国际化学奥林匹克

IChO 1975

理论题与解答 · 匈牙利维斯普雷姆 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1975/

题目 1：蒸发过程中明矾的结晶

在 20 °C 下，从 320 g 在 20 °C 时饱和的 $\mathrm{KAl(SO_4)_2}$ 溶液中蒸发掉 160 g 水，会析出多少克明矾 $\mathrm{KAl(SO_4)_2\cdot 12\,H_2O}$?

（在 20 °C 时饱和的溶液中，$\mathrm{KAl(SO_4)_2}$ 的质量分数为 5.50 %。）

相对原子质量：

$A_\mathrm{r}(\mathrm{K}) = 39.10;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{Al}) = 26.98;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{S}) = 32.06;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{O}) = 16.0;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{H}) = 1.01$

题目译自官方英文原文。

答案

1. 析出的钾明矾 $\mathrm{KAl(SO_4)_2\cdot 12\,H_2O}$ 的质量为 $\boxed{18.0\ \mathrm{g}}$。

解答

1. 钾明矾是十二水合硫酸铝钾。其按化学计量组成表示的非连接 SMILES 为 `[K+].[Al+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O`。该表示法描述了它的组成，并不指定晶格或配位几何构型。水 $\mathrm{H_2O}$ 的 SMILES 为 `O`。

根据所给相对原子质量计算得到的摩尔质量为

$$\begin{aligned} M\big(\mathrm{KAl(SO_4)_2}\big) &= 39.10 + 26.98 + 2(32.06 + 4\times 16.0) \\ &= 258.20\ \mathrm{g\,mol^{-1}}, \\ M\big(\mathrm{H_2O}\big) &= 2(1.01) + 16.0 = 18.02\ \mathrm{g\,mol^{-1}}, \\ M\big(\mathrm{KAl(SO_4)_2\cdot 12\,H_2O}\big) &= 258.20 + 12(18.02) \\ &= 474.44\ \mathrm{g\,mol^{-1}}. \end{aligned}$$

因此，晶体中无水 $\mathrm{KAl(SO_4)_2}$ 的质量分数为

$$f = \frac{258.20}{474.44}.$$

最初，溶液中含有的 $\mathrm{KAl(SO_4)_2}$ 的质量为

$$m_0\big(\mathrm{KAl(SO_4)_2}\big) = 0.0550(320\ \mathrm{g}) = 17.60\ \mathrm{g}.$$

设生成的水合晶体的质量为 x。蒸发使溶液失去 160 g 水，结晶又使液相失去质量为 x 的物质，因此剩余溶液的质量为

$$m_{\text{溶液}} = 320\ \mathrm{g} - 160\ \mathrm{g} - x = 160\ \mathrm{g} - x.$$

晶体析出时，从溶液中带走质量为 fx 的无水盐及其结晶水。由于剩余溶液在 20 °C 时仍为饱和溶液，其中盐的质量分数仍为 0.0550。因此，

$$17.60\ \mathrm{g} - \frac{258.20}{474.44}x = 0.0550(160\ \mathrm{g} - x).$$

解得，

$$x = \frac{17.60\ \mathrm{g} - 0.0550(160\ \mathrm{g})}{\dfrac{258.20}{474.44} - 0.0550} = 17.99\ \mathrm{g} \approx \boxed{18.0\ \mathrm{g}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：Al–Zn–Si–Cu 合金的组成

为实验目的制备的一种合金含有铝、锌、硅和铜。将 1000 mg 该合金溶于盐酸，释放出 843 cm³ 氢气（0 °C，101.325 kPa），并剩下 170 mg 未溶解的残渣。将 500 mg 该合金样品与 NaOH 溶液反应，在上述条件下产生 517 cm³ 氢气，此时也有一部分物质未溶解。

问题：

2.1 计算合金的组成，以质量百分数表示。

相对原子质量：

$A_\mathrm{r}(\mathrm{Al}) = 26.98;\qquad A_\mathrm{r}(\mathrm{Zn}) = 65.37;\qquad A_\mathrm{r}(\mathrm{Si}) = 28.09;\qquad A_\mathrm{r}(\mathrm{Cu}) = 63.55.$

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1** 合金中各元素的质量百分数约为：**铝 61.8%、锌 21.2%、硅 12.0%、铜 5.0%**。

解答

2.1

铝和锌溶于盐酸并释放氢气。硅和铜不溶解，因此酸处理后剩余的 170 mg 残渣由这两种元素组成。

配平后的净离子反应方程式为

$$2\,\mathrm{Al} + 6\,\mathrm{H^+} \longrightarrow 2\,\mathrm{Al^{3+}} + 3\,\mathrm{H_2},$$
$$\mathrm{Zn} + 2\,\mathrm{H^+} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{H_2}.$$

