

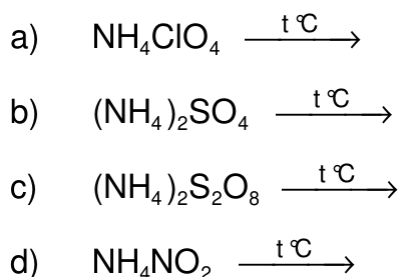
IChO 1983

理论题与解答 · 罗马尼亚蒂米什瓦拉 · 7 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1983/

题目 1: 无机化学与普通化学简答题 A–J

A) 用化学方程式描述下列铵盐的热分解:



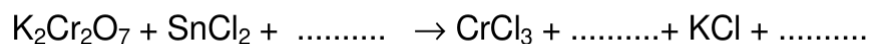
B) 指出正确答案:

a) 能否通过测量气态化合物在给定温度和压力下的密度来确定其摩尔质量?

1. 能, 在任何条件下都可以。
2. 能, 前提是该气态化合物既不解离也不缔合。
3. 能, 前提是该气态化合物不解离。
4. 能, 前提是该气态化合物不缔合。

b) 在给定压力下以恒定温度沸腾的液体是否为纯物质?

1. 是, 前提是该液体不是共沸混合物。
2. 是, 前提是该液体是共沸混合物。

C) 补全并配平下列方程式: (在 H_2O 中)D) Hg_2Cl_2 在水中的溶解度为每 100 ml 溶液中溶解 3.0×10^{-5} g。

a) 其溶度积是多少?

b) 该物质在 0.01 M NaCl 溶液中的溶解度是多少 (以 mol dm^{-3} 为单位) ?

c) 要使溶解的氯化亚汞的量与一升纯水中溶解的量相同, 需要多大体积的 0.01 M NaCl 溶液?

$$A_r(\text{Hg}) = 200.61 \quad A_r(\text{Cl}) = 35.45$$

E) 下列哪一组中的化合物在 10°C 时为固体?a) H_2O , NH_3 , CH_4

b) F_2 , Cl_2 , Br_2

c) SO_3 , I_2 , $NaCl$

d) Si , S_8 , Hg

F) 下列哪种盐形成的水溶液呈酸性?

a) CH_3COONa

b) NH_4Cl

c) Na_2HPO_4

d) Na_2CO_3

e) $NaHCO_3$

G) 写出下列化合物的电子式, 使其化学键的性质清晰可见:

a) $NaClO_3$, b) $HClO_3$, c) SiF_4 , d) NH_3 , e) CaF_2 , f) H_2O

H) 固态高氯酸通常写作 $HClO_4 \cdot H_2O$ 。实验数据表明其中有四个相同的键, 请提出一种能够解释该实验结果的结构。

I) 第二周期元素与氢形成的化合物如下: LiH , BeH_2 , B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF 。

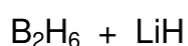
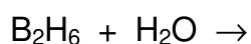
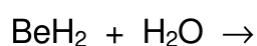
a) 哪些化合物在室温下为固体? 请解释。

b) 其中哪些是离子型化合物?

c) 哪些具有聚合结构?

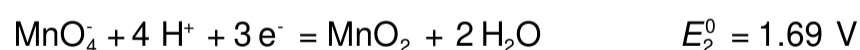
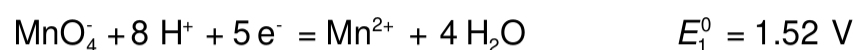
d) 哪些在通常条件下不与水反应?

e) 写出下列反应的产物。

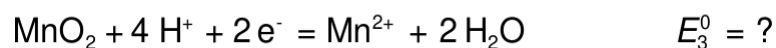


f) 假设 NH_3 、 H_2O 和 HF 在某些条件下作为酸, 写出它们各自的共轭碱, 并按碱性由弱到强排列。

J) 已知下列半反应的 E^0 值:



计算下列反应的 E^0 :

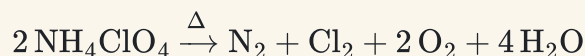


题目译自官方英文原文。

答案

名称和 SMILES 随相应说明列于解答中。

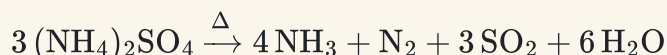
- A(a)



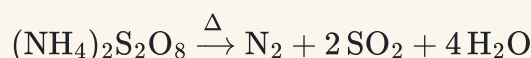
- A(b) 最初:



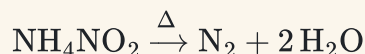
更强烈加热时的总反应方程式为:



- A(c)



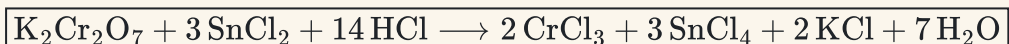
- A(d)



- B(a) 2, 采用通常的理想气体假设。

- B(b) 1。

- C)



- D(a) $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-18}$, 浓度以 mol dm^{-3} 表示。

- D(b) $s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

- D(c) $V = 6.2 \times 10^7 \text{ dm}^3 = 6.2 \times 10^7 \text{ L}$ 。

- E) c): SO_3 , I_2 , NaCl 。

- F) b): 氯化铵, NH_4Cl 。

- G(a) 分开的 Na^+ 和 ClO_3^- 离子; 三角锥形氯酸根离子内部为共价键。

- G(b) $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}(=\text{O})_2$, 氯原子上有一对孤电子对; 键为极性共价键。

- G(c) 正四面体形的 SiF_4 , 含四个单键, 每个氟原子上有三对孤电子对。

- G(d) 三角锥形的 NH_3 , 含三个单键, 氮原子上有一对孤电子对。

- G(e) 分开的 Ca^{2+} 和两个 F^- 离子; 以离子键结合。

- G(f) 折线形的 H_2O , 含两个单键, 氧原子上有两对孤电子对。

- H) 高氯酸水合氢盐, $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$, 含有正四面体形的高氯酸根离子, 其中四个氯—氧键等价。

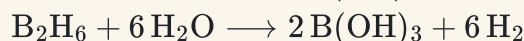
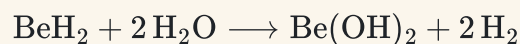
- I(a) LiH 和 BeH_2 。

- I(b) LiH 。

- I(c) BeH_2 。

- I(d) CH_4 ; 若把向水中加水这一显然不发生反应的情形也计入, 则还包括 H_2O 。

• I(e)



• I(f) 共轭碱分别为 NH_2^- 、 OH^- 和 F^- 。碱性由弱到强的顺序为：



• J)

$$\boxed{E_3^0 = 1.265 \text{ V} \approx 1.27 \text{ V}}$$

解答

下文的 SMILES 描述分子中原子的连接关系或盐的组成离子。它们不表示孤电子对、共振离域、氢键或晶格。对于延展结构或多中心结构，所用的化学式单位表示法和示意性表示法均会明确注明。

A) 热分解

下列方程式是常用的总反应描述。加热过程可能经历中间阶段，硫酸铵尤其如此。

A(a) 高氯酸铵， $[\text{NH}_4^+].[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ ：



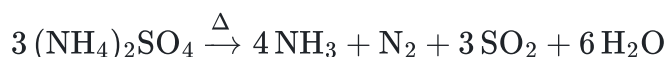
这是内部氧化还原反应。氮的氧化态从 -3 变为 0 ，氯从 $+7$ 变为 0 ，部分氧从 -2 变为 0 。该方程式满足各元素守恒，且电子得失平衡。

A(b) 硫酸铵， $[\text{NH}_4^+].[\text{NH}_4^+].[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ ，首先失去氨：



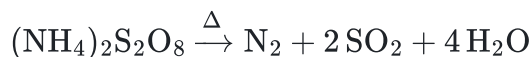
残留的盐为硫酸氢铵， $[\text{NH}_4^+].\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 。

