text{O}_2)}{n_0(\text{O}_2)} = \frac{1.00 - 2(0.448)}{1.00} = 0.104.$$

因此

$$\frac{p_0}{p_f} = \frac{1}{0.104} \approx 9.6,$$

与压强降至原来的约十分之一相符。

反应中所用物质的分子和离子表示如下：

物质	SMILES
氢气, H_2	<chem>[H][H]</chem>
氯化氢, HCl , 溶于水形成盐酸	<chem>Cl</chem> ; 形式上的解离表示: <chem>[H+].[Cl-]</chem>
氢氧化钠, NaOH	<chem>[Na+].[OH-]</chem>
氯化镁, MgCl_2	<chem>[Mg+2].[Cl-].[Cl-]</chem>
偏硅酸钠, Na_2SiO_3 , 形式表示	<chem>[Na+].[Na+].[O-][Si](=O)[O-]</chem>
硅烷, SiH_4	<chem>[SiH4]</chem>
氧气, O_2	<chem>O=O</chem>
水, H_2O	<chem>O</chem>

硅烷中硅原子周围呈四面体构型。涉及偏硅酸盐的方程式和 SMILES 是在组成层面上的惯常表示；水溶液中硅酸盐的物种分布涉及水合及酸碱平衡。硅化镁和二氧化硅均为具有延展结构的固体，因此都没有唯一的分子 SMILES；二氧化硅含有由相互连接的硅氧四面体构成的网络。

解答已与官方解答核对。

题目 2：铁与铁的氧化物的混合物

将金属铁与新制备的氧化亚铁和氧化铁的混合物置于密闭容器中，在氢气气氛下加热。4.72 g 该混合物反应后生成 3.92 g 铁和 0.90 g 水。

取相同质量的该混合物与过量硫酸铜溶液反应，得到 4.96 g 固体混合物。

问题：

2.1 计算使 4.72 g 原始混合物完全溶解所需的 7.3 % 盐酸 ($\rho = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$) 的用量。

2.2 在标准状况 (STP) 下，放出的气体体积是多少？

相对原子质量：

$A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{S}) = 32$; $A_r(\text{Cl}) = 35.5$; $A_r(\text{Fe}) = 56$; $A_r(\text{Cu}) = 64$

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 70 g 的 7.3 % 盐酸溶液，对应的体积约为 68 cm^3 。
- 2.2: 氢气, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$: 标准状况下的体积为 0.448 dm^3 ，即约 0.45 L。

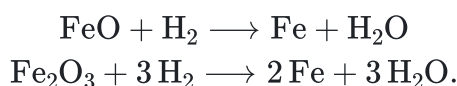
解答

2.1. 混合物的组成及所需盐酸的用量

设初始混合物中金属铁、氧化亚铁 FeO 和氧化铁 Fe_2O_3 的物质的量分别为 $x, y, z \text{ mol}$ 。

这两种氧化物的组成可分别用离子 SMILES $[\text{Fe}+2].[O-2]$ 和 $[\text{Fe}+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]$ 表示。这些表示的是形式上的离子比例，而非其晶体结构。

氢气将两种氧化物均还原为铁，同时生成水， H_2O , SMILES o :



因此，铁原子的总物质的量为

$$x + y + 2z = \frac{3.92}{56} = 0.0700 \text{ mol}.$$

由生成水的量可求得初始氧原子的物质的量：

$$y + 3z = \frac{0.90}{18} = 0.0500 \text{ mol}.$$

这与固体减少的质量一致：

$$4.72 - 3.92 = 0.80 \text{ g} = 0.0500 \text{ mol} \times 16 \text{ g mol}^{-1}.$$

在硫酸铜实验中，金属铁溶解，同时析出等物质的量的铜。净离子方程式为



其中，铜(II)离子为 Cu^{2+} , SMILES $[\text{Cu}+2]$; 亚铁离子为 Fe^{2+} , SMILES $[\text{Fe}+2]$ 。

