

IChO 1976

理论题与解答 · 德意志民主共和国哈雷 · 7 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1976/

题目 1: 过氧化物

1.1 用国际通用的符号和化学式说明哪些化合物称为过氧化物。写出其中六种化合物的化学式。

1.2 写出定量测定过氧化钙(II)中过氧化物含量的两种方法的化学方程式。

1.3 用化学方程式表示下列化学反应：

a) 将 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 溶于水，与过量氢氧化钠溶液混合，形成澄清的绿色溶液。加入过氧化氢水溶液后，溶液的颜色变为黄色。

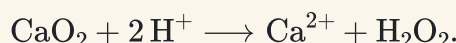
b) 将一种紫色锰化合物的水溶液与过氧化氢溶液混合，所得溶液褪色，并有气体逸出。

题目译自官方英文原文。

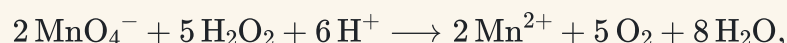
答案

- 1.1 过氧化物含有由氧—氧单键连接的过氧基团，其形式为 O_2^{2-} ，其中氧的氧化态为 -1 。六个例子为 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 CaO_2 、 BaO_2 、 H_2SO_5 和 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。它们的名称和 SMILES 如下所示。

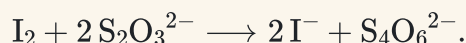
- 1.2 通过酸化释放过氧化氢：



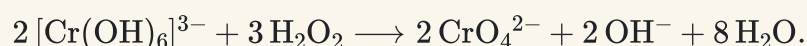
用高锰酸钾法测定：



或用碘量法，随后用硫代硫酸盐滴定：

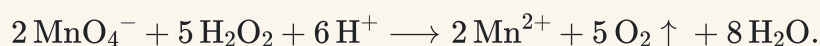


- 1.3(a) 用六羟基合铬(III)酸根离子表示溶液中绿色的铬(III)物种：



黄色产物为铬(VI)酸根离子。

- 1.3(b) 紫色物种为高锰酸根离子。在酸性介质中，过氧化氢将其还原为近乎无色的锰(II)离子，并释放氧气：



解答

1.1 — 过氧化化合物的含义与实例

过氧化化合物的定义性结构特征是过氧基团中的**氧—氧单键**。在过氧根离子 O_2^{2-} (SMILES 为 $[\text{O-}][\text{O-}]$) 中, 每个氧的氧化态均为 -1 。过氧化氢中的两个过氧氧原子以及以共价键结合的过氧基团中的两个氧原子, 也具有相同的氧化态。

因此, 过氧化化合物既包括离子型过氧化物, 也包括含有过氧键的分子化合物。

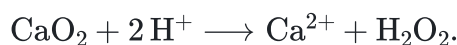
化合物	化学式	SMILES
过氧化氢	H_2O_2	oo
过氧化钠	Na_2O_2	$[\text{Na}+].[\text{Na}+].[\text{O-}][\text{O-}]$
过氧化钙(II)	CaO_2	$[\text{Ca}+2].[\text{O-}][\text{O-}]$
过氧化钡(II)	BaO_2	$[\text{Ba}+2].[\text{O-}][\text{O-}]$
过一硫酸	H_2SO_5	$\text{OOS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$
过二硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{OOS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$

最后两种结构分别含有 $\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}$ 连接结构。其中只有过氧氧原子的氧化态为 -1 ; 其他氧原子的氧化态均为 -2 。

对于离子晶体, 用点分隔的 SMILES 表示其中的离子及化学式单位的化学计量关系; 它们并不描述晶格。

1.2 — 两种过氧化物定量测定方法

酸将过氧化钙中的过氧基团转化为过氧化氢:

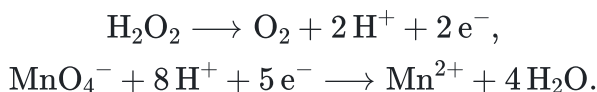


因此, 在这两种测定方法中, 一摩尔过氧化钙均提供一摩尔过氧化氢。

方法 1: 酸性高锰酸钾滴定法

过氧化氢起还原剂的作用。其中氧的氧化态由 -1 升至 0 , 发生氧化; 锰的氧化态则由 $+7$ 降至 $+2$, 发生还原。

半反应方程式为



将第一个方程式乘以五, 第二个方程式乘以二, 再消去电子并约去两边共有的氢离子, 得到



加入已标定的高锰酸钾溶液, 直至出现持久不褪的淡粉红色, 表明高锰酸根略微过量。

若其浓度为 c_{Mn} , 消耗的体积为 V_{Mn} , 则

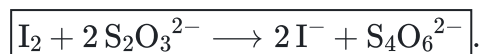
$$n_{\text{peroxide}} = \frac{5}{2} c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}.$$

方法 2: 碘量法

在此方法中, 过氧化氢起氧化剂的作用。在酸性溶液中, 它将碘离子氧化为碘:



用已标定的硫代硫酸盐溶液滴定释放出的碘：



因此，一摩尔过氧化物释放一摩尔碘，并消耗两摩尔硫代硫酸根。若硫代硫酸盐的浓度为 c_{thio} ，消耗的体积为 V_{thio} ，则

$$\boxed{n_{\text{peroxide}} = \frac{1}{2} c_{\text{thio}} V_{\text{thio}}}.$$

在这两个表达式中，若 c 的单位为 mol L^{-1} ， V 的单位为 L ，则所得过氧化物的物质的量以 mol 为单位。题目未提供具体的滴定数据。

这些测定方法中涉及的其他分子和离子物种如下：

物种	名称	SMILES
H^+	氢离子，质子	[H+]
Ca^{2+}	钙(II)离子	[Ca+2]
H_2O	水	O
O_2	氧气	O=O
MnO_4^-	高锰酸根离子	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Mn^{2+}	锰(II)离子	[Mn+2]
I^-	碘离子	[I-]
I_2	碘	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	连四硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

