

IChO 1979

理论题与解答 · 苏联列宁格勒 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1979/

题目 1: 程序化作业: 20 道选择题

完成本程序化作业时, 请圈出你认为与这 20 道题各题正确答案对应的字母。

1. 乙烯与高锰酸钾水溶液反应时, 哪种元素被氧化?

A) 碳, B) 氢, C) 钾, D) 锰, E) 氧。

2. 18 g 碳酸氢钾与 65 g 10 % 的硫酸反应, 大约会放出多少升 CO_2 ?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5。

3. 下列哪种烃的气体在完全燃烧 1 升时放出的热量最多:

A) 丙烷, B) 甲烷, C) 乙炔, D) 乙烯, E) 放出的热量都相同。

4. 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ 的化合物可以有多少种异构体?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5。

5. 下列哪种烃是最好的发动机燃料?

A) 环辛烷, B) 2,2-二甲基己烷, C) 正辛烷, D) 3-乙基己烷, E) 2,2,4-三甲基戊烷。

6. 33 号元素的高价氧化物的水溶液会与下列哪些化合物反应?

A) CO_2 , B) K_2SO_4 , C) HCl , D) NaOH , E) 镁。

7. 要完全中和 3.57 摩尔硝酸, 1 kg 氢氧化钾溶液的最低浓度 (质量百分数) 必须是多少?

A) 5 %, B) 10 %, C) 15 %, D) 20 %, E) 25 %。

8. 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 的化合物可以有多少种?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5。

9. 下列哪种化合物的氮含量 (质量百分数) 最高?

A) 硝酸钾, B) 硝酸钡, C) 硝酸铝, D) 硝酸锂, E) 硝酸钠。

10. HCl 与 2-戊烯酸反应时, 氯主要加成到哪个碳原子上 (指出其编号)?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5。

11. 某结晶水合物中水的质量百分数为 30.5 %, 则每摩尔硝酸钙对应多少摩尔水?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5。

12. 下列哪种有机酸的酸性最强？

A) 苯甲酸, B) 2-氯苯甲酸, C) 4-甲基苯甲酸, D) 2-氨基苯甲酸, E) 4-溴苯甲酸。

13. 下列哪种酸的电离度最高？

A) HClO , B) HClO_2 , C) HClO_3 , D) HClO_4 , E) 电离度都相同。

14. 下列哪些盐不发生水解？

A) 溴化钾, B) 硫酸铝, C) 碳酸钠, D) 硝酸铁(III), E) 硫酸钡。

15. 完全燃烧 1 升氨气大约需要多少升空气？

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5。

16. 碳酸氢钠受热分解时, 哪种元素被氧化？

A) 钠, B) 氢, C) 氧, D) 碳, E) 没有。

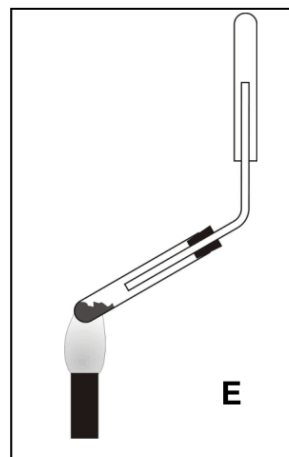
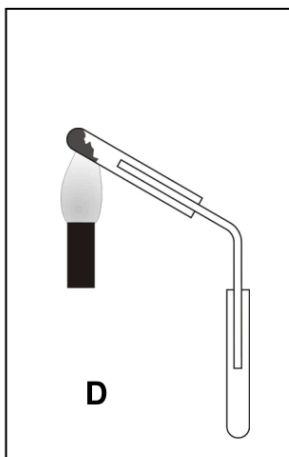
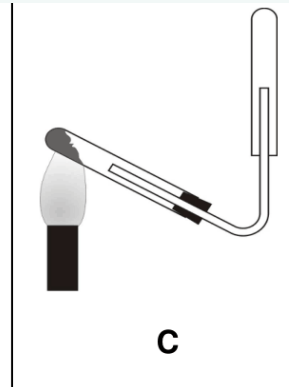
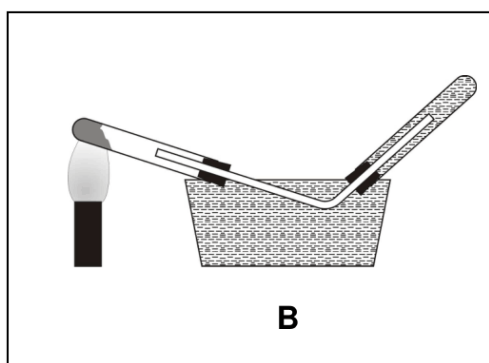
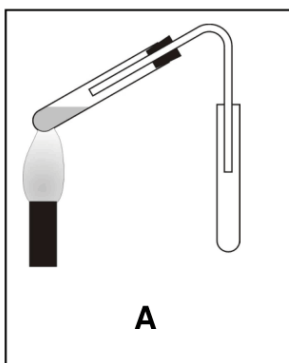
17. 下列哪些变化不影响 CaCO_3 热分解反应的化学平衡？

A) 升高温度, B) 降低压力, C) 加入催化剂, D) 改变 CO_2 的浓度, E) 增加起始物质的量。

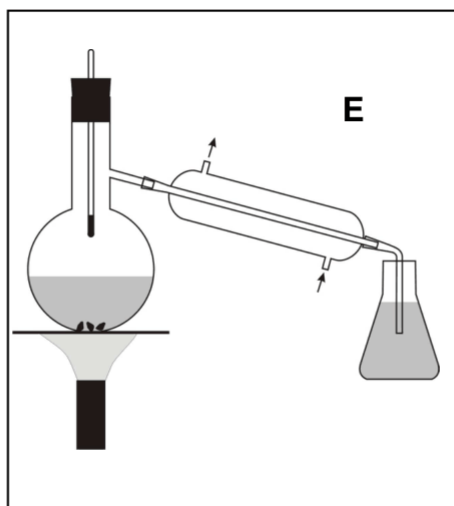
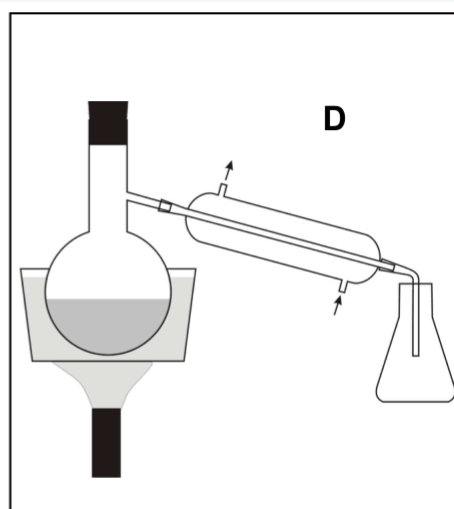
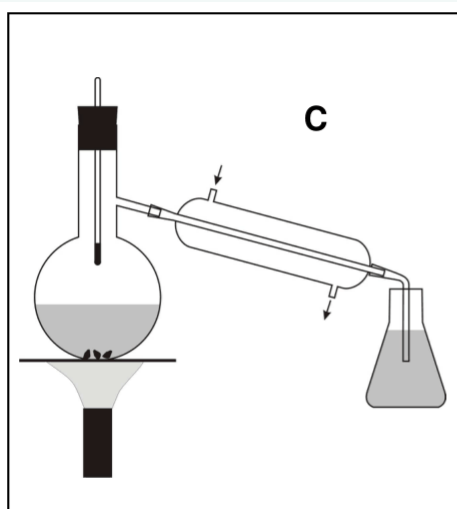
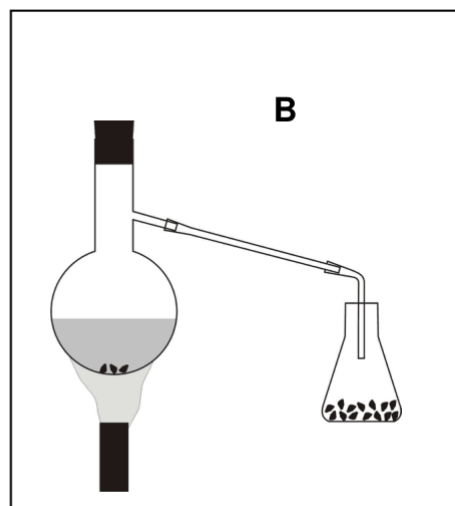
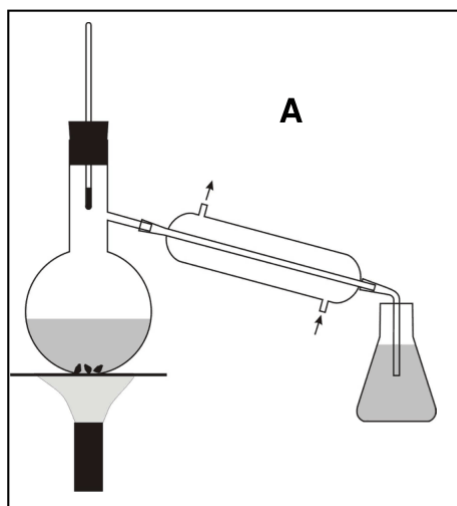
18. 电解氯化铝水溶液时, 下列哪些物质会在 Pt 阳极上生成？

