

IChO 1978

理论题与解答 · 波兰托伦 · 5 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1978/

题目 1: 铬矿石的分析

- a) 一种不含水的铬矿石由以下物质组成: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$ 、 MgCO_3 和 CaSiO_3 。
- b) 分析测得, 该矿石含有 45.6 % 的 Cr_2O_3 、7.98 % 的 Fe_2O_3 和 16.12 % 的 MgO 。
- c) 用浓盐酸处理该矿石时, 矿石中存在的铬化合物不与酸反应。
- d) 反应结束后, 用水充分洗涤矿石 (直至 Cl^- 检验呈阴性), 并将固体残渣干燥至恒重。

问题:

1.1 写出按 c) 所述用盐酸处理矿石时所发生反应的化学计量方程式和离子方程式。

1.2 计算:

- 矿石中各化合物的含量 (以质量百分数表示),
- 矿石中各化合物的物质的量。

1.3 计算按 d) 所述得到的干燥残渣中 Cr_2O_3 的含量 (以质量百分数表示)。

1.4 在一根玻璃管中装入足量的颗粒状 CaO , 装填后的玻璃管总质量为 412.02 g。将 c) 所述反应生成的气体干燥后通入该玻璃管。计算反应结束后玻璃管及其填充物的总质量。

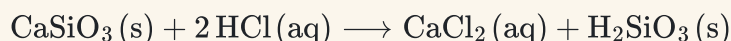
相对原子质量: $A_r(\text{Cr}) = 52.01$; $A_r(\text{Fe}) = 55.85$; $A_r(\text{Mg}) = 24.32$; $A_r(\text{Ca}) = 40.08$;

$A_r(\text{Si}) = 28.09$; $A_r(\text{C}) = 12.01$; $A_r(\text{O}) = 16.00$ 。

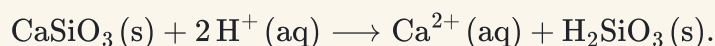
题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 分子方程式为



净离子方程式为



此处按惯例用 H_2SiO_3 表示沉淀出的水合二氧化硅。两种亚铬酸盐均保持不变。

- 1.2 以 100 g 矿石为基准:

化合物	质量百分数	每 100 g 矿石中的物质的量
亚铬酸亚铁, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$	22.4%	0.0999 mol
亚铬酸镁, $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$	38.5%	0.200 mol

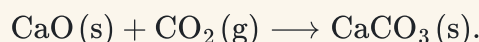
化合物	质量百分数	每 100 g 矿石中的物质的量
碳酸镁, MgCO_3	16.8%	0.200 mol
硅酸钙, CaSiO_3	22.3%	0.192 mol

对于质量为 m 的矿石样品, 将这些物质的量乘以 $m/(100 \text{ g})$ 。

- 1.3 假设水合二氧化硅经干燥转化为无水二氧化硅 SiO_2 ,

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 63.0\%$$

- 1.4 氧化钙吸收二氧化碳:



对于质量为 m 的矿石样品,

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 \text{ g} + 0.08792 m.$$

若 $m = 100 \text{ g}$, 则最终质量为 420.81 g 。所给题目未指明矿石质量, 因此无法给出无附加条件的数值答案。

解答

1.1 — 与盐酸的反应

题目明确说明, 两种亚铬酸盐均不发生反应。

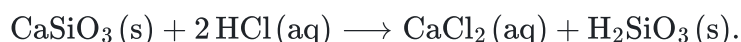
碳酸镁与酸反应, 是因为碳酸根离子质子化后生成二氧化碳和水。氯化镁留在溶液中:



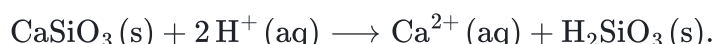
消去旁观离子氯离子, 得到



硅酸钙与酸反应, 生成可溶性氯化钙和不溶性水合二氧化硅, 后者按惯例写作偏硅酸:



其净离子方程式为



这里所用分子和离子的名称及 SMILES 如下:

物种	名称	SMILES
HCl	氯化氢; 其水溶液为盐酸	Cl
H^+	氢离子	[H+]
Cl^-	氯离子	[Cl-]
Mg^{2+}	镁(II)离子	[Mg+2]
Ca^{2+}	钙(II)离子	[Ca+2]
CO_3^{2-}	碳酸根离子, 存在于碳酸盐中	[O-]C(=O)[O-]
CO_2	二氧化碳	O=C=O
H_2O	水	O

形式上的单体偏硅酸 H_2SiO_3 可用 $\text{o}[\text{Si}](=\text{O})\text{o}$ 表示。实际沉淀为水合二氧化硅网络；这一分子 SMILES 并不能描述其聚合结构。同样，晶态盐、亚铬酸盐和固态氧化物均为具有延展结构的固体，其晶体结构无法用单个分子的 SMILES 表示。离子的 SMILES 也未表示水溶液中的水合作用。

1.2 — 组成与物质的量

选择 **100 g 矿石** 作为计算基准。由于未给出实际样品质量，这是一种方便的归一化处理方式。

所报告的氧化物百分含量是**分析结果折算为相应氧化物的含量**，并非矿石中另外存在的化合物。因此，分析结果对应于：

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 45.6 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7.98 \text{ g}, \quad m(\text{MgO}) = 16.12 \text{ g}.$$

用较简短的化学式 FeCr_2O_4 和 MgCr_2O_4 表示这两种亚铬酸盐。设它们的物质的量分别为 x 和 y ，碳酸镁和硅酸钙的物质的量分别为 z 和 t 。

根据所给原子质量计算得到所需的摩尔质量如下：

化合物	摩尔质量 / g mol^{-1}
Cr_2O_3	152.02
Fe_2O_3	159.70
MgO	40.32
FeCr_2O_4	223.87
MgCr_2O_4	192.34
MgCO_3	84.33
CaSiO_3	116.17

所有铁均存在于亚铬酸亚铁中。折算后的每摩尔氧化铁(III)代表两摩尔铁，因此

$$x = 2 \frac{7.98 \text{ g}}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0999374 \text{ mol}.$$

任一种亚铬酸盐的每个化学式单位均含有两个铬原子，因此每摩尔亚铬酸盐折算后对应一摩尔氧化铬(III)：

$$x + y = \frac{45.6 \text{ g}}{152.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2999605 \text{ mol}.$$

于是

$$y = 0.2999605 - 0.0999374 = 0.2000231 \text{ mol}.$$

镁存在于亚铬酸镁和碳酸镁中。二者每个化学式单位均含有一个镁原子，因此

$$y + z = \frac{16.12 \text{ g}}{40.32 \text{ g mol}^{-1}} = 0.3998016 \text{ mol},$$

