

IChO 1974

理论题与解答 · 罗马尼亚布加勒斯特 · 5 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1974/

题目 1：从电解制氢到甲基橙

用电化学方法分解水时，电路中接有一个电压表、铂电极和一个由十个原电池串联组成的电池组，每个原电池的电压为 1.5 V，内阻为 0.4 Ω 。电压表的电阻为 0.5 Ω ，电池组的极化电压为 1.5 V。电流通过电解液的时间为 8 小时 56 分 7 秒。用这种方法得到的氢气与另一种物质进行合成反应，生成气态物质 A；A 可被氧气氧化，经氧化物转化为物质 B。

利用物质 B 可以制备物质 C，后者经氢气还原可得到物质 D。物质 D 在 180 ° C 下与浓硫酸溶液反应，生成对氨基苯磺酸。经重氮化后，再与 p-N,N-二甲基苯胺偶合，生成偶氮染料甲基橙。

问题：

1. 写出上述所有反应的化学方程式。
2. 计算产物 D 的质量。
3. 给出指示剂甲基橙的确切化学名称。用结构式表示溶液中 H_3O^+ 离子浓度变化时发生的变化。

相对原子质量： $A_r(\text{N}) = 14$ ； $A_r(\text{O}) = 16$ ； $A_r(\text{C}) = 12$ ； $A_r(\text{H}) = 1$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

1. 各物质为：

标号	物质	SMILES
A	氨, NH_3	N
B	硝酸, HNO_3	O=[N+]([O-])O
C	硝基苯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	O=[N+]([O-])c1ccccc1
D	苯胺, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Nc1ccccc1

苯胺经磺化生成对氨基苯磺酸，后者经重氮化后与 N,N-二甲基苯胺偶合，生成甲基橙。所有配平的方程式见解答 1。

2. $m(\text{D}) \approx 31 \text{ g}$ ，假设各步转化均为定量转化，且还原 C 所需的氢气另行提供。
3. 甲基橙的化学名称为 4-[[4-(二甲氨基)苯基]二氮烯基]苯磺酸钠，也称 4-[(4-二甲氨基苯基)偶氮]苯磺酸钠。其常见的 E 型的 SMILES 为
CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.[Na+]。

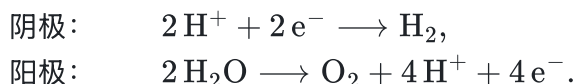
其偶氮阴离子呈黄色；增大水合氢离子浓度会生成红色的质子化形式，其共振极限式见解答 3。

解答

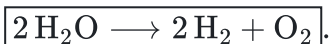
1. 物质的确定与配平的反应方程式

从后往前推断，对氨基苯磺酸是一种苯胺衍生物，其磺酸基位于氨基的对位。因此，D 是苯胺。硝基苯经加氢可得到苯胺，由此确定 C。硝基苯可由苯与硝酸发生硝化反应制得，由此确定 B。最后，氢气与氮气可合成氨，氨经氧化可通过氮的氧化物转化为硝酸，由此确定 A。

水的电解。 水 (o) 生成氢气 ([H][H]) 和氧气 (o=o)。采用水溶液中质子的常用表示法 H^+ ($[H+]$)，电极反应为

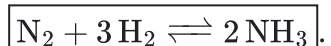


因此，

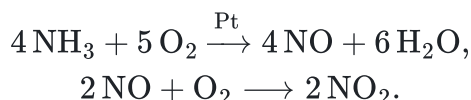


这种质子表示法省略了质子在水中的水合状态。

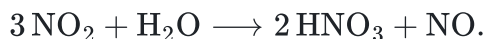
氨 A 的合成。 在高温高压下，以铁为催化剂，氢气与氮气 ($N\equiv N$) 反应：



将 A 转化为硝酸 B。 催化氧化首先生成一氧化氮 ($[N]=O$)，一氧化氮进一步氧化为二氧化氮 ($O=[N+][O-]$)：



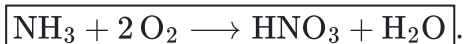
用水吸收可得到硝酸，同时再生成一氧化氮：



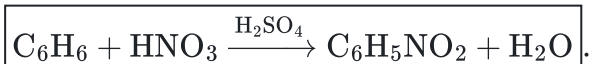
再生的一氧化氮被再次氧化。因此，在氧气充足的条件下，吸收过程的总反应方程式为



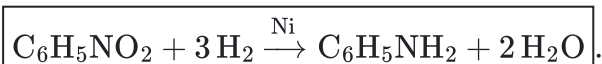
所以，氨转化为硝酸的净反应为



硝基苯 C 的制备。 在浓硫酸 ($OS(=O)(=O)O$) 存在下，苯 ($c1ccccc1$) 与硝酸发生硝化反应：



还原为苯胺 D。 通过催化加氢，例如使用镍催化剂，可得



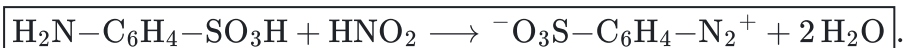
苯胺的磺化。 与浓硫酸一起加热至 $180^\circ C$ ，生成对氨基苯磺酸，即 4-氨基苯磺酸： $Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1$ 。



氨基与磺酸基分别位于 1 位和 4 位。对氨基苯磺酸通常以两性离子 $[NH_3^+]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1$ 的形式存在；上述方程式采用其中性结构表示法。

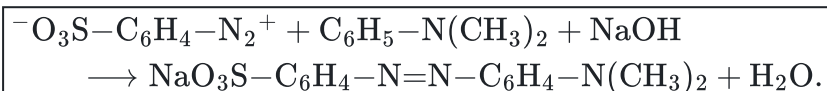
重氮化。在约 0–5 °C 的酸性溶液中，亚硝酸 (O=NO) 将氨基转化为重氮基。产物为 4-重氮苯磺酸内盐： $\text{N}^+[\text{N}^+]\text{c1ccc}(\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}$ 。

其生成反应的配平净反应方程式为



重氮基与磺酸根基团仍互处对位。

偶氮偶合与甲基橙的生成。 N,N -二甲基苯胺 ($\text{CN}(\text{C})\text{c1ccccc1}$) 在其二甲氨基对位的碳原子处发生偶合。偶合后用氢氧化钠 ($[\text{Na}^+]\cdot[\text{OH}^-]$) 中和，两步合并的反应方程式为



