

IChO 1988

理论题与解答 · 芬兰埃斯波 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1988/

题目 1: Flatlandia: 二维世界的元素周期系

我们所在的三维世界中的元素周期系以四个电子量子数为基础:

$n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n - 1$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; 和 $s = \pm 1/2$ 。在二维世界 Flatlandia 中, 元素周期系因此以三个电子量子数为基础:

$n = 1, 2, 3, \dots$; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n - 1)$; 和 $s = \pm 1/2$, 其中 m_l 同时起到三维世界中 l 和 m_l 的作用。以下各问涉及这个二维世界, 并假定我们在自身世界中获得的化学和物理经验在其中仍然适用。

1.1 画出 Flatlandia 元素周期表的前四个周期。按核电荷数为元素编号。用原子序数 (Z) 作为各元素的符号。写出每种元素的电子排布。

1.2 画出 $n = 2$ 的元素的杂化轨道。哪种元素是 Flatlandia 中“有机”化学的基础? 找出 Flatlandia 中与乙烷、乙烯和环己烷对应的物质。可能存在哪些类型的芳香性环状化合物?

1.3 Flatlandia 中的哪些规则对应于三维世界中的八电子规则和 18 电子规则?

1.4 用图示预测 Flatlandia 中 $n = 2$ 的元素的第一电离能变化趋势。用图示表示 Flatlandia 元素周期表中元素电负性增大的方向。

1.5 画出 $n = 2$ 的元素所形成的中性同核双原子分子的分子轨道能级图。这些分子中哪些在 Flatlandia 中是稳定的?

1.6 考虑 $n = 2$ 的元素与 $Z = 1$ 的元素形成的简单二元化合物。画出它们的路易斯结构, 预测其几何构型, 并提出三维世界中与之对应的物质。

1.7 考虑 $n \leq 3$ 的元素。为 Flatlandia 中的每种元素提出我们世界中与之对应的元素, 并写出其化学符号。根据这种化学和物理上的类比, 预测哪些二维元素在常温常压下为固态、液态或气态。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1** 按通常的构造原理进行类比, 前四个周期分别含有 **2、6、6 和 10 种元素**:
 $Z = 1-2, 3-8, 9-14, 15-24$ 。完整的周期表和电子排布见下文。
- 1.2** 可用的杂化方式为 sp 杂化, 呈 180° 的**直线形**, 以及 sp^2 杂化, 呈 120° 的**三角形**。元素 **5** 对应于碳。用 X 表示元素 5, 用 H 表示元素 1, 则与乙烷、乙烯和环己烷对应的物质分别为 X_2H_4 、 X_2H_2 和 X_6H_6 。在理想杂化模型中, 无法形成常规的苯型芳香环; 这一结论的局限性将在下文讨论。
- 1.3** 相应的规则为**六电子规则**和**十电子规则**。
- 1.4** 第一电离能从 $Z = 3$ 到 8 总体上增大, 预计在 **5** 和 **7** 处出现下降。电负性大体上**向右、向上**增大; 元素 **7** 是这些主族元素中电负性最大的元素。

- 1.5 对于 $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 的二聚体, 预测的键级分别为 1, 0, 1, 2, 1, 0。因此, 初等分子轨道模型预测 **3、5、6 和 7** 可形成束缚态二聚体。
- 1.6 最简单的氢化物为: 元素 3, EH , 以离子性为主; 元素 4, EH_2 , 孤立分子为直线形; 元素 5, EH_3 , 为平面三角形; 元素 6, EH_2 , 为折线形; 元素 7, EH , 为双原子分子。元素 8 没有通常意义上稳定的氢化物。
- 1.7 按 $Z = 1$ 至 14 的顺序, 所提出的对应元素为 **H、He、Li、Be、C、O、F、Ne、Na、Mg、Si、S、Cl、Ar**。预测为固态的元素是 **3、4、5、9、10、11、12**; 气态的元素是 **1、2、6、7、8、13、14**; **没有元素被预测为液态**。

解答

量子数可以精确确定轨道的电子容量。要构建化学元素周期表, 还需要进一步作出类比: 这里采用通常的构造原理填充顺序, 以 $|m_l|$ 代替 l , 并结合泡利不相容原理和洪特规则。

结构表示法。 普通的 SMILES 无法编码另一套元素周期系。因此, 下文的 $[*:5]$ 表示一个标记为 **Flatlandia 元素 5** 的通配原子, 而不是通常的硼。按照这一约定, 冒号后的数字是一个标签。 $[\text{H}]$ 表示元素 1。这些 SMILES 表示原子连接关系和形式键级; 随附文字则说明 Flatlandia 中的电子数和几何构型。

1.1 — 元素周期表与电子排布

对于给定的 n , 允许的轨道量子数为

$$m_l = -(n-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, n-1.$$

共有 $2n-1$ 个空间轨道, 每个轨道可容纳两个电子。因此

$$N_n = 2(2n-1) = 4n-2.$$

所以, 前四个**电子层的容量**依次为 2, 6, 10, 14。

我们可以通过类比为各亚层命名:

亚层	m_l 的取值	空间轨道数	电子容量
s	0	1	2
p	-1, +1	2	4
d	-2, +2	2	4
f	-3, +3	2	4

与 $n+l$ 排序规则对应的规则使用 $n+|m_l|$, 当两者之和相等时, 先填充 n 较小的轨道。到第四周期为止, 得到的顺序为

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p.$$

特别地, $3d$ 在第四周期填充。因此, 电子层容量与周期长度并不相同。

所要求的元素周期表示意图如下:

周期	s^1	s^2	d 区 1	d 区 2	d 区 3	d 区 4	p^1	p^2	p^3	p^4 , 闭壳层
1	1									2
2	3	4					5	6	7	8
3	9	10					11	12	13	14
4	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

尽管元素 2 的电子排布为 $1s^2$ ，仍将其与其他闭壳层元素放在同一列。

定义闭壳层内核

$$[2] = 1s^2, \quad [8] = 1s^2 2s^2 2p^4, \quad [14] = 1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4.$$

未发生重排的构造原理电子排布如下：

Z	电子排布	Z	电子排布
1	$1s^1$	13	$[8] 3s^2 3p^3$
2	$1s^2$	14	$[8] 3s^2 3p^4$
3	$[2] 2s^1$	15	$[14] 4s^1$
4	$[2] 2s^2$	16	$[14] 4s^2$
5	$[2] 2s^2 2p^1$	17	$[14] 3d^1 4s^2$
6	$[2] 2s^2 2p^2$	18	$[14] 3d^2 4s^2$
7	$[2] 2s^2 2p^3$	19	$[14] 3d^3 4s^2$
8	$[2] 2s^2 2p^4$	20	$[14] 3d^4 4s^2$
9	$[8] 3s^1$	21	$[14] 3d^4 4s^2 4p^1$
10	$[8] 3s^2$	22	$[14] 3d^4 4s^2 4p^2$
11	$[8] 3s^2 3p^1$	23	$[14] 3d^4 4s^2 4p^3$
12	$[8] 3s^2 3p^2$	24	$[14] 3d^4 4s^2 4p^4$

关于过渡金属的例外情况，需要作一点限定。若将半充满和全充满 d 亚层在经验上较为有利的规律移用于此，则会得到以下可能的替代排布

$$Z = 17 : [14] 3d^2 4s^1, \quad Z = 19 : [14] 3d^4 4s^1.$$

这些可能对应于铬型和铜型的电子重排。它们是否实际发生，取决于轨道的相对能量和相互作用能，而题目未提供这些信息。

1.2 一 杂化轨道与有机物的对应物

$n = 2$ 电子层含有一个 s 轨道和两个实 p 轨道，可分别称为 p_x 和 p_y 。两者都位于 Flatlandia 的平面内。

可采用两种杂化方式：

1. sp 杂化

$$h_{\pm} = \frac{s \pm p_x}{\sqrt{2}}.$$

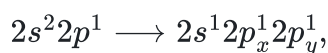
画出沿同一直线指向相反方向的两个杂化轨道大瓣，夹角为 180° 。未参与杂化的 p_y 轨道有两个符号相反的瓣，其方向垂直于这条直线，但仍位于该平面内。它可以形成一个 π 键。

2. sp^2 杂化

$$h_k = \frac{s}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} (\cos \theta_k p_x + \sin \theta_k p_y), \quad \theta_k = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ.$$

