

IChO 1973

理论题与解答 · 保加利亚索非亚 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1973/

题目 1: 苯的羟基衍生物的硝化产物及其电还原

对苯的一种羟基衍生物进行硝化时，生成了一种氧的质量分数为 49.0 % 的化合物。将 0.458 g 该化合物完全电还原需要 4350 C 的电荷量，电流效率为 80 %。

问题：

1.1 若电化学还原产物为芳香族羟基氨基衍生物，确定该化合物的最简式和结构式。

F (法拉第常量) = $96\,500\text{ C mol}^{-1}$

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 最简式为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ 。预期的硝化产物为 **2,4,6-三硝基苯酚（苦味酸）**，Oc1c([N+](=O)[O-])cc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]。其结构式为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ ，其中羟基位于 1 位，硝基位于 2、4 和 6 位。

解答

1.1

设硝化产物的苯环上含有 h 个羟基和 n 个硝基。因此，该产物含有六个碳原子、 $6 - n$ 个氢原子、 n 个氮原子和 $h + 2n$ 个氧原子。采用通常取整的相对原子质量，其摩尔质量为

$$M = [6(12) + (6 - n) + 14n + 16(h + 2n)]\text{g mol}^{-1} = (78 + 16h + 45n)\text{g mol}^{-1}.$$

硝基还原为氨基时，氮的氧化态从 +3 变为 -3，因此**每个硝基需要六个电子**。

所提供的电荷量中，只有 80 % 用于所需的还原反应：

$$Q_{\text{effective}} = 0.80(4350\text{ C}) = 3480\text{ C}.$$

因此，所消耗电子的物质的量为

$$n(e^-) = \frac{3480\text{ C}}{96\,500\text{ C mol}^{-1}} = 0.0360622\text{ mol}.$$

每摩尔化合物需要 $6n$ 摩尔电子，因此

$$\frac{0.458\text{ g}}{M}(6n) = 0.0360622\text{ mol},$$

得到

$$\boxed{\frac{M}{n} = 76.20 \text{ g mol}^{-1}}.$$

氧的质量分数给出第二个关系式：

$$0.490 = \frac{(16.0 \text{ g mol}^{-1})(h + 2n)}{M}.$$

因此，

$$\frac{h}{n} = \frac{0.490(76.2017)}{16.0} - 2 = 0.33368.$$

将这一结果与摩尔质量表达式结合，并以 g mol^{-1} 为单位代入摩尔质量的数值，得

$$76.2017 = \frac{78}{n} + 16(0.33368) + 45,$$

由此得到

$$n \simeq 3.016, \quad h \simeq 1.006.$$

因此，所求基团数目的整数值为

$$\boxed{n = 3, \quad h = 1}.$$

该化合物为三硝基苯酚，其分子式（也是最简式）为

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7}, \quad M = 229 \text{ g mol}^{-1}.$$

相应的验算如下：

$$w_{\text{O}} = \frac{7(16)}{229} \times 100\% = 48.91\%,$$

以及

$$Q = \frac{(0.458/229) \text{ mol} \times 18 \times 96\,500 \text{ C mol}^{-1}}{0.80} = 4342.5 \text{ C},$$

两者均接近题目给出的数值。

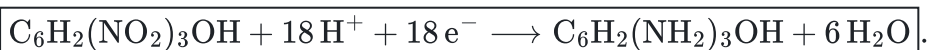
起始的苯的羟基衍生物为**苯酚**，Oc1ccccc1。其羟基使硝化反应发生在两个邻位和一个对位。因此，引入三个硝基得到的预期产物为上述**2,4,6-三硝基苯酚**。绘制其结构时，在苯环的1号碳原子上连接羟基，在2、4和6号碳原子上连接硝基，在3和5号碳原子上连接氢原子。

配平后的硝化反应方程式为



这里的试剂为**硝酸**， $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$ ，同时生成的产物为**水**， O 。

完全电还原得到**2,4,6-三氨基苯酚**，Oc1c(N)cc(N)cc1N，其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ 。配平后的还原半反应方程式为