由于氧化物保留在固体残渣中，每有一摩尔金属铁被铜替代，固体的质量就增加 $64 - 56 = 8 \text{ g}$ 。因此

$$x = \frac{4.96 - 4.72}{64 - 56} = 0.0300 \text{ mol}.$$

于是，

$$y + 2z = 0.0700 - 0.0300 = 0.0400, \quad y + 3z = 0.0500,$$

解得

$$\boxed{x = 0.0300, \quad y = 0.0200, \quad z = 0.0100 \text{ mol}}.$$

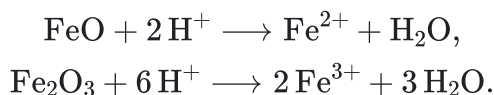
相应的质量为

$$m(\text{Fe}) = 1.68 \text{ g}, \quad m(\text{FeO}) = 1.44 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.60 \text{ g},$$

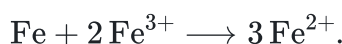
其总和为 4.72 g 。

盐酸是氯化氢的水溶液，氯化氢的化学式为 HCl ，SMILES 为 `c1`。它提供氢离子， H^+ ，SMILES `[H+]`，以及氯离子， Cl^- ，SMILES `[Cl-]`。氢离子在溶液中以水合形式存在；以下方程式采用常规的净离子表示法。

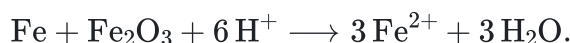
氧化物按下列反应溶解：



铁(III)离子 Fe^{3+} 的 SMILES 为 `[Fe+3]`。关键在于，它会与金属铁反应：



因此， 0.0100 mol 的 Fe_2O_3 生成 0.0200 mol 铁(III)离子，消耗 0.0100 mol 金属铁，**但不放出氢气**。合并后的反应为



剩余金属铁的物质的量为

$$0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol},$$

它与酸反应：



因此，所需氯化氢的总物质的量为

$$\begin{aligned}n(\text{HCl}) &= 2n(\text{FeO}) + 6n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2n(\text{剩余的 Fe}) \\ &= 2(0.0200) + 6(0.0100) + 2(0.0200) \\ &= 0.140 \text{ mol}.\end{aligned}$$

取 $M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{HCl}) = 0.140 \times 36.5 = 5.11 \text{ g}.$$

对于质量分数为 7.3% 的溶液，

$$m_{\text{溶液}} = \frac{5.11}{0.073} = 70.0 \text{ g},$$

因此

$$\boxed{V_{\text{溶液}} = \frac{70.0}{1.03} = 67.96 \text{ cm}^3 \approx 68 \text{ cm}^3}.$$

2.2. 放出气体的体积

该气体为氢气。只有还原铁(III)离子后剩余的金属铁才会生成氢气：

$$n(\text{H}_2) = 0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol.}$$

采用常规标准状况下的气体摩尔体积 $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$,

$$V(\text{H}_2) = 0.0200 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3 = 448 \text{ cm}^3.$$

作为核验，按已确定的各组分比例，总溶解反应为



解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 3：用铜电极电解氯化钠溶液

在装有铜电极的电解池中，在持续搅拌下电解体积为 200 cm^3 的 2 当量浓度氯化钠溶液 ($\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$)。当阴极析出 22.4 dm^3 (标准状况下) 的气体时，停止电解。

问题：

3.1 计算电解后溶液中 NaCl 的质量百分数。

相对原子质量：

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5; \quad A_r(\text{Cu}) = 64.$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 在下述氢氧化铜(II)模型下，剩余液相溶液中 $12.7\% \text{ NaCl}$ (质量百分数)。

解答

3.1

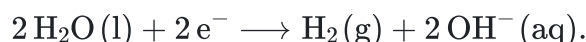
氯化钠 NaCl (离子 SMILES 为 $[\text{Na}^+].[\text{Cl}^-]$) 每摩尔提供一个当量，因此其初始浓度为 2 mol dm^{-3} 。因此，

$$\begin{aligned} n_0(\text{NaCl}) &= 2 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.200 \text{ dm}^3 = 0.400 \text{ mol}, \\ m_0(\text{NaCl}) &= 0.400(23 + 35.5) = 23.4 \text{ g}. \end{aligned}$$

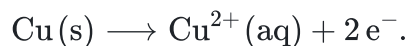
初始溶液质量为

$$m_0(\text{溶液}) = \rho V = 1.10 \text{ g cm}^{-3} \times 200 \text{ cm}^3 = 220 \text{ g}.$$