沿夹角各为 120° 的三条射线画出三个杂化轨道大瓣，并在每个大瓣的反方向画出一个较小的背瓣。此时不再有未参与杂化的 p 轨道。

元素 5 有三个价电子。电子跃迁使下列变化成为可能



因此，它可以形成三个共价键，并达到六电子价层结构。它扮演了碳的角色，是一种能形成多种结构、具有成链能力的骨架元素。

在本部分中，用 X 表示元素 5，用 H 表示元素 1。

所要求的对应物	Flatlandia 中的化学式和名称	Flatlandia 中连接关系的 SMILES	几何构型
乙烷, CC	X ₂ H ₄ , Flatlandia 中的乙烷对应物	[*:5]([H])([H])[*:5]([H])[H]	两个 sp^2 中心之间有一个单键；每个中心还与两个氢原子成键。任一中心的三个键方向之间的夹角均约为 120°。
乙烯, C=C	X ₂ H ₂ , Flatlandia 中的乙烯对应物	[H][*:5]=[*:5][H]	每个中心均采用 sp 杂化。四个原子核位于同一直线上。双键由一个 σ 键和一个平面内的 π 键组成。
环己烷, C1CCCCC1	X ₆ H ₆ , Flatlandia 中的环己烷对应物	[*:5]1([H])([*:5]([H]))[*:5]([H])([*:5]([H]))[*:5]1([H])	呈平面正六边形，环上各键均为单键，内角约为 120°，每个顶点各有一个朝外的氢原子。

这个环状对应物有十二个 σ 键：六个沿环分布，六个与氢相连。它是完全饱和的。三维的椅式和船式构象在这里不存在。

对于**通常的苯型芳香性**，每个环原子既需要用于形成 σ 骨架的轨道，又需要一个独立轨道来维持连续的环状 π 重叠。Flatlandia 中的一个 sp^2 中心已经用尽了全部三个可用的价轨道。一个 sp 中心虽保留了一个 p 轨道，但其理想的 σ 键方向共线，无法闭合形成无张力的环。

因此，初等杂化轨道构建方法得到的结论是：**不存在常规的苯型芳香性有机环**。这一论证并不能证明所有可以设想的弯键团簇或具有 σ 芳香性的团簇都不可能存在。

1.3 — 八电子规则和 18 电子规则的对应规则

对于主族元素成键，可用的价轨道为一个 s 轨道和两个 p 轨道：

$$2(1 + 2) = 6 \text{ 个电子.}$$

因此，

八电子规则 $\longrightarrow$ 六电子规则.

第一电子层仍以两个电子形成闭壳层。

对于过渡金属成键，对应的 s 、 p 和 d 轨道组含有

$$1 + 2 + 2 = 5$$

个空间轨道。因此

$$2(1 + 2 + 2) = 10 \text{ 个电子,}$$

并且

18 电子规则 $\longrightarrow$ 十电子规则.

与我们的世界一样，这些都是有用的闭壳层电子计数规则，但不能保证每一种稳定化合物都满足它们。

1.4 — 电离能与电负性

在第二周期中，核电荷数增大通常会使价电子受到更强的束缚。两种熟悉的电子效应会使这一趋势出现波折。

元素	价电子排布	预计的第一电离能特征
3	$2s^1$	较低：失去电子后形成闭合的第一电子层。
4	$2s^2$	较高：2s 亚层已充满。
5	$2s^2 2p^1$	相对于 4 出现下降：被移去的电子位于穿透能力较弱的 2p 亚层。
6	$2s^2 2p^2$	上升：两个 p 轨道各有一个电子，且自旋平行。
7	$2s^2 2p^3$	预计相对于 6 出现下降：此时一个 p 轨道中有一对电子；电离减小了电子成对产生的排斥，并留下半充满的 p 亚层。
8	$2s^2 2p^4$	本周期最高：原子核的吸引作用增强，且价层已完全充满。

绘制所要求的图时，将 $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 置于横轴，将第一电离能置于纵轴。画出总体上升、但在 5 和 7 处局部下降的序列：

$$I_1(3) \nearrow I_1(4) \searrow I_1(5) \nearrow I_1(6) \searrow I_1(7) \nearrow I_1(8).$$

这给出的是定性曲线；题目没有提供电离能的具体数值。

对于电负性，在周期表上画出箭头：

沿主族元素所在周期增大的方向： $\longrightarrow$

沿同一族向上增大： $\uparrow$

因此，电负性总体上向右上方增大；在通常的初等处理中，不考虑闭壳层元素所在的一列。元素 7 距离六电子结构还差一个电子，处于类似氟的位置。

1.5 — 分子轨道图与稳定的二聚体

选取核间轴为 x 轴。

- 两个 $2s$ 轨道形成 σ_s 和 σ_s^* 。
- 两个 $2p_x$ 轨道形成 σ_p 和 σ_p^* 。
- 两个 $2p_y$ 轨道形成 π_p 和 π_p^* 。

这里只有一个成键 π 轨道和一个反键 π 轨道。三维世界中常见的 π 轨道二重简并在此不存在。

当 $s-p$ 混合相对较弱时，一种常规的能级顺序为

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_p < \pi_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

绘制各能级图时，按能量递增顺序画出这六条水平能级线。根据下表，在每个被占据的能级上填入一对向上和向下的箭头。所有分子都具有被占据的内层能级 $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$ ，它们在键级计算中的贡献相互抵消。

每个原子提供 $Z - 2$ 个价电子，因此二聚体含有 $2(Z - 2)$ 个价电子。

$$\text{键级} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

二聚体	价电子数	价层分子轨道电子排布	键级	初等模型的预测
元素 3 的二聚体	2	σ_s^2	1	束缚态

二聚体	价电子数	价层分子轨道电子排布	键级	初等模型的预测
元素 4 的二聚体	4	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2$	0	无净共价键
元素 5 的二聚体	6	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2$	1	束缚态
元素 6 的二聚体	8	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2$	2	束缚态
元素 7 的二聚体	10	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2$	1	束缚态
元素 8 的二聚体	12	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2(\sigma_p^*)^2$	0	无净共价键

相应的连接关系表示如下：

物种或预测的解离极限	SMILES
元素 3 的二聚体	[*:3][*:3]
两个分离的元素 4 原子	[*:4].[*:4]
元素 5 的二聚体	[*:5][*:5]
元素 6 的二聚体	[*:6]=[*:6]
元素 7 的二聚体	[*:7][*:7]
两个分离的元素 8 原子	[*:8].[*:8]

较强的 s - p 混合可使两个由 p 轨道形成的成键能级顺序颠倒：

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_p < \sigma_p < \pi_p^* < \sigma_p^*$$

采用这一替代顺序时，将元素 5 二聚体的最后一对电子填入 π_p ，而不是 σ_p 。表中所有键级和稳定性结论均保持不变。

这些初等能级图中，所有被占据能级内的电子均成对。特别是，预测元素 6 的二聚体具有抗磁性。

这里的“非束缚态”意指在这一初等分子轨道模型中没有净共价稳定化作用；形式键级为零本身并不排除弱相互作用或电子相关引起的束缚。

1.6 — 氢化物、路易斯结构与几何构型

在下表中， Z 表示 Z 一列所指定的元素。每个普通共价键含有两个电子，而氢需要达到双电子结构。

Z	Flatlandia 中的氢化物及其 SMILES	路易斯结构与几何构型	所提出的三维对应物
3	元素 3 的氢化物，EH, [*+:3].[H-]	主要由元素 3 的阳离子和氢负离子组成。在氢负离子上标出一对电子。凝聚态物质呈离子性；孤立的双核物种为直线形。	氢化锂，LiH, [Li+].[H-]
4	元素 4 的二氢化物， EH ₂ , [H][*:4][H]	两个单键，中心原子上没有孤电子对。孤立分子采用 sp 杂化，为直线形，键角为 180° 。中心原子周围仅有四个电子，属于缺电子结构。	氢化铍，BeH ₂ , [H][Be][H]
5	元素 5 的三氢化物， EH ₃ , [*:5]([H])([H])[H]	三个单键，中心原子上没有孤电子对。呈平面三角形，键角约为 120° ，具有完整的六电子结构。	甲烷，CH ₄ , c
6	元素 6 的二氢化物， EH ₂ , [H][*:6][H]	两个单键，中心原子上有一对孤电子。三个电子对区域使分子呈折线形：理想键角为 120° ，较强的孤电子对排斥会使其减小。	水，H ₂ O, o
7	元素 7 的氢化物，EH, [H][*:7]	一个单键，元素 7 上有两对孤电子。其周围形成完整的六电子结构。分子为双原子分子，因此为直线形。	氟化氢，HF, [H]F

Z	Flatlandia 中的氢化物及其 SMILES	路易斯结构与几何构型	所提出的三维对应物
8	没有通常意义上稳定的简单氢化物	价层已闭合。	氖没有通常意义上稳定的氢化物。

三种满足六电子规则的共价氢化物中，中心原子周围的电子计数为

$Z = 5$: 3 对成键电子 = 6 个电子,

$Z = 6$: 2 对成键电子 + 1 对孤电子 = 6 个电子,

$Z = 7$: 1 对成键电子 + 2 对孤电子 = 6 个电子.