高锰酸根呈四面体构型。其 SMILES 给出一种形式上的成键表示，并未描述共振离域。氧气的 SMILES 未编码其三重态基态。

1.3(a) — 铬(III)在过量碱中的反应及随后的氧化

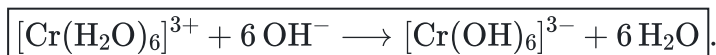
起始盐提供六水合铬(III)离子。加入氢氧根后，首先生成氢氧化铬(III)：



氢氧化铬(III)具有两性。在过量氢氧根存在下，它溶解并形成绿色的羟基配合物，此处按惯例将其表示为六羟基合铬(III)酸根离子：

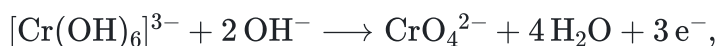


将这两个方程式相加，得到

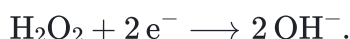


随后，过氧化氢将铬从 +3 价氧化至 +6 价。在碱性溶液中，铬(VI)产物为黄色的铬酸根离子。

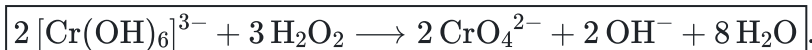
氧化半反应方程式为



而过氧化氢的还原半反应方程式为



两个铬中心释放六个电子，由三个过氧化氢分子接受。合并半反应方程式，得到



因此，由绿色变为黄色表明铬(III)被氧化为铬(VI)。

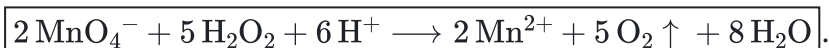
物种	名称	SMILES
OH^-	氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	六水合铬(III)离子	<chem>[Cr+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]</chem>
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	氢氧化铬(III)	<chem>[Cr+3].[OH-].[OH-].[OH-]</chem>
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	六羟基合铬(III)酸根离子	<chem>[Cr+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]</chem>
CrO_4^{2-}	铬(VI)酸根离子	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>

带有给体箭头的 SMILES 描述氧向铬的配位。两个六配位的铬(III)配合物均表示为八面体构型；铬酸根为四面体构型。氢氧化铬中各部分未连接的 SMILES 是该固体的化学计量表示，并非独立分子的结构。

1.3(b) — 过氧化氢对高锰酸根的还原

根据特征性的紫色，可确定该物种为高锰酸根离子 MnO_4^- 。它被还原为锰(II)离子，后者的稀溶液近乎无色，因此溶液褪色。

过氧化氢是还原剂，被氧化为氧气，这解释了气体的逸出。半反应方程式与 1.2 中高锰酸钾测定法所用的相同，得到



因此，每两摩尔高锰酸根消耗五摩尔过氧化氢，并生成五摩尔氧气。只有在酸度足够高时，该方程式才能描述题述结果。

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 2：结晶水合物的化学式

一份质量为 2.3793 g、类型为 $\text{M}_x\text{A}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的结晶水合物样品（其中 M 为金属）与过量的 SOCl_2 反应。将反应生成的气态产物通入含有盐酸和过氧化氢的氯化钡溶液中。气态产物夹带的少量 SOCl_2 通过冷冻除去。从溶液中析出的沉淀质量为 14.004 g。测得其中硫的质量分数为 13.74%。

在另一实验中，将 1.1896 g 原始物质溶于水，并将溶液稀释至 100 cm^3 。取该溶液的五分之一，恰好需要 10 cm^3 的 0.2 mol/L AgNO_3 溶液与之反应。滴定生成的沉淀质量为 0.28664 g。（滴定终点用电导法确定。）

问题：

2.1 计算该结晶水合物的分子式。（使用所附元素周期表中给出的相对原子质量值。）

2.2 已知该样品中每摩尔结晶水合物最多可含七摩尔水，请举出另一种可能的水合物，说明它因上述限制而不能被考虑。

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1 $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 六水合氯化钴(II)。表示组成的 SMILES: $[\text{Co}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ 。
- 2.2 一个形式上由另一种金属构成的候选物是 $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 即十二水合氯化锡(IV), 由于 $12 > 7$, 它超出了限制。表示组成的 SMILES: $[\text{Sn}+4] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ 。然而, 这只是一个近似的候选物: 在所给数值的精度下, 它并不符合全部数据。下文将定量说明这一差异。

这些非连通的 SMILES 表示组成; 它们并未指明金属的配位情况、水分子的位置或晶体结构。

解答

2.1 — 阴离子的鉴定

滴定中硝酸银的物质的量为

$$n(\text{AgNO}_3) = (0.2 \text{ mol dm}^{-3})(0.010 \text{ dm}^3) = 0.0020 \text{ mol}.$$

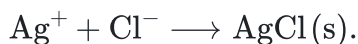
硝酸银 $[\text{Ag}+] \cdot [\text{O}-] [\text{N}+] (= \text{O}) [\text{O}-]$ 提供银(I)离子 $[\text{Ag}+]$ 。每摩尔所加入的银对应的沉淀质量为

$$\frac{0.28664 \text{ g}}{0.0020 \text{ mol}} = 143.32 \text{ g mol}^{-1}.$$

减去银的摩尔质量, 得到

$$143.32 - 107.87 = 35.45 \text{ g mol}^{-1},$$

由此确定该阴离子为氯离子 Cl^- , $[\text{Cl}-]$ 。因此, 沉淀为氯化银 AgCl , $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Cl}-]$:



整份 1.1896 g 样品中含有

$$n(\text{Cl}^-) = 5(0.0020) = 0.0100 \text{ mol}.$$

因此, 2.3793 g 样品中含有

$$n(\text{Cl}^-) = 0.0100 \frac{2.3793}{1.1896} = 0.02000084 \text{ mol} \simeq 0.02000 \text{ mol}.$$