这一酸性介质中的半反应方程式中的氢离子即为**质子**， $[\text{H}^+]$ 。

解答已与官方解答核对。

题目 2：密闭容器中气态烃的燃烧

气态烃与氧气的混合物置于一个体积为 1 dm^3 的容器中，温度为 406.5 K ，压强为 $101\,325 \text{ Pa}$ 。混合物中氧气的量是与该烃反应所需量的两倍。烃燃烧后，容器内的压强（在相同温度下）增加了 5% 。

问题：

2.1 若燃烧生成的水的质量为 0.162 g ，混合物中的烃是什么？

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1 分子式为 C_3H_6 。该烃可以是**丙烯** $\text{C}=\text{CC}$ 或**环丙烷** C1CC1 ；所给数据无法区分这两种同分异构体。

解答

2.1

设该烃为 C_xH_y ，初始物质的量为 a 摩尔。其完全燃烧消耗氧气 $\text{O}=\text{O}$ ，生成二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 和水 O ：



在 406.5 K 和题述压强下，生成的水保持气态。将这些气体视为理想气体，则在温度和体积一定时，压强与气体的总物质的量成正比。

初始总物质的量为

$$n_i = \frac{pV}{RT} = \frac{(101325 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(406.5 \text{ K})} \approx 3.00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

生成的水的物质的量为

$$n_{\text{water}} = \frac{0.162 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 9.00 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{ay}{2}.$$

由于初始氧气的物质的量是燃烧所需量的两倍，

$$n_{\text{oxygen},i} = 2a \left(x + \frac{y}{4}\right).$$

因此，

$$n_i = a + 2a \left(x + \frac{y}{4}\right) = a \left(1 + 2x + \frac{y}{2}\right).$$

燃烧后，初始氧气剩余一半。将这部分过量氧气与二氧化碳和水的物质的量相加，得到

$$n_f = ax + \frac{ay}{2} + a \left(x + \frac{y}{4}\right) = a \left(2x + \frac{3y}{4}\right).$$

由此，

$$n_f - n_i = a \left(\frac{y}{4} - 1\right) = \frac{n_{\text{water}}}{2} - a.$$

压强增加 5%，可得

$$n_f - n_i = 0.05n_i \approx 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

因此，烃的初始物质的量为

$$a = \frac{9.00 \times 10^{-3}}{2} - 1.50 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

由水的生成量可求得氢的下标：

$$y = \frac{2n_{\text{water}}}{a} = \frac{2(9.00 \times 10^{-3})}{3.00 \times 10^{-3}} = 6.$$

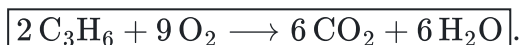
利用初始总物质的量，

$$1 + 2x + \frac{y}{2} = \frac{n_i}{a} \approx 10,$$

所以

$$1 + 2x + 3 = 10 \implies x = 3.$$

因此，分子式为 C_3H_6 ，其配平后的燃烧方程式为



作为检验，每摩尔烃对应的初始混合物含有 $1 + 9 = 10$ 摩尔气体。燃烧后含有 $3 + 3 + 4.5 = 10.5$ 摩尔气体，恰好使压强增加题述的 5%。

丙烯 $\text{C}=\text{CC}$ 和环丙烷 C1CC1 均具有此分子式，且满足题目条件。

解答已与官方解答核对。

题目 3：混合溶液中乙酸和次氯酸的电离

将等体积 (10 cm^3) 的 0.01 摩尔每升的 CH_3COOH 溶液和 HClO 溶液混合，然后稀释至总体积为 100 cm^3 。 CH_3COOH 的电离常数为 1.8×10^{-5} ， HClO 的电离常数为 3.7×10^{-8} 。

问题：

计算：

3.1 溶液中每种酸的电离度，

3.2 若稀释后的溶液中不含 CH_3COOH ， HClO 的电离度，

3.3 同时含有 CH_3COOH 和 HClO 的溶液的 pH 值。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 在混合溶液中：
 - 乙酸， $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ： $\alpha = 0.125$ ，即 12.5%。
 - 次氯酸， OCl ： $\alpha = 2.94 \times 10^{-4}$ ，即 0.0294%。
- 3.2 仅含次氯酸时： $\alpha = 6.06 \times 10^{-3}$ ，即 0.606%。