A) 铝, B) 氧气, C) 氢气, D) 氢氧化铝, E) 氯气。

19. 图示装置用于在实验室条件下制备氨气。受热的试管内装有 NH_4Cl 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合物。哪幅图是正确的？



20. 用溴化钾、浓硫酸和乙醇合成溴乙烷时, 图示装置中哪一个最合适？



题目译自官方英文原文。

答案

1. A — 碳。
2. C — 约 3 L 二氧化碳, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 。

3. A — 丙烷, CCC。
4. E — 5 种异构体, 包括几何异构体。
5. E — 2,2,4-三甲基戊烷, CC(C)(C)CC(C)C。
6. D 和 E — 氢氧化钠, [Na+].[OH-], 以及镁。
7. D — 质量百分数为 20%。
8. D — 4 种化合物。
9. D — 硝酸锂, [Li+].[O-][N+](=O)[O-]。
10. C — 3 号碳原子。
11. D — 4 个结晶水: 四水合硝酸钙, Ca(NO3)2·4H2O, [Ca+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-].O.O.O.O。
12. B — 2-氯苯甲酸, O=C(O)c1ccccc1Cl。
13. D — 高氯酸, OC1(=O)(=O)=O。
14. A 和 E — 溴化钾, [K+].[Br-], 以及硫酸钡, [Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]。
15. D — 约 4 L 空气。
16. E — 没有。
17. C 和 E — 加入催化剂以及增加固体碳酸钙的量。
18. B 和 E — 氧气, O=O, 以及氯气, ClCl。
19. C。
20. A。

解答

对于这些数值选项, 使用取整后的原子量即可。气体体积在相同温度和压力下进行比较; 第 2 题采用通常使用的标准状况下的摩尔体积 22.4 L mol^{-1} 。

下文离子盐的 SMILES 描述的是形式上的离子组成, 而非晶体结构。水合物中以点分隔的水分子并不指定其配位方式。反复出现的分子物种有水 O、二氧化碳 O=C=O、氢气 [H][H]、氧气 O=O、氮气 N#N 和氨 N。质子、水合氢离子和氢氧根离子分别为 [H+]、[OH3+] 和 [OH-]。

1. 乙烯的氧化 — A

乙烯 C=C 在通常的稀高锰酸盐水溶液反应中被氧化为乙烷-1,2-二醇 (乙二醇) occo:



高锰酸钾的形式离子 SMILES 为 [K+].[O-][Mn](=O)(=O)=O; 氢氧化钾为 [K+].[OH-]。

每个碳原子的氧化态由乙烯中的 -2 变为二醇中的 -1 。因此, **碳被氧化**。锰由 $+7$ 变为 $+4$, 所以被还原。

2. 碳酸氢盐产生二氧化碳 — C

碳酸氢钾为 [K+].O=C(O)[O-]; 硫酸为 OS(=O)(=O)O。反应为



硫酸钾的离子表示式为 [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]。

溶液中含有

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 65 \text{ g} \times 0.10 = 6.5 \text{ g}.$$

采用 $M(\text{KHCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{KHCO}_3) = \frac{18}{100} = 0.180 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{6.5}{98} = 0.0663 \text{ mol}.$$

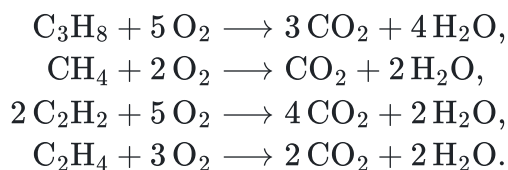
这些酸可消耗 $2(0.0663) = 0.1327 \text{ mol}$ 碳酸氢盐，因此酸是限量试剂。所以，

$$n(\text{CO}_2) = 0.1327 \text{ mol}, \\ V(\text{CO}_2) = 0.1327 \times 22.4 = 2.97 \text{ L} \approx 3 \text{ L}.$$

3. 等体积气体放出的最大热量 — A

在相同温度和压力下，等体积气体具有相同的物质的量。因此，应比较的是**每摩尔**放出的热量，而不是每克放出的热量。

燃烧方程式为



各物质的结构为丙烷 CCC、甲烷 C、乙炔 C#C 和乙烯 C=C。

在这些特定的烃中，丙烷的摩尔燃烧热最大。其分子中可被氧化的碳和氢比其他所列分子都多。因此，**一升丙烷放出的热量最多**。

4. C3H5Br 的异构体 — E

将溴按氢计，不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 - 5 - 1}{2} = 1.$$

因此，该分子含有一个双键或一个环。

异构体	SMILES
(<i>E</i>)-1-溴-1-丙烯	<chem>C/C=C/Br</chem>
(<i>Z</i>)-1-溴-1-丙烯	<chem>C/C=C\Br</chem>
2-溴-1-丙烯	<chem>C=C(Br)C</chem>
3-溴-1-丙烯，又称烯丙基溴	<chem>C=CCBr</chem>
溴环丙烷	<chem>BrC1CC1</chem>

在 1-溴-1-丙烯中，每个双键碳原子都连接着两个不同的取代基。其 *E* 型和 *Z* 型中，优先级较高的溴和甲基分别位于双键的异侧和同侧。

因此，**有四种构造异构体，计入几何异构时则有五种异构体**。

5. 最好的发动机燃料 — E

本题所采用的判据是燃料在火花点火式发动机中的抗爆震能力。支化通常能提高烷烃的抗爆性。

所列物质的结构如下：

烃	SMILES
环辛烷	<chem>C1CCCCCCC1</chem>
2,2-二甲基己烷	<chem>CC(C)(C)CCCC</chem>
正辛烷	<chem>CCCCCCCC</chem>

烃	SMILES
3-乙基己烷	CCC(CC)CCC
2,2,4-三甲基戊烷	CC(C)(C)CC(C)C

2,2,4-三甲基戊烷通常称为异辛烷，是一种高度支化的基准燃料，其辛烷值规定为 100。它是本题预期的最佳选项。

6. 33 号元素的高价氧化物的反应 — D 和 E

33 号元素是砷。其高价氧化物为氧化砷(V)， As_2O_5 ，在水中形成砷酸 $\text{O}=[\text{As}](\text{O})(\text{O})\text{O}$:



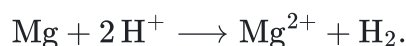
氧化砷(V) 是具有延展结构的固体；单个分子的 SMILES 无法描述其固体结构。

该酸性溶液与氢氧化钠反应：

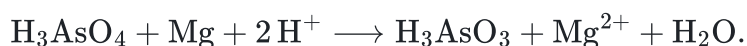


砷酸根离子为 $\text{O}=[\text{As}](\text{O}^-)(\text{O}^-)(\text{O}^-)$ 。所示方程式表示完全中和；氢氧化物用量较少时可形成酸式盐。

镁也会发生反应。它是一种活泼的还原性金属，酸被还原的过程可表示为



镁离子为 $[\text{Mg}+2]$ 。砷(V) 本身也可被还原；例如，一个配平的还原步骤为



这里的亚砷酸 H_3AsO_3 为 $\text{O}[\text{As}](\text{O})\text{O}$ 。砷的进一步还原取决于反应条件；要确定镁会发生反应，并不需要确定唯一的最终还原产物。

