

IChO 1982

理论题与解答 · 瑞典斯德哥尔摩 · 7 道理论题及完整解答

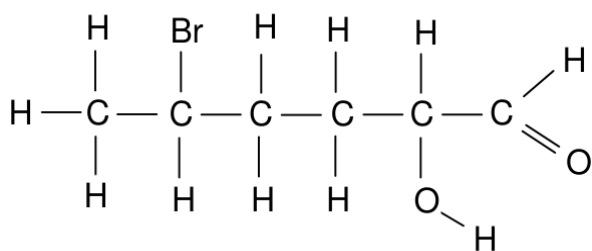
eulersolve.org/icho/1982/

题目 1: 十道简答题 A-K (主要为选择题)

A. 化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 的 IUPAC 名称是

- a) 二氯六氨钴(II),
- b) 二氯化六氨钴(II),
- c) 氯化六氨合钴(II)。
- d) 六氨二氯合钴(II)
- e) 氯化钴(II)-六氨

B. 下列化合物



的 IUPAC 名称是:

- a) 5-溴-1-己酸
- b) 5-溴-2-羟基-1-己醛
- c) 2-溴-5-羟基-6-己醛
- d) 2-溴-2-羟基-1-己醛
- e) 5-溴-2-羟基-1-己酮

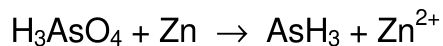
C. 下列哪一对酸碱最适合使水溶液的 pH 保持恒定为 9?

- a) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$
- b) $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$
- c) $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$
- d) $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$
- e) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HC}_2\text{O}_4^-$

D. 下列陈述中有一项不可能正确。指出是哪一项。

- a) 一种可溶于水的固体含有 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Br^- 。
- b) 一种可溶于氢氧化钠溶液的固体含有 Al^{3+} 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 。
- c) 一种可溶于氨水的固体含有 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Cl^- 。
- d) 一种可溶于硝酸的固体含有 Ba^{2+} 、 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 。
- e) 一种对石蕊呈中性的溶液含有 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 。

E. 补全下列方程式：



该反应在酸性溶液中进行。填入缺失的粒子，并配平反应方程式。

F. 求浓度为 0.25 mol dm^{-3} 的乙酸的电离度。

$$K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}.$$

a) 0.021 %; b) 0.21 %; c) 0.84 %; d) 1.3 %; e) 8.4 %

G. 体积为 1.00 dm^3 的溶液是碘化铅 PbI_2 的饱和溶液。碘离子浓度为 2.7 mol dm^{-3} 。求 PbI_2 的溶度积。

a) 3.6×10^{-6} ; b) 2.0×10^{-8} ; c) 9.8×10^{-9} ; d) 2.5×10^{-9} ; e) 4.9×10^{-9} 。

H. 已知下列标准生成焓：

化合物	ΔH^0
乙酸	$-0.50 \text{ MJ mol}^{-1}$
二氧化碳	$-0.40 \text{ MJ mol}^{-1}$
水	$-0.30 \text{ MJ mol}^{-1}$

乙酸燃烧的 ΔH^0 为：

a) 0.90 MJ mol^{-1} ; b) $-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$; c) $-0.20 \text{ MJ mol}^{-1}$;
d) -2.1 MJ mol^{-1} ; e) 0.20 MJ mol^{-1}

I. 向一个空容器中通入 $\text{COCl}_2(\text{g})$ ，使其压强为 a 。它发生分解，并在恒温下建立如下平衡：



若 x 表示平衡时 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的分压，则平衡常数表达式是什么？

a) $\frac{4x^3}{(a-2x)^2} = K_p$

b) $\frac{2x^4}{(a-2x)^2} = K_p$

c) $\frac{2x^3}{(a-x)^2} = K_p$

d) $\frac{4x^3}{(a-x)^2} = K_p$

e) $\frac{x^3}{(a-3x)^2} = K_p$

K. 已知金属 M 的下列氧化还原数据：

$$E^0 = -0.60 \text{ V} \quad \text{for} \quad \text{M}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^+(\text{aq})$$

$$E^0 = 0.40 \text{ V} \quad \text{for} \quad \text{M}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{M}^{2+}(\text{aq})$$

则 $\text{M}^{4+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{M}^+(\text{aq})$ 的 E^0 为：

a) -0.20 V b) -1.00 V c) 1.00 V d) 0.07 V e) -0.07 V

题目译自官方英文原文。

答案

- A. c) 氯化六氨合钴(II), $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Co}+2] (< -[\text{NH}_3]) (< -[\text{NH}_3]) (< -[\text{NH}_3]) (< -[\text{NH}_3]) (< -[\text{NH}_3]) (< -[\text{NH}_3]) . [\text{Cl}-] . [\text{Cl}-]$ 。
- B. b) 5-溴-2-羟基己醛, $\text{CC}(\text{Br})\text{CCC}(\text{O})\text{C}=\text{O}$; 立体化学未指定。
- C. b) 铵离子 $[\text{NH}_4^+]$ / 氨 N。
- D. e) 关于对石蕊呈中性的溶液的陈述。
- E. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{Zn} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + 4\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。
- F. c) $\alpha = 0.84\%$ 。
- G. 按题面印出的数据, 浓度为 $9.8\text{ mol}^3\text{ dm}^{-9}$, 与所有选项均不相符。若原本要给出的碘离子浓度为 $2.7 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$, 则答案为 c), $9.8 \times 10^{-9}\text{ mol}^3\text{ dm}^{-9}$ 。
- H. b) $\Delta_c H^\circ = -0.90\text{ MJ mol}^{-1}$ 。
- I. a) $K_p = \frac{4x^3}{(a-2x)^2}$, 采用选项中的压强约定。
- K. d) $E^\circ = +0.07\text{ V}$ 。

解答

盐的 SMILES 表示其离子组分, 而不表示其晶格。配位化合物的 SMILES 使用配位键扩展表示法, 箭头由配体指向金属。

A. 配位化合物的命名

两个作为反离子的氯离子 $[\text{Cl}-]$ 要求配阳离子带有 $+2$ 电荷。每个氨配体 (氨为 N) 均为中性, 因此钴的氧化态为 $+2$:

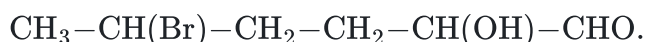
$$z_{\text{Co}} + 6(0) + 2(-1) = 0 \implies z_{\text{Co}} = +2.$$

配位的氨称为**氨配体**。六个这样的配体构成**六氨合**; 随后写出金属名称和氧化态, 英文命名中最后写出反离子的名称。因此, 名称为**氯化六氨合钴(II)**, 即选项 c。

六个氮配位原子构成八面体配位层。氯离子位于该配位层之外; SMILES 本身并未指定其八面体几何构型。

B. 有机化合物的命名

其结构为



醛基的优先级高于醇羟基, 并决定名称以**醛**为后缀。醛基的碳原子为 1 号碳。因此, 六碳链的编号如下:

- C1: 醛基碳原子;
- C2: 羟基取代基;
- C5: 溴取代基。

前缀按英文字母顺序排列, 得到名称 **5-溴-2-羟基己醛**, CC(Br)CCC(O)C=O。

这对应于选项 **b**, 其名称中包含了不必要的醛基位次“1”。C2 和 C5 均为立体中心, 但图中未指定任何一个中心的构型; 因此, SMILES 中不应加入立体化学标记。

C. 缓冲体系的选择

对于弱酸及其共轭碱,

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log_{10} \left(\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]} \right).$$

当两种形式均以相当的量存在时, 缓冲溶液的缓冲效果最佳, 这种情况发生在 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$ 附近。

在所列表酸对中, **铵离子/氨**的酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 最接近 pH 9。氨消耗加入的酸, 而铵离子消耗加入的碱。因此, 最佳选择是 **b**。

D. 所述离子的相容性

按照定性分析中的通常假设, 即所列离子均以可观的浓度存在, 预期答案为 **e**。

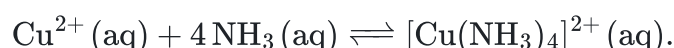
其余陈述在化学上均有可能成立:

- **a)** 镁(II)离子 $[\text{Mg}^{+2}]$ 、铬(III)离子 $[\text{Cr}^{+3}]$ 和溴离子 $[\text{Br}^{-}]$ 可以存在于可溶于水的溴化物盐中。
- **b)** 铝(III)离子 $[\text{Al}^{+3}]$ 、钾离子 $[\text{K}^{+}]$ 和硫酸根离子 $[\text{O}^{-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^{-}]$ 可以共存于一种硫酸盐中。在过量氢氧根离子 (氢氧根为 $[\text{OH}^{-}]$) 存在时, 铝形成可溶性的四羟基合铝(III)酸根离子 $\text{O}[\text{Al}^{-}](\text{O})(\text{O})\text{O}^{-}$:



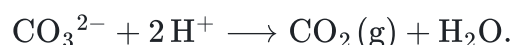
该铝酸根离子具有四面体配位构型。

- **c)** 银(I)离子 $[\text{Ag}^{+}]$ 和铜(II)离子 $[\text{Cu}^{+2}]$ 在过量氨中形成可溶性的氨配合物:



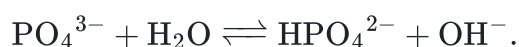
这些配合物分别是二氨合银(I)离子 $[\text{NH}_3]^{-}>[\text{Ag}^{+}]<-[\text{NH}_3]$ 和四氨合铜(II)离子 $[\text{NH}_3]^{-}>[\text{Cu}^{+2}]<(-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3]$ 。银配合物呈直线形。在水溶液中的铜配合物内, 四个氨配体的配位原子占据近似正方形的赤道位置, 水配体补全其配位层; 这些水分子在简写的化学式和 SMILES 中被省略。