更强烈加热时，总分解方程式为：



六个氮原子中的两个从 -3 被氧化为 0 ，失去六个电子。三个硫原子从 $+6$ 被还原为 $+4$ ，得到六个电子。其余氮以氨的形式逸出。

A(c) 过二硫酸铵， $[\text{NH}_4^+].[\text{NH}_4^+].[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{OOS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ ：



该阴离子含有氧—氧过氧键。其中两个过氧氧原子的氧化态为 -1 ；其余氧原子的氧化态为 -2 。

两个氮原子被氧化为氮气时失去六个电子。两个硫原子从 $+6$ 还原为 $+4$ 消耗四个电子，两个过氧氧原子还原为 -2 消耗其余两个电子。

A(d) 亚硝酸铵， $[\text{NH}_4^+].[\text{O}-]\text{N}=\text{O}$ ：



氮原子最初的氧化态分别为 -3 和 $+3$ 。它们结合生成氧化态为 0 的氮气。

A 中所涉及产物的信息如下：

物种	名称	SMILES
N ₂	氮气	N#N
Cl ₂	氯气	ClCl
O ₂	氧气	O=O
H ₂ O	水	O
NH ₃	氨	N
SO ₂	二氧化硫	O=S=O

B) 物理性质与组成

B(a) 对于理想气体,

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT.$$

由于 $\rho = m/V$,

$$M = \frac{\rho RT}{p}.$$

缔合或解离会改变给定质量所对应的气体粒子数。此时由密度得到的是平衡混合物的表观平均摩尔质量,而不是直接得到原化合物的摩尔质量。因此,题目所要求的是**选项 2**。

若非理想性不可忽略, 还需已知压缩因子 Z :

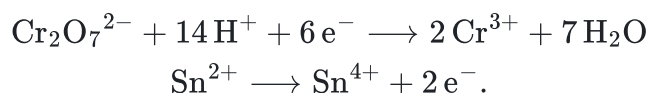
$$M = \frac{\rho ZRT}{p}.$$

B(b) 纯液体在恒定压力下以固定温度沸腾。然而, 共沸混合物也以恒定温度沸腾, 因为与其平衡的蒸气和液体具有相同的组成。

因此, 只有排除了共沸混合物的可能性, 恒定的沸腾温度才能表明液体为纯物质: **选项 1**。

C) 重铬酸根氧化锡(II)

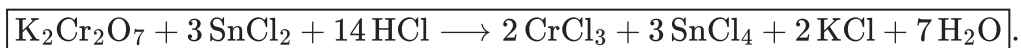
还原半反应和氧化半反应为:



将第二个方程式乘以三后相加, 得到:



盐酸提供所需的酸性环境和氯离子。补回钾离子和氯离子, 得到:



方程式两侧各有 20 个氯原子: $6 + 14 = 6 + 12 + 2$ 。

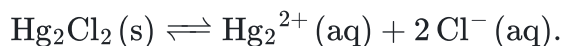
物质	名称	SMILES
K ₂ Cr ₂ O ₇	重铬酸钾	[K+].[K+].[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]
SnCl ₂	氯化亚锡	[Sn+2].[Cl-].[Cl-]
HCl	氯化氢; 其水溶液为盐酸	Cl
CrCl ₃	氯化铬(III)	[Cr+3].[Cl-].[Cl-].[Cl-]

物质	名称	SMILES
SnCl ₄	氯化锡(IV)	Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl
KCl	氯化钾	[K+].[Cl-]

半反应中的物种为重铬酸根离子 $[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]$ 、铬(III)离子 $[Cr+3]$ 、锡(II)离子 $[Sn+2]$ 、锡(IV)离子 $[Sn+4]$ 和氢离子 $[H+]$ 。水溶液中的氢离子是溶剂化的；裸质子的写法是惯用的简写。

D) 氯化亚汞的溶解度

氯化亚汞又称甘汞，其结构单元的 SMILES 为 Cl[Hg][Hg]Cl。其溶解平衡为：



汞(I)阳离子是由两个汞原子成键形成的二聚体 Hg_2^{2+} ， $[\text{Hg}+][\text{Hg}+]$ ；氯离子为 $[\text{Cl}-]$ 。

我们用浓度近似代替活度，并采用题目指定的溶解平衡。

D(a) 摩尔质量为

$$M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2(200.61) + 2(35.45) = 472.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

质量溶解度为

$$\frac{3.0 \times 10^{-5} \text{ g}}{0.100 \text{ dm}^3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}.$$

因此，在纯水中的摩尔溶解度为

$$s_0 = \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}}{472.12 \text{ g mol}^{-1}} = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

由于

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = s_0, \quad [\text{Cl}^-] = 2s_0,$$

浓度形式的溶度积为

$$K_{\text{sp}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s_0(2s_0)^2 = 4s_0^3.$$

因此，

$$K_{\text{sp}} = 1.0263 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \approx \boxed{1.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

当活度以标准浓度为参照时，相应的热力学平衡常数是无量纲的。

D(b) 氯化钠 $[\text{Na}+].[Cl-]$ 提供共同的氯离子。若新的溶解度为 s ，则

$$K_{\text{sp}} = s(0.010 + 2s)^2.$$

由于 $2s \ll 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$s \approx \frac{1.0263 \times 10^{-18}}{(0.010)^2} = 1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}.$$

所以

$$\boxed{s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

溶解所增加的氯离子浓度仅约为初始氯离子浓度的 2×10^{-12} ，证实了该近似的合理性。

D(c) 一升纯水溶解的物质的量为

$$n = s_0(1.000 \text{ dm}^3) = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol.}$$

溶解这一物质的量所需的氯化钠溶液体积为

$$V = \frac{n}{s} = \frac{6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}} = 6.1916 \times 10^7 \text{ dm}^3.$$

因此

$$V = 6.2 \times 10^7 \text{ L}.$$

E) 在 10 °C 时的物态

在通常的大气压下:

组别	物质、名称和 SMILES	在 10 °C 时的物态
a	水 O; 氨 N; 甲烷 C	液态; 气态; 气态
b	氟气 FF; 氯气 ClCl; 溴 BrBr	气态; 气态; 液态
c	三氧化硫 O=S(=O)=O; 碘 II; 氯化钠 [Na+].[Cl-]	均为固态
d	硅 [Si]; 环八硫 S1SSSSSSS1; 汞 [Hg]	固态; 固态; 液态

因此, **c 组**正确。

三氧化硫的 SMILES 描述的是单体单元; 其固态形式可能包含缔合结构或聚合结构。硅和汞的符号同样不表示其延展的凝聚态结构。

F) 呈酸性的盐溶液

答案为**氯化铵**, [NH4+].[Cl-]。

铵离子 [NH4+] 是氨的共轭酸, 会向水转移一个质子:



生成水合氢离子 [OH3+] 使溶液呈酸性。氯离子在水中的碱性可忽略不计。

其他选项均形成碱性溶液:

盐	名称和 SMILES	原因
CH ₃ COONa	乙酸钠, CC(=O)[O-].[Na+]	乙酸根离子从水中接受一个质子。
Na ₂ HPO ₄	磷酸氢二钠, [Na+].[Na+].OP(=O)([O-])[O-]	磷酸氢根离子既能给出质子又能接受质子, 但以碱性行为为主。
Na ₂ CO ₃	碳酸钠, [Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]	碳酸根离子从水中接受一个质子。
NaHCO ₃	碳酸氢钠, [Na+].OC(=O)[O-]	碳酸氢根离子既能给出质子又能接受质子, 但其溶液呈弱碱性。

G) 电子式与成键

G(a) 氯酸钠

组成离子为钠离子 [Na+] 和氯酸根离子 [O-]Cl(=O)=O。

画出分开的钠阳离子和置于方括号内的氯酸根阴离子。在一个常规的扩展价层路易斯共振式中:

- 氯位于中心, 具有一对孤电子对。
- 两个氧原子与氯形成双键, 各有两对孤电子对。

- 第三个氧原子形成单键，具有三对孤电子对，形式电荷为 -1 。

改变形成单键的氧原子，即可得到三个等价的共振式。该离子呈三角锥形。离子之间以离子键结合；氯酸根内部的键为极性共价键。SMILES 记录的是一个共振式，而不是离域结构。