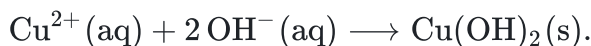
阴极产生的气体是氢气， H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$ 。在水溶液中，被还原的是水 H_2O , o, 而不是钠离子 Na^+ , $[\text{Na}^+]$ 。这一过程生成氢氧根离子 OH^- , $[\text{OH}^-]$:



铜电极是活性阳极。按照通常采用的铜(II)模型，铜溶解形成铜(II)离子， Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{+2}]$:

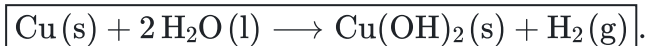


搅拌使铜(II)离子与氢氧根离子相遇，生成**氢氧化铜(II)**沉淀， $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$:



这些以点分隔、彼此不相连的离子 SMILES 表示组成和电荷，并不描绘晶格。

将这些反应相加，得到



钠离子和氯离子 Cl^{-} , $[\text{Cl}-]$ ，均为旁观离子，因此溶解的氯化钠质量仍为 23.4 g。

利用标准状况下的气体摩尔体积，

$$n(\text{H}_2) = \frac{22.4 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}.$$

因此，净反应消耗 2.00 mol 的水：

$$m(\text{消耗的水}) = 2.00 \times 18.0 = 36.0 \text{ g}.$$

因此，最终不计沉淀的**液相溶液**质量为

$$m_f(\text{溶液}) = 220 - 36.0 = 184 \text{ g}.$$

等价地，质量衡算包括从阳极进入的 64 g 铜、沉淀析出的 98 g 氢氧化铜，以及逸出的 2 g 氢气：

$$m_f(\text{溶液}) = 220 + 64 - 98 - 2 = 184 \text{ g}.$$

所以，

$$\boxed{w(\text{NaCl}) = \frac{23.4}{184} \times 100\% = 12.7\%}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：中和热与混合溶液的最终温度

在绝热容器中，将温度均为 20°C 的 50 g 4 % 氢氧化钠溶液与 50 g 1.825 % 盐酸混合。所得溶液的温度升至 23.4°C 。随后，向上述溶液中加入 70 g 温度为 20°C 的 3.5 % 硫酸溶液。

问题：

4.1 计算所得溶液的最终温度。

4.2 确定将溶液蒸发后留下的干燥残渣的质量。

计算第一问时，采用比热容值 $c = 4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

相对原子质量：

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5.$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: $T_f = 24.0^\circ\text{C}$ 。
- 4.2: 假设蒸发和干燥过程中氯化氢被完全除去, 则得到 $m_{\text{dry}} = 3.55\text{ g}$ 无水硫酸钠, Na_2SO_4 , SMILES [Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]。

解答

4.1

初始反应物为氢氧化钠, NaOH , SMILES [Na+].[OH-], 以及盐酸, 即氯化氢的水溶液, HCl , SMILES Cl。

它们的物质的量分别为

$$n(\text{NaOH}) = \frac{(50\text{ g})(0.04)}{40\text{ g mol}^{-1}} = 0.0500\text{ mol},$$
$$n(\text{HCl}) = \frac{(50\text{ g})(0.01825)}{36.5\text{ g mol}^{-1}} = 0.0250\text{ mol}.$$

中和反应生成氯化钠, NaCl , SMILES [Na+].[Cl-], 和水, H_2O , SMILES O:



盐酸是限量反应物。因此, 生成 0.0250 mol 水, 并剩余相同物质的量的氢氧化钠:

$$n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) = 0.0500 - 0.0250 = 0.0250\text{ mol}.$$

第一次反应放出的热量为

$$Q_1 = mc\Delta T = (100\text{ g})(4.19\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1})(3.4\text{ K}) = 1424.6\text{ J}.$$

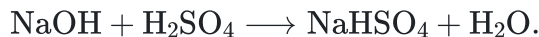
因此, 由实验推得的摩尔中和焓为

$$\Delta_{\text{neut}}H = -\frac{1424.6\text{ J}}{0.0250\text{ mol}} \approx -57.0\text{ kJ mol}^{-1}.$$

加入的硫酸, H_2SO_4 , SMILES OS(=O)(=O)O, 其物质的量为

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(70\text{ g})(0.035)}{98\text{ g mol}^{-1}} = 0.0250\text{ mol}.$$

它与剩余的氢氧化钠按 $1:1$ 的物质的量之比反应。形式上的盐产物为硫酸氢钠, NaHSO_4 , SMILES [Na+].[O-]S(=O)(=O)O:



又生成了 0.0250 mol 水。采用相同的摩尔中和热, 并忽略稀释效应, 得

$$Q_2 = Q_1 = 1424.6\text{ J}.$$

最终的热量平衡必须计入加入的酸溶液从 20°C 升温所需的热量:

$$(100\text{ g})c(T_f - 23.4^\circ\text{C}) + (70\text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_2.$$

等价地, 由于最初三种溶液的起始温度均为 20°C , 所以

$$(170\text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_1 + Q_2.$$

因此,

$$T_f - 20.0\text{ }^{\circ}\text{C} = \frac{2849.2\text{ J}}{(170\text{ g})(4.19\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1})} = 4.0\text{ K},$$

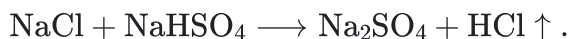
$$\boxed{T_f = 24.0\text{ }^{\circ}\text{C}}.$$

4.2

混合后，按形式组成计算的盐的物质的量为

$$n(\text{NaCl}) = 0.0250\text{ mol}, \quad n(\text{NaHSO}_4) = 0.0250\text{ mol}.$$

在蒸发并充分加热的过程中，挥发性的氯化氢可按下列反应被除去：



两种盐的物质的量之比恰好符合反应所需的比例。因此，完全除去氯化氢后，剩下

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.0250\text{ mol}.$$

采用题目给出的相对原子质量，得

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2(23) + 32 + 4(16) = 142\text{ g mol}^{-1},$$

因此

$$\boxed{m_{\text{dry}} = (0.0250\text{ mol})(142\text{ g mol}^{-1}) = 3.55\text{ g}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：溴化时仅生成一种产物的烃

溴与一种未知烃反应，仅得到一种产物。该产物的密度是空气密度的 5,207 倍。

问题：

5.1 确定该未知烃的结构式。

相对原子质量： $A_r(\text{H}) = 1$ ； $A_r(\text{C}) = 12$ ； $A_r(\text{Br}) = 80$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 该烃为 **2,2-二甲基丙烷（新戊烷）**， $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ，SMILES: cc(c)(c)c。其中心碳原子与四个甲基相连。

解答

5.1

在相同温度和压力下，气体的密度之比等于摩尔质量之比。取空气通常采用的平均摩尔质量 29.0 g mol^{-1} ，则溴化产物的摩尔质量为

$$M_{\text{产物}} = 5.207 M_{\text{空气}} \approx 5.207 \times 29.0 \approx 151\text{ g mol}^{-1}.$$

仅两个溴原子对摩尔质量的贡献就达到 160 g mol^{-1} 。因此，产物含有一个溴原子，可以排除溴与多重键发生通常的加成反应。该反应是溴取代一个氢原子的取代反应。

将产物的分子式写为 $\text{C}_n\text{H}_m\text{Br}$ 。利用所给的原子质量，得

$$12n + m + 80 = 151, \quad 12n + m = 71.$$

对于含有碳、氢和一个溴原子的中性分子，氢原子数的最大值为 $m = 2n + 1$ 。因此

$$0 \leq 71 - 12n \leq 2n + 1,$$

由此得

$$5 \leq n \leq \frac{71}{12} < 6.$$

所以 $n = 5$, $m = 11$ ：产物的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ ，原来的烃的分子式为 C_5H_{12} 。

该烃有三种构造异构体：

烃	SMILES	构造不同的一溴代产物数目
戊烷	CCCCC	3
2-甲基丁烷	CC(C)CC	4
2,2-二甲基丙烷（新戊烷）	CC(C)(C)C	1

戊烷有三种不等价的氢原子位置：末端甲基、与末端甲基相邻的亚甲基以及中心亚甲基。2-甲基丁烷有四种不等价的氢原子位置。

在新戊烷中，中心碳原子上没有氢原子，且四个甲基均等价。因此，取代其十二个氢原子中的任意一个，均得到同一种产物。

在自由基反应条件下，配平后的一溴代反应方程式为



这里，溴 BrBr 反应生成 1-溴-2,2-二甲基丙烷（新戊基溴） $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{CBr}$ ，同时生成溴化氢 $[\text{H}]\text{Br}$ 。该有机产物不具有手性，因此无需作立体化学上的区分。