其中的物种为氢离子 `[H+]`、铝(III)离子 `[Al+3]`、锌(II)离子 `[Zn+2]` 和氢气 `[H][H]`。

在氢氧化钠溶液中，铝和锌因其两性而溶解；硅也发生反应，释放氢气。铜不溶解。配平后的方程式为

$$2\,\mathrm{Al} + 2\,\mathrm{OH^-} + 6\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,[\mathrm{Al(OH)_4}]^- + 3\,\mathrm{H_2},$$
$$\mathrm{Zn} + 2\,\mathrm{OH^-} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow [\mathrm{Zn(OH)_4}]^{2-} + \mathrm{H_2},$$
$$\mathrm{Si} + 2\,\mathrm{OH^-} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow {\mathrm{SiO_3}}^{2-} + 2\,\mathrm{H_2}.$$

这里，氢氧根离子为 `[OH-]`，水为 `O`。产物为四羟基合铝(III)酸根离子 `[Al-](O)(O)(O)O`、四羟基合锌(II)酸根离子 `[Zn-2](O)(O)(O)O`，以及形式上表示为偏硅酸根的离子 `[O-][Si](=O)[O-]`。这两种羟基配合物的金属中心均具有四面体构型，而这些 SMILES 并未指明这一点。硅的反应方程式采用惯用的偏硅酸根表示方式；水溶液中的水合及物种分布不改变氢气的产量。

因此，在任一介质中，每摩尔铝均产生 $3/2$ mol 氢气，每摩尔锌均产生 1 mol 氢气，而每摩尔硅仅在碱性介质中产生 2 mol 氢气。

以 **1.000 g 合金为计算基准**，并使用给定条件下的气体摩尔体积，

$$V_{\mathrm{m}} = 22.414\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}}.$$

将碱性条件下的实验由 500 mg 合金按比例换算为 1000 mg 合金，产生的氢气体积应为

$$V_{\mathrm{alkali}} = 2(517) = 1034\ \mathrm{cm^3}.$$

由于铝和锌在两种介质中产生的氢气量相同，因此多出的氢气完全来自硅：

$$\Delta V = 1034 - 843 = 191\ \mathrm{cm^3} = 0.191\ \mathrm{dm^3}.$$

因此，

$$n_{\mathrm{Si}} = \frac{\Delta V}{2V_{\mathrm{m}}} = \frac{0.191}{2(22.414)} = 4.26073 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol},$$

$$m_{\mathrm{Si}} = n_{\mathrm{Si}} M_{\mathrm{Si}} = (4.26073 \times 10^{-3})(28.09) = 0.119684\ \mathrm{g}.$$

酸处理后残渣的其余部分为铜：

$$m_{\mathrm{Cu}} = 0.170 - 0.119684 = 0.050316\ \mathrm{g}.$$

因此，铝和锌的总质量为

$$m_{\mathrm{Al}} + m_{\mathrm{Zn}} = 1.000 - 0.170 = 0.830\ \mathrm{g}.$$

由酸性条件下的氢气产量可得第二个方程：

$$\frac{3}{2}\frac{m_{\mathrm{Al}}}{26.98\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} + \frac{m_{\mathrm{Zn}}}{65.37\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = \frac{0.843\ \mathrm{dm^3}}{22.414\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}}} = 0.0376104\ \mathrm{mol}.$$

代入 $m_{\mathrm{Zn}} = 0.830\ \mathrm{g} - m_{\mathrm{Al}}$ 并求解，得到

$$m_{\mathrm{Al}} = 0.618212\ \mathrm{g}, \qquad m_{\mathrm{Zn}} = 0.211788\ \mathrm{g}.$$

最后，

$$w_i = 100\frac{m_i}{1.000\ \mathrm{g}},$$

因此，将质量百分数四舍五入至 0.1 个百分点，合金组成为

元素	质量百分数
铝	61.8%
锌	21.2%
硅	12.0%
铜	5.0%
合计	**100.0%**

解答已与官方解答核对。

题目 3：Ag–Cu–Cr 合金的组成

将一份含有银、铜和铬的 1500 mg 合金样品溶解，将含有 $\mathrm{Ag^+}$、$\mathrm{Cu^{2+}}$ 和 $\mathrm{Cr^{3+}}$ 离子的溶液准确稀释至 500 $\mathrm{cm^3}$。取该溶液体积的十分之一进行后续操作：

除去银和铜后，按照下列未配平的方程式将其中的铬氧化：

$$\mathrm{OH^- + Cr^{3+} + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O}$$

然后加入 25.00 $\mathrm{cm^3}$ 浓度为 0.100 mol/L 的 Fe(II) 盐溶液。发生如下反应（以未配平的形式表示）：

$$\mathrm{H^+ + Fe^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O}$$

根据下列未配平的方程式：

$$\mathrm{H^+ + Fe^{2+} + MnO_4^- \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O}$$

氧化溶液中剩余的未被氧化的 Fe(II) 盐，需要 17.20 $\mathrm{cm^3}$ 浓度为 0.020 mol/L 的 $\mathrm{KMnO_4}$ 溶液。

在另一次实验中，对 200 $\mathrm{cm^3}$ 初始溶液进行电解。由于发生副反应，所考察金属的电解电流效率为 90 %。以 2 A 的电流通过溶液，14.50 分钟后三种金属均定量析出。

问题：

3.1 配平这三个化学方程式，并计算合金的质量百分组成。

相对原子质量：$A_\mathrm{r}(\mathrm{Cu}) = 63.55$；　$A_\mathrm{r}(\mathrm{Ag}) = 107.87$；　$A_\mathrm{r}(\mathrm{Cr}) = 52.00$