- **d)** 钡(II)离子 $[\text{Ba}^{+2}]$ 和铁(II)离子 $[\text{Fe}^{+2}]$ 的碳酸盐能溶于酸, 因为碳酸根离子 $[\text{O}^{-}]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^{-}]$ 会被质子化:

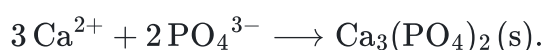


这里, 氢离子为 $[\text{H}^{+}]$, 二氧化碳为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 水为 O 。硝酸 $\text{O}=[\text{N}^{+}](\text{O}^{-})\text{O}$ 还可能氧化铁(II), 但这并不与原固体的组成或其溶解相矛盾。

对于 **e**, 钠离子 $[\text{Na}^{+}]$ 是旁观离子, 但正磷酸根离子 $[\text{O}^{-}]\text{P}(=\text{O})([\text{O}^{-}])[\text{O}^{-}]$ 会水解生成氢氧根离子:



磷酸氢根离子为 $\text{OP}(=\text{O})([\text{O}^{-}])[\text{O}^{-}]$ 。因此, 可观浓度的正磷酸根离子会使溶液呈碱性。此外, 钙(II)离子 $[\text{Ca}^{+2}]$ 会使磷酸根形成沉淀:

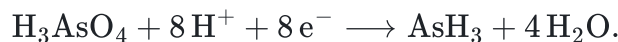


这些性质与所述同时含有可观浓度的钙离子和正磷酸根离子的中性溶液相矛盾。

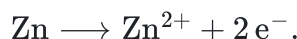
E. 酸性溶液中氧化还原反应的配平

含砷物种为砷酸 $\text{O}=[\text{As}](\text{O})(\text{O})\text{O}$ 和砷化氢 $[\text{AsH}_3]$ 。

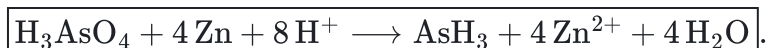
砷的氧化态由 H_3AsO_4 中的 +5 变为 AsH_3 中的 -3，得到八个电子。用水配平氧，用氢离子配平氢，得到



锌被氧化为锌(II)离子 $[\text{Zn}+2]$ ：



将该氧化半反应方程式乘以四，再相加：



两边均含有一个砷原子、四个锌原子、四个氧原子和十一个氢原子。两边的总电荷均为 +8。

F. 乙酸的电离度

乙酸 $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ 电离生成乙酸根离子 $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$ 和氢离子：



设 $c_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ ，并以 x 表示已电离部分的浓度。忽略水对氢离子浓度的贡献，

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

采用通常的浓度表达式，

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

解此二次方程，得到

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_ac_0}}{2} = 2.1123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，已电离的分数为

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{2.1123 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.0084494,$$

相应的百分数为

$$\boxed{100\alpha = 0.84494\% \approx 0.84\%}.$$

因此，答案为 **c**。

G. 碘化铅的溶度积

碘化铅(II)的离子 SMILES 为 $[\text{Pb}+2] \cdot [\text{I}-] \cdot [\text{I}-]$ ，其溶解反应为



这些离子分别为铅(II)离子 $[\text{Pb}+2]$ 和碘离子 $[\text{I}-]$ 。假设溶解是它们的唯一来源，

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{I}^-]}{2}.$$

因此，以浓度表示的溶度积为

$$K_{\text{sp},c} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = \frac{[\text{I}^-]^3}{2}.$$

采用题面实际印出的浓度 2.7 mol dm^{-3} ,

$$K_{\text{sp},c} = \frac{(2.7)^3}{2} = 9.8415 \approx \boxed{9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

没有选项与之相符。

若原本要给出的浓度为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, 则

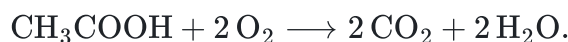
$$K_{\text{sp},c} = \frac{(2.7 \times 10^{-3})^3}{2} = \boxed{9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}},$$

即选项 **c**。

由于已经给出了离子浓度, 题目所给的溶液体积并非必需。这些计算采用了题目隐含的浓度积约定; 热力学溶度积则应使用活度。

H. 燃烧焓

乙酸的完全燃烧反应为



各物种分别为乙酸 $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ 、氧气 $\text{O}=\text{O}$ 、二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 和水 O 。

根据盖斯定律,

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{\text{产物}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{反应物}} \nu \Delta_f H^\circ.$$

处于标准态的氧单质的标准生成焓为零。因此

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ &= 2(-0.40) + 2(-0.30) - [-0.50 + 2(0)] \\ &= \boxed{-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

这是每摩尔乙酸燃烧时的焓变, 对应选项 **b**。

I. 平衡常数表达式

反应为



分子物种分别为光气 (碳酰二氯) $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$ 、二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 和氯气 ClCl 。石墨是具有延展结构的固体, 其晶格无法用单个分子的 SMILES 表示。

对于恒温下的定容容器, 分压的变化与化学计量关系所确定的物质的量变化相对应。由于平衡时二氧化碳的分压为 x ,

气体	初始分压	变化量	平衡分压
COCl_2	a	$-2x$	$a - 2x$
CO_2	0	$+x$	x
Cl_2	0	$+2x$	$2x$

纯石墨的活度为一, 不出现在压强表达式中。因此, 按照选项中的约定,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}(p_{\text{Cl}_2})^2}{(p_{\text{COCl}_2})^2} = \frac{x(2x)^2}{(a-2x)^2}.$$

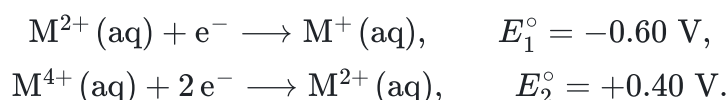
因此

$$K_p = \frac{4x^3}{(a-2x)^2},$$

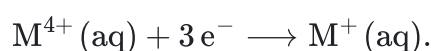
即选项 **a**。

K. 标准还原电势的组合

已知的还原反应为



将两者相加，得到



电势不能直接相加。具有加和性的量是标准吉布斯能变：

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

因此，

$$-3FE^\circ = -F(-0.60 \text{ V}) - 2F(0.40 \text{ V}),$$

所以

$$E^\circ = \frac{1(-0.60) + 2(0.40)}{3} \text{ V} = +0.0667 \text{ V}.$$

于是

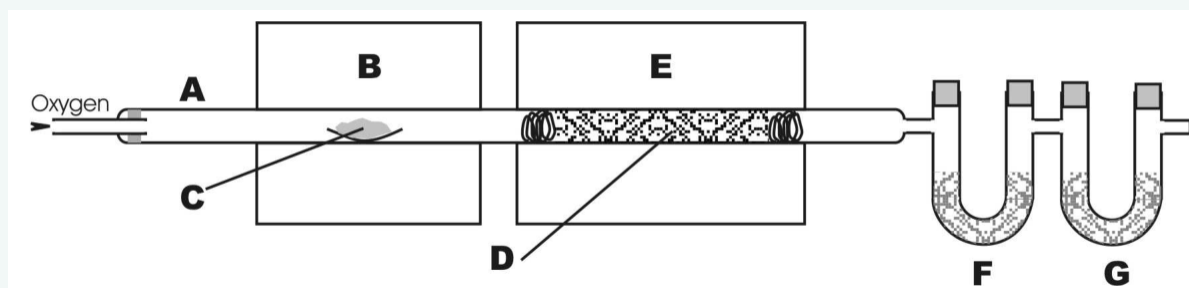
$$E^\circ \approx +0.07 \text{ V},$$

对应选项 **d**。

由于金属种类未指定，无法给出特定元素的 SMILES。金属(IV)、金属(II)和金属(I)离子的通用带电原子占位符分别为 `[*+4]`、`[*+2]` 和 `[*+]`；这些表示仅编码了一个未指定的原子及其电荷。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 2：李比希燃烧分析法与有机液体 C 的鉴定



碳和氢的定量分析最初采用的是著名化学家尤斯图斯·李比希于 1831 年首创的技术和装置（见图）。将准确称量的有机化合物样品 (C) 放入燃烧管 (A) 中，在炉 (B) 中加热使其汽化。蒸气由氧气流携带，依次通过加热的氧化铜填料 (D) 和另一座炉 (E)，以确保碳和氢定量氧化为二氧化碳和水。水蒸气由装有高氯酸镁的已称量吸收管 (F) 吸收，二氧化碳则由另一根装有浸渍了氢氧化钠的石棉的已称量吸收管 (G) 吸收。

将一份仅含碳、氢和氧的纯液体样品放入质量为 0.57148 g 的铂舟中，再次称量时质量为 0.61227 g。点燃样品，并重新称量预先称量过的吸收管。水吸收管的质量由 6.47002 g 增至 6.50359 g，二氧化碳吸收管的质量由 5.46311 g 增至 5.54466 g。

2.1 计算该化合物的质量组成。

2.2 给出该化合物的实验式。

为估算该化合物的摩尔质量，将 1.0045 g 该化合物汽化。在温度为 350 K、压强为 35.0 kPa 时，测得体积为 0.95 dm³。

2.3 给出该化合物的摩尔质量和分子式。

2.4 画出与该分子式相符的可能结构，不包括环状结构、立体异构体、过氧化物和不饱和化合物。约有 15 种可能的结构。给出其中的 10 种。

将该化合物与氢氧化钠溶液一起加热时，会生成两种产物。对反应混合物进行分馏可得到其中一种物质。另一种物质经酸化后通过蒸馏提纯，发现它是一种酸。

2.5 化合物 C 可能具有哪些结构？

将 0.1005 g 该酸溶于水，用浓度为 0.1000 mol dm⁻³ 的氢氧化钠溶液滴定。加入 16.75 cm³ 氢氧化钠溶液时，指示剂变色。

2.6 原来的物质 C 是什么？

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 碳、氢、氧的质量分数分别为 54.56%、9.21%、36.23%。
- 2.2: 实验式: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 。
- 2.3: 摩尔质量: 88 g mol^{-1} ; 分子式: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 。
- 2.4: 下表列出了十种符合要求的构造。由于立体异构体不计入数目，因此未指定立体化学构型。