结晶水的测定

含钡沉淀为硫酸钡 BaSO_4 , $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}-]$ 。其硫含量的计算值为

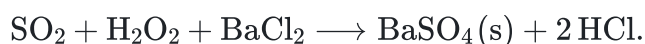
$$w(\text{S}) = \frac{32.06}{137.34 + 32.06 + 4(16.00)} = \frac{32.06}{233.40} = 0.13736,$$

即 13.736%, 与题目给出的 13.74% 一致。

氯化亚砷消耗结晶水:



过氧化氢将二氧化硫氧化, 随后析出硫酸钡沉淀。总吸收反应为



这些方程式中的分子物种和试剂组成如下:

名称	化学式	SMILES
氯化亚砷	SOCl ₂	O=S(Cl)Cl
水	H ₂ O	O
二氧化硫	SO ₂	O=S=O
氯化氢	HCl	Cl
过氧化氢	H ₂ O ₂	OO
氯化钡	BaCl ₂	[Ba+2].[Cl-].[Cl-]

因此，一摩尔结晶水生成一摩尔二氧化硫，并最终生成一摩尔硫酸钡：

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{14.004 \text{ g}}{233.40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.06000 \text{ mol}.$$

除去夹带的氯化亚砷至关重要：否则，它在吸收液中水解后会额外产生硫酸盐，导致结晶水含量的测定结果偏高。

因此，水与氯离子的物质的量之比为

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Cl}^-)} = \frac{0.06000}{0.02000084} = 2.99987 \simeq 3.$$

所以，每个氯离子对应三个水分子。

金属的鉴定

采用 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ ，2.3793 g 样品中各组分的质量为

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.06000(18.016) = 1.08096 \text{ g},$$

$$m(\text{Cl}) = 0.02000084(35.45) = 0.70903 \text{ g},$$

因此

$$m_M = 2.3793 - 1.08096 - 0.70903 = 0.58931 \text{ g}.$$

每摩尔氯离子对应的金属质量为

$$E_M = \frac{0.58931 \text{ g}}{0.02000084 \text{ mol}} = 29.464 \text{ g mol}^{-1}.$$

对于普通的金属氯化物 MCl_q ，其中金属的氧化态为 $+q$ ，有

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

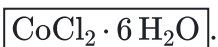
当 $q = 2$ 时，

$$A_r(M) \simeq 58.929,$$

由此确定该金属为钴， $A_r(\text{Co}) \simeq 58.93$ ，以钴(II)离子 $[\text{Co}^{+2}]$ 的形式存在。此时结晶水分子数为

$$z = 3(2) = 6.$$

因此，



可通过计算其摩尔质量进行检验：

$$M = 58.93 + 2(35.45) + 6(18.016) = 237.926 \text{ g mol}^{-1},$$

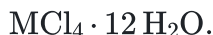
所以，2.3793 g 约为 0.01000 mol，其中含有 0.02000 mol 氯离子和 0.06000 mol 水，符合要求。

2.2 — 另一种金属与更高的化合价

由分析数据得到的关系为

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

因此，对于简单的氯化物水合物，最多含七个结晶水分子的限制只允许 $q = 1$ 或 $q = 2$ 。四价金属则需要十二个结晶水分子：



一个形式上由另一种金属构成的例子是十二水合氯化锡(IV)， $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 。它含有十二个结晶水分子，因此不符合题目给定的限制。

然而，如果声称它完全符合原始分析数据，就会出现数值上的不一致。由数据推得四价金属的相对原子质量为

$$A_r(M) = 4(29.464) = 117.857,$$

而锡的相对原子质量为 $A_r(\text{Sn}) \simeq 118.69$ 。

对于第二个实验中测得的 0.0100 mol 氯离子，所提出的锡盐水合物应具有的质量为

$$\begin{aligned} m &= \frac{0.0100}{4} [118.69 + 4(35.45) + 12(18.016)] \\ &= 1.191705 \text{ g}, \end{aligned}$$

而非 1.1896 g。两者相差约 2.1 mg，超出了所给样品质量的舍入误差范围。

因此， $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 提供了一个因结晶水数目限制而被排除的形式上的高价金属水合物例子，但不能如实地将它称为完全符合全部所给测量数据的第二个解。

解答已与官方解答核对。

题目 3：工业级硫化亚铁与盐酸

一份质量为 5 g、含有 5 % 金属铁的工业级硫化亚铁 FeS 样品与盐酸反应。

问题：

3.1 计算标准状况（STP）下气态产物的体积。

3.2 气体混合物的组成（以体积百分数表示）是什么？

题目译自官方英文原文。

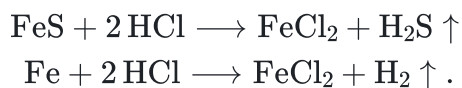
答案

- 3.1 标准状况下气体的总体积为 1.31 L：其中硫化氢 H_2S (SMILES s) 为 1.21 L，氢气 H_2 (SMILES $[\text{H}][\text{H}]$) 为 0.100 L。
- 3.2 按体积计，混合物含有 92.4% H_2S 和 7.6% H_2 。

解答

3.1

假设盐酸足量，反应完全。两种组分按下列反应式发生反应：



酸使硫化物组分质子化，生成硫化氢。金属铁被氧化为二价铁，同时将氢离子还原为氢气。因此，每摩尔 FeS 生成一摩尔 H_2S ，每摩尔金属铁生成一摩尔 H_2 。

为明确化学物质的标识，氯化氢的 SMILES 为 `c1`；盐酸是氯化氢的水溶液。硫化亚铁和氯化亚铁的形式离子表示分别为 $[\text{Fe}+2].[S-2]$ 和 $[\text{Fe}+2].[Cl-].[Cl-]$ 。这些表示法指明了离子组分，但不表示晶体结构或水溶液中的溶剂化情况。