元素 4 的氢化物是缺电子的例外。与通常的氢化铍一样，桥联或聚合可能提高其在凝聚相中的配位数；直线形的预测针对的是它的孤立单体。

这些类比涉及化学角色和成键倾向，并不意味着两个世界中的配位数或孤电子对数相同。

1.7 — 对应元素与物态

对于前三个周期，按以下标准选择对应元素：

- 第一个闭壳层以及 s 区的位置直接对应。
- 元素 5 扮演碳的角色，具有半充满的价层，并能形成骨架。
- 元素 6 和 7 分别还需要两个和一个电子才能充满价层，因此分别扮演类似氧和氟的角色。
- 下一个周期重复这些对应关系。

Flatlandia 中的 Z	所提出的对应元素	类比依据	预测物态
1	H	一个电子；以形成双电子结构为特征的第一电子层化学	气态
2	He	第一电子层闭合	气态
3	Li	第二周期的 s^1 金属	固态
4	Be	第二周期的 s^2 金属	固态
5	C	能成链的共价骨架元素	固态
6	O	距闭壳层还差两个电子；具有二价共价成键的化学特征	气态
7	F	距闭壳层还差一个电子；具有类似卤素的化学性质	气态
8	Ne	第二电子层为闭合的价层	气态
9	Na	第三周期的 s^1 金属	固态
10	Mg	第三周期的 s^2 金属	固态
11	Si	与形成骨架的元素 5 同族的较重元素	固态
12	S	与元素 6 同族的较重二价元素	固态
13	Cl	与元素 7 同族、类似卤素的较重元素	气态
14	Ar	第三周期的价层闭合	气态

因此

固态：3, 4, 5, 9, 10, 11, 12

气态：1, 2, 6, 7, 8, 13, 14

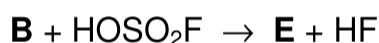
液态：这些元素中没有液态元素.

这些物态归属是按题目要求通过化学类比作出的预测，而不是仅凭量子数计数就能推出的结论。

解答已与官方解答核对。

题目 2：元素 A 的氟化物与化合物 E 的电子密度图

将 A 与氟气的混合物（摩尔比为 1 : 9，压强约为 1 MPa）加热至 900 ° C，生成三种化合物（B、C 和 D）。这三种产物在环境温度下均为晶态固体，熔点均低于 150 ° C。测得 C 的氟含量为 36.7 %，D 的氟含量为 46.5 %（均为质量百分数）。在 -75 ° C 下用无水 HOSO_2F 处理 B，生成化合物 E：



E 是一种固体，在 0 ° C 下可稳定存在数周，但在室温下会在数日内分解。通过 X 射线衍射研究得到的 E 的电子密度分布，显示在两个相交且互相垂直的平面上（见图 1）。

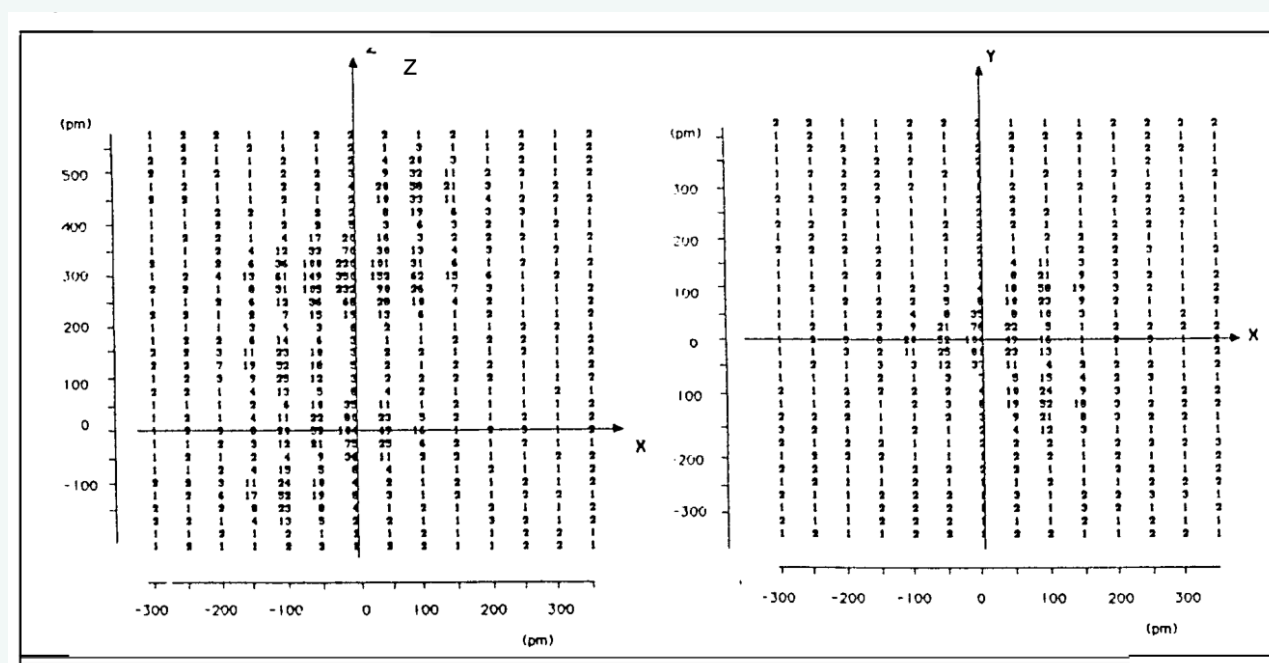


图 1

图中标出的数字表示 E 中各原子附近的电子密度随空间坐标的变化。这些图中的极大值位置与原子位置重合，其数值近似正比于相应原子中的电子数。

2.1 在极大值周围绘制等值线，连接电子密度相等的点，以标明极大值的位置。标注每个极大值，指出其对应于 E 中的哪种原子。

2.2 用过量的汞处理 450.0 mg 的 C，在压强为 101.0 kPa、温度为 25 ° C 时释放出 53.25 ml 的 A。计算 A 的相对原子质量。

2.3 确定 A、B、C、D 和 E 分别是什么物质。

2.4 利用价层电子对互斥理论（VSEPR），推测 B 和 C 的电子对几何构型。根据两幅电子密度图，画出 E 的分子几何构型示意图。

将最初的混合物在水中水解。**B** 反应生成 **A**，同时释放氧气并生成氟化氢水溶液。**C** 水解生成 **A** 和氧气（摩尔比为 4 : 3），并得到含有 AO_3 和氟化氢的水溶液。**D** 水解得到含有 AO_3 和氟化氢的水溶液。

2.5 写出这三个水解反应的方程式。

2.6 将 **B**、**C** 和 **D** 的混合物定量水解，得到 60.2 ml 气体（在 290 K、100 kPa 下测量）。该气体的氧气含量为 40.0%（体积百分数）。用 0.1 mol/L 的 FeSO_4 水溶液滴定溶于水中的 AO_3 ，消耗滴定液 36.0 ml。滴定过程中， Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ， AO_3 被还原为 **A**。计算最初 **B**、**C** 和 **D** 混合物的组成（摩尔百分数）。

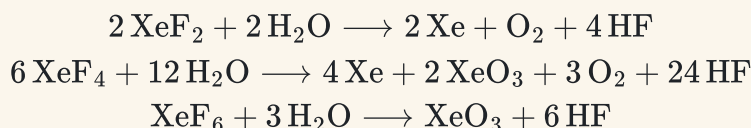
题目译自官方英文原文。

答案

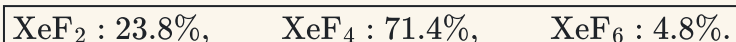
- 2.1: 在 xz 图中，按 z 从高到低的顺序，将各极大值标记为：**F**、**Xe**、**O**、**S**、**O**。在 xy 图中，将两图共有的中心极大值标记为 **S**，将正 y 方向的极大值标记为 **F**，负 y 方向的极大值标记为 **O**。具体而言， xz 图中位于 $(-100, -125)$ 、数值为 52 的极大值对应于 **O**， xy 图中位于 $(+100, +100)$ 、数值为 58 的极大值对应于 **F**。
- 2.2: $A_r(\text{A}) \approx 131.3$ ，无量纲。
- 2.3:

标记	物质	SMILES
A	氙, Xe	[Xe]
B	二氟化氙, XeF_2	F[Xe]F
C	四氟化氙, XeF_4	F[Xe](F)(F)F
D	六氟化氙, XeF_6	F[Xe](F)(F)(F)(F)F
E	氟化氟硫酸氙(II), FXeOSO_2F	F[Xe]OS(=O)(=O)F

- 2.4: **B** 的电子对几何构型为三角双锥形，分子几何构型为直线形。**C** 的电子对几何构型为八面体形，分子几何构型为平面正方形。**E** 中的 $\text{F}-\text{Xe}-\text{O}$ 近似为直线形， $\text{Xe}-\text{O}-\text{S}$ 连接部分为折线形，硫周围的配位构型近似为四面体形。与硫相连的氟位于 xy 图中正 y 方向。
- 2.5:



- 2.6: 最初混合物中各组分的摩尔百分数为



解答

2.1 — 电子密度极大值

极大值的位置对应于原子中心。其峰高可将重的氙原子与硫原子以及较轻的氧、氟原子区分开来。相关的电子数为

$$Z(\text{Xe}) = 54, \quad Z(\text{S}) = 16, \quad Z(\text{F}) = 9, \quad Z(\text{O}) = 8.$$

2.2 中的原子质量计算独立验证了氙的判定。

绘制的等值线图应在下列中心周围包含层层嵌套的闭合内圈曲线。坐标单位为 pm；除两个已标出的峰值（52 和 58）外，其余坐标均为从图中读取的近似值。

图	位置	原子及其在结构中的作用
$xz, y = 0$	最上方的小峰，约位于 $(+100, +475)$	F，与 Xe 成键
$xz, y = 0$	$(0, +300)$ 附近的极大峰	Xe
$xz, y = 0$	$(-100, +125)$ 附近的峰，位于 Xe 与 S 之间	O，桥连 Xe 和 S
$xz, y = 0$	$(0, 0)$ 附近的中心峰	S
$xz, y = 0$	$(-100, -125)$ ，极大值为 52	O，S 上的端位氧
$xy, z = 0$	$(0, 0)$ 附近的中心峰	S，与另一幅图中的是同一个原子
$xy, z = 0$	$(+100, +100)$ ，极大值为 58	F，与 S 成键
$xy, z = 0$	右下方的峰，约位于 $(+100, -125)$	O，S 上的另一个端位氧

等值线连接电子密度相等的点，越靠近各中心，数值越高；可在图中印出的网格点之间进行插值。例如，密度为 55 的等值线可以包围峰值为 58 的氟原子极大值，但不能包围峰值为 52 的氧原子极大值。

这两个峰之间的差别与下式一致：

$$\frac{58}{52} = 1.115 \approx \frac{9}{8},$$

即氟原子与氧原子的电子数之比。

将两图共有的硫原子只计数一次，可得一个 Xe、一个 S、三个 O 和两个 F 原子。

2.2 — A 的相对原子质量

汞从 C 中除去氟，释放出单质 A。样品中非氟部分的质量为

$$m(\text{A}) = (450.0 \text{ mg})(1 - 0.367) = 284.85 \text{ mg} = 0.28485 \text{ g}.$$

取 $T = 298.15 \text{ K}$ 和 $R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$n(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{(101.0 \text{ kPa})(0.05325 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

该气态单质为单原子气体氙，这与较大的电子密度极大值相符。因此，

$$M(\text{A}) = \frac{0.28485 \text{ g}}{2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 131.2865 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此

$$\boxed{A_r(\text{A}) \approx 131.3.}$$

2.3 — A-E 的鉴定

原子质量和电子密度图表明 **A** 为氙。

对于氟化物 XeF_n ，氟的质量分数 w_F 满足

$$w_F = \frac{nM(\text{F})}{M(\text{Xe}) + nM(\text{F})}.$$

因此，取 $M(\text{F}) = 19.00 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n = \frac{w_F}{1 - w_F} \frac{M(\text{Xe})}{M(\text{F})}.$$

对于 **C**,

$$n = \frac{0.367}{0.633} \frac{131.2865}{19.00} = 4.006 \approx 4,$$

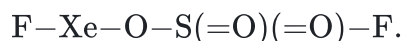
所以 **C** 为四氟化氙, XeF_4 。

对于 **D**,

$$n = \frac{0.465}{0.535} \frac{131.2865}{19.00} = 6.006 \approx 6,$$

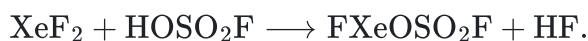
所以 **D** 为六氟化氙, XeF_6 。

由图可确定 **E** 中原子的连接方式为



因此, **E** 为氟化氟硫酸氙(II)。按惯例画出的双键表示两个端位硫—氧键。

氟硫酸 HOSO_2F 的 SMILES 为 OS(=O)(=O)F; 氟化氢 HF 的 SMILES 为 [H]F。反应为



该反应用一个经氧原子连接的氟硫酸根基团取代了一个与氙相连的氟原子。因此, **B** 为二氟化氙, XeF_2 。

2.4 — 电子对几何构型与分子几何构型

对于 **B**, XeF_2 , 氙有两个成键电子对和三个孤电子对: AX_2E_3 。五个电子域形成**三角双锥形电子对排布**。三个孤电子对占据赤道位置, 使氟原子处于两个轴向位置。因此, 分子为**直线形**, 键角为 180° 。

对于 **C**, XeF_4 , 氙有四个成键电子对和两个孤电子对: AX_4E_2 。六个电子域形成**八面体形电子对排布**。两个孤电子对占据彼此相对的位置, 使四个氟原子位于同一平面内。因此, 分子为**平面正方形**, 相邻键之间的键角为 90° 。

对于 **E**, 所要求的示意图可按以下方式绘制:

1. 将硫原子放在两幅图共有的中心极大值处。
2. 在 xz 平面内, 将桥氧画在 S 的左上方。从该氧原子向右上方延伸至 Xe, 再继续向右上方延伸至与 Xe 相连的端位 F。O—Xe—F 单元近似为直线形。
3. 在 xz 平面内, 向左下方画出一个端位硫—氧键, 指向峰值为 52 的氧原子极大值。
4. 在 xy 平面内画出硫的其余两个键: 与硫相连的 **F** 位于正 x 、正 y 处, 另一个端位 **O** 位于正 x 、负 y 处。

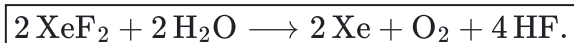
因此, 硫与三个氧原子和一个氟原子形成近似的**四面体配位构型**。桥连的 S—O—Xe 单元为**折线形**, 而 F—Xe—O 近似为**直线形**。

2.3 中给出的 SMILES 指定了原子连接方式；它们不表示这些氙的配位几何构型，也不表示分子在所绘平面中的取向。

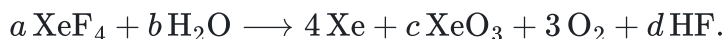
2.5 — 水解反应

其余涉及的分子物种为水， H_2O ，o；氧气， O_2 ，o=o；以及三氧化氙， XeO_3 ，o=[xe](=o)=o。氟化氢已在 2.3 中说明。

对于 B，先配平氟和氢，再配平氧，得到



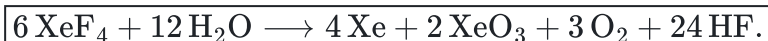
对于 C，利用给定的氙与氧气的摩尔比 4 : 3。写出



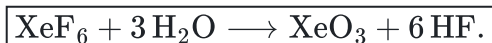
由各元素守恒可得

$$a = 4 + c, \quad d = 4a, \quad b = 2a, \quad b = 3c + 6.$$

因此 $a = 6$ 、 $b = 12$ 、 $c = 2$ ，且 $d = 24$ ：



对于 D，所有氙均形成三氧化氙：



2.6 — 氟化物混合物的组成

设 XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 的初始物质的量分别为 x 、 y 和 z mol。

水解过程中收集到的气体总物质的量为

$$N = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.0602 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(290 \text{ K})} = 2.496827 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