从而

$$z = 0.3998016 - 0.2000231 = 0.1997784 \text{ mol}.$$

保留额外位数以避免舍入误差，所得质量为

$$\begin{aligned} m(\text{FeCr}_2\text{O}_4) &= (0.0999374)(223.87) \text{ g} = 22.37298 \text{ g}, \\ m(\text{MgCr}_2\text{O}_4) &= (0.2000231)(192.34) \text{ g} = 38.47245 \text{ g}, \\ m(\text{MgCO}_3) &= (0.1997784)(84.33) \text{ g} = 16.84732 \text{ g}. \end{aligned}$$

由于矿石仅由上述物质和硅酸钙组成，

$$m(\text{CaSiO}_3) = 100 - 22.37298 - 38.47245 - 16.84732 = 22.30725 \text{ g},$$

因此

$$t = \frac{22.30725 \text{ g}}{116.17 \text{ g mol}^{-1}} = 0.1920225 \text{ mol}.$$

以 100 g 为基准时, 以克为单位的质量数值等于质量百分数的数值。舍入后即得答案中所列结果。

1.3 — 干燥残渣中的铬含量

洗涤除去了溶解的氯化镁、氯化钙以及过量盐酸。残渣中含有两种未发生变化的亚铬酸盐和二氧化硅沉淀。

采用干燥使水合二氧化硅脱水这一常规假设,



因此, 每摩尔硅酸钙最终留下一摩尔二氧化硅。其摩尔质量为

$$M(\text{SiO}_2) = 28.09 + 2(16.00) = 60.09 \text{ g mol}^{-1},$$

其质量为

$$m(\text{SiO}_2) = (0.1920225 \text{ mol})(60.09 \text{ g mol}^{-1}) = 11.53863 \text{ g}.$$

因此

$$m_{\text{residue}} = 22.37298 + 38.47245 + 11.53863 = 72.38406 \text{ g}.$$

所有铬均保留在残渣中, 因此其折算为氧化铬(III)的质量仍为 45.6 g:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{45.6}{72.38406} \times 100\% = 62.9973\% \approx \boxed{63.0\%}.$$

该百分数表示的是折算为氧化物的铬含量; 并不意味着生成了游离的氧化铬(III)。

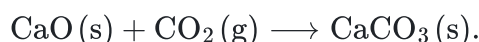
1.4 — 吸收管的最终质量

逸出的气体是二氧化碳, 仅由碳酸镁产生:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{MgCO}_3) = 0.1997784 \text{ mol}$$

以上为每 100 g 矿石所产生的量。

将气体干燥后, 用氧化钙吸收, 生成碳酸钙:



由于氧化钙足量, 吸收管增加的质量等于二氧化碳的全部质量。利用

$$M(\text{CO}_2) = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1},$$

可得每 100 g 矿石使吸收管增加的质量为

$$\Delta m = (0.1997784 \text{ mol})(44.01 \text{ g mol}^{-1}) = 8.79225 \text{ g}.$$

因此, 对于实际质量为 m 的矿石,

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 \text{ g} + (8.79225 \text{ g}) \frac{m}{100 \text{ g}}.$$

对于 100 g 样品, 上式变为

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 + 8.79225 \approx \boxed{420.81 \text{ g}}.$$

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: Fe²⁺ 和 Ca²⁺ 引起的水的硬度

某待测水样的暂时硬度为 10°, 永久硬度为 10°。水的硬度仅由阳离子 Fe²⁺ 和 Ca²⁺ 引起。

现有该水样 10.00 dm³。从中取出 100.00 cm³ 进行后续操作。用 H₂O₂ 溶液氧化水样, 然后加入氨水使其生成沉淀。将棕色沉淀干燥, 经适当加热后, 得到 0.01432 g 无水产物。

问题:

2.1 计算待测水样中 Fe²⁺ 与 Ca²⁺ 的物质的量之比。

2.2 在另一实验中, 再次使用 10.00 dm³ 该水样。首先除去由阳离子 Ca²⁺ 引起的暂时硬度, 再加入 Na₃PO₄ 除去由阳离子 Fe²⁺ 引起的永久硬度。假设在所分析的 10.00 dm³ 水样中, 只有一半的阳离子 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺, 计算沉淀的质量 (以无水形式计)。计算结果应精确到小数点后两位。用整数比表示物质的量之比。

1° 硬度 = 10 mg CaO 存在于 1 dm³ 水中时对应的硬度。

相对原子质量:

$$\begin{aligned} A_r(\text{Ca}) &= 40.08; & A_r(\text{Fe}) &= 55.85; & A_r(\text{C}) &= 12.01; \\ A_r(\text{H}) &= 1.01; & A_r(\text{P}) &= 31.00; & A_r(\text{O}) &= 16.00. \end{aligned}$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 题目预期的物质的量整数比近似为

$$\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1.$$

按题目印出的数值数据计算, 得到 1.01150 : 1。

- 2.2: 两个除硬阶段所得无水沉淀的总质量为

$$4.20 \text{ g}.$$

仅铁的磷酸盐沉淀的质量为 2.42 g。这些结果保留了实测铁含量和总硬度。

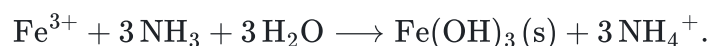
解答

2.1 — 铁与钙的物质的量之比的测定

过氧化氢将二价铁氧化为三价铁。以酸性条件下的形式写出的配平氧化反应方程式为



随后加入氨水, 生成棕色含水氢氧化铁沉淀, 通常表示为 Fe(OH)₃:



在题目所设定的重量分析过程中, 钙留在溶液中。加热铁的沉淀, 使其失水, 得到无水氧化铁:



因此, 称量的产物为 Fe₂O₃, 其摩尔质量为

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，所分取的 100.00 cm^3 水样中原有铁的物质的量为

$$n_{\text{Fe}} = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2(0.01432 \text{ g})}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 1.7933626 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

总硬度为

$$10^\circ + 10^\circ = 20^\circ,$$

相当于每立方分米水中含有 200 mg CaO 。因此，所分取水样中相当的 CaO 质量为

$$m_{\text{CaO,equiv}} = (0.200 \text{ g dm}^{-3})(0.10000 \text{ dm}^3) = 0.02000 \text{ g}.$$

两种引起硬度的阳离子均为二价，因此任一种阳离子每摩尔所产生的硬度都与一摩尔 CaO 相同。由于

$$M(\text{CaO}) = 40.08 + 16.00 = 56.08 \text{ g mol}^{-1},$$

可得

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Ca}} = \frac{0.02000}{56.08} = 3.5663338 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此

$$n_{\text{Ca}} = (3.5663338 - 1.7933626) \times 10^{-4} = 1.7729713 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