产物中的两个苯环均为对位二取代苯环。该产物就是答案 3 中确定的钠盐——甲基橙。

2. 苯胺的质量

将题给各电阻视为串联电阻，则总电动势和总电阻为

$$\mathcal{E} = 10(1.5\text{ V}) = 15\text{ V},$$

$$R = 10(0.4\ \Omega) + 0.5\ \Omega = 4.5\ \Omega.$$

极化电压与外加电动势方向相反。因此

$$I = \frac{\mathcal{E} - E_{\text{pol}}}{R} = \frac{15 - 1.5}{4.5} = 3.0\text{ A}.$$

电解时间为

$$t = 8(3600) + 56(60) + 7 = 32167\text{ s}.$$

因此，通过的电荷量为

$$Q = It = (3.0\text{ A})(32167\text{ s}) = 96501\text{ C}.$$

采用标准法拉第常量 $F \approx 96500\text{ C mol}^{-1}$ ，并假设电流效率为百分之百，则每两摩尔电子生成一摩尔氢气：

$$n(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{96501}{2(96500)} \approx 0.500\text{ mol}.$$

由氨的合成反应可得

$$n(\text{NH}_3) = \frac{2}{3}n(\text{H}_2) \approx \frac{1}{3}\text{ mol}.$$

后续各步的化学计量关系为

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HNO}_3) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2),$$

这里假设各步转化均为定量转化，其他试剂充足，且还原硝基苯所需的氢气另行提供。

苯胺的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ，因此

$$M(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) = 6(12) + 7(1) + 14 = 93\text{ g mol}^{-1}.$$

于是，

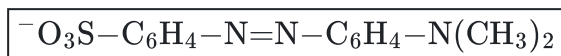
$$m(\mathbf{D}) = \left(\frac{1}{3}\text{ mol}\right)(93\text{ g mol}^{-1}) \approx 31\text{ g}.$$

3. 甲基橙：名称、结构与指示剂平衡

其确切化学名称为 4-[[4-(二甲氨基)苯基]二氮烯基]苯磺酸钠，通常具有 *E* 型偶氮构型：

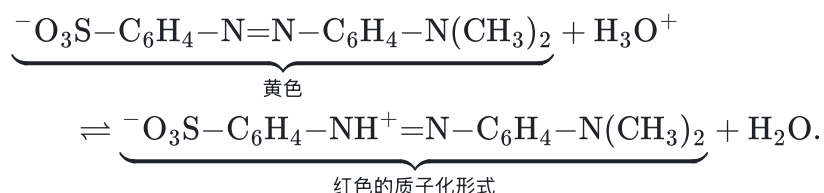
CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.[Na+]。

钠离子 Na^+ ([Na+]) 是旁观离子。省略钠离子后，黄色的甲基橙阴离子为



其 SMILES 为 CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1。

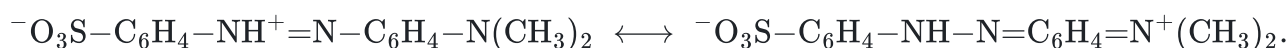
水合氢离子 H_3O^+ ([OH3+]) 使与带磺酸根基团的苯环相连的偶氮氮原子质子化：



这种质子化的甲基橙两性离子的偶氮形式具有如下 SMILES：

CN(C)c1ccc(/N=[NH+]/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1。

其正电荷是离域的。另一个重要的共振极限式为对醌式结构：



质子化甲基橙的对醌式共振极限式具有如下 SMILES：

C[N+](C)=C1C=CC(=NNc2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)C=C1。

要准确画出这一极限式，应保留带磺酸根基团的苯环的芳香性。在另一个环上，将源于偶氮基的氮原子置于 1 号碳原子处，将二甲氨基的氮原子置于 4 号碳原子处。在这两个碳原子与各自相连的氮原子之间画出环外双键，并在环内的 2—3 号碳原子之间和 5—6 号碳原子之间画出双键。二甲氨基的氮原子带正电荷；质子仍位于与带磺酸根基团的苯环相连的氮原子上。

这些是同一种质子化物种的共振极限式。SMILES 分别记录各个极限式；它本身并不表示这些极限式之间的电子离域。

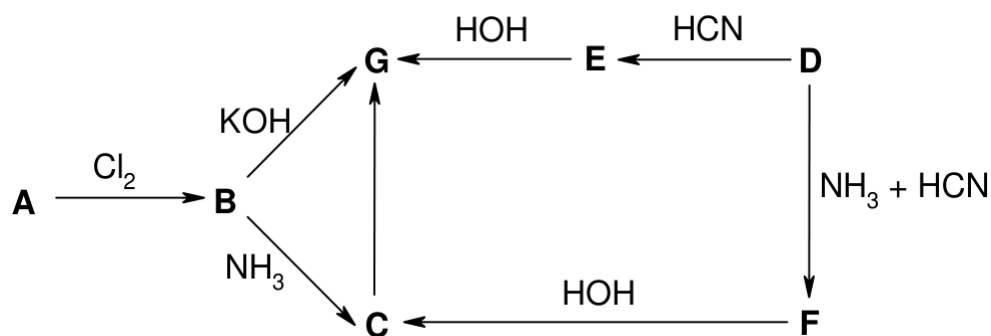
因此：

- 增大 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 有利于质子化形式，溶液呈**红色**。
- 减小 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 有利于偶氮阴离子，溶液呈**黄色**。
- 两种形式的比例处于中间状态时，呈现**橙色**的过渡色。

解答已与官方解答核对。

题目 2：制备物质 G 的反应路线

物质 G 可按照下列反应路线，通过几种方法制备：



化合物 **A** 中碳的质量分数为 48.60 %，氢为 8.10 %，氧为 43.30 %。它与新制备的氧化银(I)反应，生成不溶性盐。0.74 g 化合物 **A** 可生成 1.81 g 银(I)盐。

化合物 **D** 中碳的质量分数为 54.54 %，氢为 9.09 %，氧为 36.37 %。它与 NaHSO_3 结合，生成硫含量为 21.6 % 的化合物。

问题：

1. 写出物质 **A** 和 **D** 的分子式及结构式。
2. 写出物质 **B**、**C**、**E**、**F** 和 **G** 的结构式。
3. 对反应路线中箭头所示的反应进行分类，并较详细地讨论反应 $\text{B} \rightarrow \text{G}$ 和 $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 。
4. 写出物质 **G** 可能的异构体的结构式，并指出异构类型。

相对原子质量：

$A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{Ag}) = 108$; $A_r(\text{Na}) = 23$; $A_r(\text{S}) = 32$.