各组分的质量为

$$\begin{aligned}m(\text{Fe}) &= 5.00 \text{ g} \times 0.05 = 0.250 \text{ g}, \\ m(\text{FeS}) &= 5.00 - 0.250 = 4.750 \text{ g}.\end{aligned}$$

采用经舍入的摩尔质量 $M(\text{Fe}) = 56.0 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M(\text{FeS}) = 88.0 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned}n(\text{H}_2\text{S}) &= \frac{4.750}{88.0} = 0.0539773 \text{ mol}, \\ n(\text{H}_2) &= \frac{0.250}{56.0} = 0.00446429 \text{ mol}.\end{aligned}$$

在传统的标准状况 (STP)，即 0°C 和 1 atm 下，取理想气体的摩尔体积为 22.4 L mol^{-1} 。因此，

$$\begin{aligned}V(\text{H}_2\text{S}) &= 0.0539773 \times 22.4 = 1.20909 \text{ L}, \\ V(\text{H}_2) &= 0.00446429 \times 22.4 = 0.10000 \text{ L}.\end{aligned}$$

所以，

$$V_{\text{总}} = 1.30909 \text{ L} \approx 1.31 \text{ L}.$$

3.2

对于温度和压力相同的理想气体，体积分数等于摩尔分数：

$$\text{体积百分数: } \text{H}_2\text{S} = \frac{0.0539773}{0.0539773 + 0.00446429} \times 100 = 92.3611\%.$$

其余气体为氢气：

$$\text{体积百分数: } \text{H}_2 = 100 - 92.3611 = 7.6389\%.$$

因此，

$$\text{H}_2\text{S} : 92.4\% \quad \text{H}_2 : 7.6\% \quad \text{按体积计}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：四种天然含氮物质

四种常见的天然物质具有如下总式（实验式）：



$C_3H_7O_2N$	(B)	$C_9H_{11}O_2N$	(D)
--------------	-----	-----------------	-----

上述物质与碱金属氢氧化物溶液反应时生成碱金属盐。然而，在中性或酸性溶液中，反应发生在氮原子上。

问题：

4.1 写出化合物 A、B、C 和 D 的结构式。

4.2 上述物质中，哪些具有旋光性，哪些没有旋光性？

4.3 写出某些天然物质所特有的一种官能团的结构式，两个化合物 A 的分子反应所生成的产物中也含有该官能团。指出上述产物属于哪一类天然物质。

4.4 一种具有工业重要性的环状有机化合物也含有第 3 小题中提到的官能团。

a) 写出这种环状化合物的结构式。

b) 写出由上述化合物可制得的一种高分子物质的结构式中的特征部分。

c) 写出另一种同样具有工业重要性、且与上述高分子物质互为同分异构体的高分子物质的结构式中的特征部分。

d) 指出上述高分子物质所属的化合物类别。

题目译自官方英文原文。

答案

以下采用通常的氨基酸归属，将 B 认定为 α -丙氨酸，将 C 认定为 β -丙氨酸。题目所给信息并不能唯一确定这些归属。在适用的情况下，立体化学 SMILES 表示通常的天然 L 型。

在片段 SMILES 中，* 表示与结构其余部分的连接位置。

• 4.1

化合物	名称	结构简式	SMILES
A	甘氨酸	H_2N-CH_2-COOH	<chem>NCC(=O)O</chem>
B	α -丙氨酸；通常的天然形式： L-(S)-丙氨酸	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>
C	β -丙氨酸，又称 3-氨基丙酸	$H_2N-CH_2-CH_2-COOH$	<chem>NCCC(=O)O</chem>
D	苯丙氨酸；通常的天然形式： L-(S)-苯丙氨酸	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	<chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>

• 4.2 B 和 D 具有手性，且在非外消旋状态下具有旋光性。A 和 C 不具有手性，也没有旋光性。

• 4.3 该官能团为酰胺键，或肽键， $-C(=O)-NH-$ ，其片段 SMILES 为 *C(=O)N*。两个甘氨酸分子形成甘氨酰甘氨酸，NCC(=O)NCC(=O)O，它是一种二肽。肽和蛋白质中均含有这种键。

- **4.4(a) ϵ -己内酰胺**, O=C1CCCCCN1: 一个七元环, 含有一个 NH、五个 CH_2 基团和一个羰基碳原子。
- **4.4(b) 尼龙-6**, 又称聚己内酰胺:

$$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}- \right]_n$$
 重复片段的 SMILES: *NCCCCC(=O)*。
- **4.4(c) 尼龙-6,6**, 又称聚己二酰己二胺:

$$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}- \right]_n$$
 重复片段的 SMILES: *NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*。
- **4.4(d)** 这两种聚合物均为**聚酰胺**。

解答

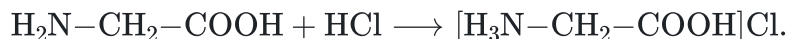
4.1 — 物质的确定与结构式

题目预期的解释是, 这些物质是**氨基酸**, 含有酸性的羧基和碱性的氨基。

羧基可以解释碱金属盐的形成。例如, 甘氨酸与氢氧化钠 [Na+].[OH-] 反应, 生成甘氨酸钠 [Na+].NCC(=O)[O-] 和水 O:



氨基能够接受质子。采用不带电荷的结构表示式时, 与氯化氢 Cl 反应生成甘氨酸盐酸盐 [Cl-].[NH3+]CC(=O)O:



这些方程式描述了所提出的结构共有的酸碱性质。在接近中性的 pH 下, 甘氨酸主要以**两性离子** [NH3+]CC(=O)[O-] 的形式存在。因此, 酸化该两性离子时, 其羧酸根基团发生质子化; 前面的方程式采用的是惯用的不带电荷的结构画法。

各物质的结构确定如下:

- **A**: 一个羧基包含一个碳原子和全部两个氧原子。剩余的碳原子可以连接氨基, 得到氨基乙酸, 即**甘氨酸**, H2N-CH2-COOH。其化学式为 C2H5O2N。
- **B 和 C**: 对于含三个碳原子的氨基酸, 从羧基碳原子开始编号, 氨基可以位于 2 号碳或 3 号碳上。这两种结构分别为 **α -丙氨酸**和 **β -丙氨酸**, 化学式均为 C3H7O2N。
- **D**: 将所给化学式视为分子式, 其不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 + 1 - 11}{2} = 5.$$

一个苯环贡献四个不饱和度, 羧基中的羰基贡献第五个。常见的天然氨基酸**苯丙氨酸**, C6H5-CH2-CH(NH2)-COOH, 恰好具有所要求的化学式 C9H11O2N。

结构 SMILES 和立体化学 SMILES 已列于答案表中。

4.2 — 旋光性

在 **B** 中, α -碳原子连接着四个不同的取代基:



在 **D** 中, 相应的取代基为:



因此, 每种分子都有一个手性碳原子, 并存在一对对映异构体。它们通常的天然 **L** 型均具有 **S** 构型。

在 **A** 中, 连接氨基的碳原子上有两个相同的氢取代基。在 **C** 中, 两个非羰基碳原子均为亚甲基的碳原子。这两种分子均不具有手性。

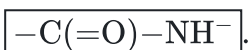
因此, **B** 和 **D** 可以具有旋光性, 而 **A** 和 **C** 没有旋光性。B 或 D 的外消旋样品也没有旋光性。

4.3 — 两个 **A** 分子的缩合

在能够形成肽的条件下, 一个甘氨酸分子的羧基与另一个甘氨酸分子的氨基结合, 脱去一个水分子:



产物是**甘氨酸甘氨酸**, 属于二肽。新形成的连接基团为



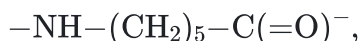
绘制该基团时, 应画出一个羰基碳原子与一个 **NH** 中的氮原子直接相连, 并使羰基碳原子和氮原子分别连接分子结构的其余部分。

这是一个**酰胺键**; 当它连接氨基酸残基时, 称为**肽键**。甘氨酸甘氨酸属于**肽类**; 蛋白质中的氨基酸残基也通过相同的键相连。

4.4(a) — 具有工业重要性的环状化合物

题目所指的工业用环状酰胺是 **ϵ -己内酰胺**, O=C1CCCCCN1。

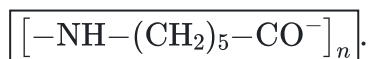
其环可用以下连接顺序表示



其中羰基碳原子再与氮原子连接, 使环闭合。因此, 该环包含七个原子: 一个氮原子、五个亚甲基碳原子和一个羰基碳原子。氧原子位于环外。

4.4(b) — 由该环状化合物制得的聚合物

ϵ -己内酰胺经开环聚合生成**尼龙-6**:



每个重复单元含有一个酰胺键和五个连续的亚甲基。

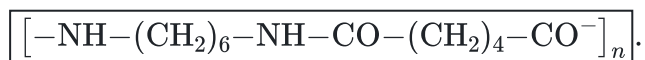
对于以氨基和羧基为端基的线性链, 水解聚合的总反应可明确配平为



其中 C6H11NO 表示 **ϵ -己内酰胺**。末端的 H^- 和 $-\text{OH}$ 分别补全氨基和羧基端基。

4.4(c) — 一种具有工业重要性的同分异构聚合物

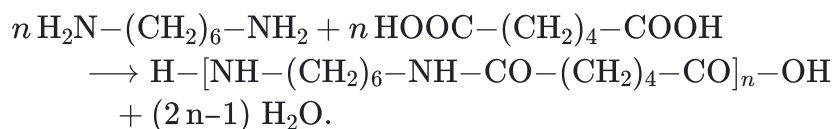
相应的工业实例是**尼龙-6,6**:



它由以下物质形成:

- **1,6-己二胺**, 又称六亚甲基二胺, NCCCCCN;
- **肥酸**, 又称己二酸, O=C(O)CCCC(=O)O。

对于由两种单体各 n 个分子形成的线性链，配平后的缩合反应为



这 $2n$ 个单体分子通过 $2n - 1$ 个酰胺键连接，释放出 $2n - 1$ 个水分子。

尼龙-6 的一个重复单元的组成为 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ 。因此，两个这样的重复单元的组成为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ ，与尼龙-6,6 的一个重复单元相同。两者的原子连接方式不同，这就解释了题目所要求的同分异构关系。

4.4(d) — 分类

这两种合成聚合物的主链中均含有反复出现的 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 连接基团，因此均为聚酰胺。

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 5：由酯 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ 推断有机化合物 A-H

- a) 有机物 A (分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$) 与氢氧化钠溶液反应 (皂化)，生成化合物 B 和 E。
- b) 物质 B 可经两步氧化生成物质 C。
- c) 物质 C 与溴反应生成取代产物 D，D 可与氢氧化钠溶液反应发生水解，生成物质 E。
- d) 物质 E 与化学计量的盐酸反应，生成化合物 F (含 40.0 % 的 C、6.66 % 的 H，其余为氧)。
- e) 物质 F 是生物过程中一种重要的代谢产物。
- f) 化合物 F 静置时，每两摩尔该物质脱去一摩尔水，生成不稳定的化合物 G。
- g) 物质 F 也可由含氮化合物 H 与亚硝酸经一步反应制得。假定反应定量进行，由 4.45 g 物质 H 可生成 4.5 g 物质 F。