且

$$\frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Ca}}} = \frac{1.7933626}{1.7729713} = 1.01150.$$

因此，题目预期的简单整数比近似为

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

下文采用未经舍入的物质的量，而不强行采用精确的 $1 : 1$ 比值。

2.2 — 无水沉淀的质量

本实验所用水样体积为上述分取水样体积的 100 倍。因此，

$$n_{\text{Fe,total}} = 0.017933626 \text{ mol}, \quad n_{\text{Ca}} = 0.017729713 \text{ mol}.$$

通过加热使碳酸钙沉淀，除去钙引起的暂时硬度：



其摩尔质量和沉淀质量分别为

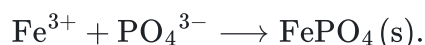
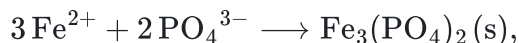
$$M(\text{CaCO}_3) = 40.08 + 12.01 + 3(16.00) = 100.09 \text{ g mol}^{-1},$$

$$m(\text{CaCO}_3) = (0.017729713)(100.09) = 1.774567 \text{ g}.$$

一半的铁仍为二价铁，另一半被氧化为三价铁：

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{3+}) = \frac{0.017933626}{2} = 0.008966813 \text{ mol}.$$

加入磷酸三钠可提供磷酸根离子。两个沉淀反应为



产物分别为磷酸亚铁和磷酸铁。它们的物质的量为

$$n(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{0.008966813}{3} = 0.002988938 \text{ mol},$$

$$n(\text{FePO}_4) = 0.008966813 \text{ mol}.$$

按无水化学式计算摩尔质量,

$$M(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = 3(55.85) + 2[31.00 + 4(16.00)] = 357.55 \text{ g mol}^{-1},$$
$$M(\text{FePO}_4) = 55.85 + 31.00 + 4(16.00) = 150.85 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此,

$$m(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = (0.002988938)(357.55) = 1.068695 \text{ g},$$
$$m(\text{FePO}_4) = (0.008966813)(150.85) = 1.352644 \text{ g}.$$

因此, 仅磷酸盐沉淀的质量为

$m_{\text{phosphates}} = 1.068695 + 1.352644 = 2.421338 \text{ g} \approx 2.42 \text{ g}.$

计入第一阶段析出的碳酸钙沉淀, 得到

$m_{\text{all precipitates}} = 1.774567 + 2.421338 = 4.195905 \text{ g} \approx 4.20 \text{ g}.$

所用化学物种的名称和 SMILES

对于离子固体, 下列以点分隔的 SMILES 表示形式上的化学式单元。它们不描述晶格、水合情况或金属的配位几何构型; 含水氢氧化铁并不是独立的分子物种。

物种及名称	SMILES
Fe ²⁺ , 亚铁离子	[Fe+2]
Fe ³⁺ , 铁离子	[Fe+3]
Ca ²⁺ , 钙离子	[Ca+2]
H ⁺ , 氢离子	[H+]
H ₂ O ₂ , 过氧化氢	OO
H ₂ O, 水	O
NH ₃ , 氨	N
NH ₄ ⁺ , 铵离子	[NH4+]
Fe(OH) ₃ , 氢氧化铁	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
Fe ₂ O ₃ , 氧化铁	[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]
CaO, 氧化钙	[Ca+2].[O-2]
HCO ₃ ⁻ , 碳酸氢根离子	OC(=O)[O-]
CO ₂ , 二氧化碳	O=C=O
CaCO ₃ , 碳酸钙	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Na ₃ PO ₄ , 磷酸三钠	[Na+].[Na+].[Na+].[O-]P(=O)([O-])[O-]
PO ₄ ³⁻ , 磷酸根离子	[O-]P(=O)([O-])[O-]
Fe ₃ (PO ₄) ₂ , 磷酸亚铁	[Fe+2].[Fe+2].[Fe+2].[O-]P(=O)([O-])[O-].[O-]P(=O)([O-])[O-]
FePO ₄ , 磷酸铁	[Fe+3].[O-]P(=O)([O-])[O-]

解答已与官方解答核对。

题目 3：镀铬

镀铬通常通过在铬酸溶液中进行电解来实现。待镀铬的物件作为阴极。阳极是一种在给定条件下呈惰性的合金，即它既不发生化学反应，也不发生电化学反应。

向一个电解槽中加入 100.0 dm^3 水溶液，每 1 dm^3 该溶液含有 0.230 kg 铬酸酐。

电解时，以 1500 A 的电流通过电解液，持续 10.0 小时。电解后，阴极的质量增加了 0.679 kg 。

气体体积之比为

$$\frac{V_C}{V_A} = 1.603$$

其中， V_C 是阴极析出气体的体积，而 V_A 是阳极析出气体的体积。两者均在相同条件下测量。

问题

3.1 沉积 0.679 kg 铬所用的电荷量占总电荷量的百分之几？

3.2 计算：

a) 在阴极和阳极作为副产物析出的两种气体的体积比（在标准温度和压力条件下，即 STP），

b) 阴极和阳极上分别发生的相应析气反应的电流效率。

如果你发现计算所得数据与题目所给数据之间存在不一致，请尝试解释电解槽中还会发生什么此前未考虑的过程。

写出电极反应相应的总反应方程式，并在可能的情况下修正先前的计算。

题目译自官方英文原文。

答案

- **3.1:** 用于沉积铬的电荷量所占的比例为 14.0% 。
- **3.2(a):** 阴极析出的气体为氢气，阳极析出的气体为氧气。仅考虑铬沉积和气体析出时，预测得到 $V_C/V_A = 1.720$ 。计入铬(VI)/铬(III)闭合循环后，可得到实测比值 1.603 ，修正后的 STP 下的体积为

$$V_C = 3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3, \quad V_A = 2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3.$$

- **3.2(b):** 最初计算得到的析气电流效率为：氢气 86.0% ，氧气 100% 。修正后的电流效率为

$$\eta_{\text{H}_2} = 56.5\%, \quad \eta_{\text{O}_2} = 70.5\%.$$

铬(VI)还原为铬(III)及其逆向氧化反应在各自相应的电极上均消耗 29.5% 的电荷量。

解答

采用

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}) = 52.00 \text{ g mol}^{-1},$$

以及 STP 下的理想气体摩尔体积 $V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ，这里 STP 取为 273.15 K 和 1 atm 。

下文使用的化学物种如下：

物种	名称	SMILES
CrO ₃	氧化铬(VI), 铬酸酐	O=[Cr](=O)=O
H ₂ CrO ₄	铬酸	O=[Cr](=O)(O)O
Cr ³⁺	铬(III)离子	[Cr+3]
H ⁺	氢离子, 质子	[H+]
H ₂ O	水	O
H ₂	氢气	[H][H]
O ₂	氧气	O=O
Cr	铬	[Cr]