- 3.3 混合溶液的 $\text{pH} = 3.90$ 。

解答

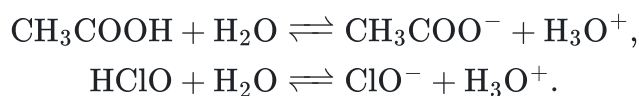
我们用浓度代替活度，并忽略水的自电离。除上述两种酸外，涉及的物种还有水， O ；水合氢离子， $[\text{OH}_3^+]$ ；乙酸根离子， $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ；以及次氯酸根离子， $[\text{O}^-]\text{Cl}$ 。

3.1 混合溶液中每种酸的电离度

稀释后，两种酸的分析浓度相同：

$$C = (0.01 \text{ mol dm}^{-3}) \frac{10 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

电离平衡为



两个平衡中的水合氢离子浓度相同，

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

设 α_1 和 α_2 分别为乙酸和次氯酸的电离度。它们的平衡浓度为

$$\begin{aligned} &= C\alpha_1, & [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C(1 - \alpha_1), \\ [\text{ClO}^-] &= C\alpha_2, & [\text{HClO}] &= C(1 - \alpha_2).\end{aligned}$$

因此，

$$K_1 = \frac{h\alpha_1}{1 - \alpha_1}, \quad K_2 = \frac{h\alpha_2}{1 - \alpha_2},$$

从而

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{h + K_1}, \quad \alpha_2 = \frac{K_2}{h + K_2}.$$

这里及下文中，代入平衡表达式的浓度均以 mol dm^{-3} 为单位。

根据电中性条件，

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{ClO}^-] = C(\alpha_1 + \alpha_2).$$

因此， h 满足

$$h = C \left(\frac{K_1}{h + K_1} + \frac{K_2}{h + K_2} \right).$$

代入 $C = 1.0 \times 10^{-3}$ 、 $K_1 = 1.8 \times 10^{-5}$ 和 $K_2 = 3.7 \times 10^{-8}$ ，得到正解

$$h = 1.25623 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.25623 \times 10^{-4} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.125328 \approx \boxed{12.5\%}, \\ \alpha_2 &= \frac{3.7 \times 10^{-8}}{1.25623 \times 10^{-4} + 3.7 \times 10^{-8}} = 2.94446 \times 10^{-4} \approx \boxed{0.0294\%}.\end{aligned}$$

乙酸的电离程度较大，因此通过保留因子 $1 - \alpha_1$ 来考虑其因电离而减少的浓度，可显著提高计算的准确性。

3.2 仅含次氯酸时的电离度

其分析浓度仍为

$$C = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

在不含乙酸的情况下，设

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-].$$

则 $[\text{HClO}] = C - x$ ，由此得到

$$K_2 = \frac{x^2}{C - x}.$$

整理并取正根，

$$\begin{aligned} x^2 + K_2x - K_2C &= 0, \\ x &= \frac{\sqrt{K_2^2 + 4K_2C} - K_2}{2} = 6.06429 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

因此

$$\alpha = \frac{x}{C} = 6.06429 \times 10^{-3} \approx \boxed{0.606\%}.$$

此时电离程度更大，说明了同离子效应：在混合溶液中，乙酸提供的水合氢离子抑制了次氯酸的电离。

3.3 混合溶液的 pH

利用第 3.1 部分得到的水合氢离子浓度，

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = -\log_{10}(1.25623 \times 10^{-4}) = 3.90093.$$

因此，

$$\boxed{\text{pH} = 3.90}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：两种未知溶液产生的沉淀和干燥残留物

将两种未知物质的溶液按化学计量比混合，生成 1.25 g 沉淀，其中含有二价金属 M 的盐。将沉淀加热至 1100°C ，其分解生成 0.70 g 固态金属氧化物 MO 和另一种气态氧化物。蒸发滤液后，剩下质量为 2.0 g 的干燥残留物，该残留物在 215°C 下热分解，生成两种产物：一种气态氧化物和 0.90 g 水蒸气。气体混合物的总体积为 1.68 dm^3 （标准状况下）。