名称	结构简式	SMILES
丁酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	<chem>CCCC(=O)O</chem>
2-甲基丙酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(=\text{O})\text{OH}$	<chem>CC(C)C(=O)O</chem>
丙酸甲酯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	<chem>CCC(=O)OC</chem>
乙酸乙酯	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(=O)OCC</chem>
甲酸丙酯	$\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCCOC=O</chem>
甲酸异丙酯	$\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	<chem>CC(C)OC=O</chem>

名称	结构简式	SMILES
2-羟基丁醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$	<chem>CCC(O)C=O</chem>
3-羟基丁醛	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>CC(O)CC=O</chem>
1-羟基-2-丁酮	$\text{HOCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCC(=O)CO</chem>
3-羟基-2-丁酮	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	<chem>CC(=O)C(O)C</chem>

- 2.5: 四种候选酯为丙酸甲酯 CCC(=O)OC、乙酸乙酯 CC(=O)OCC、甲酸丙酯 CCCOC=O 和甲酸异丙酯 CC(C)OC=O。
- 2.6: 原来的物质是乙酸乙酯 (醋酸乙酯), $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, SMILES 为 CC(=O)OCC。

解答

2.1 — 质量组成

样品的质量为

$$m_{\text{样品}} = 0.61227 - 0.57148 = 0.04079 \text{ g.}$$

由吸收管的质量增量可得水 H_2O 和二氧化碳 CO_2 的质量:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 6.50359 - 6.47002 = 0.03357 \text{ g,}$$

$$m(\text{CO}_2) = 5.54466 - 5.46311 = 0.08155 \text{ g.}$$

碳、氢和氧原子的摩尔质量分别取 12.01 、 1.008 和 16.00 g mol^{-1} , 则

$$m(\text{C}) = m(\text{CO}_2) \frac{12.01}{44.01} = 0.0222544 \text{ g,}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{H}_2\text{O}) \frac{2(1.008)}{18.016} = 0.00375650 \text{ g.}$$

由于该化合物仅含碳、氢和氧, 氧的质量可由差减法求得:

$$m(\text{O}) = 0.04079 - 0.0222544 - 0.00375650 = 0.0147791 \text{ g.}$$

因此,

$$\begin{aligned} w(\text{C}) &= \frac{0.0222544}{0.04079} \times 100\% = 54.56\%, \\ w(\text{H}) &= \frac{0.00375650}{0.04079} \times 100\% = 9.21\%, \\ w(\text{O}) &= \frac{0.0147791}{0.04079} \times 100\% = 36.23\%. \end{aligned}$$

2.2 — 实验式

样品中各元素原子的物质的量为

$$n(\text{C}) = \frac{0.0222544}{12.01} = 1.85299 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

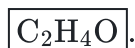
$$n(\text{H}) = \frac{0.00375650}{1.008} = 3.72669 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.0147791}{16.00} = 9.23695 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

各自除以其中最小的物质的量, 得到

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 2.006 : 4.035 : 1 \approx 2 : 4 : 1.$$

因此，实验式为



2.3 一 摩尔质量和分子式

将蒸气视为理想气体，

$$pV = nRT, \quad M = \frac{mRT}{pV}.$$

取 $R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$M = \frac{(1.0045 \text{ g})(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(350 \text{ K})}{(35.0 \text{ kPa})(0.95 \text{ dm}^3)} = 87.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

体积具有两位有效数字，因此结果应报告为

$$\boxed{M \approx 88 \text{ g mol}^{-1}}.$$

实验式对应的摩尔质量为

$$M_{\text{emp}} = 2(12.01) + 4(1.008) + 16.00 = 44.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

于是

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} = \frac{87.91}{44.052} \approx 2,$$

因此，分子式为



它与氧气 $\text{O}=\text{O}$ 完全燃烧的配平方程式为



2.4 一 十种可能的结构

不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

排除环和碳碳多重键后，这要求分子中含有一个羰基。第二个氧原子可以存在于羧基、酯基、羟基或醚基中。

答案表中的十种结构包括两种羧酸、四种酯、两种羟基醛和两种羟基酮。每种结构都恰好含有四个碳原子、八个氢原子和两个氧原子，且不含环或过氧键。

对于题目要求画出的结构，结构简式已明确表示了各原子的连接方式：除标出的羰基双键外，所有键均为单键。末端醛基 $-\text{CHO}$ 含有一个与氢相连的羰基碳原子。在羟基醛中，编号从该醛基碳原子开始；在羟基酮中，羰基位于 2 号碳原子处。立体异构体不分别计数。

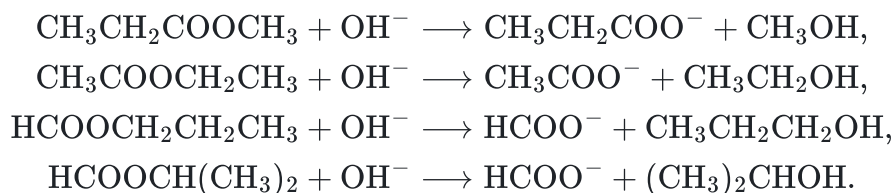
2.5 一 符合碱性水解条件的结构

将酯与氢氧化钠 $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$ 一起加热，会生成醇和羧酸钠盐。中性的醇可从反应混合物中蒸馏出来。羧酸根留在溶液中，直至酸化后生成相应的羧酸。

对于含有四个碳原子的酯，酸部分与醇部分的碳原子数分配可以是 3 + 1、2 + 2 或 1 + 3。含三个碳原子的醇部分有两种可能的连接方式。因此得到四种候选酯：

可能的化合物 C	得到的醇	酸化后得到的酸
丙酸甲酯 <chem>CCC(=O)OC</chem>	甲醇 <chem>CO</chem>	丙酸 <chem>CCC(=O)O</chem>
乙酸乙酯 <chem>CC(=O)OCC</chem>	乙醇 <chem>CCO</chem>	乙酸 <chem>CC(=O)O</chem>
甲酸丙酯 <chem>CCCOC=O</chem>	1-丙醇 <chem>CCCO</chem>	甲酸 <chem>O=CO</chem>
甲酸异丙酯 <chem>CC(C)OC=O</chem>	2-丙醇 <chem>CC(O)C</chem>	甲酸 <chem>O=CO</chem>

配平后的水解反应离子方程式为



这里的离子分别为氢氧根 $[\text{OH}^-]$ 、丙酸根 $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 、乙酸根 $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 和甲酸根 $[\text{O}^-]\text{C}=\text{O}$ 。

2.6 — 原物质的鉴定

三种候选酸均为一元羧酸，每摩尔酸消耗一摩尔氢氧根。因此

$$\begin{aligned}n_{\text{acid}} &= n_{\text{NaOH}} \\ &= (0.1000 \text{ mol dm}^{-3})(16.75 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

因此，实验测得的酸的摩尔质量为

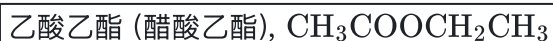
$$M_{\text{acid}} = \frac{0.1005 \text{ g}}{1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{60.00 \text{ g mol}^{-1}}.$$

由此确定该酸为**乙酸（醋酸）** $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ，其化学式为 CH_3COOH ，按化学式计算的摩尔质量约为 60.05 g mol^{-1} 。

其滴定反应为

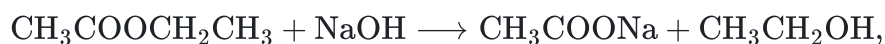


乙酸酯的酸部分含有两个碳原子，因此原来四个碳原子中的另外两个属于醇部分。该醇因而是乙醇 CCO，原来的酯为



其 SMILES 为 CC(=O)OCC。

其碱性水解反应为



其中乙酸钠的 SMILES 为 $[\text{Na}^+].\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。乙醇是首先蒸馏出的产物。

酸化使乙酸根质子化；用水合氢离子 $[\text{OH}_3^+]$ 表示酸化溶液中的酸，



生成的乙酸是第二种分离得到的产物。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 3：用重铬酸盐和碘分析甲醇—甲醛溶液

在一家通过氧化甲醇生产甲醛的化工厂中，需要分析含有甲醇和甲醛的水溶液。为检验分析方法，首先用已知量的甲醇和甲醛进行实验。使用下列水溶液：

甲醇， 5.00 g dm^{-3}

甲醛， 5.00 g dm^{-3}

重铬酸钾， $3.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

硫酸亚铁铵， $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$

碘， $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$

硫代硫酸钠， $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$ 。

I. 将 10.00 cm^3 甲醇溶液与 100.00 cm^3 重铬酸钾溶液混合，加入约 100 cm^3 浓硫酸，使溶液静置约 30 分钟。然后以二苯胺磺酸为氧化还原指示剂，用亚铁离子滴定过量的重铬酸根离子（颜色由紫红色变为浅绿色）。消耗的亚铁离子溶液体积为 43.5 cm^3 。

II. 将 10.00 cm^3 甲醛溶液与 50.00 cm^3 碘溶液混合。加入氢氧化钠溶液至呈碱性，将混合液静置约 10 分钟。然后加入盐酸至呈中性，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸盐滴定测定过量的碘。所需硫代硫酸盐溶液的体积为 33.3 cm^3 。