离子的 SMILES 省略了水合状态, [Cr] 表示一个原子, 而非金属晶格。该氧化物的 SMILES 是一种形式上的分子表示; o=o 未指明氧气的三重态基态。在下文的配平方程式中, 溶解态铬(VI)形式上以 H₂CrO₄ 表示。

3.1 — 用于铬沉积的电荷量

铬的初始氧化态为 +6, 因此将其净还原为金属时, 每个铬原子需要六个电子:



通过的总电荷量为

$$Q = It = (1500 \text{ A})(10.0 \times 3600 \text{ s}) = 5.40 \times 10^7 \text{ C}.$$

沉积铬的物质的量为

$$n_{\text{Cr}} = \frac{679 \text{ g}}{52.00 \text{ g mol}^{-1}} = 13.0577 \text{ mol}.$$

因此,

$$Q_{\text{Cr}} = 6Fn_{\text{Cr}} = 7.559 \times 10^6 \text{ C},$$

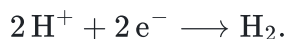
且

$$\eta_{\text{Cr}} = \frac{Q_{\text{Cr}}}{Q} \times 100\% = 14.0\%.$$

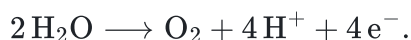
这是铬(VI)整体还原为金属铬所需的电荷量, 与中间还原步骤无关。

3.2(a) — 气体体积比的初步计算

在酸性电解液中, 阴极析出氢气:



在惰性阳极上, 水可被氧化为氧气:



首先假设这些析气反应和铬沉积是仅有的电极反应。则

$$n_{\text{H}_2}^{(0)} = \frac{Q - Q_{\text{Cr}}}{2F} = 240.66 \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2}^{(0)} = \frac{Q}{4F} = 139.92 \text{ mol}.$$

在相同温度和压力下, 气体体积与物质的量成正比。因此,

$$\begin{aligned}\left(\frac{V_C}{V_A}\right)_0 &= \frac{(Q - Q_{Cr})/(2F)}{Q/(4F)} \\ &= 2\left(1 - \frac{Q_{Cr}}{Q}\right) \\ &= \boxed{1.720}.\end{aligned}$$

相应的初步计算得到的 STP 下的体积约为：氢气 $5.39 \times 10^3 \text{ dm}^3$ ，氧气 $3.14 \times 10^3 \text{ dm}^3$ 。两者之比与实测值 1.603 不同。

3.2(b) — 初步计算的电流效率

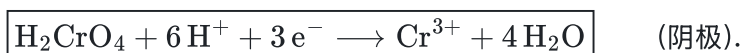
在相同的初始假设下，

$$\begin{aligned}\eta_{H_2}^{(0)} &= \frac{Q - Q_{Cr}}{Q} \times 100\% = \boxed{86.0\%}, \\ \eta_{O_2}^{(0)} &= \frac{Q}{Q} \times 100\% = \boxed{100\%}.\end{aligned}$$

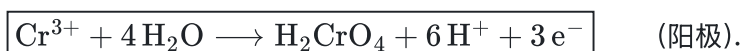
这一差异表明，该反应模型并不完整。

3.2 — 其他电极反应与修正计算

铬(VI)还可以还原为溶解态铬(III)，而不沉积金属或析出气体：



随后，铬(III)可在阳极被重新氧化：



惰性阳极可以使这种溶解态物种的氧化反应在其表面发生，同时自身保持化学性质不变。

对于一个铬(III)无净积累的**闭合氧化还原循环**，发生这两个方向相反的电子反应的铬的物质的量相等。因此，在每个电极上，该循环均分配到相同的电荷量 Q_s 。

定义电荷量分数

$$d = \frac{Q_{Cr}}{Q} = 0.139986, \quad s = \frac{Q_s}{Q}.$$

分别对两个电极进行电荷量衡算，得到

$$\eta_{H_2} = 1 - d - s, \quad \eta_{O_2} = 1 - s,$$

其中，效率以分数而非百分数表示。由于每生成一个氢分子需要两个电子，而每析出一个氧分子释放四个电子，

$$1.603 = \frac{V_C}{V_A} = 2 \frac{1 - d - s}{1 - s}.$$

整理得，

$$(2 - 1.603)(1 - s) = 2d,$$

所以

$$1 - s = \frac{2(0.139986)}{0.397} = 0.705218, \quad s = 0.294782.$$

因此，

$$\boxed{\eta_{O_2} = 70.5\%},$$

$$\eta_{\text{H}_2} = (1 - 0.139986 - 0.294782) \times 100\% = 56.5\%.$$

完整的电荷量分配如下：

电极	净过程	电荷量百分比
阴极	铬(VI)转化为沉积的铬	14.0%
阴极	循环中铬(VI)转化为铬(III)	29.5%
阴极	析氢	56.5%
阳极	循环中铬(III)转化为铬(VI)	29.5%
阳极	析氧	70.5%

每个电极的百分比之和均为 100%。

修正后的气体物质的量为

$$n_{\text{H}_2} = \frac{\eta_{\text{H}_2} Q}{2F} = 158.172 \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{\eta_{\text{O}_2} Q}{4F} = 98.6727 \text{ mol}.$$

使用未经舍入的数值，

$$V_{\text{C}} = n_{\text{H}_2} V_{\text{m}} = 3545.28 \text{ dm}^3 \approx \boxed{3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3},$$

$$V_{\text{A}} = n_{\text{O}_2} V_{\text{m}} = 2211.65 \text{ dm}^3 \approx \boxed{2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3},$$

且

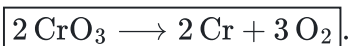
$$\frac{V_{\text{C}}}{V_{\text{A}}} = 1.603.$$

总反应衡算

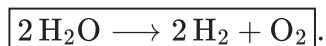
氧化还原循环的两个半反应相加时相互抵消。铬沉积与析氧反应耦合，得到



或者用原始的酸酐表示为，



伴随发生的水电解净反应为



因此，一个有用的独立化学计量检验关系为

$$n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} n_{\text{Cr}} + \frac{1}{2} n_{\text{H}_2},$$

修正后的物质的量满足此关系。

镀液最初含有 23.0 kg 的 CrO_3 。沉积过程的净消耗量仅为

$$(13.0577 \text{ mol})(100.00 \text{ g mol}^{-1}) = 1.31 \text{ kg}$$

；铬(VI)/铬(III)闭合循环不会造成额外的净消耗。

解答已与官方解答核对。

题目 4：密闭容器中乙烷的热分解

将一个体积为 5.0 dm^3 的容器在温度为 300 K 、标准大气压的条件下充满乙烷，然后密封。随后将装有气体的容器加热，并在不同温度下测量其中的压力。得到以下数据：