问题：

4.1 确定这些未知化合物，并写出上述反应的化学方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1 原溶液中的溶质为**硝酸钙**和**碳酸铵**。金属为**钙**，沉淀为**碳酸钙**，干燥残留物为**硝酸铵**。

作用	化合物	化学式	SMILES
原溶液中的溶质	硝酸钙	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	<chem>[Ca+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
原溶液中的溶质	碳酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	<chem>[NH4+].[NH4+].[O-]C(=O)[O-]</chem>
沉淀	碳酸钙	CaCO_3	<chem>[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
固态分解产物	氧化钙	CaO	<chem>[Ca+2].[O-2]</chem>
沉淀产生的气体	二氧化碳	CO_2	<chem>O=C=O</chem>
滤液的干燥残留物	硝酸铵	NH_4NO_3	<chem>[NH4+].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
干燥残留物产生的氧化物	一氧化二氮	N_2O	<chem>N#[N+][O-]</chem>
另一种分解产物	水	H_2O	<chem>O</chem>

这些以点号分隔的 SMILES 表示盐的组成离子，并不表示其晶格结构。

解答

4.1

采用标准状况下常用的气体摩尔体积 $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 和经取整的原子摩尔质量。中间计算保留额外位数，以减小舍入误差。

确定干燥残留物

将题目所给体积理解为干燥残留物产生的两种产物折算至标准状况下的总体积，

$$n_{\text{总}} = \frac{1.68 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol.}$$

生成的水的物质的量为

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.90 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol.}$$

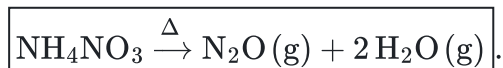
因此，气态氧化物的物质的量和质量分别为

$$\begin{aligned} n_{\text{氧化物}} &= 0.0750 - 0.0500 = 0.0250 \text{ mol,} \\ m_{\text{氧化物}} &= 2.0 - 0.90 = 1.1 \text{ g,} \end{aligned}$$

由此可得其摩尔质量为

$$M_{\text{氧化物}} = \frac{1.1 \text{ g}}{0.0250 \text{ mol}} = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

氧化物与水的物质的量之比为 1 : 2。该物质在 215°C 下分解，按此比例生成摩尔质量为 44 g mol^{-1} 的氧化物和水，由此可确定该物质为**硝酸铵**，生成的氧化物为**一氧化二氮**：



硝酸铵的摩尔质量为 80.0 g mol^{-1} ，因此残留物中含有的硝酸铵的物质的量为

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{2.0 \text{ g}}{80.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

这会生成 0.0500 mol ，即 0.90 g 的水，折算后的气体总体积为

$$(0.0250 + 0.0500) \times 22.4 = 1.68 \text{ dm}^3,$$

符合题意。

确定金属和沉淀

可溶性产物为硝酸铵。由于硝酸盐和铵盐均可溶，原溶液中的溶质分别为该二价金属的硝酸盐和含有形成沉淀的阴离子的铵盐。

每摩尔金属硝酸盐提供两摩尔硝酸根，因此生成两摩尔硝酸铵。于是，

$$n(\text{MO}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{2} = 0.0125 \text{ mol}.$$

金属氧化物的摩尔质量为

$$M(\text{MO}) = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 56 \text{ g mol}^{-1}.$$

减去氧所贡献的部分，得到

$$M(\text{M}) = 56 - 16 = 40 \text{ g mol}^{-1},$$

由此确定该金属为**钙**。

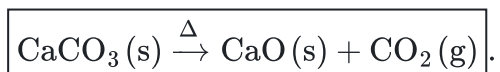
每摩尔钙所对应的沉淀质量为

$$\frac{1.25 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

这与碳酸钙相符：

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3(16) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