题目译自官方英文原文。

答案

1. **A** 和 **D**：

物质	名称	分子式	结构简式	SMILES
A	丙酸 (丙酸)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	乙醛 (乙醛)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>

2. 其余化合物：

物质	名称	结构简式	SMILES
B	2-氯丙酸	$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$	<chem>CC(Cl)C(=O)O</chem>
C	2-氨基丙酸 (丙氨酸)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>
E	2-羟基丙腈 (乙醛氰醇)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$	<chem>CC(O)C#N</chem>
F	2-氨基丙腈	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$	<chem>CC(N)C#N</chem>
G	2-羟基丙酸 (乳酸)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>

这些 SMILES 未指定立体化学构型。在非手性反应条件下，所得手性产物为外消旋体。

3. 反应分类：

箭头	分类
A → B	取代反应：与羧基相邻的碳原子上的氯化反应
B → G	亲核取代反应：羟基取代氯
B → C	氨参与的亲核取代反应；氨解反应
C → G	亚硝化脱氨反应，以羟基取代氨基
D → E	对羰基的亲核加成反应；氰醇的生成
E → G	腈水解生成羧酸
D → F	缩合后发生氰根加成；Strecker 合成中生成氨基腈的阶段
F → C	腈水解生成羧酸

C → G 中缺少的试剂是亚硝酸， HNO_2 ， $\text{ON}=\text{O}$ 。在 B → G 中，使用氢氧化钾水溶液最初得到乳酸盐；酸化后得到游离的 G。

4. G 有两个光学异构体，二者互为对映异构体：

异构体	立体化学 SMILES
(S)-2-羟基丙酸	<chem>C[C@H](O)C(=O)O</chem>
(R)-2-羟基丙酸	<chem>C[C@@H](O)C(=O)O</chem>

在羟基羧酸这一类化合物中，3-羟基丙酸， $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，occc(=O)O，也是 G 的一种位置构造异构体。

解答

1. A 和 D 的确定

对于 A，100 g 样品中含有

$$n(\text{C}) = \frac{48.60}{12} = 4.050 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{8.10}{1} = 8.10 \text{ mol}, \quad n(\text{O}) = \frac{43.30}{16} = 2.70625 \text{ mol}.$$

因此，

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 1.4965 : 2.9931 : 1 \approx 3 : 6 : 2.$$

故实验式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ，实验式的摩尔质量为

$$3(12) + 6(1) + 2(16) = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

与氧化银(I)反应生成银盐，表明它是一种羧酸。该实验式的整数倍 $\text{C}_{3k}\text{H}_{6k}\text{O}_{2k}$ 的不饱和度仅为 1：

$$\text{DBE} = 1 + 3k - \frac{6k}{2} = 1.$$

因此，它只能含有一个羧基。生成银盐时，每个分子中的一个酸性氢被银取代，使摩尔质量增加

$$108 - 1 = 107 \text{ g mol}^{-1}.$$

所以，

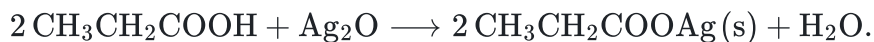
$$n(\text{A}) = \frac{(1.81 - 0.74) \text{ g}}{107 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol},$$

并且

$$M(\mathbf{A}) = \frac{0.74 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

分子式与实验式相同。含三个碳原子的羧酸是**丙酸**， $\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$ 。

成盐反应为



这里，氧化银(II)用离子形式 $[\text{Ag}^+]\cdot[\text{Ag}^+]\cdot[\text{O}^{2-}]$ 表示，丙酸银用 $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]\cdot[\text{Ag}^+]$ 表示，水用 O 表示。这些离子形式的 SMILES 表示的是组成，而非固态配位结构。

该银盐的摩尔质量为

$$M(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}) = 36 + 5 + 32 + 108 = 181 \text{ g mol}^{-1},$$

因此，预计生成的盐的质量为

$$0.0100 \text{ mol} \times 181 \text{ g mol}^{-1} = 1.81 \text{ g},$$

与题给产量完全一致。

对于 **D**，100 g 样品中相应元素的物质的量之比为

$$\frac{54.54}{12} : \frac{9.09}{1} : \frac{36.37}{16} = 4.545 : 9.09 : 2.273125 \approx 2 : 4 : 1.$$

故其实验式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ，实验式的摩尔质量为 44 g mol^{-1} 。

能与亚硫酸氢钠 NaHSO_3 ， $[\text{Na}^+]\cdot[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})\text{O}$ ，发生加成反应，表明它是一种羰基化合物。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的任意整数倍的不饱和度也仅为 1，因此分子中有一个羰基，每个分子加成一个亚硫酸氢根单元。

由于

$$M(\text{NaHSO}_3) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104 \text{ g mol}^{-1},$$

由加成产物中硫的质量分数可得

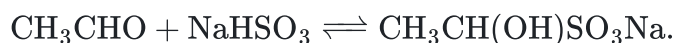
$$\frac{32}{M(\mathbf{D}) + 104} = 0.216.$$

因此，

$$M(\mathbf{D}) = \frac{32}{0.216} - 104 = 44.1 \text{ g mol}^{-1} \approx 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

所以 **D** 的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 。含两个碳原子的羰基化合物必定是醛，即**乙醛**， $\text{CC}=\text{O}$ 。

其加成反应为



产物为 **1-羟基乙烷-1-磺酸钠**， $\text{CC}(\text{O})\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]\cdot[\text{Na}^+]$ 。其摩尔质量为 148 g mol^{-1} ，由此得到

$$w(\text{S}) = \frac{32}{148} \times 100\% = 21.6\%.$$

2. **B**、**C**、**E**、**F** 和 **G** 的确定

从 **D** 出发，可以最直接地确定 **G**。

氰化氢， $\text{C}\equiv\text{N}$ ，与乙醛加成后，羟基和氰基连接到原来的羰基碳原子上。因此，产物 **E** 是 **2-羟基丙腈**：



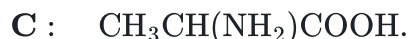
水解将腈基碳原子转变为羧基碳原子，而不改变碳骨架。因此，G 是 **2-羟基丙酸**：