G(b) 氯酸

氯酸的 SMILES 为 OC1(=O)=O，其常规路易斯结构中的连接关系为



画出氢与氧成键，而不是直接与氯成键。氯原子有一对孤电子对，每个氧原子有两对孤电子对。这一分子表示中所有的键均为极性共价键。

G(c) 四氟化硅

四氟化硅的 SMILES 为 F[Si](F)(F)F。

将硅画在中心，以四个单键与氟相连。每个氟原子有三对孤电子对；硅原子没有孤电子对。分子的几何构型为正四面体形，键为极性共价键。普通 SMILES 不指定正四面体几何构型。

G(d) 氨

氨的 SMILES 为 N。

画出三个氮—氢单键和氮原子上的一对孤电子对。四个电子域使分子的几何构型呈三角锥形。键为极性共价键。

G(e) 氟化钙

氟化钙的离子化学式单位 SMILES 为 [Ca+2].[F-].[F-]。

画出一个钙离子 [Ca+2] 和两个分开的氟离子 [F-]。每个氟离子有四对孤电子对，满足八隅体结构。该固体为离子晶格，并非独立的三原子分子。

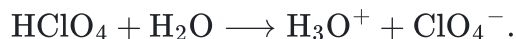
G(f) 水

水的 SMILES 为 O。

画出两个氧—氢单键和氧原子上的两对孤电子对。其分子的几何构型呈折线形，键为极性共价键。

H) 固态—水合高氯酸的结构

高氯酸 OC1(=O)(=O)=O 向水转移一个质子：



因此，该固体表示为**高氯酸水合氢盐**：



其化学式单位 SMILES 为 [OH3+].[O-]Cl(=O)(=O)=O。

画出一个三角锥形的水合氢阳离子 [OH3+]，以及一个分开的正四面体形高氯酸根阴离子 [O-]Cl(=O)(=O)=O。在高氯酸根离子中，四个氧的位置等价，成键电子离域于全部四个氯—氧连接之间。

在常规路易斯表示法中，四个等价共振式通过改变以单键相连且带负电荷的氧原子的位置而相互对应。所列 SMILES 仅表示其中一个共振式。该表示法也不包含离子之间的氢键。

这一离子式解释了四个等价的氯—氧键，而不必使某个氧原子因以共价键连接一个酸性氢而与其他氧原子有所区别。

I) 第二周期元素的氢化物

此处还需要以下物种：

物质	名称	SMILES 或附有限定说明的表示法
LiH	氢化锂	[Li+].[H-]
BeH ₂	氢化铍	[BeH2], 仅表示化学式单位
B ₂ H ₆	乙硼烷	[H]1[BH2][H][BH2]1, 仅为桥连连接关系的示意性表示
CH ₄	甲烷	C
HF	氟化氢	F

乙硼烷有四个端位氢和两个桥氢。每个桥形成一个三中心二电子键，涉及两个硼原子和一个氢原子。不得将上述示意性字符串理解为八个普通的两中心二电子键；普通 SMILES 无法如实表示这种成键方式。

I(a) 室温下为固体的是**氢化锂和氢化铍**。

氢化锂形成具有强静电吸引作用的离子晶格。氢化铍形成延展的共价网络，因此熔化或汽化需要破坏广泛连接的化学键。其余氢化物都是小分子物质；在通常的室温条件下，它们为气体，水则为液体。

I(b) **氢化锂**是离子型化合物：



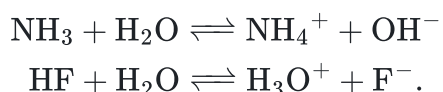
其离子为锂离子 [Li+] 和氢负离子 [H-]。

I(c) **氢化铍**具有聚合结构，通常写作 (BeH₂)_n。在具有缺电子多中心键的延展网络中，铍被桥氢包围。孤立的化学式单位 SMILES 不显示该网络。

乙硼烷是独立的桥连分子。

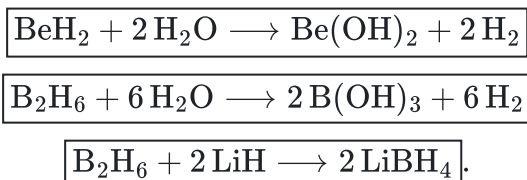
I(d) **甲烷**在通常条件下不与水反应。水本身与水混合时，除其通常的自偶电离平衡外，也不发生变化。

其他氢化物会发生反应：氢化锂、氢化铍和乙硼烷发生水解；氨和氟化氢参与酸碱平衡：



氢氧根离子为 [OH-]，氟离子为 [F-]。

I(e) 配平后的反应为：



产物的信息如下：

产物	名称	SMILES
Be(OH) ₂	氢氧化铍	O[Be]O, 化学式单位表示法
H ₂	氢气	[H][H]
B(OH) ₃	硼酸	OB(O)O
LiBH ₄	硼氢化锂	[Li+].[BH4-]

在水解反应中，呈负氢性质的氢与水中的氢结合，生成氢气。在最后一个反应中，氢负离子加成到乙硼烷上，生成两个正四面体形的硼氢根离子 $[\text{BH}_4^-]$ 。

I(f) 脱去一个质子得到：

酸	共轭碱	碱的名称和 SMILES
NH_3	NH_2^-	氨基负离子, $[\text{NH}_2^-]$
H_2O	OH^-	氢氧根离子, $[\text{OH}^-]$
HF	F^-	氟离子, $[\text{F}^-]$

从氨到水再到氟化氢，酸性逐渐增强。因此，共轭碱的碱性沿此方向逐渐减弱：

$$\text{碱性由弱到强: } \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{NH}_2^-.$$

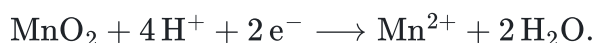
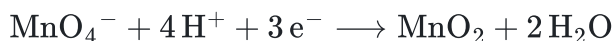
氨基负离子的碱性足以使水脱去质子：



J) 标准还原电势

相关物种为高锰酸根离子 $[\text{O}^-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 、二氧化锰 $\text{O}=[\text{Mn}]=\text{O}$ （作为其延展固体的化学式单位表示）以及锰(II)离子 $[\text{Mn}^{2+}]$ 。

五电子还原反应是三电子还原反应与二电子还原反应之和：



标准吉布斯能变具有可加性，且

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

因此，

$$-5FE_1^0 = -3FE_2^0 - 2FE_3^0,$$

所以

$$E_3^0 = \frac{5E_1^0 - 3E_2^0}{2}.$$

代入所给数值：

$$E_3^0 = \frac{5(1.52) - 3(1.69)}{2} \text{ V} = \frac{7.60 - 5.07}{2} \text{ V} = 1.265 \text{ V}.$$

因此

$$E_3^0 \approx 1.27 \text{ V}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：CO-CO₂ 混合物的组成

在由 CO 和 CO₂ 组成的气体混合物中，测得碳与氧的质量比为 1 : 2。

2.1 计算其质量百分组成。

2.2 计算其体积百分组成。

2.3 指出两种气体不能同时存在时碳与氧之比的取值。

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1 一氧化碳, CO ($[\text{C}-]\#[\text{O}+]$) : **38.89 质量 %**; 二氧化碳, CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) : **61.11 质量 %**。
- 2.2 **50 体积 % CO 和 50 体积 % CO_2** 。
- 2.3 定义 $r = m_{\text{C}}/m_{\text{O}}$, 当下列条件成立时, 两种气体不能同时存在:

$$r \leq \frac{3}{8} \quad \text{或} \quad r \geq \frac{3}{4}.$$

等号成立时对应纯气体; 对于仅含这两种气体的混合物, 比值不可能超出这些界限。

解答

2.1 质量百分组成

采用常用的原子摩尔质量 $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$,

$$M(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

设 n_1 和 n_2 分别为 CO 和 CO_2 的物质的量。每个分子均含一个碳原子, 而所含氧原子的数目分别为一个和两个。因此,

$$\frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{O}}} = \frac{(12 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + n_2)}{(16 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + 2n_2)} = \frac{1}{2}.$$