在 1100°C 下，碳酸钙按下式分解：



计算得到的产物质量为

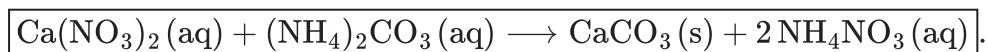
$$m(\text{CaO}) = 0.0125 \times 56 = 0.70 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.0125 \times 44 = 0.55 \text{ g}.$$

两者之和为 1.25 g ，证实了对沉淀的判断。

原始反应

因此，两种未知化合物为硝酸钙和碳酸铵：



蒸发滤液除去溶剂后，留下固态硝酸铵。计算得到的残留物质量为

$$2(0.0125 \text{ mol})(80.0 \text{ g mol}^{-1}) = 2.0 \text{ g},$$

与题目所给数据一致。

解答已与官方解答核对。

题目 5：苯甲酸乙酯和氨基苯甲酸的最短合成路线

运用你对苯及其衍生物性质的认识，写出以最短路线制备苯甲酸乙酯以及邻、间、对氨基苯甲酸的各项反应的化学方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

以苯为共同起始原料，常规的简短合成路线如下：

- 苯甲酸乙酯，CCOC(=O)c1ccccc1：苯 → 甲苯 → 苯甲酸 → 苯甲酸乙酯。三个反应。
- 邻氨基苯甲酸（2-氨基苯甲酸，又称氨基萘酸），Nc1ccccc1C(=O)O：苯 → 甲苯 → 2-硝基甲苯 → 2-硝基苯甲酸 → 2-氨基苯甲酸。四个反应。
- 间氨基苯甲酸（3-氨基苯甲酸），Nc1cccc(C(=O)O)c1：苯 → 甲苯 → 苯甲酸 → 3-硝基苯甲酸 → 3-氨基苯甲酸。四个反应。
- 对氨基苯甲酸（4-氨基苯甲酸），Nc1ccc(C(=O)O)cc1：苯 → 甲苯 → 4-硝基甲苯 → 4-硝基苯甲酸 → 4-氨基苯甲酸。四个反应。

异构体的物理分离不计作化学反应。

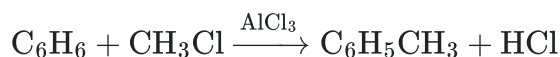
解答

关键在于选择何时进行硝化。甲基使亲电取代主要发生在邻位和对位，而羧基使亲电取代主要发生在间位。在每条氨基苯甲酸的合成路线中，均应先氧化甲基，再还原硝基，以避免氨基接触强氧化剂。

下列氧化反应方程式是使用热的酸化重铬酸盐溶液进行反应时配平的净离子方程式。

苯甲酸乙酯

首先，以无水氯化铝为催化剂，使苯 c1ccccc1 与氯甲烷 CCl 发生傅里德尔-克拉夫茨甲基化反应，制得甲苯 Cc1ccccc1：

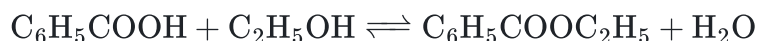


使用过量的苯以抑制进一步的甲基化。

氧化甲基侧链，得到苯甲酸 O=C(O)c1ccccc1：



最后，在催化量的硫酸存在下加热，使其与乙醇 CCO 发生酯化反应：

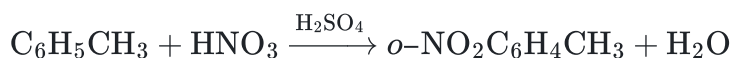


使用过量乙醇或除去水，可使平衡向生成苯甲酸乙酯的方向移动。

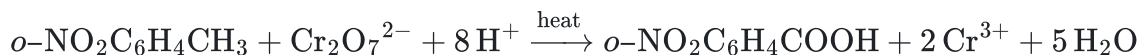
邻氨基苯甲酸

通过上述甲基化反应制备甲苯，再用浓硝酸和硫酸进行硝化。硝化反应主要生成邻位和对位异构体，同时生成少量间位异构体。分离出所需的邻位异构体，即 **2-硝基甲苯** Cc1ccccc1[N+](=O)[O-]。