要通过用羟基取代氯来生成这一 G，B 中的氯必须位于 2 号碳原子上：



用氨，N，使氨基取代该氯，得到 C，即**丙氨酸**：



最后，乙醛与氨和氰化氢反应，生成相应的氨基腈 F：



其腈基水解后得到丙氨酸，从另一条途径确认了 F 和 C 的结构。

3. 配平的反应方程式与反应机理

以下方程式中，除非明确写出盐，否则有机物均以中性分子形式表示。腈的水解需要适当的酸性或碱性水溶液条件，通常还需加热；反应过程中的质子化状态取决于 pH。

A → B: α-氯化



这是在羧酸 α-卤化的常规条件下，氯取代 α 位氢的反应。氯气的 SMILES 为 c1c1；氯化氢的 SMILES 为 c1。

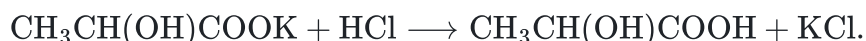
B → G: 水解型亲核取代

使用**氢氧化钾**水溶液， $[\text{K}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ ，经中和及氯的取代，得到

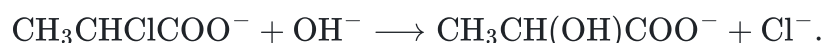


碱性溶液中的有机产物是**乳酸钾**，CC(O)C(=O)[O-].[K+]。氯化钾为 [K+].[Cl-]。

随后酸化，得到游离乳酸：



一当量氢氧根离子用于中和羧基，另一当量用于取代反应。该取代反应可用离子方程式表示为



参与反应的离子为：

- **2-氯丙酸根离子**： CC(Cl)C(=O)[O-]
- **氢氧根离子**： [OH-]
- **乳酸根离子**： CC(O)C(=O)[O-]
- **氯离子**： [Cl-]

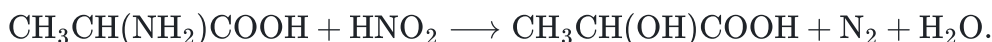
按直接 S_N2 机理描述，氢氧根离子中氧原子的一对孤电子从氯的相反一侧进攻 α 碳原子。在碳—氧键形成的同时，碳—氯键的成键电子对转移到氯原子上。这种直接取代会使单个立体中心的构型发生反转。由于 B 在非手性条件下以外消旋体形式生成，因此这条路线得到的是外消旋的 G。

B → C: 氨解



这是亲核取代反应。一个氨分子提供氨基，另一个氨分子接受释放出的质子。**氯化铵**的 SMILES 为 [NH4+].[Cl-]。

C → G: 亚硝化脱氨



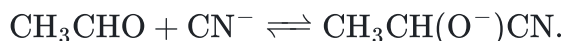
亚硝酸, $\text{ON}=\text{O}$, 使羟基取代氨基, 同时放出氮气, $\text{N}\equiv\text{N}$ 。这就是反应路线中竖直箭头处省略的试剂。

D → E: 氰醇的生成



这是对羰基的亲核加成反应。反应机理分为两步。

第一步, 氰根离子, $[\text{C}\cdot]\equiv\text{N}$, 通过其碳原子进攻具有亲电性的羰基碳原子。羰基的 π 电子对转移到氧原子上:



中间体为氰醇的醇盐阴离子, $\text{CC}([\text{O}\cdot])\text{C}\equiv\text{N}$ 。

第二步, 醇盐阴离子从氰化氢中夺取一个质子:



氰根离子得以再生。总的变化是形成一个碳—碳键, 并将羰基转变为醇羟基。

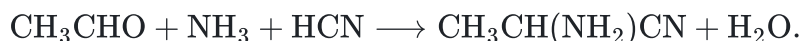
羰基碳原子最初呈平面三角形构型。在非手性环境中, 从平面两侧进攻的概率相同, 因此等量生成 E 的两个对映异构体。随后的腈水解因而得到外消旋的 G。

E → G: 腈的水解

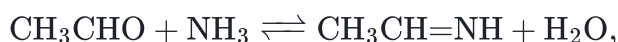


腈基经酰胺中间体水解为羧基。

D → F: 氨基腈的生成



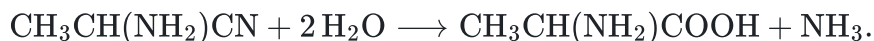
这是 Strecker 合成中生成氨基腈的阶段。它包括乙醛与氨的缩合, 随后发生氰根加成。缩合中间体是乙亚胺, $\text{CC}=\text{N}$:



随后发生的总反应为



F → C: 腈的水解



腈基转变为羧基, 而氨基保留, 生成丙氨酸。

4. G 的异构现象

乳酸的中心碳原子连接着四个不同的基团:



因此, 它是一个立体生成中心。具有这种连接方式的立体异构体恰有两个: (*S*)-乳酸, $\text{C}[\text{C}\oplus\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, 以及 (*R*)-乳酸, $\text{C}[\text{C}\ominus\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。它们互为不能重合的镜像, 即光学异构体, 或称对映异构体。

它们的 Fischer 投影式可准确规定如下。将羧基置于上方, 甲基置于下方:

异构体	左侧水平基团	右侧水平基团
(S)-乳酸	OH	H
(R)-乳酸	H	OH

在这些投影式中，水平键指向观察者，竖直键背向观察者。优先顺序为羟基 > 羧基 > 甲基 > 氢。

在相同的测量条件下，这两个对映异构体的旋光度大小相等、方向相反。它们的等摩尔混合物不具有旋光性。

如果题意也包括构造异构体，则分子式为 $C_3H_6O_3$ 的另一种饱和羟基羧酸为：

名称	结构	SMILES	与 G 的关系
3-羟基丙酸	$HOCH_2CH_2COOH$	<chem>occc(=O)O</chem>	位置异构体；非手性

若允许官能团采用不同的组合方式，还会有更多构造异构体。例如，**甲氧基乙酸**， CH_3OCH_2COOH ，COCC(=O)O，以及 **2-羟基乙酸甲酯（羟基乙酸甲酯）**， $HOCH_2COOCH_3$ ，coc(=O)CO。这些体现了官能团异构现象。