二氧化碳和盐酸 $[\text{H}]\text{Cl}$ 是酸性物质，而在本题的比较中，硫酸钾不提供常规的反应驱动力。因此选 **D 和 E**。

7. 所需的氢氧化钾浓度 — D

硝酸为 $\text{O}=[\text{N}+](\text{O}^-)\text{O}$ 。中和反应的物质的量之比为一比一：



因此，

$$n(\text{KOH}) = 3.57 \text{ mol}.$$

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

$$m(\text{KOH}) = 3.57 \times 56 = 199.92 \text{ g} \approx 200 \text{ g}.$$

对于 $1.00 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ 溶液，

$$w(\text{KOH}) = \frac{199.92}{1000} \times 100\% \approx 20.0\%.$$

8. 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 的化合物 — D

不饱和度为零：

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 + 1 - 9}{2} = 0.$$

通常的中性化合物是饱和无环胺。将三个碳原子分配到氮上的各取代基中，可得：

化合物	类型	SMILES
1-丙胺	伯胺	CCCN
2-丙胺	伯胺	CC(N)C
N-甲基乙胺	仲胺	CCNC
三甲胺	叔胺	CN(C)C

因此，共有四种化合物。

9. 最大的氮质量分数 — D

对于化学式为 $M(\text{NO}_3)_z$ 的硝酸盐，

$$w_{\text{N}} = \frac{14z}{A_{\text{M}} + 62z} \times 100\%.$$

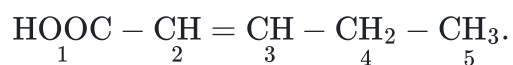
使用取整后的原子量，得到：

盐	SMILES	摩尔质量 / g mol^{-1}	氮 / 质量百分数
硝酸钾	[K+].[O-][N+](=O)[O-]	101	13.86
硝酸钡	[Ba+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-]	261	10.73
硝酸铝	[Al+3].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-]	213	19.72
硝酸锂	[Li+].[O-][N+](=O)[O-]	69	20.29
硝酸钠	[Na+].[O-][N+](=O)[O-]	85	16.47

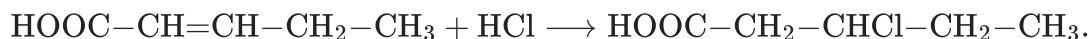
因此，氮含量最高的是**硝酸锂**。

10. 氯化氢与 2-戊烯酸的加成 — C

2-戊烯酸的 SMILES 为 CCC=CC(=O)O。编号从羧基碳原子开始：



吸电子的羧基使 β 碳原子，即 3 号碳原子，成为氯离子的加成位点。总反应为



因此，氯主要连接到 **3 号碳原子**上，生成 3-氯戊酸。

在非手性条件下，产物为外消旋体。其两个对映体分别表示为 CC[C@H](Cl)CC(=O)O 和 CC[C@@H](Cl)CC(=O)O。这些 SMILES 指定了构型，但并未描绘加成过程中的电子重新分布。

11. 硝酸钙水合物 — D

将水合物写为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 。无水硝酸钙的摩尔质量为

$$M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 40 + 2(14 + 3 \times 16) = 164 \text{ g mol}^{-1}.$$

由水的质量分数可得

$$\frac{18n}{164 + 18n} = 0.305.$$

因此,

$$18n = 0.305(164 + 18n),$$

$$n = \frac{0.305 \times 164}{18(1 - 0.305)} = 3.998 \approx 4.$$

该水合物为**四水合硝酸钙**。检验可得,

$$\frac{4 \times 18}{164 + 4 \times 18} \times 100\% = 30.51\%,$$

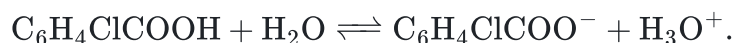
与题给的 30.5% 一致。

12. 酸性最强的有机酸 — B

所比较的结构如下:

酸	SMILES
苯甲酸	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>
2-氯苯甲酸	<chem>O=C(O)c1ccccc1Cl</chem>
4-甲基苯甲酸	<chem>O=C(O)c1ccc(C)cc1</chem>
2-氨基苯甲酸	<chem>O=C(O)c1ccccc1N</chem>
4-溴苯甲酸	<chem>O=C(O)c1ccc(Br)cc1</chem>

本题预期的最强酸是 **2-氯苯甲酸**。邻近的氯取代基产生较强的吸电子作用, 同时还有苯甲酸酸性因邻位取代而增强的特征效应。这有利于羧酸根的形成:



其共轭碱 2-氯苯甲酸根为 O=C([O-])c1ccccc1Cl。

甲基具有供电子作用。未质子化的氨基也通过共振供电子, 而距离更远的对位溴取代基增强酸性的作用弱于邻位氯。

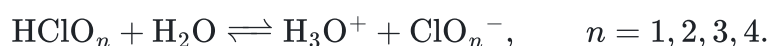
对于 2-氨基苯甲酸, 两性离子平衡也很重要: 其两性离子为 O=C([O-])c1ccccc1[NH3+]。额外质子化的氨基酸阳离子的酸性, 不应与这里所比较的净电荷为零的酸的电离相混淆。

13. 最高的电离度 — D

这些酸为:

酸	SMILES
次氯酸	<chem>OC1</chem>
亚氯酸	<chem>OC1=O</chem>
氯酸	<chem>OC1(=O)=O</chem>
高氯酸	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>

它们的电离可统一写为



氧原子数目增加会增强吸电子作用, 并使共轭阴离子更稳定。酸性强弱顺序为

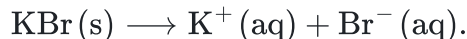


共轭阴离子分别为次氯酸根 $[O-]Cl$ 、亚氯酸根 $[O-]Cl=O$ 、氯酸根 $[O-]Cl(=O)=O$ 和高氯酸根 $[O-]Cl(=O)(=O)=O$ 。这些各自只是一个路易斯结构表示；SMILES 并不描绘共振离域。

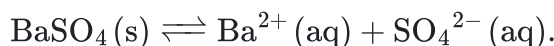
按照本题在其他条件相同情况下进行比较的意图，高氯酸的电离倾向最大。

14. 不发生水解的盐 — A 和 E

溴化钾由强酸和强碱形成。它溶解后产生钾离子 $[K+]$ 和溴离子 $[Br-]$ ，二者均不发生明显水解：



硫酸钡同样被视为强碱强酸盐，在这种分类中不发生明显水解。它的溶解度也极小：

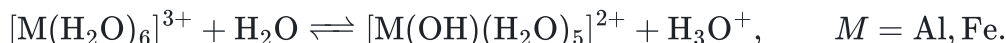


钡离子为 $[Ba+2]$ ，硫酸根为 $[O-]S(=O)(=O)[O-]$ 。

其他盐则会发生水解：

- 铝(III) 和铁(III) 的水合离子通过水解使水呈酸性。
- 碳酸根是一种碱性阴离子，会产生氢氧根。

对于这两种三价金属，第一步水解为



为完整起见，下面列出这些物种以配位键表示的 SMILES：

物种	SMILES
六水合铝(III) 离子	$O \rightarrow [Al+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)(<-O)$
五水羟基合铝(III) 离子	$[OH-] \rightarrow [Al+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)(<-O)$
六水合铁(III) 离子	$O \rightarrow [Fe+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)(<-O)$
五水羟基合铁(III) 离子	$[OH-] \rightarrow [Fe+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)(<-O)$

六个氧配位原子形成近似八面体的配位环境；SMILES 并未编码这种空间排列。

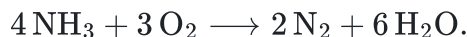
碳酸根的水解为



碳酸根为 $O=C([O-])[O-]$ ，碳酸氢根为 $O=C(O)[O-]$ 。因此，正确选项为 A 和 E。

15. 燃烧氨气所需的空气 — D

氨气通常燃烧生成氮气和水：



在相同温度和压力下，

$$V(O_2) = \frac{3}{4}V(NH_3).$$

因此，1 L 氨气需要 0.75 L 氧气。取空气中氧气的体积分数约为 21%，

$$V(\text{空气}) = \frac{0.75}{0.21} = 3.57 \text{ L}.$$

采用学校教学中 20% 的近似值，则得到 3.75 L。无论哪种情况，最接近的答案都是 4 L。

16. 碳酸氢钠的热分解 — E

碳酸氢钠为 $[\text{Na}^+]\cdot\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$ 。它按下式分解



碳酸钠为 $[\text{Na}^+]\cdot[\text{Na}^+]\cdot\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{O}^-]$ 。

各元素的氧化态保持为：



没有氧化态变化，因此没有元素被氧化。

17. 碳酸钙的分解平衡 — C 和 E

平衡为



碳酸钙和氧化钙的形式离子表示式分别为 $[\text{Ca}^{+2}]\cdot[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 和 $[\text{Ca}^{+2}]\cdot[\text{O}^{2-}]$ 。

当两种固相均存在时，它们的活度均为一，因此

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}.$$

由此可知：

- **A**：升高温度有利于吸热的分解反应。
- **B**：通过膨胀降低压力会降低二氧化碳分压，从而有利于分解。
- **C**：催化剂会改变趋近平衡的速率，但不改变平衡位置。
- **D**：改变二氧化碳浓度会改变反应商。
- **E**：加入更多纯固体碳酸钙不会改变其活度，因此只要各固相仍然存在，就不会使平衡移动。