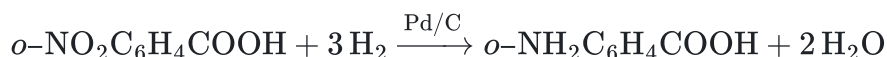
生成邻位产物的反应方程式为：



氧化其甲基，得到 **2-硝基苯甲酸** O=C(O)c1ccccc1[N+](=O)[O-]：



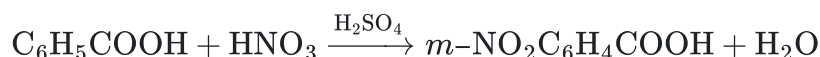
然后对硝基进行选择加氢，例如使用氢气和钯碳催化剂：



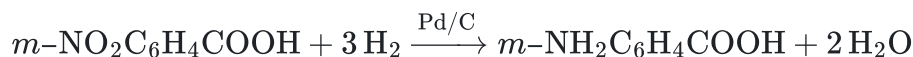
在整个氧化和还原过程中，取代基的位置保持不变，最终得到 2-氨基苯甲酸。

间氨基苯甲酸

通过苯甲酸乙酯合成路线的前两个反应制备苯甲酸。用浓硝酸和硫酸对其进行硝化；由于羧基使苯环钝化，反应需要加热：



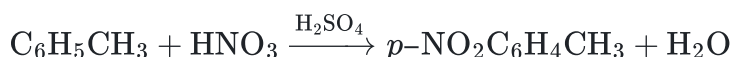
羧基是间位定位基，因此主要产物是 **3-硝基苯甲酸** O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1。分离出该产物，并还原其硝基：



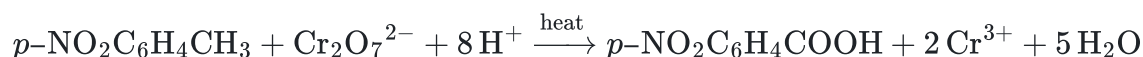
由此得到 3-氨基苯甲酸。

对氨基苯甲酸

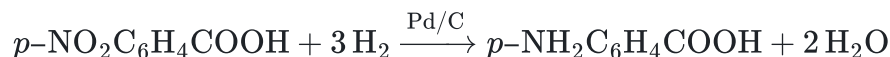
按上述方法制备甲苯并进行硝化，分离出对位异构体，即 **4-硝基甲苯** Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1：



氧化甲基，得到 **4-硝基苯甲酸** O=C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1：



最后，还原硝基：



这样无需引入氨基保护基即可得到 4-氨基苯甲酸。

为完整起见，这些方程式中使用的其他分子和离子物种的 SMILES 如下：

物种	SMILES
氯化氢, HCl	<chem>Cl</chem>
硝酸, HNO ₃	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>
硫酸, H ₂ SO ₄	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
水, H ₂ O	<chem>O</chem>
氢气, H ₂	<chem>[H][H]</chem>

物种	SMILES
氢离子, H^+	<chem>[H+]</chem>
重铬酸根离子, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
铬(III)离子, Cr^{3+}	<chem>[Cr+3]</chem>
氯化铝, AlCl_3 , 单体表示形式	<chem>Cl[Al](Cl)Cl</chem>

这些表示形式省略了水溶液中的溶剂化作用；氯化铝的表示形式还省略了其可能发生的二聚化。

解答已与官方解答核对。

题目 6：两种同系烃混合物的水合

一种气态混合物含有同一同系列中相邻的两种烃，其密度为氢气密度的 14.4 倍。将 16.8 dm^3 的该混合物进行水合，并用水吸收水合产物，得到 350 g 溶液。取 10 g 该溶液，加入由 70 cm^3 的 1 N 硝酸银(I)溶液制得的氧化银(I)，加热。用氨水溶解未反应的 Ag_2O ，滤去残留的沉淀。用硝酸将滤液酸化，加入过量溴化钠，得到 9.4 g 沉淀。

将未反应的烃混合物与比理论所需量过量 50 % 的氢气混合，并通入加热的 Pt 催化剂上方，所得气体的体积减小至 11.2 dm^3 。气体体积均在标准状况 (STP) 下测量。