由此可得,

$$24(n_1 + n_2) = 16(n_1 + 2n_2) \implies n_1 = n_2.$$

以每种气体各 1 mol 为计算基准, 它们的质量分别为 28 g 和 44 g, 总质量为 72 g。因此,

$$w(\text{CO}) = \frac{28 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{38.89\%},$$
$$w(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{61.11\%}.$$

2.2 体积百分组成

对于在相同温度和压力下进行比较的理想气体, $V = nRT/P$, 因此体积分数等于摩尔分数。由于 $n_1 = n_2$,

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}, \quad \varphi(\text{CO}_2) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}.$$

因此, 其组成为

$$\boxed{50 \text{ 体积 \% CO 和 } 50 \text{ 体积 \% CO}_2}.$$

2.3 排除两种气体同时存在的比值

设 x 为 CO_2 的摩尔分数。碳与氧的质量比为

$$r = \frac{12}{16(1-x) + 32x} = \frac{3}{4(1+x)}.$$

只有当 $0 < x < 1$ 时，两种气体才同时存在，由此得到

$$\boxed{\frac{3}{8} < r < \frac{3}{4}}.$$

两个端点分别对应：

- 纯 CO_2 ： $r = 12/32 = 3/8$ ，即碳：氧 = 3：8。
- 纯 CO ： $r = 12/16 = 3/4$ ，即碳：氧 = 3：4。

因此，当 $r \leq 3/8$ 或 $r \geq 3/4$ 时，两种气体不能同时存在。在任一端点处，其中一种组分不存在；在该区间之外，即使是纯气体或这两种气体的混合物，也无法达到所指定的元素质量比。

等价地，若将碳与氧之比写为 $1 : a$ ，则两种气体同时存在要求

$$\frac{4}{3} < a < \frac{8}{3},$$

而当 $a \leq 4/3$ 或 $a \geq 8/3$ 时，两种气体不能同时存在。

解答已与官方解答核对。

题目 3：用硝酸银和铜片分析 NaCl-KCl 混合物

一份含有氯化钠和氯化钾混合物的样品质量为 25 g。将其溶于水后，加入 840 ml 的 AgNO_3 溶液 ($c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$)。滤去沉淀，将一片质量为 100.00 g 的铜片浸入滤液中。经过一定时间后，铜片的质量为 101.52 g。

计算该混合物中各组分的质量百分比。

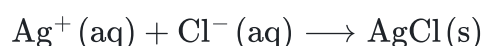
题目译自官方英文原文。

答案

- 3. 假设过量的银离子与铜完全反应，则混合物中各组分的质量百分比约为：**氯化钠 70%**， NaCl , $[\text{Na}^+].[\text{Cl}^-]$ ，以及**氯化钾 30%**， KCl , $[\text{K}^+].[\text{Cl}^-]$ 。

解答

3. 硝酸银， AgNO_3 , $[\text{Ag}^+].[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ ，提供银(I)离子， Ag^+ , $[\text{Ag}^+]$ 。这些离子使氯离子， Cl^- , $[\text{Cl}^-]$ ，以氯化银， AgCl , $[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$ ，的形式沉淀：



因此，每摩尔上述任一种盐均消耗一摩尔硝酸银。这些离子形式的 SMILES 表示组成，并不描绘固体的晶格结构。

最初加入的硝酸银的物质的量为

$$n_0(\text{AgNO}_3) = (0.840 \text{ dm}^3)(0.5 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.420 \text{ mol}.$$

过滤后，过量的银离子与铜， Cu ， $[\text{Cu}]$ ，反应，生成铜(II)离子， Cu^{2+} ， $[\text{Cu}^{2+}]$ ，并析出银， Ag ， $[\text{Ag}]$ ：



铜片因银的沉积而增重，同时因铜的溶解而失重。因此，其质量净增加量为

$$\Delta m = 101.52 - 100.00 = 1.52 \text{ g}.$$

由于题目未给出摩尔质量，采用标准摩尔质量，

$$\begin{aligned} M(\text{Ag}) &= 107.87 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{Cu}) &= 63.55 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{NaCl}) &= 58.44 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{KCl}) &= 74.55 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

若有 t 摩尔铜溶解，则有 $2t$ 摩尔银沉积：

$$\Delta m = t [2M(\text{Ag}) - M(\text{Cu})].$$

因此

$$t = \frac{1.52 \text{ g}}{(2 \times 107.87 - 63.55) \text{ g mol}^{-1}} = 0.0099875 \text{ mol}.$$

假设所有过量的银离子均已反应，且沉积的银仍附着在铜片上，

$$n_{\text{excess}}(\text{Ag}^+) = 2t = 0.019975 \text{ mol}.$$

因此，原样品中氯离子的物质的量为

$$n(\text{Cl}^-) = 0.420 - 0.019975 = 0.400025 \text{ mol}.$$

令 $x = n(\text{NaCl})$ ， $y = n(\text{KCl})$ 。根据氯离子的物料衡算和样品质量，得

$$\begin{aligned} x + y &= 0.400025 \text{ mol}, \\ (58.44 \text{ g mol}^{-1})x + (74.55 \text{ g mol}^{-1})y &= 25 \text{ g}. \end{aligned}$$

解得，

$$x \approx 0.29931 \text{ mol}, \quad y \approx 0.10072 \text{ mol}.$$

由此可得，

$$m(\text{NaCl}) \approx 17.49 \text{ g}, \quad m(\text{KCl}) \approx 7.51 \text{ g},$$

各组分的质量百分比为

$$w(\text{NaCl}) = \frac{17.49}{25} \times 100\% \approx 70\%$$

$$w(\text{KCl}) = \frac{7.51}{25} \times 100\% \approx 30\%$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：氯代化合物碱性水解的动力学与立体化学

对某些氯代化合物的碱性水解进行了研究，获得以下数据：

a) 将一定体积的氯代丁二酸正钾盐溶液与等体积的氢氧化钾溶液混合。两种溶液的初始浓度均为 0.2 mol dm^{-3} 。在 25°C 下，每隔一定时间测定反应混合物中氢氧化钾的浓度，得到以下数值：

t (分钟)	10	20	30	45	60	80	100
c(KOH) (mol dm^{-3})	0.085	0.074	0.065	0.056	0.049	0.042	0.036

使用相同的初始溶液，在 35°C 下重复该实验。21 分钟后，氢氧化物的浓度降至原来的一半。

b) 在 3-氯-3-甲基己烷与氢氧化钾的水解反应中，发现无论反应物的初始浓度如何（两种反应物的初始浓度相同），氢氧化钾的浓度均在 25°C 下经过 32 分钟，或在 35°C 下经过 11 分钟后降至原来的一半。

c) 在 3-氯-2,4-二甲基-3-异丙基戊烷的碱性水解中，发现其反应机理与反应 b 相同，但在相同反应条件下，反应速率约为反应 b 的 100 倍。

根据上述数据，回答以下问题：

4.1 a、b 和 c 各自的反应级数是多少？

4.2 反应 a 在 25°C 下的速率常数是多少？请注明单位。

4.3 计算反应 a 和 b 的活化能。

4.4 如果在反应 a 中使用 L-氯代丁二酸的二钾盐（该盐为左旋性），则水解生成的相应苹果酸盐将表现出哪种旋光性？

4.5 如果在反应 b 中也使用左旋异构体，则水解反应生成的 3-甲基-3-己醇将表现出何种旋光性？

4.6 反应 c 和反应 b 属于同一类型，且在相同的温度和浓度条件下进行，为什么反应 c 的速率远快于反应 b？

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: a: 二级; b: 一级; c: 一级。预期的反应机理分别为 S_N2 、 S_N1 和 S_N1 。
- 4.2: $k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。
- 4.3: $E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 4.4: 构型翻转生成 D-苹果酸二钾, $[\text{K}^+].[\text{K}^+].\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])(\text{C}(\text{OH})(\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])$ 。右旋很可能是本题预期的答案，但仅凭构型翻转无法推断旋光方向；还需要通过实验确定产物盐的旋光方向。
- 4.5: 无旋光活性的外消旋 3-甲基己-3-醇，即 $\text{CC}[\text{C@}](\text{C})(\text{O})\text{CCC}$ 与 $\text{CC}[\text{C@@}](\text{C})(\text{O})\text{CCC}$ 的等摩尔混合物；在理想的 S_N1 模型中，净旋光度为零。
- 4.6: c 中三个体积庞大的异丙基造成了显著的空间位阻张力。电离形成平面碳正离子的过程缓解了这种张力，从而降低活化能垒并加快反应。