不影响平衡位置的变化是 **C 和 E**。

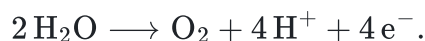
18. 铂阳极上的产物 — B 和 E

在氯化铝水溶液中的惰性铂阳极上，氯离子的氧化和水的氧化是相互竞争的过程。

氯离子 $[\text{Cl}^-]$ 生成氯气：



水的氧化生成氧气：



因此，**氧气和氯气都必须包括在内：B 和 E**。它们的相对生成量取决于氯离子浓度、电极电势、电流密度和传质；题目无法确定二者的比例。

氢气的生成是阴极过程，例如



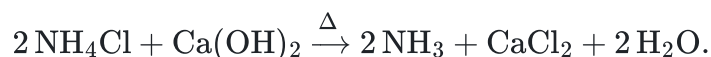
由局部碱化形成的任何氢氧化铝也位于阴极区域：



氢氧化铝是具有延展结构的固体，形式上表示为 $[\text{Al}^{+3}]\cdot[\text{OH}^-]\cdot[\text{OH}^-]\cdot[\text{OH}^-]$ 。在这里，它和金属铝都不是阳极产物。

19. 制备氨气的装置 — C

制备反应为



这些盐类的表示式为氯化铵 $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ 、氢氧化钙 $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ 和氯化钙 $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ 。

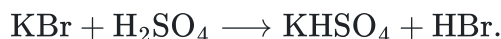
正确的装置必须满足三个要求：

1. 氨气的密度小于空气，因此应在**倒置的收集容器**中用向下排空气法收集。
2. 氨气极易溶于水，因此不宜用排水法收集。
3. 受热的发生试管应向管口方向向下倾斜，以免冷凝水倒流至强热端。

图 C 满足这三个要求。图 A 和 D 的收集容器直立；B 试图用排水法收集；E 中发生试管的倾斜方向会使冷凝水流回热端。

20. 制备溴乙烷的装置 — A

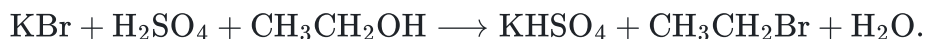
溴化钾与硫酸反应生成溴化氢：



溴化氢与乙醇反应：



总反应方程式为



相关结构为乙醇 CCO 、溴化氢 $[\text{H}]\text{Br}$ 、溴乙烷 CCBr 和硫酸氢钾 $[\text{K}^+] \cdot \text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。

溴乙烷易挥发，在生成的同时被蒸馏出来。**装置 A** 的配置合适：

- 温度计液球位于支管入口附近，可测量进入冷凝管的蒸气温度。
- 冷却水从**靠近接收器一侧的下方接口**进入，从**靠近烧瓶一侧的上方接口**流出，使冷凝管夹套保持充满水。
- 导管伸入接收液液面以下，有助于留住易挥发的产物。

B 缺少水冷冷凝管。C 的冷却水流向相反，且温度计位置过低。E 的温度计位置也过低。D 缺少 A 中的温度计和液体收集配置。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 2：Cd-Sn-Bi-Pb 合金的重量分析和滴定分析

某合金由以下金属组成：镉、锡、铋和铅。取质量为 1.2860 g 的该合金试样，用浓硝酸溶液处理。将以沉淀形式得到的金属 **A** 的单一化合物分离，充分洗涤、干燥并灼烧。灼烧至恒重后，沉淀的质量为 0.3265 g。

向分离沉淀后得到的溶液中加入过量氨水。金属 **B** 的化合物留在溶液中，而其余所有金属均以难溶化合物的形式沉淀。先将溶液与沉淀定量分离，再向分离出的溶液中通入硫化氢至饱和。将生成的含金属 **B** 的沉淀分离、洗涤并干燥。沉淀的质量为 0.6613 g。

用过量的 NaOH 溶液处理含金属 C 和 D 的化合物的沉淀。随后将溶液与沉淀定量分离。向碱性溶液中加入 HNO₃ 溶液，使 pH 达到 5 – 6，再向所得澄清溶液中加入过量 K₂CrO₄ 溶液。将黄色沉淀分离、洗涤并定量转移至烧杯中。最后加入稀 H₂SO₄ 溶液和 KI 晶体。以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠溶液滴定反应生成的碘。共消耗 18.46 cm³ 的 0.1512 当量浓度的 Na₂S₂O₃ 溶液。

将沉淀中以难溶化合物形式存在的最后一种金属转化为溶解度更小的磷酸盐，测得其质量为 0.4675 g。

2.1 写出该合金试样定量分析所依据的所有化学反应方程式。指出金属 A、B、C 和 D 的名称。计算合金中各金属的质量百分含量。

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1. 将溶于过量氢氧化钠的金属记为 C，留在残渣中的金属记为 D：

标记	金属	分析产物	试样中的质量	质量百分含量
A	锡	SnO ₂ ，灼烧后称量	0.2572 g	20.00%
B	镉	CdS，称量	0.5145 g	40.01%
C	铅	PbCrO ₄ ，用碘量法测定	0.1928 g	14.99%
D	铋	BiPO ₄ ，称量	0.3214 g	24.99%

碘量法中的关系为

$$n(\text{Pb}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

配平后的分析反应方程式见下文。

解答

2.1. 鉴定、反应和组成

试样质量为 $m_0 = 1.2860$ g。由于题目未提供相对原子质量，采用以下常用值：

$$A_r(\text{Sn}) = 118.71, \quad A_r(\text{Cd}) = 112.41, \quad A_r(\text{Pb}) = 207.2, \quad A_r(\text{Bi}) = 208.98, \\ A_r(\text{O}) = 16.00, \quad A_r(\text{S}) = 32.06, \quad A_r(\text{P}) = 30.97.$$

适当时，反应方程式以净离子方程式表示。

A 的鉴定：锡

浓硝酸将锡氧化为不溶的水合氧化锡(IV)，通常称为偏锡酸，用名义化学式 H₂SnO₃ 表示：



其余金属以硝酸盐的形式进入溶液：



灼烧使水合锡沉淀转化为氧化锡(IV):



因此, **A 是锡**, 质量为 0.3265 g 的称量形式为 SnO_2 。每摩尔该物质含一摩尔锡:

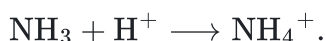
$$m(\text{Sn}) = 0.3265 \text{ g} \times \frac{118.71}{150.71} = 0.2571748 \text{ g}.$$

因此,

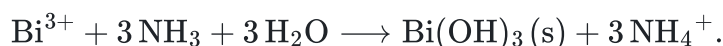
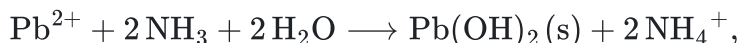
$$w(\text{Sn}) = \frac{0.2571748}{1.2860} \times 100\% = 20.00\%.$$

B 的鉴定: 镉

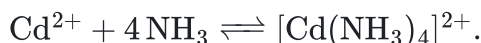
加入的氨首先中和残余的酸:



铅和铋以氢氧化物的形式沉淀:



镉在过量氨中以可溶的四氨合镉(II) 配离子的形式留在溶液中:



向分离出的氨性溶液中通入硫化氢, 使硫化镉沉淀。计入氨接受质子的过程, 总反应方程式为



因此, **B 是镉**, 以 CdS 的形式称量:

$$m(\text{Cd}) = 0.6613 \text{ g} \times \frac{112.41}{112.41 + 32.06} = 0.5145479 \text{ g}.$$

故

$$w(\text{Cd}) = \frac{0.5145479}{1.2860} \times 100\% = 40.01\%.$$

铅与铋的分离

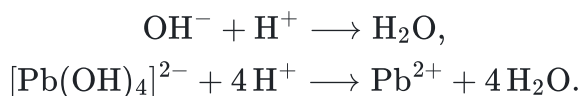
氢氧化铅(II) 具有两性, 可溶于过量的氢氧根离子溶液。常用的羟基配合物表示方式为



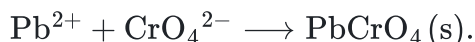
在这些条件下, 氢氧化铋(III) 仍留在沉淀中。因此, 将进入溶液的金属记为 **C**, 留在残渣中的金属记为 **D**, 可得

$$C = \text{Pb}, \quad D = \text{Bi}.$$

硝酸中和过量的氢氧根离子, 并使铅的羟基配合物分解:

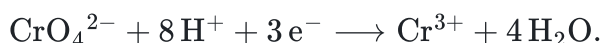


随后加入铬酸钾, 生成黄色的铬酸铅(II) 沉淀:



用碘量法测定铅

在酸性溶液中，分离出的铬酸盐中的铬(VI) 将碘离子氧化为碘，自身被还原为铬(III)。其还原半反应为



计入硫酸铅(II) 的沉淀过程，与硫酸和碘离子反应的总反应方程式为



用硫代硫酸根滴定生成的碘：



淀粉用于指示终点时碘的消失；它不参与化学计量计算。

两摩尔铬酸铅生成三摩尔碘，后者消耗六摩尔硫代硫酸根。因此，

$$n(\text{Pb}) = n(\text{PbCrO}_4) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

在此滴定中，一摩尔硫代硫酸根对应一个氧化还原当量，因此其当量浓度为 0.1512 的溶液的物质的量浓度为 $0.1512 \text{ mol L}^{-1}$ 。保留保护位数，得

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.1512 \text{ mol L}^{-1})(18.46 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.791152 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

于是，

$$\begin{aligned} n(\text{Pb}) &= 9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol}, \\ m(\text{Pb}) &= (9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol})(207.2 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1927756 \text{ g}, \end{aligned}$$

且

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.1927756}{1.2860} \times 100\% = 14.99\%.$$

用重量法测定铋

将剩余的铋沉淀转化为磷酸铋(III)。题目未指明所用的磷酸盐试剂；以磷酸为试剂，可写出如下配平的反应方程式：



每摩尔 BiPO_4 含一摩尔铋：

$$m(\text{Bi}) = 0.4675 \text{ g} \times \frac{208.98}{208.98 + 30.97 + 4(16.00)} = 0.3214284 \text{ g}.$$

因此，

$$w(\text{Bi}) = \frac{0.3214284}{1.2860} \times 100\% = 24.99\%.$$

各金属独立测定所得的质量之和为

$$0.2571748 + 0.5145479 + 0.1927756 + 0.3214284 = 1.2859267 \text{ g},$$

即试样质量的 99.9943%。该结果与 1.2860 g 非常吻合；锡、镉、铅、铋的质量比约为 20 : 40 : 15 : 25。

分子和离子物种的名称及 SMILES

以下记号用于标识上文涉及的物种。配位箭头表示配体向金属提供电子对；这些 SMILES 不指定三维配位几何构型。四氨合镉(II) 离子通常表示为四个氨配体呈四面体排列的结构。水溶液中的 H^+ 表示溶剂化质子。

物种及名称	SMILES
HNO_3 , 硝酸	<chem>O[N+](=O)[O-]</chem>
H_2SO_4 , 硫酸	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
H_3PO_4 , 磷酸	<chem>OP(=O)(O)O</chem>
H_2O , 水	<chem>O</chem>
NO_2 , 二氧化氮自由基	<chem>[O]N=O</chem>
NH_3 , 氨	<chem>N</chem>
H_2S , 硫化氢	<chem>S</chem>
I_2 , 碘	<chem>II</chem>
H^+ , 氢离子	<chem>[H+]</chem>
OH^- , 氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
NH_4^+ , 铵离子	<chem>[NH4+]</chem>
NO_3^- , 硝酸根离子	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>
Cd^{2+} , 镉(II) 离子	<chem>[Cd+2]</chem>
Pb^{2+} , 铅(II) 离子	<chem>[Pb+2]</chem>
Bi^{3+} , 铋(III) 离子	<chem>[Bi+3]</chem>
Cr^{3+} , 铬(III) 离子	<chem>[Cr+3]</chem>
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 四氨合镉(II) 离子	<chem>[NH3]->[Cd+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, 四羟基合铅(II) 酸根离子	<chem>[OH-]->[Pb+2](<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]</chem>
CrO_4^{2-} , 铬酸根离子	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
SO_4^{2-} , 硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
I^- , 碘离子	<chem>[I-]</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 硫代硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, 连四硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

用于分析的固体化合物具有延展结构，而非独立分子。下列以点号分隔的 SMILES 表示的是**形式上的化学式单位**，而非其晶格。特别地，水合氧化锡(IV) 没有唯一的分子 SMILES；其条目表示名义组成 $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

固体及名称	形式化学式单位的 SMILES
H_2SnO_3 , 偏锡酸 / 水合氧化锡(IV)	<chem>[Sn+4].[O-2].[O-2].O</chem>
SnO_2 , 氧化锡(IV)	<chem>[Sn+4].[O-2].[O-2]</chem>
CdS , 硫化镉	<chem>[Cd+2].[S-2]</chem>
$\text{Pb}(\text{OH})_2$, 氢氧化铅(II)	<chem>[Pb+2].[OH-].[OH-]</chem>
$\text{Bi}(\text{OH})_3$, 氢氧化铋(III)	<chem>[Bi+3].[OH-].[OH-].[OH-]</chem>

固体及名称	形式化学式单位的 SMILES
PbCrO ₄ , 铬酸铅(II)	[Pb+2].[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
PbSO ₄ , 硫酸铅(II)	[Pb+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
BiPO ₄ , 磷酸铋(III)	[Bi+3].[O-]P(=O)([O-])[O-]

淀粉是一种聚合物指示剂，没有单一的分子 SMILES。

解答已与官方解答核对。

题目 3：五组试剂混合物中的化学过程（离子方程式与有机反应方程式）

下列物质相互作用时，可能发生哪些化学过程？

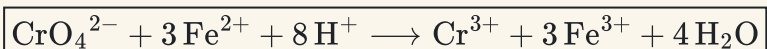
- 硫酸铝铵与氢氧化钡溶液，
- 铬酸钾、氯化亚铁和硫酸，
- 无水碳酸钠与硫酸氢钠，
- 4-溴乙苯与氯气，
- 正丙醇、苯酚和浓硫酸？

对于在水溶液中进行的反应，写出离子方程式。对于其他化学反应，写出完整的反应方程式，并指出反应类型。对于可能生成不同物质的反应，指出其反应条件的差异。

题目译自官方英文原文。

答案

- a)** 生成硫酸钡和氢氧化铝沉淀，并释放氨。过量的氢氧根离子使氢氧化铝溶解，生成四羟基合铝酸根离子。
- b)** 酸化的铬酸根将铁(II)氧化为铁(III)，同时铬(VI)被还原为铬(III)：



- c)** 每个碳酸根离子与一个酸当量反应生成碳酸氢根离子，与两个酸当量反应则生成二氧化碳和水。在这两种情况下，硫酸氢根均转变为硫酸根。
- d)** 在避光条件下，使用路易斯酸催化剂进行氯化，会发生芳环上的取代，优先取代乙基的邻位。光化学氯化优先发生苄位取代，生成外消旋的1-溴-4-(1-氯乙基)苯。
- e)** 根据温度和配比的不同，可能发生的过程包括生成硫酸氢丙酯、分子间脱水生成醚、消去生成丙烯，以及苯酚的邻位或对位磺化。如果生成的丙烯仍与苯酚和酸接触，还可能发生芳环烷基化，生成邻异丙基苯酚和对异丙基苯酚。

下文给出了各物种及有机产物的名称和 SMILES。

解答

盐的 SMILES 描述的是离子式量单位，并不描述晶格。下文的水溶液金属离子表示法省略了配位水。常见物种包括水， H_2O ， o ；氢离子， H^+ ， $[\text{H}+]$ ；以及氢氧根离子， OH^- ， $[\text{OH}-]$ 。

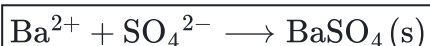
a) 硫酸铝铵与氢氧化钡溶液

硫酸铝铵的盐化学式为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ， $[\text{NH}_4+].[\text{Al}+3].[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}].[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ 。钡水是氢氧化钡的水溶液， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ， $[\text{Ba}+2].[\text{OH}-].[\text{OH}-]$ 。

参与反应的离子为铵离子， $[\text{NH}_4+]$ ；铝(III)离子， $[\text{Al}+3]$ ；钡(II)离子， $[\text{Ba}+2]$ ；硫酸根离子， $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ ；以及氢氧根离子。

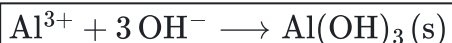
必须考虑三个过程。

1. 硫酸钡的沉淀



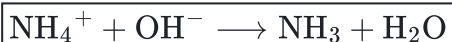
硫酸钡， $[\text{Ba}+2].[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ ，难溶于水。

2. 氢氧化铝的沉淀



氢氧化铝， $[\text{Al}+3].[\text{OH}-].[\text{OH}-].[\text{OH}-]$ ，起初形成沉淀。

3. 铵离子转化为氨



产物为氨， N 。温热有助于氨从溶液中逸出。

氢氧化铝具有两性。当氢氧根离子足量过量时，它会溶解：



产物为四羟基合铝酸根离子， $[\text{Al}-](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$ ，铝周围的配位构型近似为四面体。此 SMILES 中形式电荷的位置并不代表铝的氧化态，铝的氧化态仍为 +3。