解答已与官方解答核对。

题目 3：0.2 M 溶液 A–H 的酸碱反应

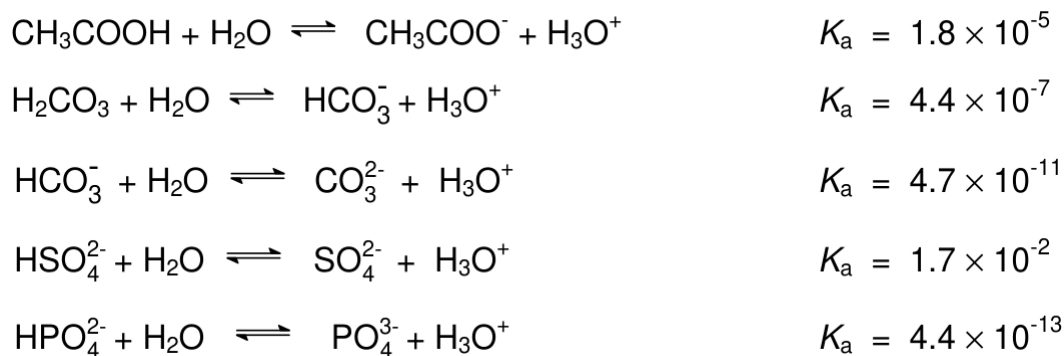
现有下列浓度均为 0.2 mol/L 的溶液：

A: HCl	B: HSO_4^-	C: CH_3COOH	D: NaOH
E: CO_3^{2-}	F: CH_3COONa	G: HPO_4^{2-}	H: H_2SO_4

问题：

- 求溶液 C 中 H_3O^+ 离子的浓度。
- 求溶液 A 的 pH 值。
- 写出物质 B 和 E 反应时发生的化学反应方程式，并标出共轭酸碱对。
- 比较物质 A、B 和 C 的酸碱性质，判断哪一种表现出最强的碱性。说明判断的理由。
- 写出物质 B 和 G 之间反应的化学方程式，并解释平衡的移动方向。
- 写出物质 C 和 E 之间反应的化学方程式，并解释平衡的移动方向。
- 计算中和 20.0 cm^3 的 H 溶液所需的 D 溶液的体积。
- 一升 A 溶液中所含的氯化氢，若在压强为 202.65 kPa、温度为 37°C 的条件下以气态存在，其体积是多少？

电离常数：



相对原子质量：

$A_r(\text{Na}) = 23$; $A_r(\text{S}) = 32$; $A_r(\text{O}) = 16$.

题目译自官方英文原文。

答案

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- $\text{pH} = 0.70$ 。
- $\text{HSO}_4^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ 。共轭酸碱对为： $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 。
- 酸性强弱： $A > B > C$ 。C 的 pH 最高，酸性最弱；B 具有质子两性。这区分了对“最强的碱性”的两种可能理解。
- $\text{HSO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，平衡偏向生成物一侧。题目未提供计算该反应平衡常数所需的常数。
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^-$ ，其中 $K = 3.8 \times 10^5$ ，平衡强烈偏向生成物一侧。酸足量时，进一步反应释放 CO_2 。
- $V_D = 40.0 \text{ cm}^3$ 。
- $V \approx 2.54 \text{ dm}^3$ ，将气体视为理想气体。

解答

以下汇总了答案和计算中所用物种的名称及 SMILES。SMILES 表示原子的连接关系和形式电荷；它们不表示水溶液中的溶剂化、共振离域或质子转移的方向。点号用于分隔盐中的离子组分。

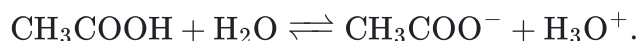
物种	名称	SMILES
HCl	氯化氢	Cl
HSO_4^-	硫酸氢根离子	O=S(=O)(O)[O-]
CH_3COOH	乙酸	CC(=O)O
NaOH	氢氧化钠	[Na+].[OH-]
CO_3^{2-}	碳酸根离子	O=C([O-])[O-]
CH_3COONa	乙酸钠	CC(=O)[O-].[Na+]

物种	名称	SMILES
HPO_4^{2-}	磷酸氢根离子	<chem>O=P(O)([O-])[O-]</chem>
H_2SO_4	硫酸	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
H_3O^+	水合氢离子	<chem>[OH3+]</chem>
Cl^-	氯离子	<chem>[Cl-]</chem>
CH_3COO^-	乙酸根离子	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
SO_4^{2-}	硫酸根离子	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
HCO_3^-	碳酸氢根离子	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
H_2CO_3	碳酸	<chem>O=C(O)O</chem>
CO_2	二氧化碳	<chem>O=C=O</chem>
H_2PO_4^-	磷酸二氢根离子	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>
PO_4^{3-}	磷酸根离子	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>
Na_2SO_4	硫酸钠	<chem>[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

计算采用水溶液平衡中通常使用的浓度近似。

1. C 中的水合氢离子浓度

乙酸按下式电离：



令 $c_0 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ，并令 $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ 。忽略水的电离所产生的极小贡献，得

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x.$$

因此

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x} = 1.8 \times 10^{-5}.$$

解此二次方程，得

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_ac_0}}{2} = 1.8884 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

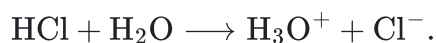
所以，

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

采用近似式 $x \approx \sqrt{K_ac_0}$ 可得到相同的舍入结果。只有 0.94% 的乙酸发生电离，因此这一近似是合理的。

2. A 的 pH

氯化氢是强酸，基本上完全电离：



因此，

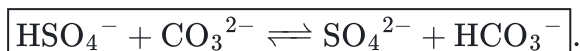
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.2 \text{ mol dm}^{-3},$$

并且

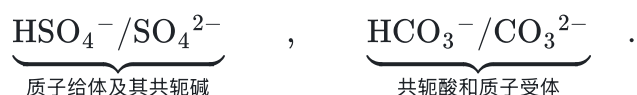
$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(0.2) = 0.699 \approx 0.70}.$$

3. B 与 E 的反应；共轭酸碱对

硫酸氢根离子向碳酸根离子提供一个质子：



按酸在前的顺序书写，共轭酸碱对为

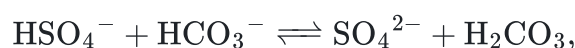


这一质子转移反应的平衡常数为

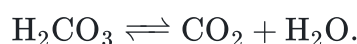
$$K = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.7 \times 10^{-2}}{4.7 \times 10^{-11}} = 3.6 \times 10^8.$$