在这些条件下，体积分数等于摩尔分数，因此

$$n(\text{O}_2) = 0.400N, \quad n(\text{Xe}) = 0.600N.$$

由水解方程式可得

$$x + \frac{2}{3}y = 0.600N$$

以及

$$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y = 0.400N.$$

因此

$$x + y = 0.800N,$$

两式相减得

$$\frac{1}{3}y = 0.200N.$$

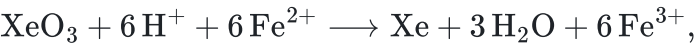
于是，

$$y = 0.600N = 1.498096 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$x = 0.200N = 4.993654 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

利用滴定求出 z 。硫酸亚铁 FeSO_4 的离子形式 SMILES 为 $[\text{Fe}+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]$ 。其中的亚铁离子 Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, 被氧化为铁(III)离子 Fe^{3+} , $[\text{Fe}+3]$ 。

XeO_3 中氙的氧化态为 +6, 因此还原为单质氙时, 每个氙原子需要得到六个电子。在酸性溶液中, 配平后的滴定反应方程式为



其中氢离子 H^+ 的 SMILES 为 $[\text{H}+]$ 。

因此,

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0360 \text{ L}) = 3.60 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

且

$$n(\text{XeO}_3) = \frac{3.60 \times 10^{-3}}{6} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

水解时, **C** 生成 $y/3 \text{ mol}$ 三氧化氙, **D** 生成 $z \text{ mol}$ 三氧化氙:

$$\frac{y}{3} + z = 6.00 \times 10^{-4}.$$

因此

$$z = 6.00 \times 10^{-4} - \frac{1.498096 \times 10^{-3}}{3} = 1.006346 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

初始总物质的量为

$$x + y + z = 2.098096 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

化合物	初始物质的量 / mmol	摩尔百分数
B , XeF_2	0.4994	23.8%
C , XeF_4	1.4981	71.4%
D , XeF_6	0.1006	4.8%

解答已与官方解答核对。

题目 3: 汽车发动机中的燃烧与 CO 的催化氧化

一辆典型的家用汽车有四个气缸, 气缸总体积为 1600 cm^3 , 以 90 km/h 的速度行驶时, 每 100 km 的燃油消耗量为 7.0 l 。每秒钟, 每个气缸进行 25 次燃烧循环, 消耗 0.4 g 燃油。假设燃油由 2,2,4-三甲基戊烷 (C_8H_{18}) 组成。气缸的压缩比为 1:8。

3.1 计算发动机的空气进气量 (m^3/s)。在气缸体积最大时, 将汽化的燃油和空气引入气缸, 直至压力达到 101.0 kPa 。进入气缸的空气和燃油的温度均为 100°C 。空气中含有 21.0 % (体积分数) 的 O_2 和 79.0 % 的 N_2 。假设燃烧时有 10.0 % 的碳生成 CO , 且氮气不参与反应。

3.2 将汽化的燃油和空气压缩至气缸内体积最小, 然后点火。计算燃烧刚结束时废气的组成 (体积百分数) 和温度 (废气尚未开始膨胀)。给定下列数据:

物质	ΔH_f (kJ/mol)	C_p (J/mol K)
$\text{O}_2(\text{g})$	0.0	29.36
$\text{N}_2(\text{g})$	0.0	29.13

物质	ΔH_f (kJ/mol)	C_p (J/mol K)
CO(g)	-110.53	29.14
CO ₂ (g)	-395.51	37.11
H ₂ O(g)	-241.82	33.58
2,2,4-三甲基戊烷	-187.82	

3.3 假设活塞已移动，使气体膨胀至气缸的最大体积，且气缸内气体的最终压力为 200 kPa，计算排出气体的最终温度。

3.4 为将 CO(g) 转化为 CO₂(g)，使废气通过催化剂床，其作用函数如下：

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{1}{4} k \left[\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \right]_1 v e^{-T/T_0}$$

其中， $[n(\text{CO})/n(\text{CO}_2)]_1$ 是进入催化剂前的物质的量之比， v 是以 mol/s 为单位的流量， T 是进入催化剂的气体温度（与排出废气的温度相同）。 T_0 是参考温度（373 K）， k 等于 3.141 s/mol。计算离开催化剂的废气组成（体积百分数）。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1:** 在 101.0 kPa 和 100 °C 下，空气进气量 = $3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 。
- 3.2:** 组成如下表所示。假设初始温度为 373 K，并采用下文说明的焓约定，恒压热量衡算得到 $T \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}$ 。
- 3.3:** $T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436 \text{ °C}$ 。
- 3.4:** 组成如下表所示；进入催化剂的一氧化碳中约有 82.6% 被氧化。

两种组成均包括水蒸气。

气体：名称、分子式及 SMILES	3.2: 燃烧后，体积百分数	3.4: 通过催化剂后，体积百分数
氮气, N ₂ , N#N	75.00	75.25
氧气, O ₂ , O=O	7.43	7.11
一氧化碳, CO, [C-]#[O+]	0.83	0.14
二氧化碳, CO ₂ , O=C=O	7.44	8.16
水, H ₂ O, O	9.31	9.34

由于四舍五入，总和与 100% 略有偏差。

解答

将气体视为理想气体，并采用

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{in}} \approx 373 \text{ K}.$$

燃油为 2,2,4-三甲基戊烷（异辛烷），CC(C)(C)CC(C)C，其摩尔质量为

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) \approx 114.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

3.1 — 空气进气量

将 1600 cm^3 理解为各气缸最大体积之和，则每个气缸的最大体积为

$$V_{\max} = \frac{1600}{4} = 400 \text{ cm}^3.$$

发动机每秒进行 $4(25) = 100$ 次燃烧循环。因此，进入气缸的燃油蒸气与空气的总体积流量为

$$\dot{V}_{\text{mix}} = 100(400 \times 10^{-6}) = 0.0400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

相应的摩尔流量为

$$\dot{n}_{\text{mix}} = \frac{P\dot{V}_{\text{mix}}}{RT_{\text{in}}} = \frac{101000(0.0400)}{8.314(373)} = 1.30275 \text{ mol s}^{-1}.$$

题目给出的燃油消耗量为每个气缸每秒 0.4 g ，因此

$$\begin{aligned}\dot{m}_f &= 4(0.4) = 1.6 \text{ g s}^{-1}, \\ \dot{n}_f &= \frac{1.6}{114.0} = 0.0140351 \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

扣除燃油蒸气后得到

$$\dot{n}_{\text{air}} = 1.30275 - 0.0140351 = 1.28872 \text{ mol s}^{-1}.$$

因此，

$$\dot{V}_{\text{air}} = \frac{\dot{n}_{\text{air}}RT_{\text{in}}}{P} = 0.0395691 \approx 3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

3.2 — 燃烧产物及温度

一摩尔燃油含有八摩尔碳原子。其中 10.0% 生成一氧化碳，因此每摩尔燃油生成的产物中含有

$$n(\text{CO}) = 0.800 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}_2) = 7.200 \text{ mol}$$

。十八个氢原子生成九个水分子。

因此，每摩尔燃油所需氧气的物质的量为

$$\frac{0.8 + 2(7.2) + 9}{2} = 12.1$$

摩尔。配平后的反应方程式为



进入气缸的氧气和氮气流量为

$$\begin{aligned}\dot{n}(\text{O}_2)_{\text{in}} &= 0.210(1.28872) = 0.270631 \text{ mol s}^{-1}, \\ \dot{n}(\text{N}_2)_{\text{in}} &= 0.790(1.28872) = 1.01809 \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

燃烧消耗的氧气流量为

$$12.1\dot{n}_f = 0.169825 \text{ mol s}^{-1}$$

，因此仍有过量氧气剩余。

产物	摩尔流量计算	摩尔流量, mol s^{-1}
CO_2	$7.2\dot{n}_f$	0.101053
CO	$0.8\dot{n}_f$	0.0112281

产物	摩尔流量计算	摩尔流量, mol s^{-1}
H_2O	$9\dot{n}_f$	0.126316
O_2	$0.210\dot{n}_{\text{air}} - 12.1\dot{n}_f$	0.100806
N_2	$0.790\dot{n}_{\text{air}}$	1.01809
合计		1.35749

对于理想气体，体积分数等于摩尔分数：

$$\text{组分的体积百分数: } i = 100 \frac{\dot{n}_i}{1.35749}.$$

由此得到答案表中的组成。

计算温度时，根据给定的 C_p 数据和反应焓所暗示的条件，将燃烧视为恒压过程，并使用 C_p 。假设没有热量损失，且热容保持恒定。为求得温度的数值，还取 373 K 为燃烧前的温度，并认为所给反应焓适用于这一参考温度。