$T \text{ (K)}$	实测压力 $p \text{ (kPa)}$	计算压力 $p' \text{ (kPa)}$
300	101.25	
500	169.20	
800	276.11	
1000	500.48	

问题：

4.1 根据理想气体状态方程计算容器中乙烷的压力 p' ，并将数值填入上表的空白列中。

$$(R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

4.2 解释理论值 p' 与实测值 (p) 之间的差异。

4.3 写出较高温下容器中可能发生的反应的化学方程式。

4.4 计算在 800 和 1000 K 时乙烷的转化率 α 以及所发生反应的平衡常数 K_p 。

4.5 根据范特霍夫方程，两个不同温度下的平衡常数 K_p 之比满足：

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$
$$(\ln = 2.303 \log)$$

计算 $800 - 1000 \text{ K}$ 温度范围内反应热的平均值 $\overline{\Delta H}$ 。

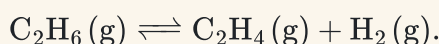
4.6 升高温度和增大压力对乙烷的转化率有何影响？

4.7 计算该计算结果的相对误差。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1 在 300 、 500 、 800 和 1000 K 时，分别为： $p' = 101.25, 168.75, 270.00, 337.50 \text{ kPa}$ 。
- 4.2 热分解使气体的物质的量增加，从而使压力高于乙烷不发生变化时的预测值。
- 4.3 乙烷 CC 发生脱氢反应，生成乙烯 $\text{C}=\text{C}$ 和氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ ：



- 4.4 在 800 K 时： $\alpha = 0.0226 = 2.26\%$ ， $K_p = 0.141 \text{ kPa}$ 。在 1000 K 时： $\alpha = 0.483 = 48.3\%$ ， $K_p = 152 \text{ kPa}$ 。这些 K_p 值采用压力商的定义；当 $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ 时，对应的无量纲值为 1.41×10^{-3} 和 1.52 。
- 4.5 每转化一摩尔乙烷， $\overline{\Delta H} = +232 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 4.6 升高温度使转化率增大；通过等温压缩增大压力使转化率减小。
- 4.7 将“相对误差”理解为 $|p' - p|/p$ ，则在 300 、 500 、 800 和 1000 K 时，其值分别为 $0, 0.266\%, 2.21\%, 32.6\%$ 。题目未对所求误差作出进一步说明。

解答

4.1

设 n_0 为乙烷的初始物质的量。在作为基准的计算中，乙烷的物质的量及容器体积保持不变：

$$p_0 V = n_0 R T_0, \quad p' V = n_0 R T.$$

两式相除，消去 n_0 和 V ：

$$p' = p_0 \frac{T}{T_0} = (101.25 \text{ kPa}) \frac{T}{300 \text{ K}}.$$

因此，填完后的表格为：

T (K)	实测 p (kPa)	计算 p' (kPa)
300	101.25	101.25
500	169.20	168.75
800	276.11	270.00
1000	500.48	337.50

4.2

上述计算假设加热不会改变化学组成。生成更多气体分子的反应会使气体的总物质的量增加，从而使其在给定温度和体积下的压力增大：

$$p = \frac{n_{\text{total}} R T}{V}.$$

在依次列出的四个温度下，压力的超出量为

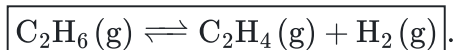
$$p - p' = 0, 0.45, 6.11, 162.98 \text{ kPa}$$

高温下压力的显著增加与乙烷的热分解相符。

500 K 时的微小差异也可能包含气体非理想性或实验误差的影响。所给数据无法区分这些因素的贡献。对于题目要求的平衡计算，我们假设气体具有理想气体行为，并将高温下超出的压力归因于下述反应。

4.3

一种可能的反应是脱氢反应：乙烷 C_2H_6 脱去氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ ，形成相应的烯烃——乙烯 $\text{C}=\text{C}$ ：



该方程式满足碳、氢原子守恒。每转化一摩尔乙烷，生成两摩尔气态产物，使气体的物质的量净增加一摩尔。这解释了观察到的压力增加。

4.4

将转化率定义为

$$\alpha = \frac{\text{已转化乙烷的物质的量}}{n_0}.$$

从纯乙烷开始，各物质的量为：

状态	C_2H_6	C_2H_4	H_2
初始时	n_0	0	0
平衡时	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

因此，

$$n_{\text{total}} = n_0(1 + \alpha), \quad p = p'(1 + \alpha),$$

并且

$$\alpha = \frac{p - p'}{p'}.$$

在 800 K 时,

$$\alpha_{800} = \frac{276.11 - 270.00}{270.00} = 0.0226296 \approx \boxed{2.26\%}.$$

在 1000 K 时,

$$\alpha_{1000} = \frac{500.48 - 337.50}{337.50} = 0.482904 \approx \boxed{48.3\%}.$$

对于理想气体, 每种气体的分压等于其物质的量乘以 RT/V 。因此,

$$p_{\text{C}_2\text{H}_6} = (1 - \alpha)p' = 2p' - p,$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = p_{\text{H}_2} = \alpha p' = p - p'.$$

采用压力商的定义,

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{\alpha^2 p'}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} = \boxed{\frac{(p - p')^2}{2p' - p}}.$$

各分压为:

T (K)	$p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (kPa)	$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (kPa)	p_{H_2} (kPa)
800	263.89	6.11	6.11
1000	174.52	162.98	162.98

由此可得,

$$K_{p,800} = \frac{(6.11)^2}{263.89} = 0.141468 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{0.141 \text{ kPa}},$$

$$K_{p,1000} = \frac{(162.98)^2}{174.52} = 152.203 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{152 \text{ kPa}}.$$

无量纲的热力学平衡常数包含标准压力:

$$K_{p,\text{dimensionless}} = \frac{(p_{\text{C}_2\text{H}_4}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}/p^\circ} = \frac{K_p}{p^\circ}.$$

当 $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ 时, 其值分别为 1.41×10^{-3} 和 1.52。两种定义得到的不同温度下平衡常数之比相同。

4.5

题目所印的范特霍夫方程中的第二个等号必须改为乘号。量纲一致的方程为

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

取 $T_1 = 1000 \text{ K}$ 和 $T_2 = 800 \text{ K}$,

$$\overline{\Delta H} = \frac{R \ln(K_{p,1000}/K_{p,800})}{1/800 - 1/1000}.$$

使用未经舍入的平衡常数,

$$\ln \frac{152.203 \dots}{0.141468 \dots} = 6.98089,$$

并且

$$\frac{1}{800} - \frac{1}{1000} = 2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