因此，该反应强烈倾向于生成产物。

如果每个碳酸根离子对应加入至少两个当量的硫酸氢根离子，则可能发生第二次质子转移：



随后发生

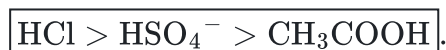


新增的共轭酸碱对为 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ 。当二氧化碳逸出时，总反应为



4. A、B 和 C 的酸碱性质

它们的酸性由强到弱依次为



氯化氢是强酸。硫酸氢根离子的 $K_a = 1.7 \times 10^{-2}$ ，而乙酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ，小得多。

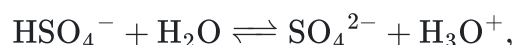
在分析浓度相同的情况下，它们的水合氢离子浓度和 pH 的近似值为：

溶液	$[\text{H}_3\text{O}^+]$, mol dm ⁻³	pH
A	0.200	0.70
B	0.0504	1.30
C	0.00189	2.72

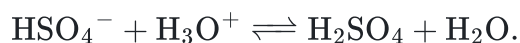
对于 B，该数值由 $x^2/(0.2 - x) = 1.7 \times 10^{-2}$ 求得。

因此，如果“碱性最强”是指三种溶液中 pH 最高，则答案为 C。不过，这三种溶液均呈酸性。

还有另一项区别：在通常的水溶液酸碱分类中，B 具有质子两性。它既能给出一个质子，



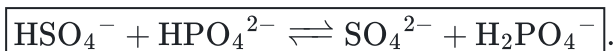
也能在酸性足够强的介质中接受一个质子，



因此，如果题目意在找出既表现出酸性又表现出碱性的物种，则答案为 B。仅凭质子两性，无法确定各物种作为质子受体的内禀碱性强弱顺序。

5. B 与 G 的反应

硫酸氢根离子充当质子给体，磷酸氢根离子充当质子受体：

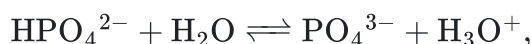


平衡偏向生成物一侧，因为磷酸二氢根离子的酸性比硫酸氢根离子弱：质子转移生成了较弱的酸和较弱的碱。

该反应的平衡常数应为

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HSO}_4^-][\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}.$$

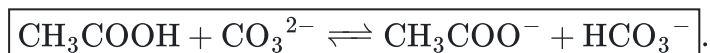
然而，题目未提供 $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 。所列数值 4.4×10^{-13} 对应的是



不能用作所求反应平衡常数表达式中的分母。因此，上述方向的判断依据的是酸性强弱的定性关系；仅凭所给表格，无法计算平衡常数的数值。

6. C 与 E 的反应

乙酸向碳酸根离子转移一个质子：

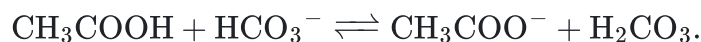


其平衡常数为

$$K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.7 \times 10^{-11}} = \boxed{3.8 \times 10^5}.$$

因此，平衡强烈偏向右侧。作为质子给体，乙酸比碳酸氢根离子强得多。

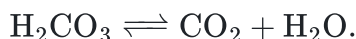
加入更多乙酸时，碳酸氢根离子也会接受一个质子：



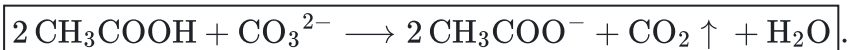
对于这一步反应，

$$K = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.4 \times 10^{-7}} \approx 41,$$

所以平衡也偏向生成物一侧。二氧化碳的生成和逸出进一步推动反应：



每个碳酸根离子对应两个当量的酸时，总反应为



7. 中和 H 所需的 D 的体积

每摩尔硫酸完全中和需要两摩尔氢氧化钠：



硫酸的物质的量为

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 20.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此，

$$n(\text{NaOH}) = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

并且

$$V_D = \frac{8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.2 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.0400 \text{ dm}^3.$$

所以,

$$V_D = 40.0 \text{ cm}^3.$$

两种溶液相同的物质的量浓度可相互约去, 因此在题设条件下, 所需碱溶液的体积恰好为酸溶液体积的两倍。

8. 气态氯化氢的体积

一升溶液 A 所含氯化氢的等效物质的量为

$$n(\text{HCl}) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 1 \text{ dm}^3 = 0.2 \text{ mol}.$$

利用理想气体状态方程,

$$V = \frac{nRT}{p},$$

其中

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

得

$$V = \frac{(0.2)(8.314)(310.15)}{202.65} \text{ dm}^3 = 2.5449 \text{ dm}^3.$$

因此,

$$V \approx 2.54 \text{ dm}^3,$$

即约为 2.5 L。

解答已与官方解答核对。

题目 4: 两种含氧有机化合物的混合物

某混合物含有两种有机化合物 **A** 和 **B**。二者的分子中均含有氧, 并且可以任意比例混合。在冷却条件下氧化该混合物, 仅生成一种物质 **C**, 它能与 NaHSO_3 结合。与 NaHSO_3 反应生成的物质的摩尔质量与物质 **C** 的摩尔质量之比为 2.7931。

在量气管中, 使物质 **A** 和 **B** 的混合物在化学计量的空气 (按体积计, 含 20 % 的 O_2 和 80 % 的 N_2) 中燃烧, 所得混合气体在标准温度和压力 (STP) 下的总体积为 5.432 dm^3 。将该混合气体鼓泡通入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液后, 其体积减小了 15.46 %。

问题:

4.1 写出物质 **A** 和 **B** 的结构式。

4.2 计算混合物中物质 **A** 和 **B** 的物质的量之比。

$$A_r(\text{C}) = 12; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Na}) = 23.$$

答案

- 4.1 题目所指的化合物为 **A: 2-丙醇**, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, SMILES 为 cc(o)c, 以及 **B: 2-丙酮 (丙酮)**, CH_3COCH_3 , SMILES 为 cc(=o)c。标号可以互换。
- 4.2 按上述标号,

$$n(A) : n(B) \approx 1 : 4.$$

直接使用题面给出的百分数得到 1 : 3.94; 简单比例 1 : 4 所对应的百分数经四舍五入后与题面数值一致。

解答

4.1 — 化合物的鉴定

通常, 醛或酮的每个羰基可加成一个化学式单位的亚硫酸氢钠 NaHSO_3 , 其 SMILES 为 [Na+].[O-]S(=O)O, 且不脱去其他分子。

取 $A_r(\text{H}) = 1$,

$$M(\text{NaHSO}_3) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104 \text{ g mol}^{-1}.$$