问题：

5.1 写出上述所有化学反应的方程式。

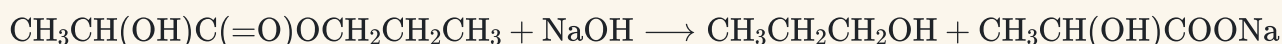
5.2 给出有机化合物 A - H 的结构式。

题目译自官方英文原文。

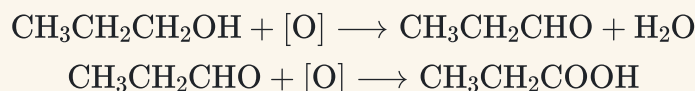
答案

- 5.1. 按题干标号列出的配平反应方程式如下：

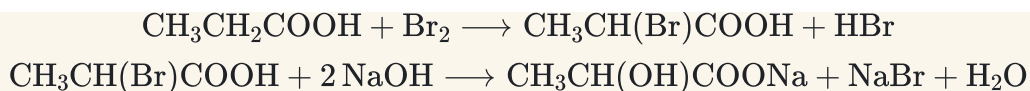
(a) 皂化



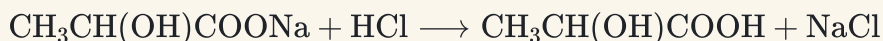
(b) 两步连续氧化



(c) 溴化与碱性水解



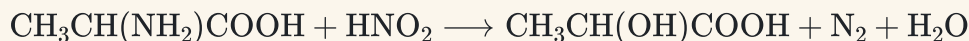
(d) 酸化



(f) 分子间酯化



(g) 亚硝酸脱氨



这里, [O] 表示由氧化剂提供的一个氧原子当量。(b) 中的中间产物为**丙醛**, $\text{CCC}=\text{O}$ 。题干 (e) 提供了鉴定依据, 并未指定额外的反应。

- 5.2. 各有机化合物如下:

化合物	名称	缩写结构式	SMILES
A	2-羟基丙酸正丙酯; 乳酸 <i>n</i> -丙酯	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(O)C(=O)OCCC</chem>
B	1-丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	<chem>CCCO</chem>
C	丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	2-溴丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$	<chem>CC(Br)C(=O)O</chem>
E	2-羟基丙酸钠; 乳酸钠	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-, \text{Na}^+$	<chem>CC(O)C(=O)[O-].[Na+]</chem>
F	2-羟基丙酸; 乳酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
G	乳酰乳酸; 2-[(2-羟基丙酰基)氧基]丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)OC(C)C(=O)O</chem>
H	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>

解答

5.1. 反应序列与物质鉴定

(a) 中的皂化反应表明 **A** 是一种酯: **B** 是其醇组分, **E** 是其酸组分的钠盐。

(b) 中的两步氧化是典型的反应序列: 伯醇 $\rightarrow$ 醛 $\rightarrow$ 羧酸。这一过程保持碳骨架不变。(c)–(d) 中的溴化、水解和酸化也保持该碳骨架不变。因此, **B**、**C**、**D**、**E** 和 **F** 均含有相同数目的碳原子。

若该数目为 n , 则酯 **A** 含有来自醇组分的 n 个碳原子和来自酸组分的 n 个碳原子。因此,

$$2n = 6, \quad n = 3.$$

因此, 含三个碳原子的伯醇 **B** 为 **1-丙醇**。它先氧化生成**丙醛**, 再氧化生成**丙酸 C**, 如 (b) 中的两个配平反应方程式所示。

在 (c) 中, 丙酸的 α -溴化使与羧基相邻的碳原子上的一个氢被取代, 生成 **2-溴丙酸 D**。这里应理解为在适当的含磷试剂辅助条件下进行的常规赫尔-沃尔哈德-泽林斯基反应, 例如使用三溴化磷 $\text{BrP}(\text{Br})\text{Br}$, 随后进行水相后处理。

用氢氧化钠水溶液处理 **D**，可使溴被羟基取代，同时中和羧基。因此需要**两当量的氢氧化钠**：一当量用于取代，一当量用于中和。产物 **E** 为乳酸钠。

在 (d) 中，一当量的盐酸使羧酸根基团质子化，生成**乳酸 F**。其组成可独立核验。对于一个 100 g 的样品，采用通常取整的原子摩尔质量，

$$\begin{aligned}n(\text{C}) &= \frac{40.0 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}, \\n(\text{H}) &= \frac{6.66 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.66 \text{ mol}, \\n(\text{O}) &= \frac{53.34 \text{ g}}{16 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}.\end{aligned}$$

因此，原子数之比约为

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 2 : 1.$$

最简式为 CH_2O 。由于 **F** 含有三个碳原子，其分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ，这与乳酸及 (e) 中的代谢线索相符。

在 (f) 中，乳酸同时含有醇羟基和羧基。一个分子的羧基与另一个分子的醇羟基发生酯化，脱去一分子水。生成的 **G** 为乳酰乳酸，其分子式为



它是一个**开链单酯二聚体**，保留了一个游离的醇羟基和一个游离的羧基。其生成反应可通过水解逆向进行。若要形成环状二酯，则需要从两个乳酸分子中脱去两个水分子。

在 (g) 中，亚硝酸将伯氨基转化为羟基，同时放出氮气。因此，将乳酸中的羟基替换为氨基，即可确定 **H** 为**丙氨酸**。

采用取整的原子摩尔质量，

$$M(\text{H}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) = 89 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{F}) = M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

配平的脱氨反应方程式给出 1 : 1 的摩尔转化比：

$$n(\text{H}) = \frac{4.45 \text{ g}}{89 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

因此，

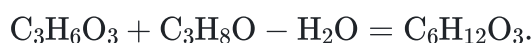
$$m(\text{F}) = 0.0500 \text{ mol} \times 90 \text{ g mol}^{-1} = 4.50 \text{ g},$$