解答

4.1 — 反应级数

每次取代反应中，每个有机氯化物分子消耗一个氢氧根离子 OH^- ， $[\text{OH}^-]$ ，并释放一个氯离子 Cl^- ， $[\text{Cl}^-]$ 。

对于 **a**，等体积混合使两种反应物的初始浓度均减半：

$$c_0 = \frac{0.2V}{2V} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}.$$

由于两种反应物的初始浓度相等，且按 1 : 1 的比例消耗，因此它们的浓度始终相等。用 c 表示其中任何一种反应物的浓度。

对于所提出的双分子取代反应，

$$v = k_a[\text{氯代丁二酸根}][\text{OH}^-],$$

因此，在这一等摩尔反应混合物的反应过程中，

$$-\frac{dc}{dt} = k_a c^2.$$

积分得到

$$\boxed{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_a t}.$$

由实验数据得到的 $(1/c - 1/c_0)/t$ 近似为常数，具体计算见 4.2。因此，**a** 的总反应级数为二级，与 S_N2 取代反应相符。

对于 **b**，半衰期与初始浓度无关。这是一级反应动力学的特征：

$$-\frac{dc}{dt} = k_b c, \quad c = c_0 e^{-k_b t}, \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_b}}.$$

初始浓度相等且按 1 : 1 的比例消耗，意味着氢氧化物浓度减半时，有机氯化物的浓度也减半。该叔氯代烷的结构支持 S_N1 机理，其缓慢步骤为单分子电离：

$$v = k_b[\text{有机氯化物}].$$

因此，**b** 为一级反应，其理想速率方程中不含氢氧化物浓度因子。

由于 **c** 与 **b** 的机理相同，它也是一级反应。

4.2 — **a** 在 25 °C 下的速率常数

取 $c_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$k_a = \frac{1/c - 1/c_0}{t}.$$

各次测量得到的估计值为：

t / min	10	20	30	45	60	80	100
$k_a / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	0.1765	0.1757	0.1795	0.1746	0.1735	0.1726	0.1778

例如，在 45 分钟时，

$$k_a = \frac{1/0.056 - 1/0.100}{45} = 0.1746 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

将全部七个测量值按 $1/c - 1/c_0 = k_a t$ 拟合, 得到约 $0.17546 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。因此,

$$k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

相应的半衰期约为

$$t_{1/2,a,25} = \frac{1}{k_{a,25} c_0} \approx 57 \text{ min},$$

这与 60 分钟时测得的浓度略低于初始值的一半相符。

4.3 — 活化能

两个温度下的阿伦尼乌斯方程为

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

取

$$T_1 = 298.15 \text{ K}, \quad T_2 = 308.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

对于反应 a, 等摩尔二级反应的半衰期满足

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_0}.$$

因此, 在 35°C 下,

$$k_{a,35} = \frac{1}{(0.10 \text{ mol dm}^{-3})(21 \text{ min})} = 0.47619 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

使用 25°C 下未舍入的拟合值,

$$E_{a,a} = \frac{8.314 \ln(0.47619/0.17546)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 7.63 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

因此,

$$E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

对于反应 b,

$$k_{b,25} = \frac{\ln 2}{32 \text{ min}} = 0.02166 \text{ min}^{-1},$$

$$k_{b,35} = \frac{\ln 2}{11 \text{ min}} = 0.06301 \text{ min}^{-1}.$$

因此,

$$\frac{k_{b,35}}{k_{b,25}} = \frac{32}{11},$$

且

$$E_{a,b} = \frac{8.314 \ln(32/11)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 8.16 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

因此,

$$E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4.4 — 氯代丁二酸盐水解的立体化学

氢氧化钾的 SMILES 为 [K+].[OH-]，氯化钾的 SMILES 为 [K+].[Cl-]。配平的水解反应方程式为



有机反应物和产物分别为：

- **L-氯代丁二酸二钾**，通常的 L 构型标记在此对应于 *S*： [K+].[K+].O=C([O-])[C@@H](Cl)CC(=O)[O-]。
- **D-苹果酸二钾**，在此对应于 *R*： [K+].[K+].O=C([O-])[C@H](O)CC(=O)[O-]。

在 S_N2 反应中，氢氧根离子中氧原子上的一对孤对电子从碳—氯键的背面进攻立体中心碳原子。碳—氧键的形成与碳—氯键的断裂同时发生，后者的成键电子对转移给氯原子。

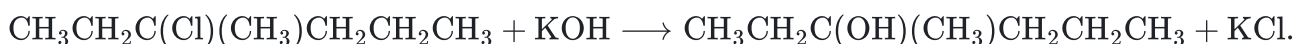
这一过程产生**瓦尔登翻转**。在这里，氯被羟基取代后，取代基的优先顺序仍具有对应关系，因此



本题很可能预期的初步答案是产物具有**右旋性**。然而，这需要额外的实验证据，确认该产物盐在测量条件下是旋光度为正的对映异构体。无论 *R/S* 还是 D/L 标记，都不能决定旋光度的正负，而且用羟基替换氯会生成另一种化合物。因此，**所给信息能够确定发生了构型翻转，但本身不足以确定旋光度为正**。

4.5 — 3-氯-3-甲基己烷水解的立体化学

配平的取代反应方程式为



起始物为 **3-氯-3-甲基己烷**。它的两个对映异构体为 CC[C@](C)(Cl)CCC 和 CC[C@@](C)(Cl)CCC；仅凭“左旋”这一描述，无法确定其绝对构型。

缓慢的电离过程生成 **3-甲基己烷-3-基碳正离子**，CC[C+](C)CCC：



带正电荷的碳原子近似呈平面三角形构型。在理想的自由溶剂化碳正离子模型中，氢氧根离子从两个面进攻的概率相等：



因此，产物为**外消旋 3-甲基己-3-醇**，其中等量含有



在相同条件下，这两个对映异构体的旋光度大小相等、方向相反。因此，

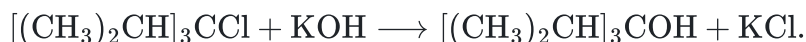
$$\boxed{\alpha_{\text{mixture}} = 0},$$

产物因**外消旋**而不具有旋光活性。

4.6 — 为什么 c 的反应速率快得多

c 中的底物 **3-氯-2,4-二甲基-3-异丙基戊烷**的 SMILES 为 CC(C)C(Cl)(C(C)C)C(C)C。其与氯相连的碳原子连接着三个**异丙基**。

形式上的取代产物为 **2,4-二甲基-3-(丙-2-基)戊-3-醇**，CC(C)C(O)(C(C)C)C(C)C：



决速的电离步骤形成**三(丙-2-基)甲基碳正离子**，CC(C)[C+](C(C)C)C(C)C。

在起始氯代烷中，三个体积庞大的异丙基拥挤在一个四面体碳原子周围。随着碳—氯键断裂，中心碳原子逐渐趋于平面三角形构型，其三个碳取代基之间的夹角趋近于 120° 。这一变化显著缓解了空间位阻张力。