对于单羰基化合物 **C**,

$$\frac{M(C) + 104}{M(C)} = 2.7931,$$

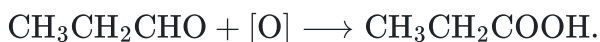
因此

$$M(C) = \frac{104}{1.7931} = 58.0001 \dots \text{ g mol}^{-1} \approx 58.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

具有这一摩尔质量的常见醛、酮候选物的分子式均为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$:

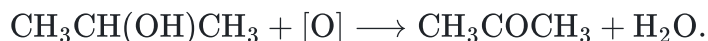
- 丙醛, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, SMILES 为 ccc=O。
- 2-丙酮 (丙酮), CH_3COCH_3 , SMILES 为 cc(=O)c。

在本题所指的常规氧化条件下, 醛会进一步氧化。丙醛会生成丙酸, 其 SMILES 为 ccc(=O)O:



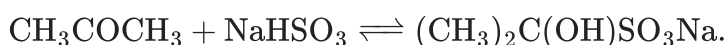
然而, 丙酮在温和氧化条件下保持不变。因此, 题目所指的混合物由丙酮和可氧化为丙酮的仲醇——2-丙醇组成。

将 2-丙醇标记为 **A**, 丙酮标记为 **B**,



这里, $[\text{O}]$ 表示由未指明的氧化剂提供的一个氧原子当量; 水的 SMILES 为 O。原有的丙酮保持不变, 因此唯一的有机产物为 **C = B**, 即丙酮。这两种液体能以任意比例互溶。

丙酮生成亚硫酸氢盐加成产物:



该产物为 **2-羟基丙烷-2-磺酸钠**, SMILES 为 CC(C)(O)S(=O)(=O)[O-].[Na+]。其化学式为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_4\text{S}$, 并且

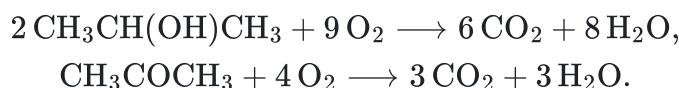
$$M = 3(12) + 7 + 23 + 4(16) + 32 = 162 \text{ g mol}^{-1}.$$

这验证了题目给出的比值:

$$\frac{162}{58} = 2.793103\dots \approx 2.7931.$$

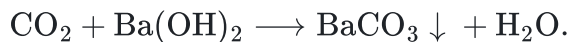
4.2 — 物质的量之比

配平后的燃烧反应方程式为



相关气体为氧气, SMILES 为 O=O; 氮气, SMILES 为 N#N; 以及二氧化碳, SMILES 为 O=C=O。将题目给出的 STP 下的气体体积视为干燥气体的体积, 因此不计燃烧生成的水。由于空气用量恰好符合化学计量关系, 氧气无剩余: 所测气体为二氧化碳和氮气。

氢氧化钡可除去二氧化碳:



氢氧化钡的化学式单位的 SMILES 为 [Ba+2].[OH-].[OH-]; 碳酸钡的化学式单位的 SMILES 为 [Ba+2].[O-]C(=O)[O-]。

因此,

$$\begin{aligned} V(\text{CO}_2) &= 0.1546(5.432) = 0.8397872 \text{ dm}^3 \approx 0.8398 \text{ dm}^3, \\ V(\text{N}_2) &= 5.432 - 0.8397872 \approx 4.592 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

设 $x = n(A)$, $y = n(B)$, 二者的单位均为摩尔。由燃烧反应方程式可得

$$n(\text{CO}_2) = 3x + 3y, \quad n(\text{O}_2) = \frac{9}{2}x + 4y.$$

空气中每摩尔氧气对应四摩尔氮气, 因此

$$n(\text{N}_2) = 4 \left(\frac{9}{2}x + 4y \right) = 18x + 16y.$$

在相同温度和压力下, 气体的体积分数等于其摩尔分数。因此,

$$0.1546 = \frac{3x + 3y}{(3x + 3y) + (18x + 16y)} = \frac{3(x + y)}{21x + 19y}.$$

整理得,

$$\begin{aligned} 3.2466x + 2.9374y &= 3x + 3y, \\ 0.2466x &= 0.0626y, \end{aligned}$$

从而

$$\frac{y}{x} = \frac{0.2466}{0.0626} = 3.9393\dots$$

因此, 题面数值给出 $n(A) : n(B) = 1 : 3.94$ 。为检验题目预期的简单比例 $1 : 4$,

$$\frac{V(\text{CO}_2)}{V_{\text{总}}} = \frac{3(1 + 4)}{21 + 19(4)} = \frac{15}{97},$$

其对应的百分数为

$$15.4639 \dots \% = 15.46\% \quad (\text{四舍五入后}) .$$

在题目给定的总体积下，由此得到

$$V(\text{CO}_2) = \frac{15}{97}(5.432) = 0.840 \text{ dm}^3,$$

与吸收实验数据一致。因此，

$$n(2\text{-丙醇}) : n(\text{丙酮}) \approx 1 : 4.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：两种金属的混合物：氢化物、氢氧化物和沉淀

由门捷列夫元素周期表中不同族的两种金属组成的混合物，加热时与 56 cm^3 氢气（在标准状况下测量）反应，生成两种离子化合物。使这些化合物与 270 mg 水反应，但只有三分之一的水参与了反应。反应形成了氢氧化物质量分数为 30% 的碱性溶液，同时析出沉淀，其质量占反应生成的产物总质量的 59.05% 。过滤后，将沉淀加热，其质量减少了 27 mg 。

向该碱性溶液中加入化学计量的碳酸铵时，得到一种微溶性沉淀，同时释放出氨气，溶液中氢氧化物的含量降至 16.81% 。

问题：

5.1 确定起始混合物中的金属及其质量。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 题目预期的组成为钠，Na：约 23 mg ，以及钙，Ca：约 80 mg 。

解答

5.1

采用常用的标准状况下气体摩尔体积 $22\,400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 和取整后的摩尔质量。