问题：

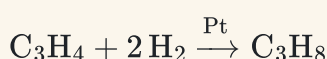
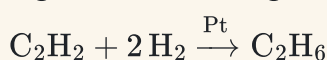
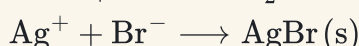
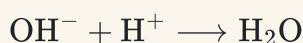
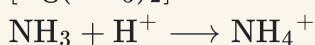
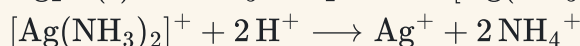
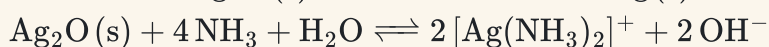
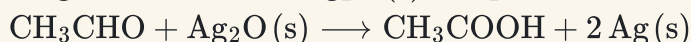
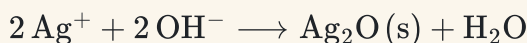
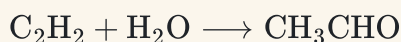
- 6.1 起始混合物中含有哪些烃？
- 6.2 写出上述反应的化学方程式。
- 6.3 计算起始混合物的体积百分组成。
- 6.4 每种烃各有多少百分比发生了水合？

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1 乙炔, C_2H_2 , C#C, 和丙炔 (甲基乙炔), C_3H_4 , CC#C。

- 6.2 配平后的方程式如下；分析过程中的反应以净离子方程式表示。



- 6.3 起始混合物中，乙炔的体积分数为 80.0%，丙炔的体积分数为 20.0%。
- 6.4 58.3% 的乙炔和 100% 的丙炔发生了水合。

解答

采用适合本题数据的常用取整相对原子质量：

$$A_r(\text{H}) = 1, \quad A_r(\text{C}) = 12, \quad A_r(\text{Ag}) = 108, \quad A_r(\text{Br}) = 80,$$

以及标准状况下的气体摩尔体积

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

6.1 烃的鉴定

由相对于氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ 的相对密度，可求得混合物的平均摩尔质量：

$$\overline{M} = 14.4 M(\text{H}_2) = 14.4(2.00) = 28.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

银的实验表明，某种水合产物能还原银(I)。最初有 0.070 mol 银(I)，而最终的溴化银沉淀仅对应

$$\frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

两者之差就是被还原为金属银的银的物质的量。

通常，烯烃水合生成醇，醇不会发生这种醛的氧化反应。在通常的炔烃水合反应中，乙炔生成乙醛 $\text{CC}=\text{O}$ ，它属于醛；碳原子数更多的炔烃则生成酮。因此，混合物中必定含有乙炔。

同一同系列中与乙炔相邻的成员是丙炔。它们的摩尔质量分别为

$$M(\text{C}_2\text{H}_2) = 26.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{C}_3\text{H}_4) = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

测得的平均摩尔质量 28.8 g mol^{-1} 位于两者之间，符合要求。

6.2 反应的说明

配平后的方程式见答案 6.2。

乙炔水合生成乙醛，丙炔水合则生成丙酮 $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ 。在通常的酸催化炔烃水合反应中，水加成后，随即发生烯醇与羰基化合物之间的互变异构。

乙醛被氧化为**乙酸（醋酸）** CC(=O)O。每摩尔乙醛还原一摩尔氧化银(I)，生成**两摩尔金属银**。丙酮不发生这种醛的氧化反应。

向硝酸银(I)溶液中加入氢氧根离子，即可制得氧化银(I)。氧化反应结束后，氨通过形成可溶的**二氨合银(I)离子** [NH3]>[Ag+]<-[NH3]，使剩余的氧化银溶解。该离子中银周围的配位构型为直线形；此 SMILES 指明了配位键，但不能据此确定该几何构型。金属银作为沉淀保留下来，并被过滤除去。