3.1 利用 I 和 II 中的分析数据，计算参与反应的物质的量，以及甲醇与重铬酸根离子、甲醛与碘的物质的量之比。

3.2 写出实验 I 和 II 中所述所有反应的配平反应方程式。

III. 经检验，碘不与甲醇反应。从同时含有甲醇和甲醛的溶液中取两份各为 10.00 cm^3 的试样。

将其中一份试样与 100.00 cm^3 重铬酸钾溶液及浓硫酸混合，操作同 I。过量的重铬酸根离子消耗 4.8 cm^3 亚铁离子溶液。

将另一份试样与 50.00 cm^3 碘溶液混合，按 II 的方法处理。过量的碘消耗 16.50 cm^3 硫代硫酸盐溶液。

3.3 写出配平的反应方程式，并计算溶液中甲醇和甲醛的含量。答案以 g dm^{-3} 为单位。

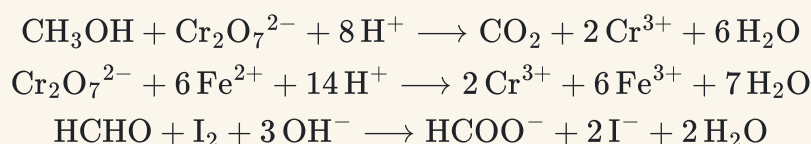
题目译自官方英文原文。

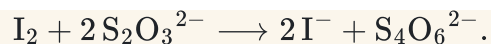
答案

- 3.1: 参与反应的物质的量为：

实验	待测物	消耗的氧化剂	待测物与氧化剂的物质的量之比
I	甲醇：1.56 mmol	重铬酸根：1.550 mmol	$1.008 : 1 \approx \boxed{1 : 1}$
II	甲醛：1.67 mmol	碘：1.670 mmol	$0.998 : 1 \approx \boxed{1 : 1}$

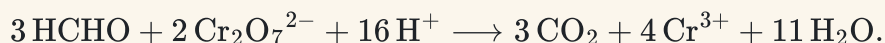
- 3.2: 主要的净离子方程式为





中和反应为 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 。碘在碱性条件下的转化详见解答。

- 3.3: 甲醛也会被酸性重铬酸盐完全氧化:



其他分析反应与 3.2 中的相同。浓度为

$$\boxed{\text{甲醇: } 1.94 \text{ g dm}^{-3}}$$

$$\boxed{\text{甲醛: } 10.1 \text{ g dm}^{-3}}.$$

使用取整后的摩尔质量 30.0 g mol^{-1} , 甲醛浓度的计算结果在舍入至三位有效数字之前为 10.05 g dm^{-3} 。

解答

3.1 — 参与反应的物质的量及物质的量之比

采用取整后的摩尔质量

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{HCHO}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

中间计算保留额外位数, 以减小舍入误差。

在重铬酸盐的返滴定中, 每个重铬酸根离子接受六个电子, 而每个亚铁离子提供一个电子。因此,

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{剩余}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6}.$$

在碘的返滴定中, 一个碘分子与两个硫代硫酸根离子反应:

$$n(\text{I}_2)_{\text{剩余}} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

实验 I。

试样中甲醇的质量和物质的量为

$$\begin{aligned} m(\text{CH}_3\text{OH}) &= (5.00 \text{ g dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 0.0500 \text{ g}, \\ n(\text{CH}_3\text{OH}) &= \frac{0.0500}{32.0} = 1.5625 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

重铬酸根的初始物质的量为

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = (0.10000)(3.000 \times 10^{-2}) = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

返滴定消耗的亚铁离子的物质的量为

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.0435)(0.2000) = 8.70 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此,

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{剩余}} = \frac{8.70 \times 10^{-3}}{6} = 1.450 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

而甲醇消耗的重铬酸根的物质的量为

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{已反应}} = (3.000 - 1.450) \times 10^{-3} = \boxed{1.550 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

所以,

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{已反应}}} = \frac{1.5625}{1.550} = 1.008,$$

由此确定其简单的化学计量比为

$$\boxed{\text{CH}_3\text{OH} : \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1 : 1}.$$

实验 II。

甲醛的物质的量为

$$n(\text{HCHO}) = \frac{(5.00)(0.01000)}{30.0} = 1.6667 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

初始时,

$$n(\text{I}_2)_0 = (0.05000)(0.1000) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

将题面所印的滴定体积理解为 33.3 cm^3 , 则

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.0333)(0.2000) = 6.660 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此, 剩余碘的物质的量为

$$n(\text{I}_2)_{\text{剩余}} = \frac{6.660 \times 10^{-3}}{2} = 3.330 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

于是,

$$n(\text{I}_2)_{\text{已反应}} = (5.000 - 3.330) \times 10^{-3} = \boxed{1.670 \times 10^{-3} \text{ mol}},$$

且

$$\frac{n(\text{HCHO})}{n(\text{I}_2)_{\text{已反应}}} = \frac{1.6667}{1.670} = 0.998.$$

因此,

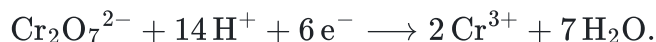
$$\boxed{\text{HCHO} : \text{I}_2 = 1 : 1}.$$

实测比值接近简单整数比; 以下计算采用配平反应方程式给出的准确化学计量关系。

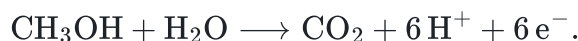
3.2 — 产物的确定及反应方程式的配平

实验 I: 甲醇的氧化。

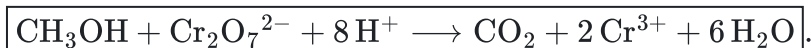
在酸性溶液中, 重铬酸根的还原半反应为



因此, 测得的甲醇与重铬酸根的 1 : 1 比值意味着一个甲醇分子失去六个电子。其中碳的初始氧化数为 -2, 所以最终氧化数为 +4。在这些酸性条件下, 产物是二氧化碳:



将两个半反应相加, 得到



在返滴定中, 亚铁离子按下式被氧化:

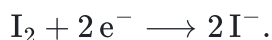


将此半反应乘以六后与重铬酸根的还原半反应相加，得到



实验 II: 甲醛的氧化。

一个碘分子接受两个电子：

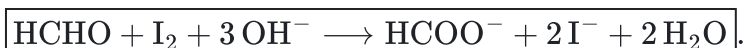


因此，甲醛与碘的 1 : 1 比值对应于甲醛失去两个电子的氧化过程。其中碳的氧化数由 0 变为 +2：醛基变为羧酸根基团，在碱性溶液中生成甲酸根。

氧化半反应为



将两个半反应相加，得到



碘在碱性条件下的作用也可表示为先生成次碘酸根，再氧化甲醛：



这两个方程式相加，得到相同的氧化反应总方程式。

加入酸可中和过量的氢氧根，



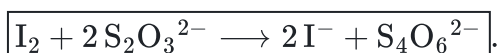
并在碘离子存在时，将残余的次碘酸根重新转化为碘：



最后，硫代硫酸根被氧化为连四硫酸根：

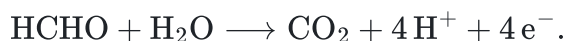


将此半反应与碘的还原半反应相加，得到滴定反应方程式

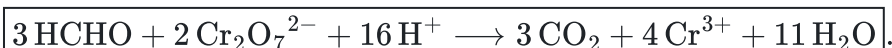


3.3 — 混合物的分析

在实验 I 的强氧化条件下，甲醛也被完全氧化为二氧化碳。其中碳的氧化数由 0 变为 +4，释放四个电子：



将此半反应乘以三，再与乘以二的重铬酸根还原半反应相加，得到



因此，每摩尔甲醇消耗一摩尔重铬酸根，而每摩尔甲醛消耗 2/3 摩尔重铬酸根。碘的反应及两个返滴定反应仍与 3.2 中给出的相同。

由于碘不与甲醇反应，首先单独测定甲醛。第二份试样处理后剩余碘的物质的量为

$$n(\text{I}_2)_{\text{剩余}} = \frac{(0.01650)(0.2000)}{2} = 1.650 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此，10.00 cm³ 试样中甲醛的物质的量为

$$n(\text{HCHO}) = n(\text{I}_2)_{\text{已反应}} = (5.000 - 1.650) \times 10^{-3} = \boxed{3.350 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

对于第一份试样，剩余重铬酸根的物质的量为

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{剩余}} = \frac{(0.0048)(0.2000)}{6} = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此，消耗的重铬酸根总物质的量为

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{已反应}} = 3.000 \times 10^{-3} - 1.60 \times 10^{-4} = 2.840 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

设 x 为任一份原始 10.00 cm^3 试样中甲醇的物质的量。重铬酸根的物料衡算式为

$$x + \frac{2}{3}n(\text{HCHO}) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{已反应}}.$$

于是，

$$x = 2.840 \times 10^{-3} - \frac{2}{3}(3.350 \times 10^{-3}) = \boxed{6.0667 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

所求质量浓度以原始试样体积 0.01000 dm^3 为基准：

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{(6.0667 \times 10^{-4})(32.0)}{0.01000} = 1.9413 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{1.94 \text{ g dm}^{-3}},$$

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(3.350 \times 10^{-3})(30.0)}{0.01000} = 10.05 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{10.1 \text{ g dm}^{-3}}.$$