生成离子型氢化物表明，这两种金属可能是碱金属 A 和碱土金属 B ，分别形成 AH 和 BH_2 。它们水解时生成相应的氢氧化物和氢气。

生成氢化物所消耗的氢气的物质的量为

$$n(\text{H}_2) = \frac{56}{22\,400} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此，氢化物中含有 5.00 mmol 的氢化物氢。水解时，每摩尔氢化物氢消耗一摩尔水，这与下式一致：

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reacted}} = \frac{270}{3} = 90 \text{ mg}, \quad n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reacted}} = \frac{90}{18} = 5.00 \text{ mmol}.$$

因此，未反应的水的质量为

$$270 - 90 = 180 \text{ mg.}$$

生成的氢氧化物共含有 5.00 mmol 的氢氧根。

确定沉淀中的氢氧化物。

设 S 为溶解的氢氧化物的质量。初始溶液中氢氧化物的质量分数为 30%：

$$\frac{S}{S + 180} = 0.30, \quad S = 77.14 \text{ mg} \simeq 77 \text{ mg.}$$

将题述的 59.05% 理解为沉淀质量占**氢氧化物产物总质量**的比例。若沉淀质量为 P ，则

$$\frac{P}{P + S} = 0.5905, \quad P = \frac{0.5905}{0.4095}(77.14) = 111.24 \text{ mg.}$$

碱土金属氢氧化物加热转化为氧化物时，每摩尔氢氧化物失去一摩尔水。因此，

$$n(\text{B}(\text{OH})_2)_{\text{precipitated}} = \frac{27 \text{ mg}}{18 \text{ mg mmol}^{-1}} = 1.50 \text{ mmol.}$$

由此推得其摩尔质量为

$$M(\text{B}(\text{OH})_2) = \frac{111.24 \text{ mg}}{1.50 \text{ mmol}} = 74.16 \text{ g mol}^{-1},$$

所以

$$M(\text{B}) \simeq 74.16 - 2(17) = 40.16 \text{ g mol}^{-1}.$$

由此确定该金属为**钙**。热分解反应为



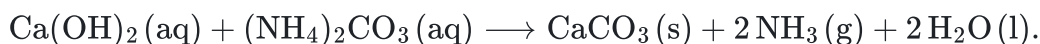
沉淀中含有 $2(1.50) = 3.00 \text{ mmol}$ 的氢氧根，溶液中剩余 2.00 mmol 的氢氧根。

确定溶液中的碱金属并求出各物质的量。

设溶解的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为 $x \text{ mmol}$ ，溶解的 AOH 为 $y \text{ mmol}$ 。则

$$y + 2x = 2.00.$$

将碳酸铵的加入量理解为与溶液中的钙恰好按化学计量反应的量：



对于 $x \text{ mmol}$ 氢氧化钙，该反应除去约 $74x \text{ mg}$ 溶解的氢氧化物，并生成 $36x \text{ mg}$ 水。剩余的氢氧化物为 AOH 。

采用 $S \simeq 77 \text{ mg}$ ，由最终质量分数可得

$$\frac{77 - 74x}{180 + 36x + 77 - 74x} \simeq 0.1681.$$

因此，

$$x \simeq 0.500, \quad y = 2.00 - 2x \simeq 1.00.$$

剩余的碱金属氢氧化物的质量为

$$m(\text{AOH}) \simeq 77 - 74(0.500) = 40.0 \text{ mg.}$$

于是

$$M(\text{AOH}) \simeq \frac{40.0 \text{ mg}}{1.00 \text{ mmol}} = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

并且

$$M(A) \simeq 40.0 - 17.0 = 23.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此, A 为钠。

由此可得, 起始金属的物质的量分别为

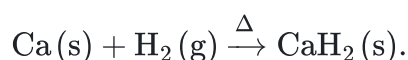
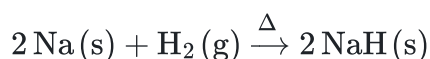
$$n(\text{Na}) \simeq 1.00 \text{ mmol}, \quad n(\text{Ca}) \simeq 1.50 + 0.500 = 2.00 \text{ mmol}.$$

它们的质量分别为

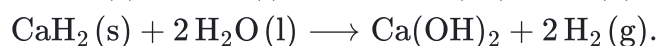
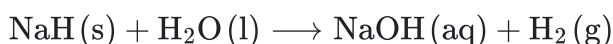
$$\boxed{m(\text{Na}) \simeq 23 \text{ mg}}, \quad \boxed{m(\text{Ca}) \simeq 80 \text{ mg}}.$$

反应方程式与数值核验。

氢化物的生成:



水解:



按上述物质的量, 所消耗的氢气为

$$n(\text{H}_2) = \frac{1.00}{2} + 2.00 = 2.50 \text{ mmol},$$

对应体积为 56 cm^3 , 而所消耗的水为

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 + 2(2.00) = 5.00 \text{ mmol} = 90 \text{ mg}.$$

第一次过滤所得的滤液中约含 40 mg 氢氧化钠、37 mg 氢氧化钙和 180 mg 水:

$$w_{\text{hydroxides}} = \frac{40 + 37}{40 + 37 + 180} \times 100\% = 29.96\% \simeq 30\%.$$

1.50 mmol 氢氧化钙沉淀的质量约为 111 mg, 加热时失去 27 mg 水。

生成碳酸盐沉淀的反应除去溶解的氢氧化钙, 并生成 18 mg 水。因此, 最终溶液中含有 40 mg 氢氧化钠和 198 mg 水:

$$w_{\text{hydroxides, final}} = \frac{40}{40 + 198} \times 100\% = 16.8067\% \simeq 16.81\%.$$

上述分子物质和离子化合物的 SMILES 如下。对于离子化合物, 这些表示式指定的是组成离子, 而不是晶格或水溶液中的水合情况。

物质	化学式	SMILES
氢气	H_2	[H][H]
水	H_2O	O
氢化钠	NaH	[Na+].[H-]
氢化钙	CaH_2	[Ca+2].[H-].[H-]
氢氧化钠	NaOH	[Na+].[OH-]
氢氧化钙	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	[Ca+2].[OH-].[OH-]

物质	化学式	SMILES
氧化钙	CaO	[Ca+2].[O-2]
碳酸铵	(NH ₄) ₂ CO ₃	[NH4+].[NH4+].[O-]C(=O)[O-]
碳酸钙	CaCO ₃	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
氨	NH ₃	N

解答已与官方解答核对。