反应 b 的反应中心碳原子周围连接的是甲基、乙基和丙基，这种拥挤程度较低。因此，c 的电离过程从张力缓解中获得的有利作用更大，活化能垒也更低。这种空间位阻对 S_N1 电离的加速作用解释了其反应速率为何高得多。

解答已与官方解答核对。

题目 5：乙醇脱水平衡及其压力依赖性

使乙醇在 400 K 下通过催化剂时，会发生脱水反应，生成乙烯：



在上述温度及 $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ 下，乙醇的转化率为 90.6 mol %。

5.1 计算给定条件下该反应的平衡常数 K_p 。

5.2 计算上述温度下平衡常数 K_x 和 K_c 的值。

5.3 计算下列压力下乙醇的转化率：

$5p_0$ 、 $10p_0$ 、 $50p_0$ 、 $100p_0$ 和 $200p_0$ 。

5.4 绘制转化率随压力变化的曲线。

题目译自官方英文原文。

答案

下列常数采用解答中定义的未经归一化的压力商和浓度商。

- 5.1 $K_p = 4.64 \times 10^2 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}$ 。
- 5.2 在 $p = p_0$ 时， $K_x = 4.58$ ；在 400 K 时， $K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}$ 。
- 5.3 在 $5p_0$ 、 $10p_0$ 、 $50p_0$ 、 $100p_0$ 、 $200p_0$ 下，平衡转化率分别为 69.1%、56.1%、29.0%、20.9%、15.0%。
- 5.4 绘制曲线

$$\text{转化率} (\%) = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}$$

该曲线平滑下降，且向上凸；当 $p \rightarrow 0^+$ 时，转化率趋近于 100%，当 $p \rightarrow \infty$ 时，转化率趋近于 0%。

解答

5.1 — 压力平衡常数

配平后的平衡反应方程式为



各物种为乙醇 (cco)、乙烯 (英文称 ethylene, 也称 ethene; c=c) 和水 (o)。

假设进料为纯乙醇, 气体具有理想气体行为, 且所给压力均为平衡时的总压。令 α 为初始乙醇中发生转化的比例。从 1 mol 乙醇开始, 可得:

物种	平衡时的物质的量 (mol)	摩尔分数
乙醇	$1 - \alpha$	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$
乙烯	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
水	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
总计	$1 + \alpha$	1

由于 $p_i = x_i p$, 压力商为

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\left(\frac{\alpha p}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \alpha}} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

在 $p = p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ 时, 转化率为 $\alpha_0 = 0.906$ 。因此

$$K_p = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} (101.325 \text{ kPa}) = 464.218 \text{ kPa}.$$

所以,

$$K_p = 464 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}.$$

5.2 — 摩尔分数平衡常数和浓度平衡常数

摩尔分数商为

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

在指定的参考压力下,

$$K_x(p_0) = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} = 4.58148,$$

所以

$$K_x(p_0) = 4.58.$$

这里, K_x 取决于总压: 在温度一定时,

$$K_x(p) = \frac{K_p}{p}.$$

对于浓度商,

$$K_c = \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}.$$

气体物质的量的变化为

$$\Delta\nu = (1 + 1) - 1 = 1.$$

利用 $p_i = c_i RT$, 可得

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} = K_c RT.$$

取 $R = 8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$K_c = \frac{464.218 \text{ kPa}}{(8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 0.139582 \text{ mol L}^{-1}.$$

因此

$$K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}.$$

5.3 — 指定压力下的转化率

温度不变时, K_p 保持不变。将

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}$$

整理得

$$K_p = \alpha^2(K_p + p), \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}.$$

令 $r = p/p_0$, 并利用 $K_p/p_0 = 4.58148$, 可得

$$\alpha(r) = \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + r}}.$$

所得转化率如下:

压力	压力 (kPa)	乙醇转化率 (mol %)
$5p_0$	506.625	69.1
$10p_0$	1013.25	56.1
$50p_0$	5066.25	29.0
$100p_0$	10132.5	20.9
$200p_0$	20265	15.0

正反应将一摩尔气体转化为两摩尔气体。因此, 增大压力有利于生成乙醇, 并降低其平衡转化率。

5.4 — 图像说明

以总压 p/p_0 为横轴, 范围从 0 到 200; 以乙醇转化率 (mol %) 为纵轴, 范围从 0 到 100。

绘制平滑曲线

$$y = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}$$

使其通过参考点 (1, 90.6) 和计算得到的五个点:

(5, 69.1), (10, 56.1), (50, 29.0), (100, 20.9), (200, 15.0).

当压力趋于零时, 曲线趋近于 (0, 100)。曲线在低压下陡降, 随后逐渐变得平缓; 整条曲线均向上凸。当压力无限增大时, 转化率渐近于零。

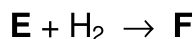
解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处, 均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 6: 通过碱催化反应序列鉴定化合物 A–G

在碱性催化剂 (如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 存在下, 1 摩尔化合物 **A** 在水溶液中依次与 3 摩尔化合物 **B** 反应:



化合物 **E** 经氢化生成化合物 **F**:



F 的组成如下: $\text{C} = 44.18\%$, $\text{H} = 8.82\%$, $\text{O} = 47.00\%$.

其摩尔质量为: $M = 136 \text{ g mol}^{-1}$

已知 13.6 g **F** 与 40.8 g 乙酸酐反应, 生成产物 **G** 和乙酸, 写出所有化学方程式, 并确定字母 **A**、**B**、**C**、**D**、**E**、**F** 和 **G** 各自所代表的化合物的具体化学式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 题目 6 — 原题未列出带编号的小题或分值。

化合物	名称及结构简式	SMILES
A	乙醛 (醋醛), CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>
B	甲醛 (蚁醛), HCHO	<chem>C=O</chem>
C	3-羟基丙醛, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>O=CCCCO</chem>
D	3-羟基-2-(羟甲基)丙醛, $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCHO}$	<chem>O=CC(CO)CO</chem>
E	3-羟基-2,2-双(羟甲基)丙醛 (季戊四糖), $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$	<chem>O=CC(CO)(CO)CO</chem>
F	季戊四醇, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	<chem>C(CO)(CO)(CO)CO</chem>
G	季戊四醇四乙酸酯, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_4$, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$	<chem>C(COC(C)=O)(COC(C)=O)(COC(C)=O)COC(C)=O</chem>

这七种化合物均无手性。下文将按反应序列的顺序推导配平的化学方程式。

解答

确定 F 的分子式及羟基数目。

将分子式写为 $C_xH_yO_z$ 。分别采用 12、1 和 16 g mol^{-1} 作为各元素原子的摩尔质量，得到

$$\begin{aligned}x &= \frac{0.4418(136 \text{ g mol}^{-1})}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 5.007 \approx 5, \\y &= \frac{0.0882(136 \text{ g mol}^{-1})}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 11.995 \approx 12, \\z &= \frac{0.4700(136 \text{ g mol}^{-1})}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 3.995 \approx 4.\end{aligned}$$

因此，F 的分子式为 $C_5H_{12}O_4$ ，由此计算的摩尔质量为 136 g mol^{-1} 。

乙酸酐 $CC(=O)OC(C)=O$ 的分子式为 $C_4H_6O_3$ ，摩尔质量为

$$M = 4(12) + 6(1) + 3(16) = 102 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，参与反应的物质的量为

$$\begin{aligned}n(\text{F}) &= \frac{13.6 \text{ g}}{136 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}, \\n(\text{乙酸酐}) &= \frac{40.8 \text{ g}}{102 \text{ g mol}^{-1}} = 0.400 \text{ mol}.\end{aligned}$$

所以，1 摩尔 F 消耗 4 摩尔乙酸酐。在乙酰化过程中，每个醇羟基消耗一个酸酐分子，生成一个酯基和一个乙酸分子 $CC(=O)O$ 。因此，F 含有四个羟基，其全部四个氧原子均属于这些羟基。