题目译自官方英文原文。

答案

- **3.1** 配平后的方程式为：

$$\mathrm{10\,OH^- + 2\,Cr^{3+} + 3\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,CrO_4{}^{2-} + 8\,H_2O}$$
$$\mathrm{8\,H^+ + 3\,Fe^{2+} + CrO_4{}^{2-} \longrightarrow 3\,Fe^{3+} + Cr^{3+} + 4\,H_2O}$$
$$\mathrm{8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} + MnO_4{}^- \longrightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O}$$

合金的质量百分组成为：

$$\boxed{\text{银：}30.6\%,\qquad \text{铜：}60.4\%,\qquad \text{铬：}9.0\%.}$$

解答

3.1 — 配平反应方程式

在第一个反应中，铬的氧化态由 $+3$ 升高至 $+6$，每个铬原子失去三个电子。过氧化氢中的氧由 -1 氧化态变为 -2 氧化态，因此每个过氧化氢分子接受两个电子。所以，两个铬离子与三个过氧化氢分子反应。在碱性溶液中配平氧、氢和电荷，得到：

$$10\,\mathrm{OH^-} + 2\,\mathrm{Cr^{3+}} + 3\,\mathrm{H_2O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{{CrO_4}^{2-}} + 8\,\mathrm{H_2O}.$$

在第二个反应中，铬由 $+6$ 价还原为 $+3$ 价，接受三个电子，而每个亚铁离子失去一个电子。因此，一个铬酸根离子消耗三个亚铁离子：

$$8\,\mathrm{H^+} + 3\,\mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{{CrO_4}^{2-}} \longrightarrow 3\,\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Cr^{3+}} + 4\,\mathrm{H_2O}.$$

在第三个反应中，锰由 $+7$ 价还原为 $+2$ 价，接受五个电子。因此，一个高锰酸根离子氧化五个亚铁离子：

$$8\,\mathrm{H^+} + 5\,\mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{{MnO_4}^-} \longrightarrow 5\,\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Mn^{2+}} + 4\,\mathrm{H_2O}.$$

通过返滴定确定铬含量

用于分析的分取试液体积为

$$V_{\mathrm{aliquot}} = \frac{500}{10} = 50.0\ \mathrm{cm^3}.$$

在计算最终百分数之前，保留额外位数以避免舍入误差。最初加入的亚铁离子的物质的量为

$$n_{\mathrm{Fe,added}} = (25.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{L})(0.100\ \mathrm{mol\,L^{-1}}) = 2.500 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

返滴定所用高锰酸根离子的物质的量为

$$n_{\mathrm{permanganate}} = (17.20 \times 10^{-3}\ \mathrm{L})(0.020\ \mathrm{mol\,L^{-1}}) = 3.440 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}.$$

由于每个高锰酸根离子消耗五个亚铁离子，剩余亚铁离子的物质的量为

$$n_{\mathrm{Fe,remaining}} = 5(3.440 \times 10^{-4}) = 1.720 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

因此，铬酸根离子所消耗的亚铁离子的物质的量为

$$n_{\mathrm{Fe,consumed}} = 2.500 \times 10^{-3} - 1.720 \times 10^{-3} = 7.80 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}.$$

三个亚铁离子还原一个铬酸根离子，因此分取试液中铬的物质的量为

$$n_{\mathrm{Cr,aliquot}} = \frac{7.80 \times 10^{-4}}{3} = 2.60 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}.$$

因此，整个样品中所含铬的物质的量和质量分别为

$$n_{\mathrm{Cr}} = 10 n_{\mathrm{Cr,aliquot}} = 2.60 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol},$$
$$m_{\mathrm{Cr}} = (2.60 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol})(52.00\ \mathrm{g\,mol^{-1}}) = 0.1352\ \mathrm{g}.$$

因此，

$$w_{\mathrm{Cr}} = \frac{0.1352}{1.500} \times 100\% = 9.0133\ldots\%.$$

通过电解确定银和铜的含量

阴极析出反应为

$$\mathrm{Ag^+} + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Ag(s)},$$
$$\mathrm{Cu^{2+}} + 2\,\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Cu(s)},$$

$$\mathrm{Cr^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Cr\,(s)}.$$

因此，析出一摩尔银、铜或铬分别需要一摩尔、两摩尔或三摩尔电子。

通过的总电荷量为

$$Q = It = (2\ \mathrm{A})(14.50 \times 60\ \mathrm{s}) = 1740\ \mathrm{C}.$$

其中只有 90% 的电荷量用于析出金属：

$$Q_{\mathrm{metals}} = 0.90(1740) = 1566\ \mathrm{C}.$$

采用标准法拉第常量 $F = 96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}$，从 $200\ \mathrm{cm^3}$ 试液中析出金属所用电子的物质的量为

$$n_{e,200} = \frac{1566}{96485} = 0.0162305\ \mathrm{mol}.$$

令 n_{Ag}、n_{Cu} 和 n_{Cr} 分别表示**整个原始样品**中各金属的物质的量。从 200 按比例换算至 $500\ \mathrm{cm^3}$，得到

$$n_{\mathrm{Ag}} + 2n_{\mathrm{Cu}} + 3n_{\mathrm{Cr}} = \frac{500}{200}(0.0162305) = 0.0405763\ \mathrm{mol}.$$