完全按表中列出的生成焓数值计算，每摩尔燃油的反应焓为

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 7.2(-395.51) + 0.8(-110.53) + 9(-241.82) - (-187.82) \\ &= -4924.656 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此，放热速率为

$$-\dot{n}_f \Delta_r H = (0.0140351)(4924.656) = 69.118 \text{ kJ s}^{-1}.$$

包括过量氧气和惰性氮气在内，所有产物的热容流率为

$$\begin{aligned}\dot{C}_{p,\text{products}} &= 0.101053(37.11) + 0.0112281(29.14) \\ &\quad + 0.126316(33.58) + 0.100806(29.36) \\ &\quad + 1.01809(29.13) \\ &= 40.9355 \text{ J s}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

焓衡算为

$$\dot{C}_{p,\text{products}}(T_{\text{comb}} - 373) = -\dot{n}_f \Delta_r H.$$

因此，

$$T_{\text{comb}} = 373 + \frac{69118}{40.9355} = 2061.5 \text{ K} \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}.$$

这一数值假设压缩后的混合气体在点火前的温度为 373 K，并忽略了反应焓随温度的变化；题目未进一步说明这些条件。

3.3 膨胀后的温度

整个发动机每秒进行 100 次燃烧循环，因此一个气缸在一次燃烧后所含废气的物质的量为

$$n_{\text{cycle}} = \frac{1.35749}{100} = 0.0135749 \text{ mol}.$$

膨胀结束时，气缸体积为 400 cm^3 ，压力为 200 kPa。因此

$$\begin{aligned}
 T_{\text{exit}} &= \frac{P_{\text{exit}} V_{\text{max}}}{n_{\text{cycle}} R} \\
 &= \frac{200000(400 \times 10^{-6})}{0.0135749(8.314)} \\
 &= 708.83 \text{ K}.
 \end{aligned}$$

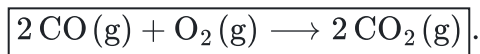
于是

$$T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436^\circ \text{C}.$$

由压缩比可得 $V_{\text{min}} = 400/8 = 50 \text{ cm}^3$ ，但这里不需要用到这一中间状态的体积：给定的最终压力、最大体积和气体物质的量可直接确定最终温度。

3.4 — 催化氧化后的组成

催化剂促进下列反应：



进入催化剂前，

$$r_1 = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{0.8}{7.2} = \frac{1}{9}.$$

入口总摩尔流量和温度为

$$v = 1.35749 \text{ mol s}^{-1}, \quad T = 708.83 \text{ K}.$$

由给定的作用函数得到出口处的比值

$$\begin{aligned}
 r_2 &= \frac{1}{4}(3.141) \left(\frac{1}{9} \right) (1.35749) e^{-708.83/373} \\
 &= 0.0177088.
 \end{aligned}$$

设被氧化的一氧化碳的摩尔流量为 x ，单位为 mol s^{-1} 。则

$$\frac{0.0112281 - x}{0.101053 + x} = r_2,$$

所以

$$x = \frac{0.0112281 - r_2(0.101053)}{1 + r_2} = 0.00927431 \text{ mol s}^{-1}.$$

这对应的一氧化碳转化率为

$$\frac{x}{0.0112281} \times 100 = 82.6\%$$

。

氧气消耗量为 $x/2$ 。因此，出口流量为：

气体	出口摩尔流量, mol s^{-1}
CO	$0.0112281 - x = 0.00195376$
CO ₂	$0.101053 + x = 0.110327$
O ₂	$0.100806 - x/2 = 0.0961693$
H ₂ O	0.126316
N ₂	1.01809

氧化使气体的总物质的量减少，因为三个反应物分子变为两个产物分子。因此，

$$\dot{n}_{\text{out}} = 1.35749 - \frac{x}{2} = 1.35285 \text{ mol s}^{-1}.$$

用这个新的总量进行归一化，得到

N ₂ : 75.25%,	O ₂ : 7.11%,
CO ₂ : 8.16%,	CO : 0.14%,
H ₂ O : 9.34%.	

解答已与官方解答核对。

题目 4：氯离子测定中 AgCl 的光分解、弱酸混合溶液的 pH 和条件常数

在分析中，用硝酸银沉淀氯离子来测定其含量。沉淀在光照下发生分解，生成单质银和氯气。在水溶液中，后者歧化生成氯酸根（V）和氯离子。在银离子过量的条件下，生成的氯离子被沉淀，而氯酸根（V）离子不被沉淀。

4.1 写出上述反应的配平化学方程式。

4.2 重量法测定所得沉淀中，有 12 %（质量分数）被光分解。确定这种分解所造成的误差的大小和方向。

4.3 考虑一种含有两种弱酸 HA 和 HL 的溶液，两者的物质的量浓度分别为 0.020 mol/L 和 0.010 mol/L。HA 的酸解离常数为 1×10^{-4} ，HL 的酸解离常数为 1×10^{-7} 。计算该溶液的 pH。

4.4 M 与酸 H₂L 形成配合物 ML，其形成常数为 K_1 。溶液中还含有另一种金属离子 N，它与酸 H₂L 形成配合物 NHL。用 $[\text{H}^+]$ 和各 K 值表示配合物 ML 的条件平衡常数 K'_1 。

$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

$$K'_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}'][\text{L}']}$$

$[\text{M}']$ = 未结合于 ML 中的 M 的总浓度

$[\text{L}']$ = 除 ML 外所有含 L 物种的浓度之和

除 K_1 外，H₂L 的酸解离常数 K_{a1} 和 K_{a2} ，以及 NHL 的形成常数 K_{NHL} 也均为已知。

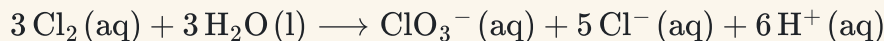
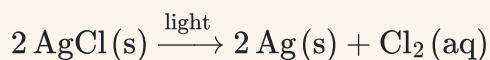
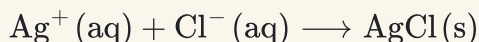
$$K_{\text{NHL}} = \frac{[\text{NHL}]}{[\text{N}][\text{L}][\text{H}^+]}$$

可以假定平衡浓度 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{N}]$ 也为已知。

题目译自官方英文原文。

答案

• 4.1



生成的氯离子再次发生第一个反应。

• 4.2 氯离子测定的相对误差为正，约为 7.0%。

• 4.3

$$\text{pH} \approx 2.86$$

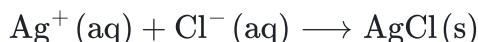
• 4.4

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}$$

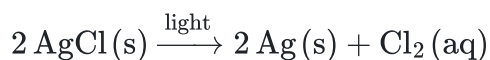
解答

4.1 — 沉淀、光分解和歧化

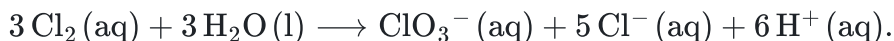
硝酸银提供银 (I) 离子，使氯离子以氯化银的形式沉淀：



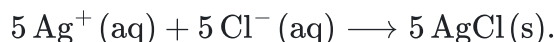
硝酸根是旁观离子。光照使银 (I) 还原为金属银，并使氯离子氧化为氯气：



在题设的歧化反应中，氯的氧化态由 0 变为氯酸根 (V) 中的 +5 和氯离子中的 -1。因此，一个发生氧化的氯原子提供的电子恰好足以还原五个氯原子。配平氧、氢和电荷，得



随后，这五个氯离子重新沉淀：



因此，每有六摩尔氯化银发生光分解，就生成六摩尔金属银，并随后生成五摩尔新沉淀的氯化银。

所涉及的具体物质的名称和 SMILES 如下：

物种	SMILES
银 (I) 离子, Ag^+	[Ag+]
氯离子, Cl^-	[Cl-]
硝酸银, AgNO_3	[Ag+] . [O-][N+](=O)[O-]
硝酸根离子, NO_3^-	[O-][N+](=O)[O-]
氯化银, AgCl	[Ag+] . [Cl-]
单质银, Ag	[Ag]

物种	SMILES
氯气, Cl ₂	ClCl
水, H ₂ O	O
氯酸根 (V) 离子, ClO ₃ ⁻	[O-][Cl](=O)=O
氢离子, H ⁺	[H+]