所涉及物种的名称与 SMILES

物种	SMILES
甲醇, CH_3OH	<chem>CO</chem>
甲醛（系统名称为甲醛）， HCHO	<chem>C=O</chem>
二氧化碳, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
甲酸根（系统名称为甲酸根）离子, HCOO^-	<chem>[H]C(=O)[O-]</chem>
重铬酸根离子, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
铬(III)离子, Cr^{3+}	<chem>[Cr+3]</chem>
铁(II)离子, Fe^{2+}	<chem>[Fe+2]</chem>
铁(III)离子, Fe^{3+}	<chem>[Fe+3]</chem>
碘, I_2	<chem>II</chem>
碘离子, I^-	<chem>[I-]</chem>
次碘酸根离子, IO^-	<chem>[O-]I</chem>
硫代硫酸根离子, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
连四硫酸根离子, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
氢离子, H^+	<chem>[H+]</chem>
氢氧根离子, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
水, H_2O	<chem>O</chem>

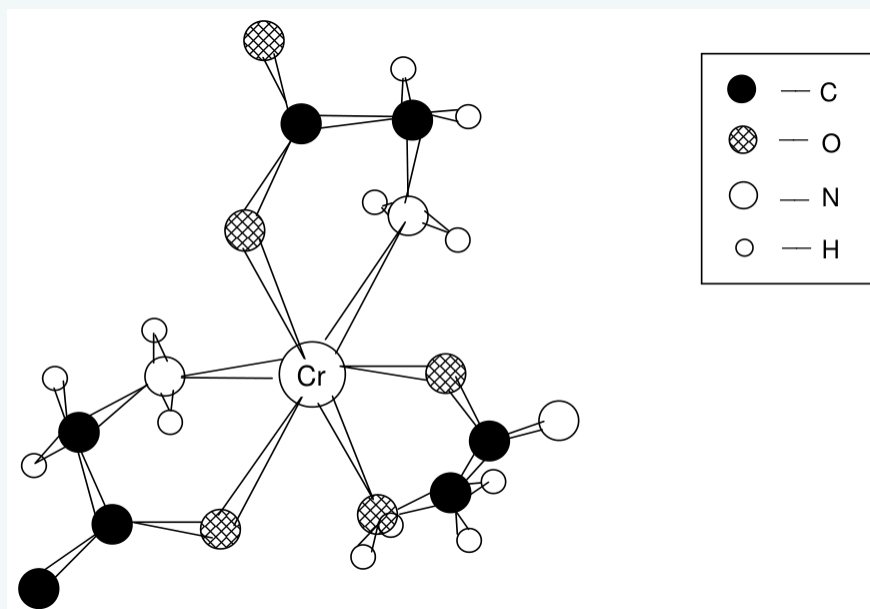
这些 SMILES 指定了原子的连接关系和形式电荷；水溶液中的溶剂化作用隐含其中。重铬酸根由两个近似四面体的铬—氧单元共用一个氧原子构成，其 SMILES 并未显式编码这种几何构型。电子转移由上述半反应表示。

结果已与主办方公布的官方答案核对。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 4：铬(III)的配位化合物：甘氨酸根配合物的异构体与氯化铬水合物

过渡金属原子或离子可以与周围的若干原子或分子（配体）直接成键，形成特定的排列方式。这是一类重要化合物——所谓配位化合物或配合物——的基本结构特征。如果同一个配体中的两个或更多原子与同一个中心原子成键，就称该配体形成了螯合物（希腊语 *chele* = 蟹钳）。

甘氨酸根离子 $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COO}^-$ 是一种双齿螯合配体，例如，它可以形成三(甘氨酸根)合铬(III)配合物。图中给出了这种配合物的一种可能结构。氧和氮只能配位于八面体中彼此相邻的位置，因为 N—C—C—O 链太短，无法“环抱”铬离子。



4.1 不计光学异构体，该配合物可能有多少种不同的构型异构体？

4.2 这些异构体中，哪些还可以进一步拆分为光学异构体？

对铬的另一种配位化合物进行分析，测得其质量组成为：19.5 % Cr、40.0 % Cl、4.5 % H 和 36.0 % O。将 0.533 g 该化合物样品溶于 100 cm^3 水中，加入 10 cm^3 硝酸 (2 mol dm^{-3})。然后加入过量硝酸银溶液，将生成的沉淀过滤、洗涤、干燥并称量，测得其质量为 0.287 g。

将 1.06 g 样品在干燥空气流中缓缓加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时，逸出了 0.144 的水。

用 1.33 g 该化合物和 100 cm^3 水配制溶液，测得其凝固点为 $-0.18\text{ }^\circ\text{C}$ 。（水的摩尔凝固点降低常数为 $1.82\text{ K kg mol}^{-1}$ 。）

利用全部实验信息，解答下列问题：

4.3 推导该化合物的实验式。

4.4 推断该化合物的化学式，明确表示铬离子的配体。给出摩尔比以支持你的结论。

4.5 画出铬离子周围配体所有可能的空间排列示意图。

答案

- **4.1:** 两种几何异构体：三(甘氨酸根)合铬(III)的面式 (fac) 和经式 (mer)。
- **4.2:** 两者各有一对对映异构体，通常分别标记为 Δ 和 Λ 。因此总共有四种构型立体异构体。
- **4.3:** $[\text{CrCl}_3\text{H}_{12}\text{O}_6]$ ，通常写作 $[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，即六水合氯化铬(III)。
- **4.4:** $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，即二水合氯化四水二氯合铬(III)。每个铬对应两个配位氯离子、四个配位水分子、一个氯反离子和两个结晶水分子。
- **4.5:** $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 的顺式 (cis) 和反式 (trans) 排列；两者均无手性。

下面给出名称、结构 SMILES 以及对各排列方式的精确描述。

解答

下列配位结构使用扩展 SMILES，其中配位键箭头指向金属，@OH 标记指定八面体立体化学。这些表示法明确了连接关系和构型，但并不确定螯合环的构象或晶体堆积方式。

4.1 — 甘氨酸根配合物的几何异构体

甘氨酸根，即 2-氨基乙酸根， $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ，其 SMILES 为 NCC(=O)[O-]。每个配体通过其氮原子和一个羧酸根氧原子，在八面体中彼此相邻的位置与铬(III)离子 Cr^{3+} (SMILES 为 [Cr+3]) 配位。

三个氮配位原子只能采取两种不同类型的排列：

异构体	氮配位原子的排列	互为反式的配位原子对
面式-三(甘氨酸根)合铬(III)	三者均位于同一个三角形面上；任意两个氮原子均互为顺式。	三对氮-氧
经式-三(甘氨酸根)合铬(III)	其中两个彼此相对；三个氮原子位于一个通过铬原子的平面内。	一对氮-氮、一对氧-氧和一对氮-氧

三个氮配位原子之间，互为反式的原子对只能为零对或一对。将镜像视为同一种时，考虑各螯合配体内部的连接关系也不会产生其他几何异构类型。

因此，答案为**两种**。

4.2 — 光学异构

在这两种几何异构体中，三个螯合环都在铬周围形成具有手性的排列。镜面反射会使这种手性反转，而在保持三组氮-氧螯合连接关系的前提下，无论怎样旋转，所得结构都无法彼此重合。

因此，面式和经式均各自存在一对 Δ/Λ 对映异构体。不能仅凭经式异构体中配位原子的位置来判断手性：哪个氮与哪个氧相连同样重要。

下列 SMILES 给出了每对对映异构体的两个成员；“第一个”和“镜像”并不指定绝对的 Δ/Λ 标记。

三(甘氨酸根)合铬(III)的构型	扩展立体化学 SMILES
面式，第一个对映异构体	<chem>[Cr@OH15+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>

三(甘氨酸根)合铬(III)的构型	扩展立体化学 SMILES
面式, 镜像	<chem>[Cr@OH5+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
经式, 第一个对映异构体	<chem>[Cr@OH8+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
经式, 镜像	<chem>[Cr@OH10+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>

因此, 不计环构象的差异, 共有 $2 \times 2 = \boxed{4}$ 种构型立体异构体。

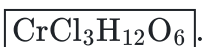
4.3 — 实验式

分别采用 52.0, 35.5, 1.0, 16.0, 108.0 g mol⁻¹ 作为 Cr、Cl、H、O 和 Ag 的取整原子摩尔质量。

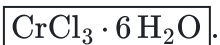
对于 100 g 样品:

元素	物质的量 / mol	相对于铬的比值
Cr	19.5/52.0 = 0.375	1
Cl	40.0/35.5 = 1.127	3.00
H	4.5/1.0 = 4.5	12
O	36.0/16.0 = 2.25	6.00

因此, 实验式为



氢和氧的含量对应于每个铬有六个水分子 H₂O (SMILES 为 o) :

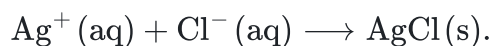


仅凭这一组成无法区分配位水和结晶水。其化学式的摩尔质量为

$$M = 52.0 + 3(35.5) + 6(18.0) = \boxed{266.5 \text{ g mol}^{-1}}.$$

4.4 — 配位化学式

氯离子的沉淀。 沉淀为氯化银(I), AgCl, 其离子式单元的 SMILES 为 [Ag+].[Cl-]。银(I)离子 [Ag+] 使游离氯离子 [Cl-] 沉淀:



沉淀的物质的量为

$$n(\text{AgCl}) = \frac{0.287 \text{ g}}{143.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

样品中含有

$$n(\text{化学式单元}) = \frac{0.533 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此,

$$\frac{n(\text{可沉淀的氯离子})}{n(\text{Cr})} = 1.00.$$

在题目设定的沉淀条件下，测得的是配位层外的氯离子。因此，三个氯离子中，一个是反离子，两个参与配位。

加热时失去的水。将原文印出的“0.144”理解为 0.144 g,

$$n(\text{失去的水}) = \frac{0.144 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