代入铬的物质的量，得到

$$n_{\mathrm{Ag}} + 2n_{\mathrm{Cu}} = 0.0405763 - 3(0.002600) = 0.0327763\ \mathrm{mol}.$$

银和铜的总质量为

$$m_{\mathrm{Ag}} + m_{\mathrm{Cu}} = 1.500 - 0.1352 = 1.3648\ \mathrm{g}.$$

因此，它们的质量方程为

$$(107.87\ \mathrm{g\,mol^{-1}})n_{\mathrm{Ag}} + (63.55\ \mathrm{g\,mol^{-1}})n_{\mathrm{Cu}} = 1.3648\ \mathrm{g}.$$

代入 $n_{\mathrm{Ag}} = 0.0327763\ \mathrm{mol} - 2n_{\mathrm{Cu}}$ 并求解，得到

$$n_{\mathrm{Cu}} \approx 0.0142636\ \mathrm{mol}, \qquad n_{\mathrm{Ag}} \approx 0.00424909\ \mathrm{mol}.$$

于是，

$$m_{\mathrm{Cu}} \approx 0.906451\ \mathrm{g}, \qquad m_{\mathrm{Ag}} \approx 0.458349\ \mathrm{g}.$$

质量百分数为

$$w_{\mathrm{Ag}} = \frac{0.458349}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{30.6\%},$$
$$w_{\mathrm{Cu}} = \frac{0.906451}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{60.4\%},$$
$$w_{\mathrm{Cr}} \approx \boxed{9.0\%}.$$

计算所得质量之和为 $1.500\ \mathrm{g}$，报告的百分数之和为 100.0%。

化学物种名称和 SMILES

化学物种	名称	SMILES
$\mathrm{Ag^+}$	银(I)离子	`[Ag+]`
$\mathrm{Cu^{2+}}$	铜(II)离子	`[Cu+2]`
$\mathrm{Cr^{3+}}$	铬(III)离子	`[Cr+3]`
$\mathrm{OH^-}$	氢氧根离子	`[OH-]`
$\mathrm{H_2O_2}$	过氧化氢	`OO`
$\mathrm{CrO_4^{2-}}$	铬酸根离子	`[O-][Cr](=O)(=O)[O-]`

化学物种	名称	SMILES
H_2O	水	`O`
H^+	氢离子（质子）	`[H+]`
Fe^{2+}	亚铁离子	`[Fe+2]`
Fe^{3+}	铁(III)离子	`[Fe+3]`
MnO_4^-	高锰酸根离子	`[O-][Mn](=O)(=O)=O`
Mn^{2+}	锰(II)离子	`[Mn+2]`
$KMnO_4$	高锰酸钾	`[K+].[O-][Mn](=O)(=O)=O`

这些离子的 SMILES 省略了水溶液中的溶剂化。铬酸根离子和高锰酸根离子的氧原子呈四面体排列；这些 SMILES 未指定该几何构型，仅展示了其离域成键的一种形式表示。

解答已与官方解答核对。

题目 4：甲酸的稀释与电离度

质量分数为 3 % 的甲酸溶液（$\rho = 1.0049\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$）的 pH 值为 1.97。

问题：

4.1 要使电离度增大至原来的十倍，应将该溶液稀释至原体积的多少倍?

相对原子质量：$A_\mathrm{r}(\mathrm{H}) = 1.01;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{C}) = 12.01;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{O}) = 16.$

题目译自官方英文原文。

答案

- **4.1:** 所需的稀释倍数为 $117.6 \approx 118$：最终溶液体积应约为**初始体积的 118 倍**。

解答

4.1

甲酸 `O=CO` 与水 `O` 反应，生成水合氢离子 `[OH3+]` 和甲酸根离子 `O=C[O-]`：

$$\mathrm{HCOOH} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{HCOO^-}.$$

我们采用通常的近似，以浓度代替活度，并忽略水的自电离。

甲酸的摩尔质量为

$$M = 2(1.01) + 12.01 + 2(16) = 46.03\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

一升初始溶液的质量为

$$m_{\text{溶液}} = (1000\ \mathrm{cm^3})(1.0049\ \mathrm{g\,cm^{-3}}) = 1004.9\ \mathrm{g},$$

因此，其中含有 $0.03(1004.9) = 30.147\ \mathrm{g}$ 甲酸。其分析浓度为

$$c_1 = \frac{30.147\ \text{g}}{(46.03\ \text{g mol}^{-1})(1\ \text{L})} = 0.654942\ \text{mol L}^{-1}.$$

由 pH 可得初始水合氢离子浓度：

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-1.97}\ \text{mol L}^{-1} = 0.0107152\ \text{mol L}^{-1}.$$

因此，初始电离度为

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{c_1} = \frac{0.0107152}{0.654942} = 0.0163605.$$

所要求的最终电离度因而为

$$\alpha_2 = 10\alpha_1 = 0.163605.$$

对于分析浓度为 c、电离度为 α 的酸溶液，

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = c\alpha, \qquad [\text{HCOOH}] = c(1-\alpha).$$