盐的 SMILES 表示其离子组成, 而非晶格; [Ag] 表示一个银原子, 而非金属晶格。其中也未表示水溶液中的溶剂化和共振平均效应。

4.2 — 重量法误差

取原始氯化银沉淀 100 g。光分解消耗其中的 12 g, 剩余 88 g 未发生变化。

采用标准摩尔质量

$$M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{AgCl}) = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

生成的金属银的质量为

$$m(\text{Ag}) = 12 \text{ g} \times \frac{107.87}{143.32} = 9.032 \text{ g}.$$

由 4.1 可知, 光分解所释放的氯有六分之五以氯化银的形式返回沉淀。因此,

$$m(\text{新生成的 AgCl}) = \frac{5}{6}(12 \text{ g}) = 10 \text{ g}.$$

所以, 最终固体的质量为

$$m_{\text{final}} = 88 + 9.032 + 10 = 107.032 \text{ g}.$$

在重量分析计算中, 将这一总质量全部视为氯化银的质量。由于原始质量和最终质量使用相同的重量换算因数,

$$\begin{aligned} \text{相对误差} &= \frac{m_{\text{Cl,found}} - m_{\text{Cl,true}}}{m_{\text{Cl,true}}} \times 100\% \\ &= \frac{107.032 - 100}{100} \times 100\% \\ &= +7.032\%. \end{aligned}$$

因此,

氯离子含量被高估约 7.0%.

质量增加的原因是, 重新沉淀使溶液中额外的银离子进入了固体。

4.3 — 弱酸混合溶液的 pH

存在以下平衡:



令 $h = [\text{H}^+]$ 。将每种酸的解离平衡与其物料平衡结合, 得

$$[\text{A}^-] = \frac{0.020K_{a,\text{HA}}}{h + K_{a,\text{HA}}}, \quad [\text{L}^-] = \frac{0.010K_{a,\text{HL}}}{h + K_{a,\text{HL}}}.$$

忽略水的自电离, 电中性条件要求

$$h = [\text{A}^-] + [\text{L}^-].$$

以 mol L^{-1} 为浓度单位, 因此待求解的方程为

$$h = \frac{0.020(10^{-4})}{h + 10^{-4}} + \frac{0.010(10^{-7})}{h + 10^{-7}}.$$

较强的酸起主导作用。先忽略较弱的酸, 得到二次方程

$$h^2 + 10^{-4}h - 0.020(10^{-4}) = 0,$$

其正根为

$$h_0 = \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 + 4(0.020)(10^{-4})}}{2} = 1.36510 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

求解同时包含两种酸的方程, 得

$$h = 1.36548 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

在此浓度下,

$$[\text{A}^-] = 1.36474 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{L}^-] = 7.32 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

这证实了较弱的酸所额外提供的氢离子极少。

因此, 采用通常的稀溶液浓度近似,

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.36548 \times 10^{-3}) = 2.8647 \approx 2.86.$$

4.4 — 条件形成常数

采用题目中省略电荷的配体表示法, 并记 $h = [\text{H}^+]$ 。两个酸解离常数为

$$K_{a1} = \frac{h[\text{HL}]}{[\text{H}_2\text{L}]}, \quad K_{a2} = \frac{h[\text{L}]}{[\text{HL}]}.$$

因此,

$$[\text{HL}] = \frac{h}{K_{a2}} [\text{L}], \quad [\text{H}_2\text{L}] = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} [\text{L}].$$

由给定的竞争配合物形成常数可得

$$[\text{NHL}] = K_{\text{NHL}} [\text{N}] h [\text{L}].$$

除 ML 外, 所有含配体的物种都必须计入 $[\text{L}']$:

$$\begin{aligned} &= [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{NHL}] \\ &= [\text{L}] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}} [\text{N}] h \right). \end{aligned}$$

题目未指定其他含 M 的物种, 因此

$$[\text{M}'] = [\text{M}].$$

代入条件常数的定义, 得

$$\begin{aligned} K'_1 &= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}'] [\text{L}']} \\ &= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] [\text{L}]} \frac{[\text{L}]}{[\text{L}']}. \end{aligned}$$

因此,

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}$$

质子化和 NHL 的形成均降低了可用配体中以游离 L 形式存在的比例。

4.3–4.4 中的酸、共轭碱、金属和配合物均以通用符号表示，并未指定具体的化学物质。根据所给信息，无法为其确定唯一的化学名称和 SMILES；ML 和 NHL 的配位几何构型同样未作规定。

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

题目 5：由苯酚合成仲醇 G 及 D 的质谱

由苯酚制得一种常见化合物 A，将其氧化得到化合物 B。A 在 H_2SO_4 作用下脱水生成化合物 C，而用 PBr_3 处理 A 则得到 D。在 D 的质谱中， $m/e = 83$ 处有一个很强的峰（基峰）， m/e 为 162 和 164 处有两个分子离子峰。162 和 164 两峰的强度比为 1.02。化合物 D 可转化为有机镁化合物 E，后者在无水乙醚中与羰基化合物 F 反应，经水解后得到 G。G 是一种分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ 的仲醇。

5.1 概述合成 G 的所有步骤，并画出化合物 A – G 的结构式。

5.2 产物 A – G 中，哪些存在成对的构型立体异构体？

5.3 根据题文给出的同位素丰度，确定质谱中的三个离子。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 各化合物如下：

化合物	名称	SMILES
A	环己醇	<chem>OC1CCCCC1</chem>
B	环己酮	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
C	环己烯	<chem>C1=CCCCC1</chem>
D	溴环己烷	<chem>BrC1CCCCC1</chem>
E	环己基溴化镁	<chem>Br[Mg]C1CCCCC1</chem>
F	乙醛（醛）	<chem>CC=O</chem>
G	1-环己基乙-1-醇	<chem>CC(O)C1CCCCC1</chem>

合成依次经过苯酚 $\rightarrow$ A $\rightarrow$ D $\rightarrow$ E，随后与 F 加成并水解得到 G。A 经氧化和脱水分别得到 B 和 C。

- 5.2 只有 G 存在一对构型立体异构体。所得产物为下列两种异构体组成的外消旋混合物：

(R)-1-环己基乙-1-醇，C[C@H](O)C1CCCCC1，以及
(S)-1-环己基乙-1-醇，C[C@@H](O)C1CCCCC1。

• 5.3 三个离子如下：

m/e	离子及名称	SMILES
83	$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ ，环己基正离子	<chem>[CH+]1CCCCC1</chem>
162	$[\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}$ ，含溴-79 的溴环己烷分子自由基阳离子	<chem>[79Br+]C1CCCCC1</chem>
164	$[\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}$ ，含溴-81 的溴环己烷分子自由基阳离子	<chem>[81Br+]C1CCCCC1</chem>

分子离子的 SMILES 将形式正电荷和自由基中心置于溴原子上；每个分子离子都是奇电子物种。

解答

5.1

两个分子离子峰相隔两个质量单位，且强度几乎相等，表明分子中含有一个溴原子：两种同位素分子分别含有 ^{79}Br 和 ^{81}Br 。减去相应同位素的标称质量后，得到相同的剩余质量：

$$162 - 79 = 164 - 81 = 83.$$

环己基 C_6H_{11} 的标称质量为

$$6(12\text{ u}) + 11(1\text{ u}) = 83\text{ u}.$$

这一归属也能解释基峰是由失去一个溴原子形成的。结合由苯酚制备以及用 PBr_3 将醇转化的过程，可确定 **D** 为溴环己烷，**A** 为环己醇。

这一仲醇经氧化得到环己酮 **B**，经脱水则得到环己烯 **C**。镁插入碳—溴键，生成环己基溴化镁 **E**。

格氏试剂与甲醛以外的醛加成时，会生成仲醇。由于 **E** 提供六个碳原子，而 **G** 含有八个碳原子，因此 **F** 必须是含两个碳原子的醛，即乙醛。因此，产物的连接方式为

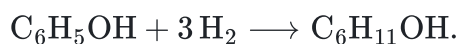


其分子式为题目要求的 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ 。

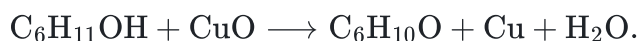
所要求的结构图可准确描述如下：**A—E** 均含有一个六元碳环。**A** 带有一个羟基取代基；**B** 有一个氧原子与一个环碳原子以双键相连；**C** 的环内有一个双键；**D** 带有一个溴取代基；**E** 的一个环碳原子直接与镁相连，而镁还与溴相连。**F** 为 CH_3-CHO 。**G** 的环己烷环与 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 侧链中带羟基的碳原子相连。