因此,

$$\overline{\Delta H} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(6.98089)}{2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}} = 2.32157 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}.$$

所以,

$$\boxed{\overline{\Delta H} \approx +232 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

该反应为吸热反应。

4.6

升高温度有利于吸热的正反应, 因此会增大乙烷的平衡转化率。

在恒定温度下通过压缩增大压力, 有利于平衡向气体分子数较少的一侧移动。按反应方程式的化学计量数, 反应物一侧含有一摩尔气体, 而产物一侧含有两摩尔气体; 因此压缩会使转化率减小。

这一点也可由下式得出:

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \implies \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}}.$$

温度固定时, K_p 为常数, 因此增大 p 会使 α 减小。

在题述实验中, 加热刚性容器会使温度、压力和转化率同时上升; 压力并非通过压缩而独立增大。

4.7

题目未说明要求哪项计算结果的相对误差。可以直接进行的比较是计算压力与实测压力之间的比较。

以实测压力为基准, 将相对偏差的大小定义为

$$\boxed{\varepsilon_p = \frac{|p' - p|}{p} \times 100\%}.$$

如果所求的量是相对于计算压力的压力超出量, 则其分母为 p' 。两种定义给出的结果如下:

$T \text{ (K)}$	$\frac{ p' - p }{p} \times 100\%$	$\frac{ p - p' }{p'} \times 100\%$
300	0%	0%
500	0.266%	0.267%
800	2.21%	2.26%
1000	32.6%	48.3%

例如, 在 1000 K 时,

$$\varepsilon_p = \frac{500.48 - 337.50}{500.48} \times 100\% = 32.5647\ldots\%.$$

在假定的反应模型下, 最后一列等于 100α 。这些偏差定量反映了组成不变假设下压力预测的失效程度。如果没有测量不确定度或独立的参考值, 就无法确定 α 、 K_p 或 $\overline{\Delta H}$ 的数值不确定度或相对误差。

解答已与官方解答核对。

题目 5：煤焦油中的液态化合物 X

将质量为 1.06 g 的某种液态有机化合物 X（存在于煤焦油中）燃烧，生成 0.90 g 水和 3.52 g 二氧化碳。其蒸气的密度是氮气的 3.79 倍。

用热的 $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合物氧化化合物 X。从反应混合物中分离出一种无色晶体物质 A。它可溶于 NaOH 或 NaHCO_3 的水溶液。

化合物 A 加热时失水，转化为化合物 B。化合物 B 在 H_2SO_4 或 ZnCl_2 存在下与苯酚缩合，生成一种经常用作酸碱指示剂的物质 Y。

化合物 A 和化合物 B 分别与过量的 1-丁醇一起加热（加入几滴浓 H_2SO_4 溶液），均生成同一种液态化合物 C。

如果认为碳原子在有机化合物中倾向于形成四个键，则可以在形式上为化合物 X 写出两种不同的结构式。然而，这样写出的结构式并不对应于分子 X 的化学结构，因为迄今尚无人成功制备出这两种假想的异构体。

Haayman 和 Witbaut 于 1941 年在 CH_3Cl 溶液中对化合物 X 进行了臭氧化反应。臭氧化物水解后，发现水层中含有三种不同的有机化合物，其物质的量之比为 $\text{D} : \text{E} : \text{F} = 3 : 2 : 1$ 。其中只有两种在温和氧化条件下生成新化合物 G 和 H，第三种在这些条件下保持不变，但在较强氧化剂（例如 H_2O_2 ）作用下，会生成一种众所周知、具有特征性刺激气味的液态化合物 I。

将一份纯净的无水化合物 G 样品溶于 1 摩尔每升的 H_2SO_4 水溶液中，再用 0.05 摩尔每升的 KMnO_4 标准溶液滴定所得溶液。0.288 g 物质 G 消耗了 25.6 cm^3 的 KMnO_4 溶液。

问题：

5.1 写出化合物 X 的分子式。

5.2 根据题目中的信息和数据，写出生成产物 A、B 和 C 的反应的化学方程式。

5.3 给出化合物 Y 的名称，并写出其合成反应的方程式。写出它在酸性和碱性溶液中的结构式及颜色。

5.4 写出化合物 X 的两种形式结构式，以及根据最新研究结果得到的更准确的结构式。

5.5 写出化合物 X 臭氧分解的化学方程式，用以解释为什么臭氧化物水解后，水层中化合物 D、E 和 F 的物质的量之比为 3 : 2 : 1。

5.6 写出生成化合物 G、H 和 I 的反应的化学方程式。

5.7 已知另一种液态有机化合物也存在于煤焦油中，且是化合物 X 的衍生物，请写出它过去使用的两种形式结构式，以及更准确的现代结构式。历史上，哪位著名化学家的名字与这种母体化合物的结构式有关？它的臭氧分解产物是什么？

5.8 在方程式中相应化合物的下方写出物质 X、Y、A – I 的名称。

注：

计算时使用：

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g mol}^{-1}.$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 C_8H_{10} 。X 是 *o*-二甲苯，即 1,2-二甲基苯。
- 5.2 氧化生成 A，邻苯二甲酸；脱水生成 B，邻苯二甲酸酐。二者分别与过量的 1-丁醇发生酯化反应，均生成 C，邻苯二甲酸二*n*-丁酯。
- 5.3 Y 是酚酞，由一分子 B 与两分子苯酚反应，并脱去一分子水而形成。其中性内酯为无色；在通常的碱性指示剂变色范围内，其醌式二阴离子呈粉红色 / 品红色。
- 5.4 甲基位于环的 1 位和 2 位时，两种形式上的凯库勒结构的双键分别位于 $1 = 2, 3 = 4, 5 = 6$ 和 $2 = 3, 4 = 5, 6 = 1$ 。实际分子具有离域的芳香环。
- 5.5 D = 乙二醛，E = 甲基乙二醛，F = 丁二酮。两种形式断裂模式分别生成 $D + 2E$ 和 $2D + F$ ；两者贡献相等时得到 $D : E : F = 3 : 2 : 1$ 。
- 5.6 G = 草酸，H = 丙酮酸，I = 乙酸。温和氧化使 D 转化为 G、E 转化为 H；过氧化物使 F 断裂，生成两分子 I。滴定结果证实 G 为无水草酸， $M = 90 \text{ g mol}^{-1}$ 。
- 5.7 题目所指的母体化合物是苯，c1ccccc1，其结构在历史上与 August Kekulé (奥古斯特·凯库勒) 有关。在生成羰基化合物的臭氧分解处理中，每分子苯生成三分子乙二醛。题目中关于衍生物关系的表述颠倒了。
- 5.8 完整的物质对应表如下：