因此，以浓度表示的酸的电离常数为

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}.$$

温度恒定时，由此可得两种溶液之间的关系：

$$\frac{c_1\alpha_1^2}{1-\alpha_1} = \frac{c_2(10\alpha_1)^2}{1-10\alpha_1}.$$

约去 α_1^2，并将整理过程明确写出，得

$$c_1(1-10\alpha_1) = 100c_2(1-\alpha_1),$$

所以

$$\frac{c_1}{c_2} = 100\frac{1-\alpha_1}{1-10\alpha_1}.$$

稀释过程中酸的总物质的量保持不变，因此 $c_1V_1 = c_2V_2$。于是，

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = \frac{c_1}{c_2} = 100\frac{1-0.0163605}{1-0.163605} = 117.6047 \approx 118}.$$

必须保留 $1-\alpha$ 因子，因为最终电离度约为 16.4%；采用小电离度近似会得到不准确的稀释倍数 100。

解答已与官方解答核对。

题目 5：同系物系列中两个相邻的醛

某种醛 **B** 是醛的同系物系列中紧接在醛 **A** 之后的成员。将 19 g 醛 **B** 加入 100 g 含醛 **A** 的质量分数为 23% 的水溶液中。向 2 g 所得的醛溶液中加入 AgNO_3 的氨溶液，析出 4.35 g 银。

问题：

5.1 通过计算确定所用的醛。

5.2 写出这些醛的结构式。

相对原子质量：

$A_\text{r}(\text{C}) = 12.01;\quad A_\text{r}(\text{O}) = 16.00;\quad A_\text{r}(\text{H}) = 1.01;\quad A_\text{r}(\text{Ag}) = 107.87$

题目译自官方英文原文。

答案

- **5.1** 假定氧化反应进行至生成羧酸根离子即停止，则 **A 为甲醛（蚁醛）**，c=o，**B 为乙醛（醋醛）**，cc=o。
- **5.2** 甲醛：$\mathrm{H-C(=O)-H}$，c=o。乙醛：$\mathrm{CH_3-C(=O)-H}$，cc=o。

解答

5.1 通过计算确定醛的种类

最终溶液含有

$$m_A = 100\,\mathrm{g} \times 0.23 = 23\,\mathrm{g}, \qquad m_B = 19\,\mathrm{g},$$

其总质量为

$$m_{\text{溶液}} = 100 + 19 = 119\,\mathrm{g}.$$

因此，取作分析的试样含有每种醛总量的 $2/119$。

银(I) 的氨溶液将醛氧化为相应羧酸根离子的反应可表示为

$$\mathrm{RCHO} + 2\,[\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+ + 3\,\mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{RCOO^-} + 2\,\mathrm{Ag} + 4\,\mathrm{NH_3} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

在这一终点，**一摩尔醛生成两摩尔银**。

所得银的物质的量为

$$n(\mathrm{Ag}) = \frac{4.35\,\mathrm{g}}{107.87\,\mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.0403263\,\mathrm{mol}.$$

因此，分析试样中醛的总物质的量为

$$n_A + n_B = \frac{0.0403263}{2} = 0.0201632\,\mathrm{mol}.$$

饱和无环一元醛同系物系列中相邻的两个成员相差一个 $\mathrm{CH_2}$，因此

$$M_B - M_A = 12.01 + 2(1.01) = 14.03\,\mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

于是，

$$\frac{2\,\mathrm{g}}{119\,\mathrm{g}}\left[\frac{23\,\mathrm{g}}{M_A} + \frac{19\,\mathrm{g}}{M_A + 14.03\,\mathrm{g\,mol^{-1}}}\right] = 0.0201632\,\mathrm{mol}.$$

解此方程并取正根，得

$$M_A = 29.957\,\mathrm{g\,mol^{-1}}, \qquad M_B = 43.987\,\mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

其分子通式为 $\mathrm{C_nH_{2n}O}$，相应的摩尔质量为

$$M_n = (14.03n + 16.00)\,\mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

对于 A，

$$n = \frac{29.957 - 16.00}{14.03} = 0.9948 \approx 1.$$

因此，A 含有一个碳原子，B 含有两个碳原子：

- **A**：$\mathrm{CH_2O}$，甲醛（蚁醛），C=O；$M_A = 30.03\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$。
- **B**：$\mathrm{C_2H_4O}$，乙醛（醋醛），CC=O；$M_B = 44.06\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$。

用这些由化学式计算得到的摩尔质量核算银的生成量，

$$m(\mathrm{Ag}) = \frac{2}{119}\left(\frac{23}{30.03} + \frac{19}{44.06}\right)(2)(107.87)\,\mathrm{g} = 4.3407\,\mathrm{g}.$$