因此，含铝产物取决于氢氧化钡溶液的用量：碱度适中时生成氢氧化物沉淀，碱足量过量时则形成溶解的铝酸根离子。硫酸钡仍以沉淀形式存在。

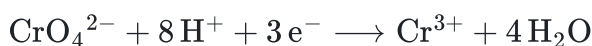
b) 铬酸钾、氯化亚铁和硫酸

试剂如下：

名称	化学式	SMILES
铬酸钾	K_2CrO_4	$[\text{K}+].[\text{K}+].[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$
氯化亚铁，或氯化铁(II)	FeCl_2	$[\text{Fe}+2].[\text{Cl}-].[\text{Cl}-]$
硫酸	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$

铬酸根离子， $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ ，其中铬的氧化态为 +6。它接受三个电子，形成铬(III)离子， $[\text{Cr}+3]$ 。每个铁(II)离子， $[\text{Fe}+2]$ ，失去一个电子，形成铁(III)离子， $[\text{Fe}+3]$ 。

半反应方程式为



和

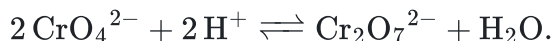


将第二个方程式乘以三后相加，得到



这是一个氧化还原反应。严格的化学计量要求是每摩尔铬酸根需要三摩尔铁(II)离子。

酸化还会使铬酸根与重铬酸根之间的平衡发生移动：



重铬酸根离子的 SMILES 为 [O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]。采用这种形式，等效的氧化还原反应方程式为



钾离子，[K+]，氯离子，[Cl-]，以及硫酸根离子是主要氧化还原反应中的旁观离子。足够的酸度还可防止生成的三价金属离子以氢氧化物形式沉淀。

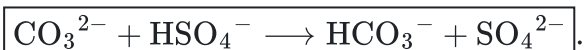
c) 无水碳酸钠与硫酸氢钠

“煅烧苏打”指无水碳酸钠，Na2CO3，[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]。硫酸氢钠为 NaHSO4，[Na+].OS(=O)(=O)[O-]。

相关离子为碳酸根离子，[O-]C(=O)[O-]；硫酸氢根离子，OS(=O)(=O)[O-]；以及作为旁观离子的钠离子，[Na+]。

每个硫酸氢根离子提供一个酸性质子。碳酸根离子可以依次接受两个质子。

当每摩尔碳酸根配以一摩尔硫酸氢根时，净反应为



含碳产物为碳酸氢根离子，也称重碳酸根离子，O=C(O)[O-]。较低温度有利于使其保留在溶液中。

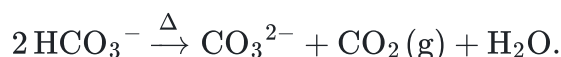
再加入第二个酸当量，则发生



二氧化碳的 SMILES 为 O=C=O。加入两个酸当量时，总反应方程式为



这些都是酸碱反应，第二阶段伴有气体逸出。加热并让二氧化碳逸出，也有利于从含碳酸氢根的溶液中除去二氧化碳：



d) 4-溴乙苯与氯气

将底物理解为1-溴-4-乙基苯，4-BrC6H4CH2CH3，CCc1ccc(Br)cc1。

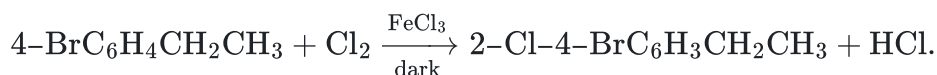
氯气为 Cl2，ClCl。每次取代均伴随生成氯化氢，HCl，[H]Cl。

相关有机产物如下：

产物	SMILES
4-溴-2-氯-1-乙基苯：氯位于乙基的邻位	<chem>CCc1c(Cl)cc(Br)cc1</chem>

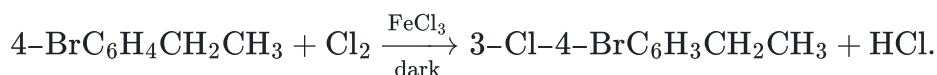
产物	SMILES
1-溴-2-氯-4-乙基苯：氯位于溴的邻位	<chem>CCc1cc(Cl)c(Br)cc1</chem>
1-溴-4-(1-氯乙基)苯，苄位取代产物	<chem>C[C@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem> 和 <chem>C[C@@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>
1-溴-4-(2-氯乙基)苯，侧链末端取代产物	<chem>ClCCc1ccc(Br)cc1</chem>
1-溴-4-(1,1-二氯乙基)苯	<chem>CC(Cl)(Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>

芳环取代。 在避光条件下，使用路易斯酸催化剂，如氯化铁(III)， FeCl_3 ， $[\text{Fe}+3] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$ ，会发生芳香亲电取代：



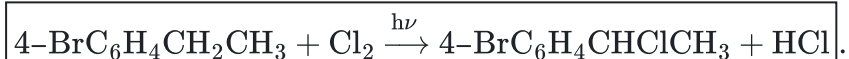
此处化学式中的环上位置从连接乙基的碳原子开始编号。乙基是使芳环活化的邻、对位定位基。其对位已被占据，因此优先取代等价的2位和6位。

溴使芳环钝化，但也是邻、对位定位基。因此，也可能生成另一种不同的环上一氯代产物：



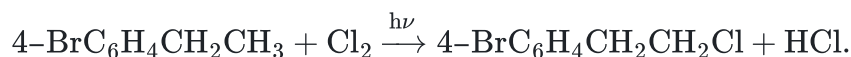
通常优先生成由乙基定位的产物；题目所给信息无法确定确切的异构体比例。

侧链取代。 在光照下，不采用环上氯化所用的路易斯酸条件时，自由基链反应优先发生在苄位碳原子上：

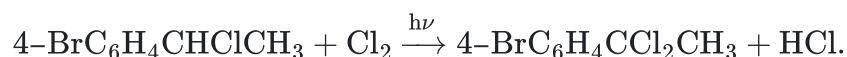


苄位氢优先被夺取，是因为生成的自由基受到共振稳定。产物含有一个立体生成碳原子。在非手性环境中，经由平面自由基形成产物，会得到上述两个立体化学 SMILES 所表示的**外消旋对**。

自由基氯化并非完全具有选择性；也可能发生侧链末端取代：



氯气过量或光照时间延长时，还可能发生进一步的侧链取代，例如



因此，采用光照还是路易斯酸催化决定了主要反应位点，而与氯气的接触程度则控制取代程度。

e) 正丙醇、苯酚和浓硫酸

有机起始物为1-丙醇， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，ccco，以及苯酚， $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ，Oc1ccccc1。

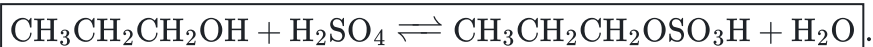
下文讨论的主要产物结构如下：

产物	SMILES
硫酸氢丙酯	<chem>CCCOS(=O)(=O)O</chem>
二正丙醚，或1-丙氧基丙烷	<chem>CCCOCCC</chem>
正丙基苯基醚，或丙氧基苯	<chem>CCCOc1ccccc1</chem>
丙烯	<chem>C=CC</chem>
2-羟基苯磺酸	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)O</chem>
4-羟基苯磺酸	<chem>Oc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>
2-异丙基苯酚	<chem>CC(C)c1ccccc1O</chem>

产物	SMILES
4-异丙基苯酚	<chem>CC(C)c1ccc(O)cc1</chem>

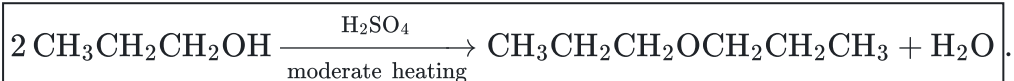
浓硫酸可以起酸催化剂、脱水剂和磺化剂的作用。因此，该混合物并不存在一种与条件无关的唯一产物。

硫酸酯的形成。 在较低温度下，醇与浓硫酸反应可生成硫酸氢丙酯：

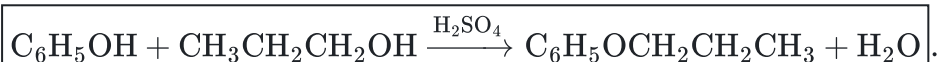


这是**酯化反应**。低含水量有利于酯的形成；稀释则促进其水解。

分子间脱水：醚的形成。 在伯醇过量、酸催化并适度加热的条件下，两个醇分子可形成二正丙醚：

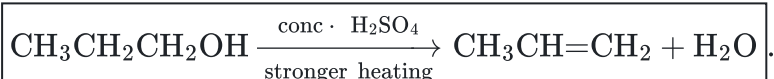


苯酚参与的分子间脱水同样可生成混合醚：



这是**醚化反应**，涉及在丙基的伯碳原子上发生取代。苯酚的氧原子与该碳原子成键；芳环碳原子与氧原子之间的键保持不变。在这三种试剂的混合物中，由于存在竞争反应，这个方程式并不意味着能选择性地生成纯的混合醚。