而

$$n(\text{化学式单元}) = \frac{1.06 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 3.98 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

所以

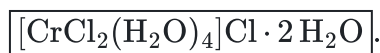
$$\frac{n(\text{失去的水})}{n(\text{Cr})} = 2.01 \simeq 2.$$

因此，缓缓加热时，每个铬失去两个结晶水分子。总共六个水分子中，四个仍作为水配体保留。

由此得到的八面体配位层包含四个水配体和两个氯配体。其电荷为

$$+3 + 2(-1) + 4(0) = +1.$$

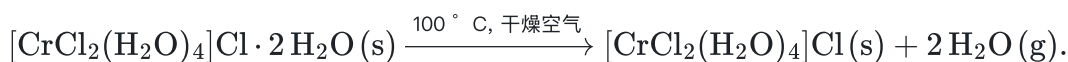
因此，该化合物为二水合氯化四水二氯合铬(III)：



在不指定顺式/反式几何构型的情况下，其扩展 SMILES 为：

[Cr+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])<-[Cl-].[Cl-].O.O

相应的晶格水脱除过程为



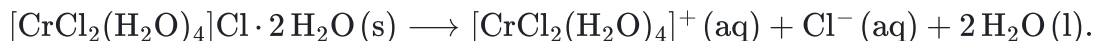
凝固点验证。将 100 cm³ 水视为 0.100 kg，则分析质量摩尔浓度为

$$m = \frac{1.33/266.5 \text{ mol}}{0.100 \text{ kg}} = 4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}.$$

利用 $\Delta T_f = iK_f m$,

$$i = \frac{0.18 \text{ K}}{(1.82 \text{ K kg mol}^{-1})(4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1})} = 1.98 \simeq 2.$$

因此，每个化学式单元约产生两个溶解的溶质粒子，这与下式一致：



这些粒子分别为四水二氯合铬(III)阳离子和氯反离子。晶格水则成为溶剂的一部分。

三个实验比值均相互吻合：

$$\frac{n(\text{游离氯离子})}{n(\text{Cr})} = 1.00, \quad \frac{n(\text{晶格水})}{n(\text{Cr})} = 2.01, \quad \frac{n(\text{溶质粒子})}{n(\text{Cr})} = 1.98.$$

4.5 所有配体排列方式

对于含有四个相同水配体和两个相同氯配体的八面体配合物，两个氯配体可以相邻或相对。

为精确描述所需的示意图，将铬置于原点，六个配位原子分别沿 $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ 方向排列。

阳离子	精确的空间排列	扩展立体化学 SMILES
顺式-四水二氯合铬(III)	氯配体位于 $+y$ 和 $+z$ 方向, 夹角为 90° 。水配体占据 $+x, -x, -y, -z$ 方向。	<chem>[Cr@OH25+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
反式-四水二氯合铬(III)	氯配体位于 $+z$ 和 $-z$ 方向, 夹角为 180° 。水配体占据 $+x, -x, +y, -y$ 方向。	<chem>[Cr@OH27+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

两种排列均具有镜面对称性, 因而均无手性。这些分析数据无法区分样品中存在的是这两种几何异构体中的哪一种。

解答已与官方解答核对。

题目 5: 碘在碘化钾溶液中的溶解度

碘在纯水中有一定的溶解度。然而, 在含有碘离子的溶液中, 碘的溶解度更大。通过研究碘的总溶解度随碘离子浓度的变化关系, 可以确定下列反应的平衡常数:

Equation	Equilibrium constants
$I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$	k_1 (1)
$I_2(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$	k_2 (2)
$I_2(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$	k_3 (3)

5.1 写出反应 (1) – (3) 的平衡关系式。

将已知碘化钾浓度 $[I^-]_{\text{tot}}$ 的溶液与固体碘达到平衡。随后用硫代硫酸钠溶液滴定, 以测定碘的总溶解度 $[I_2]_{\text{tot}}$ 。

实验得到以下结果:

$[I^-]_{\text{tot}} / \text{mmol dm}^{-3}$	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
$[I_2]_{\text{tot}} / \text{mmol dm}^{-3}$	5.85	10.53	15.11	19.96	24.82

5.2 绘制 $[I_2]_{\text{tot}}$ 随 $[I^-]_{\text{tot}}$ 变化的图像。

5.3 推导一个适当的代数表达式, 将 $[I_2]_{\text{tot}}$ 与 $[I^-]_{\text{tot}}$ 联系起来。

5.4 利用图像确定平衡常数 k_1 、 k_2 和 k_3 的值。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 采用浓度平衡常数,

$$k_1 = [I_2], \quad k_2 = \frac{[I_3^-]}{[I^-]}, \quad k_3 = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

且 $k_2 = k_1 k_3$ 。

- 5.2 各点近似位于一条直线上，横轴为 $[I^-]_{\text{tot}}$ ，纵轴为 $[I_2]_{\text{tot}}$ ：

$$[I_2]_{\text{tot}} \simeq 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} + 0.4737 [I^-]_{\text{tot}}.$$

- 5.3

$$[I_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [I^-]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [I^-]_{\text{tot}}.$$

- 5.4 由拟合直线得，

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad k_2 \approx 0.900, \quad k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

这些数值是通过作图法确定的近似值。

解答

下文使用的分子和离子如下：

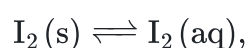
物种	化学式	SMILES
碘	I_2	<chem>I I</chem>
碘离子	I^-	<chem>[I-]</chem>
三碘离子	I_3^-	<chem>I [I-] I</chem>
硫代硫酸根离子	$S_2O_3^{2-}$	<chem>[O-] S(=O) (=O) [S-]</chem>
连四硫酸根离子	$S_4O_6^{2-}$	<chem>[O-] S(=O) (=O) SSS(=O) (=O) [O-]</chem>

三碘离子呈直线形。其 SMILES 表示形式上的连接关系，并不体现三中心四电子键或电荷分布。

5.1 — 平衡常数表达式

采用题目隐含的浓度约定，将溶液视为理想溶液。纯固体碘的活度为一，因此固体不出现在平衡常数表达式中。下文未加下标的浓度表示水溶液中游离物种的浓度。

对于反应 (1)，

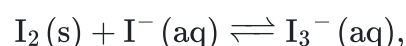


因此

$$k_1 = [I_2].$$

因此，当溶液与固体碘处于平衡时，游离碘分子的浓度保持恒定。

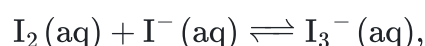
对于反应 (2)，



因此

$$k_2 = \frac{[I_3^-]}{[I^-]}.$$

对于反应 (3)，



因此

$$k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}.$$

将反应 (1) 与反应 (3) 相加得到反应 (2)，因此它们的平衡常数满足

$$k_2 = k_1 k_3.$$

当浓度以 mol dm^{-3} 为单位时，这些浓度平衡常数的单位依次为 mol dm^{-3} 、无单位和 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ 。

5.2 — 图像说明

根据实验描述，将第二行数值数据理解为 $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ 。

以 $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ 为横轴，范围从 0 到 50 mmol dm^{-3} ；以 $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ 为纵轴，范围从 0 到约 26 mmol dm^{-3} 。描出以下五个点，横、纵坐标的单位均为 mmol dm^{-3} ：

(10.00, 5.85), (20.00, 10.53), (30.00, 15.11), (40.00, 19.96), (50.00, 24.82).

画出穿过这组点的最佳拟合直线，并将其延长至纵轴。

为进行数值核验，令 x 和 y 表示以 mmol dm^{-3} 为单位的浓度数值。则

$$\bar{x} = 30.00, \quad \bar{y} = 15.254,$$

最小二乘拟合的斜率为

$$m = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{473.7}{1000} = 0.4737.$$

截距为

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 15.254 - 0.4737(30.00) = 1.043.$$

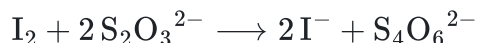
因此，该直线在 $1.043 \text{ mmol dm}^{-3}$ 处与纵轴相交，并近似通过点 (50.00, 24.73)。

5.3 — 总浓度之间的关系

每个三碘离子由一个碘分子和一个碘离子形成。因此，碘离子的分析浓度满足以下物料衡算关系：

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-].$$

碘的滴定测定的是折合为碘分子的量。配平后的滴定反应为



以及



一摩尔碘分子或三碘离子均消耗两摩尔硫代硫酸根离子。因此，在测得的碘总溶解度中，每摩尔三碘离子计作一摩尔碘：

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-].$$

由反应 (2)，

$$[\text{I}_3^-] = k_2 [\text{I}^-].$$

代入碘离子的物料衡算式得

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = (1 + k_2) [\text{I}^-],$$

因此

$$[\text{I}_3^-] = \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

由于 $[\text{I}_2] = k_1$,

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

利用 $k_2 = k_1 k_3$, 可得等价表达式

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

这解释了实验观察到的直线关系: 其截距为 k_1 , 斜率为 $k_2/(1 + k_2)$ 。

5.4 — 平衡常数的确定

由截距得

$$k_1 = 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} = 1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

其近似值为

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

由斜率得,

$$m = \frac{k_2}{1 + k_2} \implies k_2 = \frac{m}{1 - m}.$$

因此,

$$k_2 = \frac{0.4737}{1 - 0.4737} = \frac{0.4737}{0.5263} = 0.900057 \dots,$$

得到

$$k_2 \approx 0.900.$$

最后,

$$k_3 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.900057 \dots}{1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}},$$