标号	名称	SMILES
X	<i>o</i> -二甲苯；1,2-二甲基苯	<chem>Cc1ccccc1C</chem>
Y	酚酞，中性内酯	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
A	邻苯二甲酸；苯-1,2-二甲酸	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem>
B	邻苯二甲酸酐	<chem>O=C1OC(=O)c2ccccc21</chem>
C	邻苯二甲酸二 <i>n</i> -丁酯	<chem>CCCCOC(=O)c1ccccc1C(=O)OCCCC</chem>
D	乙二醛；1,2-乙二醛	<chem>O=CC=O</chem>
E	甲基乙二醛；2-氧代丙醛	<chem>CC(=O)C=O</chem>
F	丁二酮；2,3-丁二酮	<chem>CC(=O)C(=O)C</chem>
G	草酸；乙二酸	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
H	丙酮酸；2-氧代丙酸	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
I	醋酸；乙酸	<chem>CC(=O)O</chem>

解答

5.1 — X 的分子式

由燃烧产物可得碳和氢的物质的量：

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{3.52 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0800 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.90 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

保留中间计算位数，相应的质量为

$$m(\text{C}) = 0.960 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.100 \text{ g}.$$

二者之和等于样品质量 1.060 g。因此，分析结果表明样品完全由碳和氢组成。

原子数之比为

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0.0800 : 0.100 = 4 : 5,$$

所以最简式为 C_4H_5 ，其对应的摩尔质量为

$$4(12) + 5(1) = 53 \text{ g mol}^{-1}.$$

在相同温度和压强下，气体密度与摩尔质量成正比。取 $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ ，

$$M(\text{X}) = 3.79(28) = 106.12 \text{ g mol}^{-1} \approx 106 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$\frac{M(\text{X})}{M(\text{C}_4\text{H}_5)} \approx \frac{106}{53} = 2, \quad \boxed{\text{X} = \text{C}_8\text{H}_{10}}.$$

其不饱和度为

$$\frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4,$$

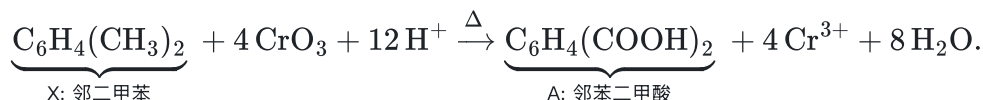
这与存在一个苯环相符。

5.2 — A、B 和 C 的鉴定与生成

可溶于碳酸氢盐水溶液表明该物质具有酸性，此处为羧酸。加热生成酸酐，随后与苯酚缩合生成指示剂，据此可确定这对化合物为邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐。

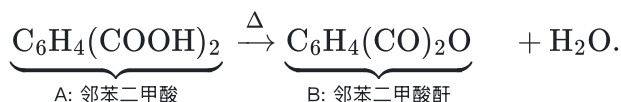
邻苯二甲酸的两个羧基相邻，容易形成五元环状酸酐。因此，X 的两个甲基必须相邻：它是 *o*-二甲苯。热的六价铬氧化剂将每个甲基氧化为羧基。

在酸性溶液中，完全配平的方程式为



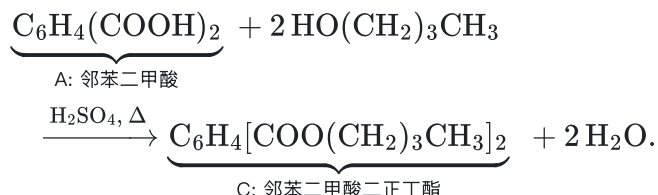
这些芳香化合物的结构简式中，两个取代基占据环上相邻的位置。

加热 A 使其脱水：

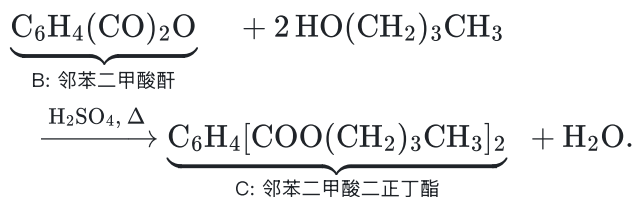


在 B 中，两个酰基之间的氧原子使环闭合，形成与苯环稠合的五元酸酐环。

过量的 1-丁醇， CCCCO ，使 A 的两个羧基均发生酯化：

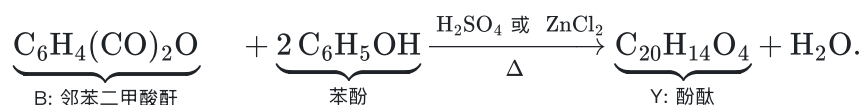


以 B 为原料得到相同的二酯，但净生成的水只有一分子：



5.3 — 酚酞：合成、结构和颜色

邻苯二甲酸酐与两分子苯酚 (Oc1ccccc1) 缩合，生成酚酞：



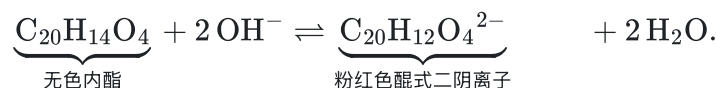
相关结构如下：

介质	形态、名称和颜色	SMILES
酸性	中性酚酞内酯； 无色	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
碱性，通常的指示剂 变色范围	酚酞醌式二阴离子； 粉红色 / 品红色	<chem>O=C([O-])c1ccccc1C(c1ccc([O-])cc1)=C1C=CC(=O)C=C1</chem>

绘制酸性条件下的结构时，画出一个苯酞环，其四面体构型的碳原子上连接两个**对羟基苯基**。

对于碱性条件下的结构，将内酯环打开，形成一个**邻位羧酸根基团**。在所示的共振式中，中心碳原子以双键连接一个醌式环，并以单键连接一个对位酚氧负离子环。电荷与共轭体系是离域的；这一条 SMILES 仅表示其中一个共振式。

总的酸碱转化为



开环及由此产生的共轭体系扩展解释了可见的颜色。上述碱性条件下的颜色指正常的指示剂变色范围；在碱性极强的溶液中，还可能发生进一步变化。

5.4 — X 的两种形式结构和芳香结构

将环上碳原子从 1 到 6 依次编号，甲基连接在 1 位和 2 位。

o-二甲苯的表示方式	环上双键	SMILES
凯库勒共振式 K_1	$1 = 2, 3 = 4, 5 = 6$	<chem>CC1=C(C)C=CC=C1</chem>
凯库勒共振式 K_2	$2 = 3, 4 = 5, 6 = 1$	<chem>CC1C(C)=CC=CC=1</chem>
离域的芳香结构	不存在固定的交替定域键	<chem>Cc1ccccc1C</chem>