分子内脱水：烯烃的形成。 更强的加热，尤其是同时移除气态产物时，有利于消去反应：

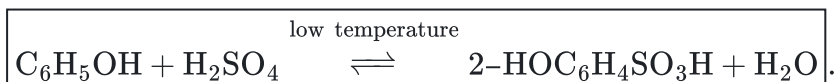


这是**消去反应**。丙烯没有 *E/Z* 立体异构体，因为其中一个双键碳原子连接着两个氢原子。

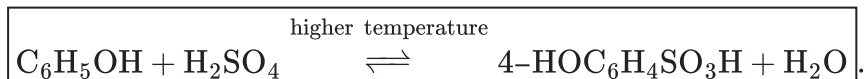
形成醚还是烯烃取决于温度、酸与醇的比例以及产物的移除；两者之间并不存在普遍适用的明确温度分界。

苯酚的磺化。 羟基使芳环强烈活化，并将亲电取代导向邻位和对位。

在低温下，通常约为 20 °C，优先发生邻位磺化：

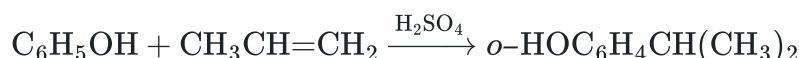


加热时，通常约为 100 °C，则优先生成对位产物：

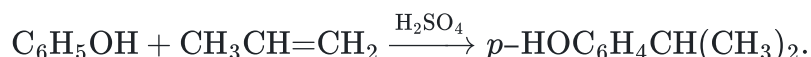


这两个反应都是**芳香亲电取代反应**。磺化是可逆的；加热使产物分布向空间位阻较小的对位异构体移动。这些温度表示大致的反应条件范围，并不是只生成某一种产物的界限。

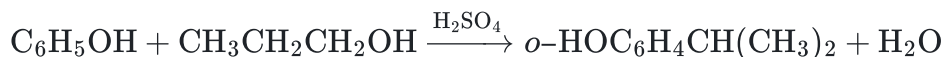
保留丙烯时可能发生的芳环烷基化。 如果脱水形成的丙烯仍与苯酚和酸接触，它就可以作为烷基化试剂。酸的活化作用有利于通过仲碳原子形成连接，从而引入异丙基取代基：



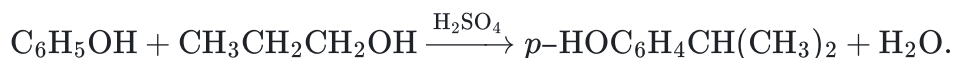
和



这些都是芳香亲电取代反应。将醇的脱水反应与上述任一烷基化反应合并，可得到相应的完整净反应方程式：



或



移除丙烯有利于将其分离出来；使其与苯酚一同保留，则允许这一额外反应发生。

解答已与官方解答核对。

题目 4：根据热分解确定氮氢化合物 X 的化学式

化合物 X 含有氮和氢。强热 3.2 g X，使其分解，不生成固体残留物。所得混合气体被硫酸部分吸收（混合气体的体积减小至原来的 1/2.8）。未被吸收的气体是氢气和氮气的混合物，在标准状况下的体积为 1.4 dm³，密度为 0.786 g dm⁻³。

确定化合物 X 的化学式。

题目译自官方英文原文。

答案

- **题目 4：**肼，N₂H₄，结构式为 H₂N–NH₂，SMILES 为 NN，在分解不完全的情况下符合所有数值：按给定数值计算，有 87.5% 分解，剩余的肼蒸气与氨一起被吸收。若完全分解且产物仅为氨、氮气和氢气，则与题给数据不符。

解答

未被吸收的气体的组成。

采用标准状况下的气体摩尔体积 22.4 dm³ mol⁻¹ 以及摩尔质量 $M(\text{H}_2) = 2$ 、 $M(\text{N}_2) = 28$ g mol⁻¹。氢气的 SMILES 为 [H][H]；氮气的 SMILES 为 N#N。

未被吸收的气体的物质的量和平均摩尔质量为

$$n_{\text{remaining}} = \frac{1.4}{22.4} = 0.0625 \text{ mol},$$

$$\overline{M} = \rho V_m = 0.786(22.4) = 17.6064 \text{ g mol}^{-1}.$$

若其中氮气的摩尔分数为 y ，则

$$28y + 2(1 - y) = 17.6064, \quad y = 0.60025 \approx 0.600.$$

因此，按本题所需的精度，

$$n(\text{N}_2) = 0.0375 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 0.0250 \text{ mol}.$$

硫酸吸收了什么？

由体积的减小可得

$$n_{\text{absorbed}} = (2.8 - 1)(0.0625) = 0.1125 \text{ mol.}$$

剩余气体的质量为

$$m_{\text{remaining}} = 1.4(0.786) = 1.1004 \text{ g,}$$

因此，被吸收物质的质量必为

$$m_{\text{absorbed}} = 3.2 - 1.1004 = 2.0996 \text{ g.}$$

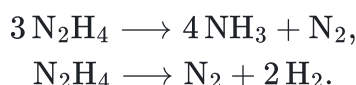
预期的碱性分解产物是氨， NH_3 ，其 SMILES 为 N 。然而，若将被吸收的气体全部视为氨，则有

$$m_{\text{products}} = 1.1004 + (0.1125)(17) = 3.0129 \text{ g,}$$

这不等于题给的 3.2 g。因此，这种常规的完全分解解释不能满足所有数据。

以肼为化合物的自洽解释。

肼可以通过以下配平的总反应生成氨、氮气和氢气



观测到的 0.0250 mol 氢气对应于

$$n_{\text{第二个反应}}(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{0.0250}{2} = 0.0125 \text{ mol.}$$

这同时生成 0.0125 mol 氮气。其余的

$$0.0375 - 0.0125 = 0.0250 \text{ mol}$$

氮气可由第一个反应生成，消耗 0.0750 mol 肼，并生成 0.100 mol 氨。

因此，

$$n_{\text{decomposed}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 + 0.0750 = 0.0875 \text{ mol.}$$

原始样品含有

$$n_0(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{3.2}{32} = 0.100 \text{ mol,}$$

剩余未反应的肼为

$$n_{\text{unchanged}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 \text{ mol}$$

即 0.400 g。

若这些未反应的肼在吸收前以蒸气形式存在，则所有数值均吻合：

$$n_{\text{absorbed}} = n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.100 + 0.0125 = 0.1125 \text{ mol,}$$

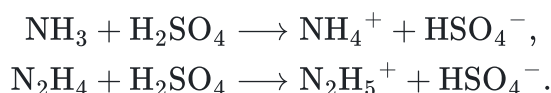
$$m_{\text{absorbed}} = (0.100)(17) + (0.0125)(32) = 2.10 \text{ g,}$$

$$\frac{n_{\text{before}}}{n_{\text{after}}} = \frac{0.100 + 0.0125 + 0.0375 + 0.0250}{0.0375 + 0.0250} = 2.8.$$

计算得到的剩余气体密度也符合题给值：

$$\rho = \frac{(0.0375)(28) + (0.0250)(2)}{1.4} = 0.7857 \text{ g dm}^{-3} \approx 0.786 \text{ g dm}^{-3}.$$

氨和肼均通过质子化被硫酸吸收；硫酸的化学式为 H_2SO_4 ，SMILES 为 $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$ ：



这些离子分别为铵离子 $[\text{NH}_4^+]$ 、肼鎓离子 $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ 和硫酸氢根离子 $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。

因此，肼能够使数值精确吻合，其分解比例为

$$\frac{0.0875}{0.100} = 0.875.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：根据溴化产物确定苯的衍生物 C₉H₁₂ 的结构

苯的衍生物 **X** 的实验式为 C₉H₁₂。它在光照下发生溴化反应，生成两种产率近似相同的一溴衍生物。在避光且有铁存在的条件下进行溴化，也得到两种一溴衍生物。若使反应进一步进行，则可能生成四种二溴衍生物。

提出化合物 **X** 及其溴化产物的结构，并写出反应式。

题目译自官方英文原文。

答案

本题没有编号小题。

- 化合物 **X**：4-乙基甲苯（1-乙基-4-甲基苯），Cc1ccc(CC)cc1。
- 光照下的溴化：生成下列两种侧链产物 L_1 和 L_2 ，产率近似相等。 L_2 为外消旋体。
- 避光且有铁存在时的溴化：生成两种苯环一溴取代产物 M_2 和 M_3 。
- 避光且有铁存在时的进一步溴化：生成四种苯环二溴取代产物 D_{23} 、 D_{25} 、 D_{26} 和 D_{35} 。