这与题给的 4.5 g 一致。

为完整起见，方程式中的无机物种为氢氧化钠 $[\text{Na}^+].[\text{OH}^-]$ 、水 O 、溴 BrBr 、溴化氢 Br 、溴化钠 $[\text{Na}^+].[\text{Br}^-]$ 、氯化氢（水溶液为盐酸） Cl 、氯化钠 $[\text{Na}^+].[\text{Cl}^-]$ 、亚硝酸 $\text{ON}=\text{O}$ 和氮气 $\text{N}\#\text{N}$ 。

5.2. 结构式

各物质的结构见答案表格。具体而言，将乳酸的羧基与醇组分 1-丙醇连接，即得到 **A**，乳酸 *n*-丙酯。其分子式可作为最后的核验：



E 是离子型羧酸钠盐；钠与有机骨架之间不存在共价键。**G** 的两个乳酸单元之间通过酯键连接。

题目未指定立体化学，因此 SMILES 未指定绝对构型。在通常的非手性条件下，C 的溴化生成外消旋的 D。

解答已与官方解答核对。

题目 6：气体温度计

需要用气体温度计测量一个较大房间内的温度。为此，在温度为 20°C 、压力为 101.325 kPa 的条件下，向一根内部容积为 80 cm^3 的玻璃管中充入氮气。随后，将玻璃管缓慢、平稳地移动，遍及整个房间。由于热膨胀，温度升高后的气体从管中逸出，并收集在一种蒸气压可忽略不计的液体上方。从管中逸出的气体在温度为 20°C 、压力为 101.325 kPa 时的总体积为 35 cm^3 。

问题：

6.1 充满玻璃管所用的氮气有多少摩尔？

6.2 温度升高后，从管中逸出的氮气有多少摩尔？

6.3 假设玻璃管的热膨胀可以忽略不计，计算所测房间内的平均温度。

6.4 如果不用纯氮气，而使用含有体积分数为 50% 的氮气和体积分数为 50% 的氢气的混合气体，结果是否会发生变化？

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1 初始时，氮气 (N_2 , $\text{N}\#\text{N}$) 的物质的量为 $3.33 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 。
- 6.2 逸出氮气的物质的量： $1.46 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 。
- 6.3 推算出的室温约为 $521\text{ K} = 248^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.4 对于不发生反应的理想混合气体，推算出的温度和总物质的量均不变。若混合气体始终混合均匀，则氮气和氢气 (H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$) 各自的初始物质的量均为 $1.66 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ，各自在逸出气体中的物质的量均为 $7.28 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 。

解答

将这些气体视为理想气体，并认为它们在膨胀过程中的压力始终等于题目给定的大气压。使用

$$pV = nRT, \quad R = 8.314\text{ kPa L mol}^{-1}\text{ K}^{-1},$$

其中参考温度为

$$T_0 = 20 + 273.15 = 293.15\text{ K}.$$

6.1

氮气的初始体积为

$$V_0 = 80\text{ cm}^3 = 0.080\text{ L}.$$

因此，

$$n_0 = \frac{pV_0}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.080 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 3.3259 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

由此得

$$n_0 \approx 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

6.2

逸出气体的体积是在相同的参考温度和压力下测量的。由于收集气体所用液体的蒸气压可忽略不计，因此不需要进行蒸气压校正。

$$n_{\text{escaped}} = \frac{pV_{\text{escaped}}}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.035 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 1.4551 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此，

$$n_{\text{escaped}} \approx 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

6.3

管中剩余气体的物质的量为

$$n_{\text{remaining}} = n_0 - n_{\text{escaped}} = 1.8708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

由于两个测得的体积均对应相同的温度和压力，

$$\frac{n_{\text{remaining}}}{n_0} = \frac{80 - 35}{80} = \frac{45}{80}.$$

玻璃管的容积保持为 80 cm^3 。将理想气体状态方程应用于管内气体的初始状态和受热后的状态，得到

$$pV_0 = n_0RT_0 = n_{\text{remaining}}RT.$$

因此，

$$T = T_0 \frac{n_0}{n_{\text{remaining}}} = 293.15 \text{ K} \times \frac{80}{45} = 521.16 \text{ K}.$$

换算为摄氏温度，

$$t = (521.16 - 273.15) ^\circ\text{C} = 248.01 ^\circ\text{C}.$$

因此，按题意得到的温度计测量结果为

$$T \approx 521 \text{ K}, \quad t \approx 248 ^\circ\text{C}.$$

6.4

对于氮气 (N_2 , $N\#N$) 和氢气 (H_2 , $[H][H]$) 组成的理想混合气体，

$$pV = (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})RT.$$

在相同的温度和压力下，体积分数等于摩尔分数。因此，题目给定的混合气体满足

$$x_{\text{N}_2} = x_{\text{H}_2} = 0.50.$$

理想气体状态方程取决于气体的总物质的量，与其分子的种类无关。因此，初始总物质的量、逸出气体的总物质的量以及推算出的温度均保持不变。

氮气本身的物质的量减半。假设逸出气体的组成与管内混合均匀的气体相同，则每种组分均有

$$n_{i,0} = \frac{n_0}{2} \approx 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

以及

$$n_{i,\text{escaped}} = \frac{n_{\text{escaped}}}{2} \approx 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

解答已与官方解答核对。

题目 7：铅蓄电池

充电后的铅蓄电池中，硫酸溶液的密度应为 $\rho = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$ ，对应溶液中 H_2SO_4 的质量分数为 36.87 %。放电后的铅蓄电池中，硫酸溶液的密度不应降至 $\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$ 以下，该密度对应质量分数为 14.35 % 的硫酸溶液。

(法拉第常数 F 等于 26.8 Ah mol^{-1} 。)

问题：

7.1 写出铅蓄电池充电和放电时发生的总电化学反应方程式。

7.2 根据第 1 问中的方程式，计算消耗或生成的 H_2O 和 H_2SO_4 的质量。

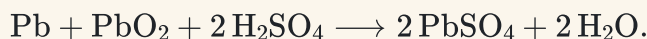
7.3 若要使 H_2SO_4 的含量处于题目给定的范围内，计算容量为 120 Ah 的铅蓄电池中需要加入的 H_2SO_4 的质量。