在 K_1 中，两个连接甲基的环碳原子之间形式上为双键；在 K_2 中，它们之间形式上为单键。

现代结构的画法是在六边形内部画一个圆，并在两个相邻顶点上连接甲基。芳香环近似为平面，具有六个离域的 π 电子。

凯库勒结构图是**共振式**，而不是独立存在的异构体，也不是处于平衡中的不同分子。因此，化学软件可能将它们的 SMILES 转换为相同的芳香结构。

5.5 — 臭氧分解与 3 : 2 : 1 比例

形式上的臭氧分解断裂将定域双键中的每个碳原子转化为羰基碳：

- 连接氢的环碳原子变成醛羰基。
- 连接甲基的环碳原子变成酮羰基。

断开三个形式双键后，留下三个含两个环碳原子的片段，分别对应于剩余的三个环键。

形式模式	剩余的碳原子对	有机产物
K_1 : 断开 $1 = 2, 3 = 4, 5 = 6$	2-3, 4-5, 6-1	一分子乙二醛 D 和两分子甲基乙二醛 E

形式模式	剩余的碳原子对	有机产物
K_2 : 断开 2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	1-2, 3-4, 5-6	一分子丁二酮 F 和两分子乙二醛 D

因此, 两种形式断裂模式各发生一次, 得到

$$(D + 2E) + (2D + F) = 3D + 2E + F.$$

这再现了观察到的比例:

$$\boxed{D : E : F = 3 : 2 : 1}.$$

采用臭氧化物水解的常规形式配平方式, 以过氧化氢为共同生成的产物, 总方程式为



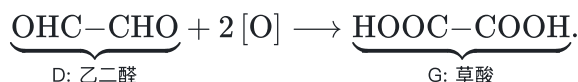
溶剂为氯甲烷, CCl_4 . 羰基产物按惯例写为未水合的形式。

这是对题目所给初始产物混合物的形式断裂解释。它并不意味着 X 含有两种独立存在的凯库勒异构体, 也不能仅凭共振就确定各反应途径的定量分支比例。

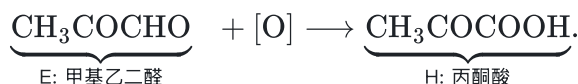
5.6 — G、H 和 I 的生成; 通过滴定验证

此处 [O] 表示由氧化剂提供的一个氧当量, 而不是游离氧原子中间体。

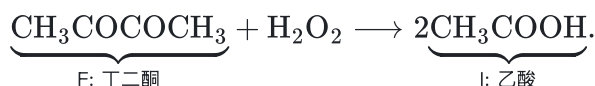
温和氧化将乙二醛的两个醛基均转化为羧基:



甲基乙二醛具有一个醛基和一个酮基。醛基氧化生成丙酮酸:

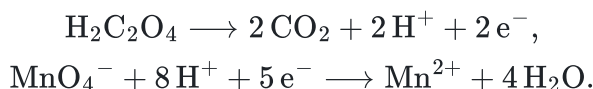


丁二酮具有两个酮基, 没有醛基, 这解释了它为何不被题目所述的温和氧化条件氧化。过氧化氢使其两个羰基碳之间的键断裂:

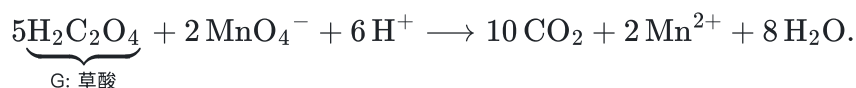


乙酸是一种熟知的液体, 具有类似食醋的刺激性气味。

滴定可以独立验证对 G 的鉴定。相关半反应为



合并两式, 得到



高锰酸根的物质量为

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0.05 \text{ mol L}^{-1} \times 25.6 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

根据 5 : 2 的化学计量比,

$$n(\text{G}) = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-) = 3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此，推得的摩尔质量为

$$M(G) = \frac{0.288 \text{ g}}{3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

对于无水草酸，

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2(1) + 2(12) + 4(16) = 90 \text{ g mol}^{-1},$$

与滴定数据完全吻合。

5.7 — 苯、凯库勒结构和臭氧分解

题目所指的基本化合物或母体化合物是**苯**。更准确地说，*o*-二甲苯是苯的二甲基衍生物。

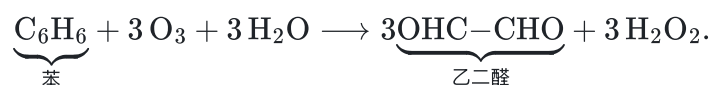
沿六元环采用固定编号：

苯的表示方式	环上双键	SMILES
第一种凯库勒共振式	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>
第二种凯库勒共振式	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	<chem>C1C=CC=CC=1</chem>
芳香结构	六个离域的 π 电子	<chem>c1ccccc1</chem>

相应的结构图为两个具有交替双键、且双键位置相互错开一条边的六边形，以及一个内部带圆的现代六边形结构图。每个环碳原子都连接一个氢原子。苯为平面结构，六个碳碳键全部等价。

历史上相关的化学家是 **August Kekulé（奥古斯特·凯库勒）**。

由于每个环碳原子都连接氢原子，无论采用哪一种形式断裂模式，有机羰基产物都只有乙二醛。按常规配平的水解方程式为



因此，在这里所考虑的生成羰基化合物的后处理条件下，一分子苯生成三分子**乙二醛**。

5.8 — 化学式下方的名称及其余 SMILES

X、Y 和 A–I 的名称已标在上述方程式中相应化学式的下方；完整的名称与 SMILES 对应表见答案 5.8。

为求完整，解答中使用的其他分子和离子物种如下：

物种	SMILES
水	<chem>O</chem>
二氧化碳	<chem>O=C=O</chem>
氮气	<chem>N#N</chem>
臭氧	<chem>[O-][O+]=O</chem>
过氧化氢	<chem>OO</chem>
硫酸	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
氧化铬(VI)	<chem>O=[Cr](=O)=O</chem>
铬(III)离子	<chem>[Cr+3]</chem>
氢离子	<chem>[H+]</chem>
氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
氢氧化钠	<chem>[Na+].[OH-]</chem>
碳酸氢钠	<chem>[Na+].OC(=O)[O-]</chem>

物种	SMILES
氯化锌	<chem>[Zn+2].[Cl-].[Cl-]</chem>
高锰酸钾	<chem>[K+].[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>
高锰酸根离子	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>
锰(II)离子	<chem>[Mn+2]</chem>

盐的 SMILES 中彼此断开的部分表示离子组成；它们不表示溶剂化状态或固态配位情况。

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。