对于所有苯环取代产物的标记，均将原有甲基所在的环上位置定为 1 位，乙基所在位置定为 4 位。

标记	产物名称	SMILES
L_1	1-(溴甲基)-4-乙基苯	<chem>CCc1ccc(CBr)cc1</chem>
L_2	外消旋的 1-(1-溴乙基)-4-甲基苯	<chem>C[C@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> 和 <chem>C[C@@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> ，等量
M_2	2-溴-4-乙基甲苯	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1</chem>
M_3	3-溴-4-乙基甲苯	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{23}	2,3-二溴-4-乙基甲苯	<chem>Cc1c(Br)c(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{25}	2,5-二溴-4-乙基甲苯	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)c(Br)c1</chem>
D_{26}	2,6-二溴-4-乙基甲苯	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1Br</chem>
D_{35}	3,5-二溴-4-乙基甲苯	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)c(Br)c1</chem>

解答

确定 **X** 的结构。

不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 12}{2} = 4.$$

苯环占据了全部四个不饱和度。因此，环外的三个碳原子属于饱和、无环的烷基取代基。它们可以组成一个丙基、一个乙基和一个甲基，或三个甲基。

可能的结构及其构造不同的苯环一溴取代产物数目如下：

候选化合物	SMILES	苯环一溴取代产物数目
丙苯	<chem>CCCc1ccccc1</chem>	3
异丙苯（枯烯）	<chem>CC(C)c1ccccc1</chem>	3
2-乙基甲苯	<chem>Cc1ccccc1CC</chem>	4
3-乙基甲苯	<chem>Cc1cc(CC)ccc1</chem>	4
4-乙基甲苯	<chem>Cc1ccc(CC)cc1</chem>	2
1,2,3-三甲基苯	<chem>Cc1c(C)c(C)ccc1</chem>	2
1,2,4-三甲基苯	<chem>Cc1c(C)cc(C)cc1</chem>	3
1,3,5-三甲基苯	<chem>Cc1cc(C)cc(C)c1</chem>	1

这些数目由分子对称性所决定的环上位置等价关系得出。特别要注意，乙基和甲基不同，因此对称操作不能将二者互换。

根据观察到的两种苯环一溴取代产物，剩下的候选化合物为 **4-乙基甲苯** 和 **1,2,3-三甲基苯**。

对于 1,2,3-三甲基苯，可供取代的环上位置为 4、5 和 6 位，其中 4 位和 6 位等价。因此，引入两个溴原子只会得到两种排列：

$$\{4, 5\} \equiv \{5, 6\}, \quad \{4, 6\}.$$

它无法解释四种苯环二溴取代产物的形成。

对于 4-乙基甲苯，四个可供取代的位置可形成四种不同的二溴取代排列，具体论证如下。因此

$$X = 4\text{-乙基甲苯.}$$

光照下的溴化。

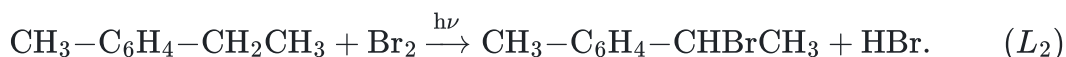
在题目所假定的选择性苄位溴化条件下，光照促进与芳环直接相连的碳原子上的自由基取代反应。X 具有两个不同的苄位：

- 甲基中的碳原子；
- 乙基中的亚甲基碳原子。

两个配平的反应式为



和



在这两个反应式中，两条侧链均保持互为**对位**。

这里，溴分子的 SMILES 为 BrBr，溴化氢的 SMILES 为 Br。

在 L_2 中，与溴相连的碳原子具有四个不同的取代基，是一个立体生成中心。在非手性条件下进行溴化，会生成等量的两种对映异构体，其 SMILES 列于答案表中。它们属于**同一种构造产物**，因此光照反应总共生成两种构造不同的一溴衍生物。

L_1 和 L_2 的产率近似相等是题目给出的实验信息；仅凭对称性无法计算二者的比例。

避光且有铁存在时的一溴化。

在铁 ($[\text{Fe}]$) 存在时，避光条件下的溴化通过芳香亲电取代反应进行。

将苯环编号，使甲基位于 C1、乙基位于 C4，经过这两个位置的镜面对称操作给出

$$2 \longleftrightarrow 6, \quad 3 \longleftrightarrow 5.$$

因此，在 C2 或 C6 处溴化生成 M_2 ，而在 C3 或 C5 处溴化生成 M_3 。

以下配平的反应式分别适用于每一种产物，其中溴的位置由答案表指定：



进一步溴化：四种二溴衍生物。

现在需要在 2, 3, 5, 6 位的环上氢原子中取代两个。最初共有

$$\binom{4}{2} = 6$$

种位置组合，但镜面对称使其中两对排列分别等价：

不同产物	等价的溴取代位置选择
D_{23}	$\{2, 3\} \equiv \{5, 6\}$
D_{25}	$\{2, 5\} \equiv \{3, 6\}$
D_{26}	$\{2, 6\}$
D_{35}	$\{3, 5\}$

因此，恰好有四种构造不同的苯环二溴取代产物。

每一次进一步取代均遵循



可能的反应路径如下：

- 从 M_2 出发，在 C3、C5 或 C6 处发生取代，分别生成 D_{23} 、 D_{25} 或 D_{26} 。
- 从 M_3 出发，在 C2、C5 或 C6 处发生取代，分别生成 D_{23} 、 D_{35} 或 D_{25} 。

配平的总反应式如下，分别适用于四种二溴异构体中的每一种：



解答已与官方解答核对。

题目 6：溶于稀硝酸的金属 M 的鉴定

用过量的稀硝酸处理 130 g 未知金属 M。向所得溶液中加入过量热碱溶液，放出 1.12 dm³ 气体（标准状况）。

溶于硝酸溶液中的金属 M 是什么？

答案

- **题目 6:** 印出的数据**无法唯一确定金属的种类**。在通常假定铵离子是硝酸根唯一还原产物的前提下，如果“130 g”应为“13.0 g”，或者“1.12 dm³”应为“11.2 dm³”，那么**锌，Zn，很可能是预期答案**。

解答

预期产生的气体是**氨**，NH₃，SMILES 为 N。在溶解过程中，金属可将硝酸（HNO₃，SMILES 为 O=[N+](O)O）还原为**铵离子**（NH₄⁺，SMILES 为 [NH4+]）。随后，热碱溶液使氨释放出来：



这里，OH⁻ 是氢氧根离子，SMILES 为 [OH-]；H₂O 是水，SMILES 为 O。

采用标准状况下的标准气体摩尔体积，

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1.12 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

因此，溶液中含有 0.0500 mol 铵离子。

硝酸根还原为铵离子时，每个氮原子需要得到八个电子：



硝酸根离子的 SMILES 为 [O-][N+](=O)[O-]；氢离子的 SMILES 为 [H+]。

如果铵离子是硝酸根唯一的还原产物，则金属提供的电子为

$$n(\text{e}^-) = 8(0.0500) = 0.400 \text{ mol}.$$

设金属在所得溶液中的氧化态为 z ，其摩尔质量为 M_{m} 。则

$$z \frac{130 \text{ g}}{M_{\text{m}}} = 0.400 \text{ mol},$$

因此

$$M_{\text{m}} = 325z \text{ g mol}^{-1}.$$

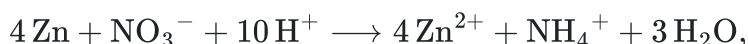
即使 $z = 1$ ，所需的摩尔质量也为 325 g mol⁻¹；当 $z = 2$ 时，所需的摩尔质量为 650 g mol⁻¹。**没有任何已知金属符合这一结果。**

如果溶解过程中生成了其他硝酸根还原产物，那么测得的氨仅对应于部分转移的电子。由于未给出这些其他产物的量，便无法确定该金属的摩尔质量。

若采用合理的修正值 **13.0 g**，则计算结果变为

$$M_{\text{m}} = 32.5z \text{ g mol}^{-1}.$$

取 $z = 2$ ，得到 65.0 g mol⁻¹，由此确定该金属为**锌**。其配平后的溶解反应离子方程式为



其中，锌(II)离子的 SMILES 为 [Zn+2]。因此，

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1}{4} n(\text{Zn}) = \frac{1}{4} \frac{13.0 \text{ g}}{65.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$

对应的气体体积为题目给出的 1.12 dm^3 。若使用 **130 g** 锌，同一模型预测的气体体积则为 **11.2 dm^3** 。

解答已与官方解答核对。