其摩尔质量验证了这一结果：

$$M(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}) = (5 \times 12 + 11 \times 1 + 80) \text{ g mol}^{-1} = 151 \text{ g mol}^{-1},$$

$$\frac{151}{29.0} = 5.2069 \approx 5.207.$$

解答已与官方解答核对。

题目 6：通过元素分析和滴定确定有机化合物 A-D

有机化合物 A 含碳 41.38 %、氢 3.45 %，其余为氧。化合物 A 在酸存在下与乙醇共热，生成一种新物质 B，其中含碳 55.81 %、氢 6.97 %，其余为氧。

起始化合物 A 与溴化氢反应生成产物 C，将 C 在水中煮沸，得到物质 D，其中含碳 35.82 %、氢 4.48 %，其余为氧。2.68 g 物质 D 需要与 20 cm^3 的 2 N 氢氧化钾溶液反应。

问题：

6.1 确定上述所有物质 A、B、C 和 D 的结构式。

利用化合物 A 受热时会脱去水这一事实。

6.2 写出上述反应的化学方程式。

相对原子质量： $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{K}) = 39$ 。

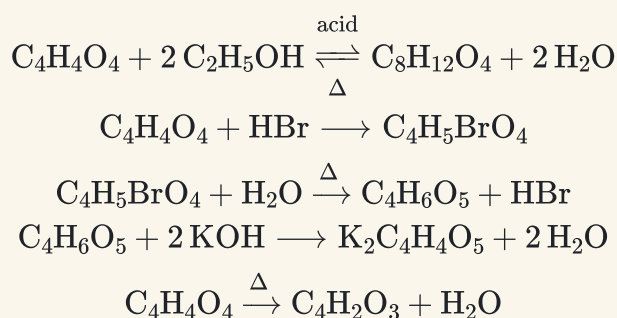
题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1 各化合物如下：

化合物	名称及分子式	结构的 SMILES 表示
A	马来酸, (Z)-丁-2-烯二酸, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
B	马来酸二乙酯, (Z)-丁-2-烯二酸二乙酯, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$	<chem>CCOC(=O)/C=C\C(=O)OCC</chem>
C	外消旋 2-溴代丁二酸, 2-溴丁二酸, $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4$	等量的 <chem>O=C(O)[C@H](Br)CC(=O)O</chem> 和 <chem>O=C(O)[C@@H](Br)CC(=O)O</chem>
D	外消旋苹果酸, 2-羟基丁二酸, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	等量的 <chem>O=C(O)[C@H](O)CC(=O)O</chem> 和 <chem>O=C(O)[C@@H](O)CC(=O)O</chem>

- 6.2 配平后的分子方程式如下：



最后两个有机产物分别为苹果酸二钾和马来酸酐；它们的结构将在下文给出。

解答

6.1 — 确定 A–D 的结构

对于每种化合物的 100 g 样品，用差减法求出氧的质量。将各元素的质量除以题目给出的相对原子质量，得到：

化合物	氧的质量百分数	$n(\text{C})/\text{mol}$	$n(\text{H})/\text{mol}$	$n(\text{O})/\text{mol}$	最简比及最简式
A	55.17	3.4483	3.450	3.4481	1 : 1 : 1, CHO
B	37.22	4.6508	6.970	2.3263	2 : 3 : 1, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$
D	59.70	2.9850	4.480	3.7313	4 : 6 : 5, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$

确定分子式。 在酸催化下与乙醇反应，表明发生了酯化反应。每酯化一个羧基，分子组成净增加 C_2H_4 ，而氧原子数保持不变。

设 A 的分子式为 $C_nH_nO_n$ 。根据 B 的最简式以及氧原子数不变这一事实, B 的分子式为 $C_{2n}H_{3n}O_n$ 。增加 n 个碳原子需要使 $n/2$ 个羧基发生酯化。这些羧基包含了 A 中全部 n 个氧原子。