因此

$$k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 6: 根据分析数据鉴定有机化合物 A-D

白色固体有机酸 **A** 仅含碳、氢和氧。为测得其摩尔质量的近似值, 将 10.0 g 该酸溶于水中。加入碎冰并剧烈振荡, 使温度降至 -2.5°C 。迅速除去冰。溶液的质量为 76.1 g, 测得其 pH 值为 1.4。从手册中查得水的摩尔凝固点降低常数为 $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ 。随后对该酸的摩尔质量进行了更精确的测定。用浓度为 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 的氢氧化钠溶液滴定 0.120 g 该酸。以酚酞为指示剂, 当加入 23.4 cm^3 氢氧化钠溶液时, 指示剂变红。

6.1 给出酸 A 的摩尔质量和结构。

液体 B 在水中的溶解度可达 10 %。该溶液的 pH 值约为 4。B 不易被氧化，但经过碘仿反应及随后的酸化后，被氧化为酸 A。0.10 g B 消耗 1.5 g 碘。

B 与钠反应时，放出氢气并生成一种金属有机化合物。B 的摩尔质量约为 100 g mol^{-1} 。

6.2 写出碘仿反应以及与钠反应的化学方程式。有机分子应使用结构式表示。

化合物 C 的水溶液的电导率与纯水的电导率相差甚微。C 在碱性条件下水解生成氨。用热的稀氢氧化钠溶液处理 0.120 g C，将生成的气体通入 50.0 cm^3 、浓度为 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 的盐酸中。滴定过量的酸消耗了 10.0 cm^3 、浓度为 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 的氢氧化钠溶液。

C 在酸性条件下水解生成二氧化碳。根据凝固点降低值，估计 C 的摩尔质量介于 40 g mol^{-1} 和 70 g mol^{-1} 之间。

6.3 给出 C 的结构。分别写出碱性和酸性条件下水解的反应方程式。

若使 C 在强碱催化剂存在下与酸 A 的乙酯反应，则生成乙醇和化合物 D。D 的组成为 37.5 % C、3.1 % H、21.9 % N，其余为氧。该化合物是一种酸。

6.4 给出 D 的结构。哪个氢原子是“酸性”氢原子？在结构中用 * 标出。

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1: A 是丙二酸（丙烷二酸）， $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ，结构为 $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 。滴定得到 $M = 103 \text{ g mol}^{-1}$ ；由其化学式计算的摩尔质量约为 104 g mol^{-1} 。
- 6.2: B 是乙酰丙酮（2,4-戊二酮）， $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$ 。以离子形式表示的配平反应方程式为：
$$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + 6\text{I}_2 + 8\text{OH}^- \longrightarrow [\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]^{2-} + 2\text{H}-\text{C}(\text{I})(\text{I})-\text{I} + 6\text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$$
随后发生
$$[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}.$$
与钠的反应为：
$$2\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{Na}^+ + 2[\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3]^- + \text{H}_2.$$
在最后一个方程式中，有机阴离子用负电荷位于中心碳原子上的共振极限式表示。
- 6.3: C 是尿素， $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$ ， $M = 60.0 \text{ g mol}^{-1}$ ：
$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{NH}_3$$
$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+.$$
- 6.4: D 是巴比妥酸（丙二酰脲）， $\text{O}=\text{C}1\text{CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}1$ ，化学式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ 。在两个羰基之间的 C5 亚甲基碳原子上的任一氢原子处标注星号。环结构可准确表示为
$$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{H})(\text{H}^*)-\text{C}(=\text{O})-$$
其中末端的羰基碳原子与第一个氮原子相连。在去质子化之前，两个亚甲基氢原子是等价的。

解答

6.1 — A 的鉴定与摩尔质量

溶液中剩余的水的质量为

$$m_{\text{water}} = 76.1 - 10.0 = 66.1 \text{ g} = 0.0661 \text{ kg}.$$

题目已明确凝固点测定仅用于近似估算，因此首先忽略酸的解离：

$$\Delta T_f = K_f b.$$

于是

$$b = \frac{2.5}{1.86} = 1.34 \text{ mol kg}^{-1},$$

酸的表观物质的量为

$$n_{\text{app}} = (1.34 \text{ mol kg}^{-1})(0.0661 \text{ kg}) = 0.0888 \text{ mol}.$$

因此，

$$M_{\text{app}} = \frac{10.0 \text{ g}}{0.0888 \text{ mol}} = 112.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 1.1 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}.$$

由 pH 值可近似得到

$$[\text{H}^+] \approx 10^{-1.4} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

酸的浓度为 1 mol dm^{-3} 数量级，因此解离对溶液中粒子数的贡献仅占较小比例。在估算可滴定质子数时，可以忽略这一影响，但根据所给信息无法计算精确的校正值。

滴定消耗的氢氧根离子的物质的量为

$$n(\text{OH}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(23.4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.34 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

若每个酸分子消耗 z 个氢氧根离子，则其摩尔质量为

$$M = z \frac{0.120}{2.34 \times 10^{-3}} = z(51.3) \text{ g mol}^{-1}.$$

与凝固点降低法的估算值比较，得到

$$z \approx \frac{112.6}{51.3} \approx 2.2.$$

因此，合适的整数为二：A 是二元酸。

因此，较精确的实验摩尔质量为

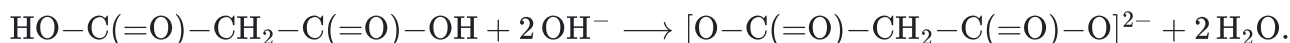
$$M(A) = \frac{2(0.120)}{2.34 \times 10^{-3}} = 102.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 103 \text{ g mol}^{-1}.$$

由此确定其为**丙二酸**， $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}:$



由其化学式 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ 计算得到的摩尔质量约为 104 g mol^{-1} 。B 的反应也进一步证实了这一鉴定结果。

中和反应为



有机产物为**丙二酸根二价阴离子**， $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$ 。

6.2 — B 的鉴定与反应

采用 $M(\text{I}_2) \approx 254 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{I}_2) = \frac{1.5}{254} = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

B 的近似物质的量为

$$n(\text{B}) \approx \frac{0.10}{100} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

因此

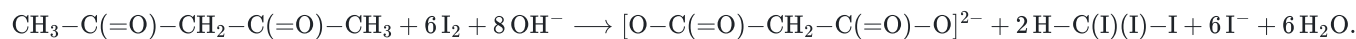
$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{B})} \approx 5.9 \approx 6.$$

一个甲基酮基团在碘仿反应中消耗三个碘分子。因此, 每个 B 分子消耗六个碘分子, 表明其含有**两个甲基酮基团**。将两端的甲基酮基团均转化为羧基后, 必须得到丙二酸, 因此 B 为



即**乙酰丙酮**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$ 。其化学式 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ 对应的摩尔质量约为 100 g mol^{-1} , 符合要求。

双重碘仿反应为



有机产物为丙二酸根和**碘仿 (三碘甲烷)**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$ 。酸化使丙二酸根质子化:

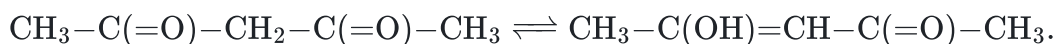


预计消耗的碘的质量为

$$m(\text{I}_2) = \frac{0.10}{100} \times 6 \times 254 = 1.52 \text{ g},$$

与题目给出的 1.5 g 一致。

二酮结构解释了其不易被一般的温和氧化剂氧化的性质。其酸性及与钠的反应源于两个羰基之间的氢原子以及酮-烯醇互变异构:



该烯醇为 **4-羟基-3-戊烯-2-酮**, $\text{CC}(\text{O})=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$; 对于这些反应, 无须指定其碳碳双键的几何构型。

钠取代每个分子中的一个酸性氢原子:



该盐为**乙酰丙酮钠**, $[\text{Na}^+].\text{CC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(\text{C})=\text{O}$ 。其中的**乙酰丙酮根阴离子**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(\text{C})=\text{O}$, 其电荷离域于中心碳原子和两个氧原子上。所示结构和 SMILES 表示的是一个共振极限式, 而非这种离域状态。

6.3 — C 的鉴定与水解

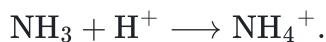
盐酸最初所含氢离子的物质的量为

$$n_0(\text{H}^+) = (50.0 \times 10^{-3})(0.100) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

过量的酸所含氢离子的物质的量为

$$n_{\text{excess}}(\text{H}^+) = (10.0 \times 10^{-3})(0.100) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

每个氨分子接受一个质子:



因此,

$$n(\text{NH}_3) = 5.00 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

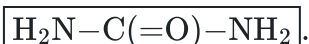
若一摩尔 C 生成 r 摩尔氨, 则

$$M(\text{C}) = \frac{0.120 r}{4.00 \times 10^{-3}} = 30.0r \text{ g mol}^{-1}.$$

题目给出的 $40-70 \text{ g mol}^{-1}$ 范围仅允许 $r = 2$, 得到

$$M(\text{C}) = 60.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

具有这一摩尔质量、在碱性条件下水解生成两个氨分子、在酸性条件下水解生成二氧化碳的中性化合物为**尿素**, $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$:

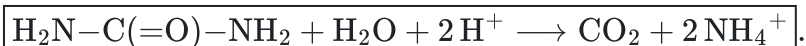


其中性分子结构与极低的电导率相符。

在碱性溶液中, 含碳产物为碳酸根:



在酸性溶液中, 含氮产物保持质子化, 以铵离子形式存在:



6.4 — D 的鉴定及其酸性氢原子

氧的百分含量为

$$100.0 - 37.5 - 3.1 - 21.9 = 37.5\%.$$

采用通常取整后的原子质量, 原子数之比为

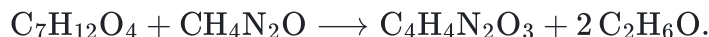
$$\frac{37.5}{12} : \frac{3.1}{1} : \frac{21.9}{14} : \frac{37.5}{16} \approx 4 : 4 : 2 : 3.$$