这一结果接近题给的 $4.35\,\mathrm{g}$。

5.2 结构式

A — 甲醛（蚁醛），C=O：

$$\boxed{\mathrm{H{-}C(=O){-}H}}$$

其羰基碳原子与氧原子以双键相连，并与两个氢原子分别以单键相连。

B — 乙醛（醋醛），CC=O：

$$\boxed{\mathrm{CH_3{-}C(=O){-}H}}$$

其羰基碳原子与氧原子以双键相连，并与一个氢原子和一个甲基分别以单键相连。

解答已与官方解答核对。

题目 6：600 °C 时的碘化氢平衡

反应

$$\mathrm{H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI}$$

在 600 °C 时的平衡常数等于 70.0。

问题：

6.1 若反应物按以下条件混合，达到平衡时有多少碘（以 % 表示）发生转化：

a) 在 600 °C 时，摩尔比为 1 : 1；

b) 在 600 °C 时，摩尔比为 2 : 1（氢气的物质的量为碘的两倍）。

6.2 若要使 600 °C 时达到平衡时有 99 % 的碘转化为碘化氢，应将多少摩尔的氢气与一摩尔的碘混合？

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1 a)** 有 80.7% 的碘发生转化。
- **6.1 b)** 有 95.1% 的碘发生转化。
- **6.2** 起始时将 $6.59\ \mathrm{mol}$ **氢气**与一摩尔碘混合。

解答

配平后的平衡反应方程式为

$$\mathrm{H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)}.$$

各物种分别为氢气，$\mathrm{H_2}$，`[H][H]`；碘，$\mathrm{I_2}$，`II`；以及碘化氢，HI，`[H]I`。

取起始物质的量为 $1.00\ \mathrm{mol}$ 的碘和 $r\ \mathrm{mol}$ 的氢气，起始时无碘化氢。设 x 为起始碘中发生转化的比例。

物种	起始物质的量 / mol	平衡物质的量 / mol
$\mathrm{H_2}$	r	$r-x$
$\mathrm{I_2}$	1	$1-x$
HI	0	$2x$

在 $600\,^\circ\mathrm{C}$ 时，

$$K = \frac{[\mathrm{HI}]^2}{[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]} = 70.0.$$

由于反应方程式两边的化学计量数之和相等，体积因子相互抵消：

$$70.0 = \frac{(2x/V)^2}{((r-x)/V)((1-x)/V)} = \frac{4x^2}{(r-x)(1-x)}.$$

6.1 a) 起始摩尔比为 $1:1$

此时 $r = 1$，因此

$$70.0 = \frac{4x^2}{(1-x)^2}.$$

由于 $0 < x < 1$，取正平方根得

$$\sqrt{70.0} = \frac{2x}{1-x}, \qquad x = \frac{\sqrt{70.0}}{2+\sqrt{70.0}} = 0.807073.$$

因此，

$$\boxed{\text{碘的转化率} = 80.7\%.}$$

6.1 b) 起始摩尔比为 $2:1$

此时 $r = 2$：

$$70.0 = \frac{4x^2}{(2-x)(1-x)}.$$

整理得，

$$70(2 - 3x + x^2) = 4x^2,$$
$$33x^2 - 105x + 70 = 0.$$

于是，

$$x = \frac{105 \pm \sqrt{1785}}{66}.$$

较大的根 2.23105 不可能成立，因为碘的转化率不能超过 1。具有物理意义的根为

$$x = \frac{105 - \sqrt{1785}}{66} = 0.950769.$$

因此，

$$\boxed{\text{碘的转化率} = 95.1\%.}$$

6.2 碘的转化率达到 99% 时所需的氢气

令 $x = 0.99$。起始时有一摩尔碘，各物种的平衡物质的量为

$$n(\mathrm{I_2}) = 0.01\ \mathrm{mol}, \qquad n(\mathrm{HI}) = 1.98\ \mathrm{mol}, \qquad n(\mathrm{H_2}) = (r - 0.99)\ \mathrm{mol}.$$

因此，

$$70.0 = \frac{1.98^2}{(r - 0.99)(0.01)}.$$

解得氢气的起始物质的量，

$$r = 0.99 + \frac{1.98^2}{70.0(0.01)} = 6.59057.$$

因此，

$$\boxed{n_0(\mathrm{H_2}) = 6.59\ \mathrm{mol} \quad \text{每 } 1\ \mathrm{mol}\ \text{碘所需.}}$$

其中，$0.99\ \mathrm{mol}$ 的氢气参与反应，达到平衡时约剩余 $5.60\ \mathrm{mol}$。

解答已与官方解答核对。

题目 7：饱和烃的氧化产物

某饱和烃 **A** 经催化氧化，一部分转化为仲醇 **B**，另一部分转化为酮 **C**。该酮在催化剂存在下用硝酸氧化，生成分子式为 $\mathrm{C_6H_{10}O_4}$ 的化合物 **D**。化合物 **D** 在乙酸酐存在下加热，生成酮 **E**，同时放出 $\mathrm{CO_2}$ 和 $\mathrm{H_2O}$。化合物 **E** 和 **C** 的结构相似，但化合物 **E** 比酮 **C** 少一个亚甲基。化合物 **D** 是生产一种重要的缩聚型合成纤维的原料之一。