7.4 计算容量为 120 Ah 的铅蓄电池在充电后和放电后的硫酸溶液体积之差。

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1 放电：



充电时发生逆反应。

- 7.2 按所写反应方程式的化学计量关系，反应对应的电量为 53.6 Ah，放电时消耗 196 g 的 H_2SO_4 ，并生成 36.0 g 的 H_2O 。等价地，每安培小时的消耗量和生成量分别为 3.66 和 0.672 g Ah^{-1} 。对于 120 Ah，两者分别为 439 g 和 80.6 g。充电时，消耗与生成的关系相反。
- 7.3 纯 H_2SO_4 的最小初始用量为

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 634 \text{ g},$$

这些硫酸包含在充电后约 1.72 kg 的电解液中。

- 7.4

$$V_{\text{charged}} - V_{\text{discharged}} = 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3 = 0.106 \text{ L}.$$

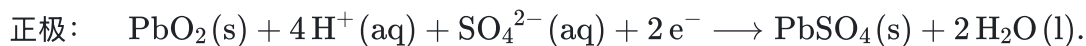
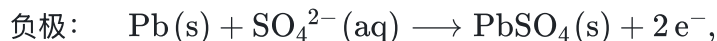
放电时电解液的体积减小。

解答

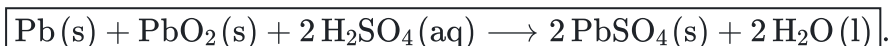
7.1

放电过程中，金属铅被氧化，氧化态由 0 升至 +II，而二氧化铅中的铅被还原，氧化态由 +IV 降至 +II。两个电极上均生成硫酸铅。

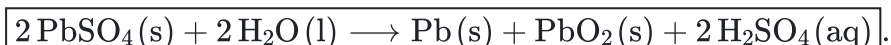
放电时的半反应为：



将两式相加，得到放电总反应：



充电过程中，外部电源驱动逆反应进行：



这里涉及的分子和离子为硫酸， $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$ ；水， O ；硫酸根离子， $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ ；以及氢离子， $[\text{H+}]$ 。水溶液中的氢离子表示溶剂化的质子。铅、二氧化铅和硫酸铅均为具有延展晶格结构的固相；分子 SMILES 无法描述它们的晶格。

7.2

采用以下摩尔质量：

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

按所写总反应方程式的化学计量关系，有两摩尔电子通过外电路。对应的电量为

$$Q_0 = (2 \text{ mol})(26.8 \text{ Ah mol}^{-1}) = 53.6 \text{ Ah}.$$

在这一反应进度下，放电消耗

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2 \text{ mol})(98.0 \text{ g mol}^{-1}) = 196 \text{ g}$$

并生成

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (2 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 36.0 \text{ g}.$$

因此，每转移一摩尔电子，就消耗一摩尔硫酸并生成一摩尔水。对于电量 Q ，有

$$m_{\text{消耗的硫酸}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{SO}_4), \quad m_{\text{生成的水}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{O}).$$

每安培小时对应的消耗量和生成量为

$$\frac{98.0}{26.8} = 3.66 \text{ g Ah}^{-1}, \quad \frac{18.0}{26.8} = 0.672 \text{ g Ah}^{-1}.$$

对于后续各问所考虑的 120 Ah 放电过程，

$$n(\text{e}^-) = \frac{120 \text{ Ah}}{26.8 \text{ Ah mol}^{-1}} = 4.47761 \text{ mol}.$$

因此，

$$\begin{aligned} a \equiv m_{\text{消耗的硫酸}} &= 4.47761(98.0) = 438.806 \text{ g}, \\ b \equiv m_{\text{生成的水}} &= 4.47761(18.0) = 80.5970 \text{ g}. \end{aligned}$$

充电时消耗相同质量的水，并重新生成相同质量的硫酸。

7.3

设 m_c 为充电后蓄电池中电解液的质量。其中硫酸的初始质量为

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687m_c.$$

放电后，硫酸的质量为 $0.3687m_c - a$ 。由于硫酸被消耗而水生成，电解液的总质量变为

$$m_d = m_c - a + b = m_c - 358.209 \text{ g}.$$

当 120 Ah 的放电使硫酸浓度恰好达到允许的下限时，初始用量最小：

$$\frac{0.3687m_c - a}{m_c - a + b} = 0.1435.$$

整理得，

$$m_c = \frac{a - 0.1435(a - b)}{0.3687 - 0.1435} = \frac{438.806 - 0.1435(358.209)}{0.2252} = 1720.26 \text{ g}.$$

因此，所需纯硫酸的初始质量为

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687(1720.26) = 634.261 \text{ g},$$

即

$$\boxed{m_{\text{acid},c} = 634 \text{ g}}.$$

作为检验，放电后电解液中含有的硫酸质量为

$$634.261 - 438.806 = 195.455 \text{ g}$$

溶液的质量为 1362.05 g，因此硫酸的质量分数为

$$\frac{195.455}{1362.05} \times 100\% = 14.35\%.$$

7.4

使用给定的密度，并在最后相减之前保留额外位数，

$$V_c = \frac{m_c}{\rho_c} = \frac{1720.26 \text{ g}}{1.28 \text{ g cm}^{-3}} = 1343.95 \text{ cm}^3.$$

放电后电解液的质量为

$$m_d = 1720.26 - 438.806 + 80.5970 = 1362.05 \text{ g},$$

因此其体积为

$$V_d = \frac{m_d}{\rho_d} = \frac{1362.05 \text{ g}}{1.10 \text{ g cm}^{-3}} = 1238.23 \text{ cm}^3.$$

于是

$$\boxed{V_c - V_d = 105.725 \text{ cm}^3 \approx 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

解答已与官方解答核对。