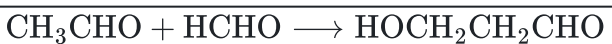
确定 A 和 B。

水溶液中的碱性条件以及连续加成表明，这些反应是交叉羟醛加成反应。在这些反应中，甲醛提供羟甲基 $-CH_2OH$ ，而原有的醛基保留下来，可在最后进行氢化。

最终骨架含有五个碳原子，其中三个来自单碳甲醛的三次加成，因此 A 含有两个碳原子。所需的二碳醛是乙醛。其甲基碳原子与醛基相邻，且恰好带有三个氢原子，因此可以连续进行三次羟甲基化。

因此，A 是乙醛，B 是甲醛。下面的前三个反应均由碱催化；题目中给出的催化剂示例是氢氧化钙 $[Ca+2] \cdot [OH^-] \cdot [OH^-]$ 。

第一次加成： $A + B \rightarrow C$ 。



乙醛甲基碳原子上的一个氢原子被羟甲基取代。产物为 C，即 3-羟基丙醛。

第二次加成： $C + B \rightarrow D$ 。



与醛基相邻的碳原子上仍有两个氢原子。第二次羟甲基化生成 D，即 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛。

第三次加成： $D + B \rightarrow E$ 。



该碳原子上的最后一个氢原子被取代，生成 **E**，即季戊四糖，其分子式为 $C_5H_{10}O_4$ 。此时，其中心碳原子连接三个羟甲基和一个醛基。与醛基相邻的碳原子上已无氢原子，因此这一系列羟醛加成反应到此终止。

这些反应都是加成反应：没有小分子被消去。

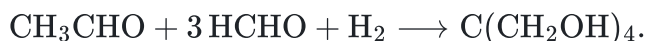
氢化： $E \rightarrow F$ 。

氢气 $[H][H]$ 将剩余的醛基还原为第四个羟甲基：



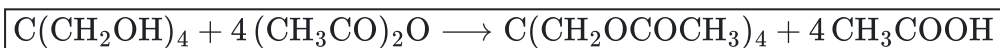
因此，产物 **F** 是季戊四醇，其中心碳原子连接四个相同的 $-CH_2OH$ 基团。这既与其分子式一致，也与其含有四个可乙酰化的羟基相符。

截至氢化步骤的总合成反应为

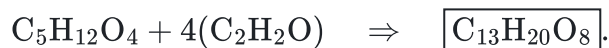


乙酰化： $F \rightarrow G$ 。

四个羟基全部发生乙酰化：



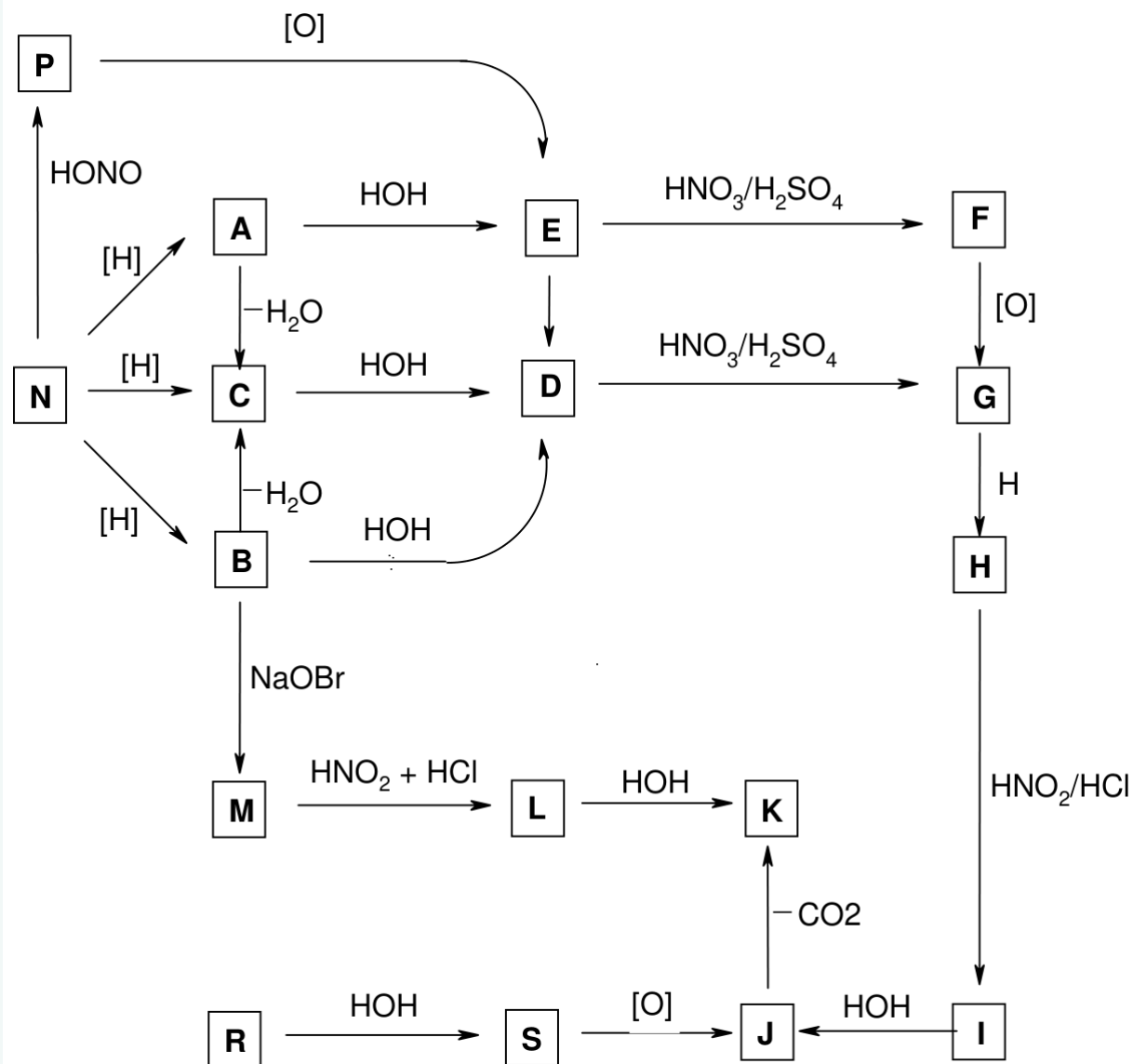
因此，**G** 是季戊四醇四乙酸酯。每个羟基的氢原子均被乙酰基取代，相当于每个羟基净增加 C_2H_2O 。因此，其分子式为



解答已与官方解答核对。

题目 7：异构体 A 和 B (C_7H_7NO) 的反应图式：化合物 A-S

已知化合物 **A** 和 **B** 是分子式为 C_7H_7NO 的异构体，且化合物 **M** 的相对分子质量为 93，根据下列反应图式中给出的反应，确定化合物 **A** 至 **S** 的化学式：



题目译自官方英文原文。

答案

7. 各化合物的归属如下。要得到这些归属，必须将与 *N* 相连的三个还原反应箭头反向。*R, S* 这一对化合物是该支路在化学上合理的一种补全方案。

化合物	名称	化学式	SMILES
A	苯甲醛肟 (苯甲醛的醛肟)	C ₇ H ₇ NO	ON=Cc1ccccc1
B	苯甲酰胺	C ₇ H ₇ NO	NC(=O)c1ccccc1
C	苯甲腈	C ₇ H ₅ N	N#Cc1ccccc1
D	苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	O=C(O)c1ccccc1
E	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	O=Cc1ccccc1
F	3-硝基苯甲醛	C ₇ H ₅ NO ₃	O=Cc1cccc([N+](=O)[O-])c1
G	3-硝基苯甲酸	C ₇ H ₅ NO ₄	O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1