因此, 最简式为



该酯为**丙二酸二乙酯**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$ 。其两个酯基各可与尿素的一个氨基反应, 脱去一分子**乙醇**, CCO 。将两端均连接起来便形成六元环。

形式上的缩合总反应式为



因此, 分子式与最简式相同, D 为**巴比妥酸**, $\text{O}=\text{C}_1\text{CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}_1$ 。

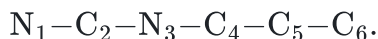
计算得到其组成为

$$M(\text{D}) = 4(12) + 4(1) + 2(14) + 3(16) = 128 \text{ g mol}^{-1},$$

$$\%C = 37.5, \quad \%H = 3.125, \quad \%N = 21.875,$$

与所给百分含量一致。

绘制结构时, 将以下原子依次连接成六元环



在 C2、C4 和 C6 上各连接一个羰基氧原子；在每个氮原子上连接一个氢原子；在 C5 上连接两个氢原子。在 C5 的任一氢原子上标注星号：



失去该质子后生成**巴比妥酸根阴离子**， $\text{O}=\text{C}1[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}1$ 。其负电荷通过 C5 两侧羰基的共振作用而得到稳定。这解释了亚甲基氢原子的特征酸性。

为完整起见，方程式中所用无机物种的名称和 SMILES 如下：

物种	SMILES
水, H_2O	<chem>O</chem>
氢离子, H^+	<chem>[H+]</chem>
氢氧根离子, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
碘, I_2	<chem>I I</chem>
碘离子, I^-	<chem>[I-]</chem>
钠原子, Na	<chem>[Na]</chem>
钠离子, Na^+	<chem>[Na+]</chem>
氢气, H_2	<chem>[H][H]</chem>
氨, NH_3	<chem>N</chem>
铵离子, NH_4^+	<chem>[NH4+]</chem>
碳酸根离子, CO_3^{2-}	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
二氧化碳, CO_2	<chem>O=C=O</chem>

结果已与主办方公布的官方答案核对。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 7：草酸钙的溶解度与草酸根的质子转移反应

草酸钙 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一种在分析化学和生理学中具有重要意义的难溶盐。其在 25°C 时的溶度积为 2.1×10^{-9} 。草酸根离子可通过质子转移反应形成草酸氢根离子和草酸。 25°C 时的 pK_a 值分别为 1.23 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 和 4.28 (HC_2O_4^-)。 25°C 时水的离子积为 1.0×10^{-14} 。

7.1 写出计算一水合草酸钙的溶解度所需的平衡条件表达式。

7.2 写出计算草酸钙在浓度为 C 的强酸中的溶解度 s (单位为 mol dm^{-3}) 所需的浓度关系式。

7.3 计算一水合草酸钙在植物细胞中的溶解度 (单位为 g dm^{-3})，该细胞中的缓冲体系将 pH 调节为 6.5。

7.4 计算一水合草酸钙在浓度为 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ 的盐酸中的溶解度 (单位为 g dm^{-3})。给出溶液中氢离子的浓度。

7.5 计算溶液 d) 中所有其他物种的平衡浓度。

题目译自官方英文原文。

答案

定义

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \quad y = [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \quad z = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

浓度均以 mol dm^{-3} 为单位。

- 7.1

$$[\text{Ca}^{2+}]x = K_{\text{sp}} = 2.1 \times 10^{-9},$$
$$\frac{hy}{z} = K_{a1} = 10^{-1.23}, \quad \frac{hx}{y} = K_{a2} = 10^{-4.28}, \quad h[\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}.$$

- 7.2 对于完全解离的一元强酸：

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = x + y + z,$$
$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

等价的质子平衡关系式为

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

- 7.3

$$6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

为一水合草酸钙的溶解度。

- 7.4

$$9.6 \times 10^{-2} \text{ g dm}^{-3}, \quad [\text{H}^+] = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- 7.5 其他溶质的平衡浓度为：

物种	浓度 / mol dm^{-3}
Ca^{2+}	6.6×10^{-4}
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3.2×10^{-6}
HC_2O_4^-	5.6×10^{-4}
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	8.9×10^{-5}
OH^-	1.1×10^{-12}
Cl^-	1.0×10^{-2}

解答

我们采用所给常数所隐含的以浓度表示的平衡模型，将纯固体和水的活度均视为 1。溶解的钙视为游离钙离子，溶解的草酸组分则分布于三种质子化状态。

各物种及其结构表示如下：

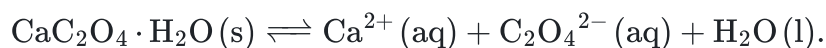
名称	化学式	SMILES
一水合草酸钙	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<chem>[Ca+2].[O-]C(=O)C(=O)[O-].O</chem>
钙离子	Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>

名称	化学式	SMILES
草酸根离子	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<chem>[O-]C(=O)C(=O)[O-]</chem>
草酸氢根离子	HC_2O_4^-	<chem>O=C(O)C(=O)[O-]</chem>
草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
氢离子 (质子)	H^+	<chem>[H+]</chem>
氢氧根离子	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
水	H_2O	<chem>O</chem>
氯化氢	HCl	<chem>Cl</chem>
氯离子	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>

该水合物的 SMILES 列出了其组成部分，并不描述晶格或钙的配位几何构型。在水溶液反应方程式中， H^+ 表示水合质子，通常以水合氢离子 H_3O^+ 、 $[\text{OH}_3^+]$ 表示。

7.1 — 平衡条件

一水合物的溶解反应为



因此,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-9}.$$

两步酸解离平衡为

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}), \\ K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1.23} = 5.8884 \times 10^{-2}, \end{aligned}$$

以及

$$\begin{aligned} \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}), \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 10^{-4.28} = 5.2481 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

逆向反应描述了草酸根的逐级质子化过程。

最后，由水的电离可得

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}), \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}.$$

7.2 — 浓度关系式

每溶解一摩尔盐，就提供一摩尔钙和总量为一摩尔的草酸组分。因此，在没有其他钙或草酸组分来源时，

$$[\text{Ca}^{2+}] = s, \quad x + y + z = s.$$

对于分析浓度为 C 的完全解离的一元强酸，其旁观阴离子所贡献的负电荷浓度为 C 。因此，根据电中性条件，必须满足

$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

代入 $s = x + y + z$ ，得到等价的质子平衡关系式：

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

这里，每个草酸氢根离子含有一个由草酸根接受的质子，而每个草酸分子含有两个这样的质子。

为得到便于使用的溶解度表达式，利用酸解离平衡：

$$y = \frac{h}{K_{a2}}x, \quad z = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}x.$$

定义

$$D(h) = 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}.$$

则

$$s = xD(h).$$

由于 $sx = K_{sp}$,

$$\boxed{s = \sqrt{K_{sp}D(h)}}, \quad \boxed{x = \frac{K_{sp}}{s}}.$$

质子化降低了溶解的草酸组分中以 $C_2O_4^{2-}$ 形式存在的比例，使更多固体能够溶解，同时仍满足溶度积关系。

7.3 — pH 缓冲在 6.5 时的溶解度

缓冲体系使氢离子浓度固定为

$$h = 10^{-6.5} = 3.1623 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$D(h) = 1 + \frac{3.1623 \times 10^{-7}}{5.2481 \times 10^{-5}} + \frac{(3.1623 \times 10^{-7})^2}{(5.8884 \times 10^{-2})(5.2481 \times 10^{-5})} = 1.0060256.$$

摩尔溶解度为

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(1.0060256)} = 4.5964 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

采用一水合物的摩尔质量，

$$M(CaC_2O_4 \cdot H_2O) = 146.11 \text{ g mol}^{-1},$$

质量溶解度为

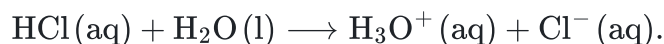
$$sM = (4.5964 \times 10^{-5})(146.11) = 6.7157 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}.$$

因此，

$$\boxed{\text{溶解度} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}.$$

7.4 — 在 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ 盐酸中的溶解度

氯化氢完全解离：



因此，

$$[Cl^-] = C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

由于草酸根会接受部分加入的质子，必须计算游离氢离子的浓度。将平衡表达式代入质子平衡关系式，得到

$$h + \frac{K_{\text{sp}}}{s} \left(\frac{h}{K_{a2}} + \frac{2h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = C + \frac{K_w}{h},$$

其中

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}} \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}.$$

求解这个仅含未知量 h 的方程，并保留保护位，得到

$$h = 9.258101 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$D(h) = 205.1455,$$

因此

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(205.1455)} = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

质量溶解度为

$$sM = (6.563578 \times 10^{-4})(146.11) = 0.0959004 \text{ g dm}^{-3}.$$

保留适当的有效数字，

$$\boxed{\text{溶解度} = 0.096 \text{ g dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{H}^+] = 0.0093 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

7.5 盐酸溶液中其他物种的平衡浓度

使用 7.4 中未舍入的数值，

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{s} = 3.199475 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{h[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} = 5.644177 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{h[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1}} = 8.874063 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.080135 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

以及

$$[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

将这些数值舍入，即得到答案中列出的浓度。作为检验，草酸组分的物料平衡为

$$x + y + z = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = s,$$

质子平衡为

$$h + y + 2z - [\text{OH}^-] = 0.0100000 \text{ mol dm}^{-3} = C.$$

水是溶剂，在该模型中其活度为 1；在完全解离的假设下，不单独保留未解离氯化氢的浓度。

解答已与官方解答核对。