问题：

7.1 写出化合物 **A**、**B**、**C**、**D** 和 **E** 的结构式。

题目译自官方英文原文。

答案

- **7.1:** 各化合物如下：

化合物	名称	结构描述	SMILES
A	环己烷	由亚甲基组成的六元环	`C1CCCCC1`
B	环己醇	含有一个 $\mathrm{CH(OH)}$ 基团和五个亚甲基的六元碳环	`OC1CCCCC1`
C	环己酮	含有一个羰基碳原子和五个亚甲基的六元环	`O=C1CCCCC1`
D	己二酸（己烷二酸）	$\mathrm{HOOC(CH_2)_4COOH}$	`O=C(O)CCCCC(=O)O`

化合物	名称	结构描述	SMILES
E	环戊酮	含有一个羰基碳原子和四个亚甲基的五元环	O=C1CCCC1

解答

7.1

根据用于生产纤维这一线索，可以确定 D 为**己二酸**，它是制造尼龙–6,6 所用的单体。其结构为 $\mathrm{HOOC(CH_2)_4COOH}$，分子式恰好为题目要求的 $\mathrm{C_6H_{10}O_4}$。其不饱和度为 2，

$$\mathrm{DBE}=\frac{2(6)+2-10}{2}=2,$$

这两个不饱和度均来自两个羧基中的羰基。

在**乙酸酐** CC(=O)OC(C)=O 存在下加热时，己二酸发生分子内脱羧成酮反应。四个亚甲基碳原子和一个羧基碳原子形成五元环酮；剩余的一个羧基碳原子以**二氧化碳** O=C=O 的形式逸出。配平后的净反应还生成**水** O：

$$\mathrm{HOOC(CH_2)_4COOH}\xrightarrow[\Delta]{\text{acetic anhydride}}\mathrm{C_5H_8O}+\mathrm{CO_2}+\mathrm{H_2O}.$$

因此，**E 是环戊酮**。

由于 **C** 的结构与之相似，但多一个亚甲基，因此 **C 必定是环己酮**。它的六元环含有五个亚甲基和一个羰基碳原子，而环戊酮含有四个亚甲基和一个羰基碳原子。

用**硝酸** O=[N+]([O-])O 氧化环己酮时，与羰基相邻的一根碳—碳键断裂，环随之打开，生成己二酸：

$$\mathrm{C_6H_{10}O}+3\,[\mathrm{O}]\xrightarrow{\mathrm{HNO_3},\ \text{catalyst}}\mathrm{HOOC(CH_2)_4COOH}.$$

这里的 $[\mathrm{O}]$ 表示由氧化剂提供的形式上的一个氧原子当量。与题目中的表述一致，这个配平后的氧化反应方程式未明确列出含氮还原产物。

因此，对应的仲醇 **B** 是**环己醇**。与羟基相连的碳原子还与另外两个碳原子相连，因此它是仲醇。该基团经氧化生成酮：

$$\mathrm{C_6H_{12}O}+[\mathrm{O}]\longrightarrow\mathrm{C_6H_{10}O}+\mathrm{H_2O}.$$

最后，保留这一六元碳骨架的饱和烃是**环己烷 A**。它用**氧气** O=O 进行催化氧化，通过以下配平后的总反应生成环己醇和环己酮：

$$2\,\mathrm{C_6H_{12}}+\mathrm{O_2}\xrightarrow{\text{catalyst}}2\,\mathrm{C_6H_{12}O},$$

$$\mathrm{C_6H_{12}}+\mathrm{O_2}\xrightarrow{\text{catalyst}}\mathrm{C_6H_{10}O}+\mathrm{H_2O}.$$

因此，这五种结构均符合上述氧化反应顺序、**E** 比 **C** 少一个亚甲基这一条件，以及有关合成纤维的线索。

解答已与官方解答核对。

题目 8：分子性质表与等电子物种

a) 对于表格左侧所列陈述成立的分子，在相应的空格内标上“+”。

陈述	分子			
	C_2H_4	N_2H_4	H_2O_2	H_2F_2
两个相同元素的原子之间存在共价键				
分子中含有双键				
分子为平面结构				
分子具有极性				
分子中还存在氢键				
相对于水表现出碱性				

b) 以下陈述和表格尚不完整。请分别在点线处填入缺失的词语和化学式。

陈述： 表格中上下对应的分子（离子）的电子结构是 . . . . . .

CH_4	C_2H_6	CO_3^{2-}	. . . . .	$C_2O_4^{2-}$	. . . . .
NH_4^+	$N_2H_6^{2+}$	. . . . .	NO_2^+	. . . . .	N_2

题目译自官方英文原文。

答案

- **a)** 按下表标上“+”。空白单元格表示相应陈述不成立。

陈述	C_2H_4	N_2H_4	H_2O_2	H_2F_2
两个相同元素的原子之间存在共价键	+	+	+	
分子中含有双键	+			
分子为平面结构	+			+
分子具有极性		+	+	+
分子中还存在氢键				+
相对于水表现出碱性		+		

- **b)** 缺失的词语：**相同的**，这里意指对应物种是**等电子的**，具有类似的路易斯电子结构。

一种符合上述规律的填法如下：

CH_4	C_2H_6	CO_3^{2-}	CO_2	$C_2O_4^{2-}$	C_2^{2-}
NH_4^+	$N_2H_6^{2+}$	NO_3^-	NO_2^+	N_2O_4	N_2

最后一空填一氧化碳 CO 也正确。

解答

a)