化合物	名称	化学式	SMILES
H	3-氨基苯甲酸	$C_7H_7NO_2$	<chem>Nc1cccc(C(=O)O)c1</chem>
I	氯化3-羧基苯重氮	$[C_7H_5N_2O_2]^+ Cl^-$	<chem>O=C(O)c1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]</chem>
J	3-羟基苯甲酸	$C_7H_6O_3$	<chem>O=C(O)c1cccc(O)c1</chem>
K	苯酚	C_6H_6O	<chem>Oc1ccccc1</chem>
L	氯化苯重氮	$[C_6H_5N_2]^+ Cl^-$	<chem>N#[N+]c1ccccc1.[Cl-]</chem>
M	苯胺	C_6H_7N	<chem>Nc1ccccc1</chem>
N	苄胺	C_7H_9N	<chem>NCc1ccccc1</chem>
P	苯甲醇	C_7H_8O	<chem>OCc1ccccc1</chem>
R	氯化3-甲酰基苯重氮	$[C_7H_5N_2O]^+ Cl^-$	<chem>O=Cc1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]</chem>
S	3-羟基苯甲醛	$C_7H_6O_2$	<chem>O=Cc1cccc(O)c1</chem>

图式中没有标记为 *O* 或 *Q* 的化合物。A 中肟双键的构型未指定，因此其 SMILES 未指定 *E/Z* 立体化学构型。

解答

7. 各化合物的名称和结构已列于上表。在下列方程式中，每个二取代苯环上的取代基均位于 **1,3-位**。符号 [H] 和 [O] 分别表示形式上的还原当量和氧化当量。水解反应写成产物为中性物质的配平总反应方程式；必要的酸碱条件及后处理均隐含其中。

确定 *B* 及 $M \rightarrow L \rightarrow K$ 支路。

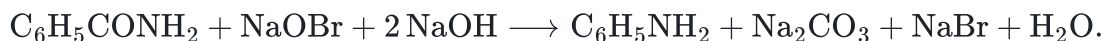
B 与次溴酸钠的反应表明，这是伯酰胺的**霍夫曼重排**。其羰基碳原子被脱去，而剩余的有机基团与氨基相连。

由 C_7H_7NO 出发，所得胺的分子式为 C_6H_7N ：

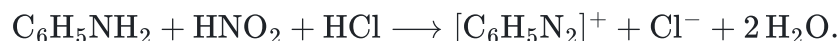
$$M_r = 6(12) + 7(1) + 14 = 93.$$

相对分子质量是无量纲量。该结果与题给数值相符。结合图式中其他支路的芳香族反应，可确定 *M* 为**苯胺**，*B* 为**苯甲酰胺**。

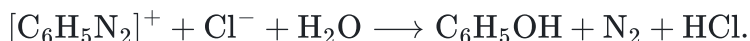
碱性条件下的配平反应方程式为



苯胺在低温盐酸溶液中发生重氮化反应，生成 *L*，即**氯化苯重氮**：



将该重氮盐与水一起温热，重氮基被羟基取代，生成 *K*，即**苯酚**：

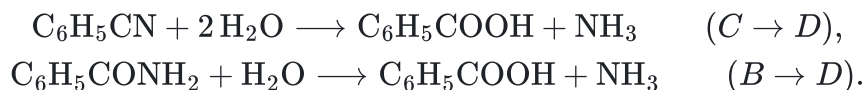


确定 *A*, *C*, *D*, *E*。

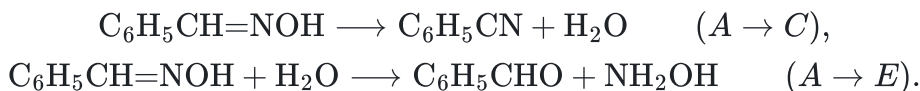
苯甲酰胺脱水生成 *C*，即**苯甲腈**：



该腈或该酰胺水解均生成 *D*，即**苯甲酸**：



异构体 *A* 也能失水生成苯甲腈, 但水解生成另一种化合物, 因此它是**苯甲醛肟**。其脱水和水解反应为

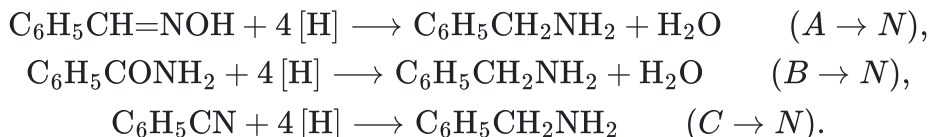


这里含氮的水解产物为羟胺, NO。因此, *E* 为**苯甲醛**。未标明反应类型的 *E* → *D* 转化是氧化反应:



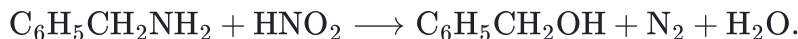
确定 *N*, *P* 并厘清还原反应箭头的方向。

醛肟、腈或伯酰胺还原均生成相应的伯胺。因此, *A*, *B*, *C* 均生成 *N*, 即**苄胺**:



这些反应要求将 *N* 旁印出的箭头方向反转。

苄胺与亚硝酸反应生成 *P*, 即**苯甲醇**, 同时放出氮气:

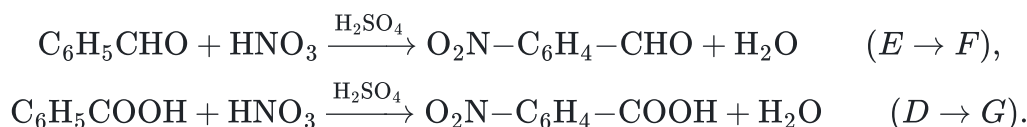


苯甲醇在受控条件下氧化生成苯甲醛, 证实了 *P* → *E* 这一联系:

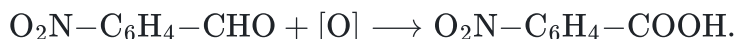


确定 *F*, *G*, *H*, *I*, *J*。

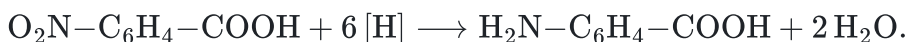
醛基和羧基在芳香亲电取代反应中均为**间位定位基**。因此, 主要的一硝化产物分别为 *F*, 即**3-硝基苯甲醛**, 以及 *G*, 即**3-硝基苯甲酸**:



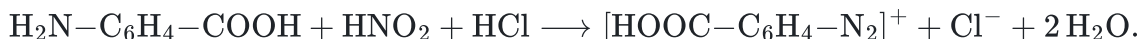
将 *F* 中的醛基氧化, 生成同一种酸 *G*:



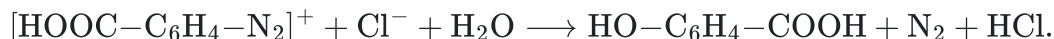
选择性还原硝基, 生成 *H*, 即**3-氨基苯甲酸**:



重氮化生成 *I*, 即**氯化3-羧基苯重氮**:



该重氮盐水解生成 *J*, 即**3-羟基苯甲酸**:



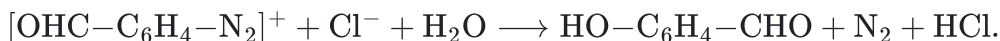
脱羧生成苯酚, 与先前独立确定的 *K* 的身份一致:



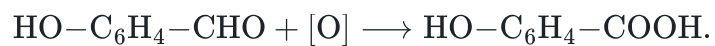
最后这个方程式表示总转化过程; 可采用适宜的碱性脱羧条件, 随后酸化。

用常规反应补全 *R* → *S* → *J*。

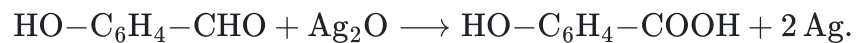
选择 *R* 为**氯化3-甲酰基苯重氮**。它通过与其他支路相同的重氮盐转化为酚的反应, 水解生成 *S*, 即**3-羟基苯甲醛**:



随后进行温和的、对醛基具有选择性的氧化, 得到 *J*:



例如，用银(I)氧化后再进行酸性后处理，即可完成这一转化。其总化学计量关系可表示为



醛基易被氧化，因此可以采用温和条件，使酚羟基得以保留。所以，所提出的这一支路中的两步均为常规转化。

结果已与主办方公布的官方答案核对。