用**硝酸** O=[N+]([O-])O 酸化，使氨质子化，破坏银氨配合物。随后加入**溴化钠** [Na+].[Br-]，使剩余的银(I)以溴化银形式沉淀。

分析反应方程式中的其他分子和离子物种如下：

物种	SMILES
水	<chem>O</chem>
氨	<chem>N</chem>
银(I)离子	<chem>[Ag+]</chem>
氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
氢离子，用作水溶液中酸碱反应的简写	<chem>[H+]</chem>
铵离子	<chem>[NH4+]</chem>
溴离子	<chem>[Br-]</chem>
氧化银(I)，离子式量单位	<chem>[Ag+].[O-2].[Ag+]</chem>
溴化银，离子式量单位	<chem>[Ag+].[Br-]</chem>

这些固体的式量单位 SMILES 并不表示其晶格结构。

在加热的铂催化剂上完全加氢，乙炔生成**乙烷** CC，丙炔生成**丙烷** CCC。每摩尔炔烃均需要两摩尔氢气。6.4 中的计算将表明，实际上只有乙炔剩余并进入这一反应阶段。

6.3 起始混合物的组成

设乙炔的摩尔分数为 x 。对于在相同条件下测量的气体，摩尔分数等于体积分数。因此，

$$26.0x + 40.0(1 - x) = 28.8,$$

所以

$$x = \frac{40.0 - 28.8}{40.0 - 26.0} = 0.800.$$

因此，体积组成为

80.0% 乙炔, 20.0% 丙炔.

初始总物质的量为

$$n_0 = \frac{16.8 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.750 \text{ mol}.$$

因此，

$$\begin{aligned} n_0(\text{C}_2\text{H}_2) &= 0.800(0.750) = 0.600 \text{ mol}, \\ n_0(\text{C}_3\text{H}_4) &= 0.200(0.750) = 0.150 \text{ mol}. \end{aligned}$$

6.4 每种烃发生水合的百分比

对于**硝酸银(I)** $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ ，一摩尔提供一当量的银(I)，因此 1 N 溶液中银(I)的浓度为 1 mol dm^{-3} 。所以，分取样品实验中银的初始物质的量为

$$n_{\text{Ag,initial}} = (0.070 \text{ dm}^3)(1 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.070 \text{ mol}.$$

未被还原的银以溴化银形式回收：

$$n_{\text{Ag,unreduced}} = \frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

因此，

$$n_{\text{Ag,reduced}} = 0.070 - 0.050 = 0.020 \text{ mol}.$$

由于一摩尔乙醛生成两摩尔银，所取的 10 g 样品中含有

$$n_{\text{乙醛,分取样品}} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol}.$$

因此，全部 350 g 溶液中含有

$$n_{\text{乙醛,总量}} = 0.010 \left(\frac{350}{10} \right) = 0.350 \text{ mol}.$$

每摩尔乙炔水合生成一摩尔乙醛，因此

$$n_{\text{乙炔,已水合}} = 0.350 \text{ mol}.$$

所以，乙炔发生水合的百分比为

$$\boxed{\frac{0.350}{0.600} \times 100 = 58.3\%}.$$

剩余乙炔的物质的量为

$$0.600 - 0.350 = 0.250 \text{ mol}.$$

为确定丙炔的转化率，设未水合炔烃的总物质的量为 u 摩尔。完全加氢需要 $2u$ 摩尔氢气。氢气过量 50%，因此加入量为

$$n_{\text{H}_2,\text{added}} = 1.50(2u) = 3u.$$

加氢后，气体含有 u 摩尔烷烃和 $3u - 2u = u$ 摩尔过量氢气。因此，总物质的量为 $2u$ ：

$$2u = \frac{11.2 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol},$$

由此得到

$$u = 0.250 \text{ mol}.$$

这与已知的剩余乙炔的物质的量相等。因此，没有丙炔剩余：

$$n_{\text{丙炔,未水合}} = 0.250 - 0.250 = 0.$$

最初的 0.150 mol 丙炔全部发生了水合：

$$\boxed{\text{丙炔的水合百分比} = 100\%}.$$

用体积核验：最终气体由 0.250 mol 乙烷和 0.250 mol 氢气组成，在标准状况下所占体积为 $5.60 + 5.60 = 11.2 \text{ dm}^3$ 。

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。