A 的不饱和度为

$$DBE = \frac{2n + 2 - n}{2} = \frac{n}{2} + 1.$$

其中 $n/2$ 个羧基中的羰基贡献了除一个以外的全部不饱和度。剩余的一个不饱和度来自能够与溴化氢发生加成反应的碳碳双键。

先加成溴化氢, 再使碳溴键水解, 总体上相当于在该双键上加成一分子水。因此,

$$M_D = M_A + 18 \text{ g mol}^{-1}.$$

每摩尔物质中碳的质量保持不变。利用碳的质量百分数,

$$0.4138M_A = 0.3582(M_A + 18),$$

因此

$$M_A = \frac{0.3582(18)}{0.4138 - 0.3582} = 115.96 \text{ g mol}^{-1} \approx 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

由于 A 的最简式量为 $12 + 1 + 16 = 29$,

$$n = \frac{116}{29} = 4.$$

由此可得,



特别地, A 含有 $n/2 = 2$ 个羧基。

通过滴定验证 D。 氢氧化钾提供的当量数为

$$n_{\text{eq}} = (20 \times 10^{-3} \text{ L})(2 \text{ eq L}^{-1}) = 0.040 \text{ eq}.$$

因此, D 的中和当量为

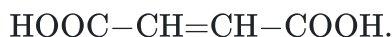
$$E_D = \frac{2.68 \text{ g}}{0.040 \text{ eq}} = 67 \text{ g eq}^{-1}.$$

其摩尔质量为

$$M_D = 4(12) + 6(1) + 5(16) = 134 \text{ g mol}^{-1}.$$

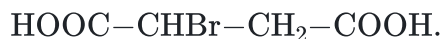
因此, 每摩尔 D 提供 $134/67 = 2$ 个酸当量, 证实它含有两个羧基。其第五个氧原子属于水解引入的醇羟基。在水溶液中进行羧酸滴定时, 这个醇羟基不被中和。

确定连接方式和立体化学。 受热这一线索确定了能够直接形成五元环状酸酐的结构排列:

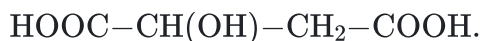


两个羧基必须位于双键的**同侧**。因此, A 是**马来酸**, 即 *Z* 异构体。反式异构体富马酸 $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 不具备直接闭环所需的几何构型。

两个羧基均发生酯化, 生成**马来酸二乙酯 B**, 双键保留 *Z* 构型。加成溴化氢生成 **2-溴代丁二酸 C**:



用羟基取代溴, 生成**苹果酸 D**:

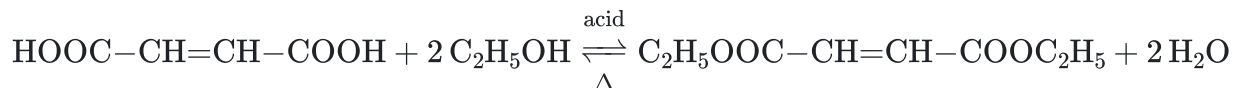


C 和 D 各含一个立体中心。由于起始物和反应条件均为非手性的，两种产物都是外消旋混合物，答案表中分别用两个对映异构体的 SMILES 表示。

6.2 — 反应方程式

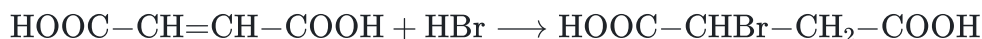
小分子试剂和产物为乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、溴化氢 HBr 、水 H_2O 和氢氧化钾 $[\text{K}^+].[\text{OH}^-]$ 。

酯化反应， $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ：



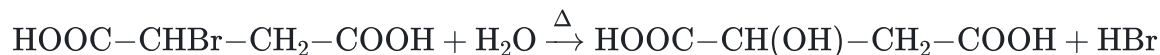
两个烯烃结构均具有 *Z* 构型。

溴化氢加成反应， $\text{A} \rightarrow \text{C}$ ：



氢和溴分别加到双键两端。A 的对称性使两个烯碳原子等价。

在水中煮沸时的水解反应， $\text{C} \rightarrow \text{D}$ ：



D 的中和反应：



产物为外消旋苹果酸二钾，用等量的 $[\text{K}^+].[\text{K}^+].\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C} @ \text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 和 $[\text{K}^+].[\text{K}^+].\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C} @ \text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 表示。

A 的热脱水反应：



产物为马来酸酐，即呋喃-2,5-二酮， $\text{O}=\text{C}1\text{OC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}1$ 。它含有一个五元环，由两个烯碳原子、两个羰基碳原子以及起桥连作用的酸酐氧原子组成。

解答已与官方解答核对。