这四个化学式所表示的结构如下：

物种	名称	SMILES	相关结构
$\mathrm{C_2H_4}$	乙烯	`C=C`	两个呈平面三角形构型的碳原子以双键相连；全部六个原子共面。
$\mathrm{N_2H_4}$	肼	`NN`	含有一个氮—氮单键；每个氮原子均呈三角锥形构型。平衡构象为非平面的邻交叉式构象。
$\mathrm{H_2O_2}$	过氧化氢	`OO`	含有一个氧—氧单键，平衡构象为非平面的扭曲构象。
$\mathrm{H_2F_2}$	氟化氢二聚体	`[H]F.[H]F`	两个氟化氢单元通过氢键相连，平衡结构呈平面排列。

普通 SMILES 不指定这些构象，也不表示氟化氢二聚体两个组分之间的氢键。

1. **两个相同元素的原子之间的共价键。**
   乙烯含有碳—碳键，肼含有氮—氮键，过氧化氢含有氧—氧键。氟化氢二聚体含有氢—氟共价键和氢键；其中没有氟—氟共价键或氢—氢共价键。

2. **双键。**
   只有乙烯含有双键：其碳—碳键由一个 σ 键和一个 π 键组成。

3. **平面性。**
   乙烯为平面结构，因为碳原子呈平面三角形构型，且它们相互平行的 p 轨道形成 π 键。氟化氢二聚体也是平面结构，但不必将其表示为一条直链。肼和过氧化氢的平衡结构均为非平面结构。

4. **极性。**
   乙烯的对称性使其分子的永久偶极矩为零。肼、过氧化氢和氟化氢二聚体中的键偶极与电子分布所产生的偶极矩不能相互抵消，因此这三种物种均具有极性。

5. **所列物种内部的氢键。**
   只有氟化氢二聚体在所指定的聚集体内部含有氢键：与一个氟原子以共价键相连的氢原子与另一个氟原子相互作用。单个肼分子和过氧化氢分子内部均不含氢键。它们能够在**不同分子之间**形成氢键，并不能作为在这一行标“+”的依据。

6. **相对于水的碱性。**
   肼通过氮原子上的一对孤电子对接受水提供的质子：

$$\mathrm{N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-}.$$

这里，水为 `O`，肼鎓离子为 `N[NH3+]`，氢氧根离子为 `[OH-]`。氢氧根离子的生成使溶液呈碱性。乙烯相对于水并不表现出明显的碱性；过氧化氢和氟化氢在水中表现出酸性。

b)

对于带符号电荷数为 q 的物种，以元电荷为电荷单位，其总电子数为

$$N_\mathrm{e} = \sum_{\text{原子}} Z - q.$$

因此，带正电荷意味着失去电子，带负电荷意味着得到电子。

将一个碳原子替换为氮原子会使核电荷数增加一。同时将该物种的正电荷数增加一，即可保持其电子数不变。将这一规律一致地应用于各组，即可得到填完整的表格中的全部六对物种。

上方物种：名称与 SMILES	下方物种：名称与 SMILES	总电子数核对
甲烷，$\mathrm{CH_4}$：`C`	铵离子，$\mathrm{NH_4^+}$：`[NH4+]`	$6 + 4 = 7 + 4 - 1 = 10$

上方物种：名称与 SMILES	下方物种：名称与 SMILES	总电子数核对
乙烷，C_2H_6：`CC`	肼–1,2–二鎓离子，$N_2H_6^{2+}$：`[NH3+][NH3+]`	$2(6)+6=2(7)+6-2=18$
碳酸根离子，CO_3^{2-}：`[O-]C(=O)[O-]`	硝酸根离子，NO_3^-：`[O-][N+](=O)[O-]`	$6+3(8)+2=7+3(8)+1=32$
二氧化碳，CO_2：`O=C=O`	硝酰阳离子，NO_2^+：`O=[N+]=O`	$6+2(8)=7+2(8)-1=22$
草酸根离子，$C_2O_4^{2-}$：`[O-]C(=O)C(=O)[O-]`	四氧化二氮，N_2O_4：`[O-][N+](=O)[N+](=O)[O-]`	$2(6)+4(8)+2=2(7)+4(8)=46$
乙炔二阴离子（乙炔二负离子），C_2^{2-}：`[C-]#[C-]`	氮气，N_2：`N#N`	$2(6)+2=2(7)=14$

这些 SMILES 表示具有代表性的路易斯结构；它们不表示含氧基团中的共振离域。

各对对应物种具有相同的价电子数和类似的成键方式。特别是，二氧化碳和硝酰阳离子均为直线形，而乙炔二阴离子和氮气均含有一个三键，且每个原子上均有一对孤电子对。

一氧化碳 CO，其 SMILES 为 `[C-]#[O+]`，也含有一个三键，每个原子上均有一对孤电子对，且

$$N_\mathrm{e}=6+8=14.$$

因此，它也符合最后一空的要求。

这里的“相同的”描述的是题目所指的电子数与路易斯结构的对应关系；并不意味着轨道能量、键强度或其他物理性质相同。

结果已与主办方公布的官方答案核对。