配平后的反应如下：

1. **苯酚加氢生成 A**。苯酚 Oc1ccccc1 在镍 $[\text{Ni}]$ 催化下，于加热、加压条件下用氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ 进行氢化：

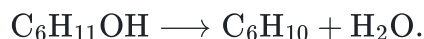


2. **A 氧化生成 B**。一种合适的氧化剂是加热的氧化铜(II) $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{O}-2]$ ：



其他产物为铜 $[\text{Cu}]$ 和水 O 。

3. **A 脱水生成 C**。与浓硫酸 $\text{O}=\text{S}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$ 共热，消去一分子水：

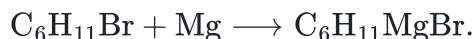


4. **A 转化为 D**。三溴化磷 BrP(Br)Br 将羟基替换为溴：



含磷产物为亚磷酸 $\text{O}=[\text{PH}](\text{O})\text{O}$ 。

5. **E 的生成。** 在无水乙醚 CCOCC 中用镁 $[\text{Mg}]$ 处理 **D**：



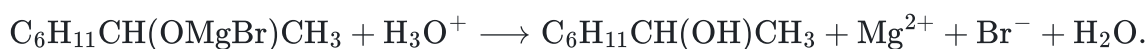
E 的 SMILES 表示其形式上的碳—镁—溴连接关系。这种表示法未指明乙醚的配位以及格氏试剂的聚集状态。

6. **E 与 F 的加成。** 在无水乙醚中，环己基与乙醛的羰基碳成键，羰基氧则转变为醇盐中的氧：



中间体为 1-环己基乙氧基溴化镁， $\text{CC}(\text{O}[\text{Mg}]\text{Br})\text{C1CCCCC1}$ 。

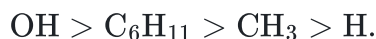
7. **水解生成 G。** 用酸性水溶液进行后处理，使醇盐质子化。配平后的净离子方程式为：



这里，水合氢离子为 $[\text{OH}_3^+]$ ，镁(II)离子为 $[\text{Mg}^{+2}]$ ，溴离子为 $[\text{Br}^-]$ 。

5.2

只有 **G** 具有立体生成碳原子。其带羟基的碳原子连接着四种不同的取代基：羟基、环己基、甲基和氢。它们的 CIP 优先顺序为



因此，**G** 具有答案部分所列的两种对映异构体。**F** 的平面羰基可从任一面受到进攻。在非手性试剂和非手性条件下，两种对映异构体等量生成。

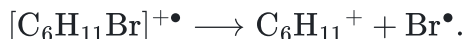
A、**D** 和 **E** 中带取代基的环碳原子均不是立体生成中心，因为沿各环的两个方向是等价的。直立键和平伏键所对应的形式是可相互转化的构象，而不是构型立体异构体。**B** 和 **F** 不具有立体生成要素，而普通的环己烯 **C** 在这些条件下不会形成一对构型异构体。

5.3

所归属的三个离子均带一个单位的电荷。它们的标称质量为

$$\begin{aligned} m_{\text{nom}}(\text{C}_6\text{H}_{11}^+) &= 6(12 \text{ u}) + 11(1 \text{ u}) = 83 \text{ u}, \\ m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}) &= 83 \text{ u} + 79 \text{ u} = 162 \text{ u}, \\ m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}) &= 83 \text{ u} + 81 \text{ u} = 164 \text{ u}. \end{aligned}$$

基峰归属于碳—溴键断裂所产生的环己基正离子：



脱去的中性自由基是溴-79 原子 $[\text{Br}^{79}]$ 或溴-81 原子 $[\text{Br}^{81}]$ 。因此，两种同位素分子均在 $m/e = 83$ 处产生相同的碎片。

将题给强度比作为溴的同位素丰度比，

$$\frac{x_{79}}{x_{81}} = 1.02, \quad x_{79} + x_{81} = 1,$$

可得

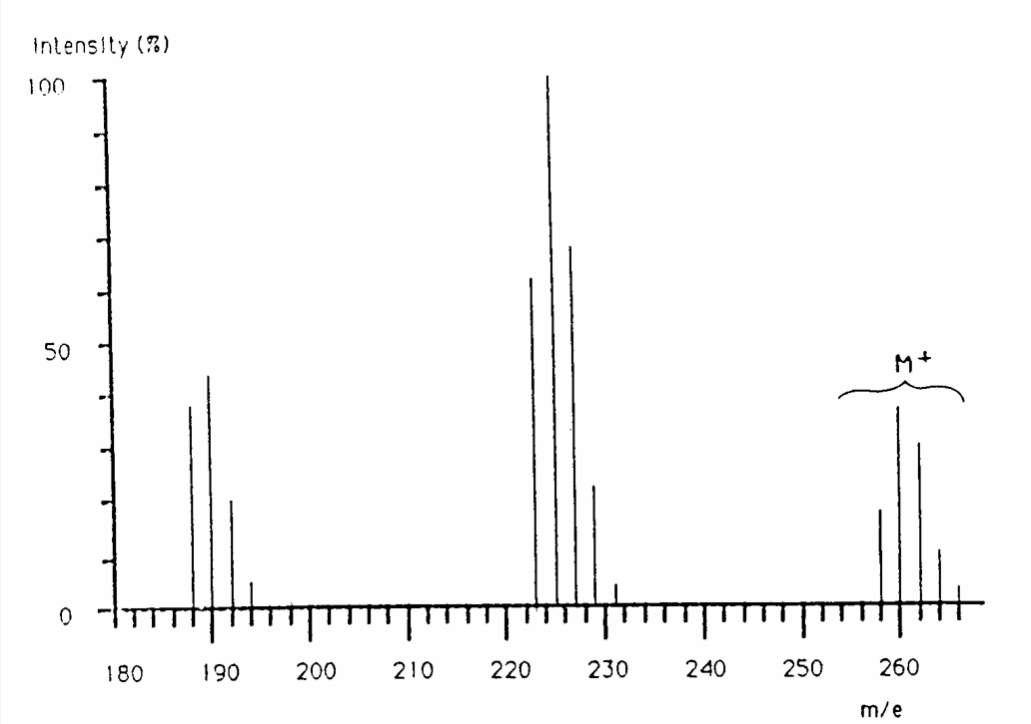
$$x_{79} = \frac{1.02}{2.02} \approx 50.5\%, \quad x_{81} = \frac{1}{2.02} \approx 49.5\%.$$

因此，162 处稍强的分子离子峰含有 ^{79}Br ，而 164 处的峰含有 ^{81}Br 。

解答已与官方解答核对。

题目 6：根据质谱鉴定生物富集污染物 X

在分析海洋贻贝时，通过气相色谱联用质谱法发现了一种新的生物富集污染物 X。其质谱如图所示。假设 X 是由用于生产氯气的电解槽中作为绝缘材料的合成橡胶产生的，确定 X 的结构式。给出化合物 X 的名称。相关元素的同位素丰度见下图及下表。 $m/e = 196$ 、 233 、 268 和 270 的离子强度很低，因此省略。为简明起见，含有 ^{13}C 的离子峰也已省略。

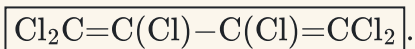


元素	质量	归一化丰度	质量	归一化丰度	质量	归一化丰度
H	1	100.0	2	0.015		
C	12	100.0	13	1.1		
N	14	100.0	15	0.37		
O	16	100.0	17	0.04	18	0.20
P	31	100.0				
S	32	100.0	33	0.80	34	4.4
Cl	35	100.0			37	32.5
Br	79	100.0			81	98.0

题目译自官方英文原文。

答案

- 题目 6: X 是六氯丁二烯, 系统命名为 1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯, 分子式为 C_4Cl_6 , 结构式为



SMILES: ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl.

解答

题目 6

分子离子峰簇始于 $m/e = 258$, 相邻峰之间的间隔为 2。这是 ^{35}Cl 被 ^{37}Cl 替代的特征。由所给的相对丰度可得

$$r = \frac{\text{丰度: } ^{37}Cl}{\text{丰度: } ^{35}Cl} = \frac{32.5}{100.0} = 0.325.$$

对于含有 n 个氯原子的物种, 含有 k 个重氯原子的峰相对于仅含轻氯原子的峰的强度为

$$\frac{I_{M+2k}}{I_M} = \binom{n}{k} r^k.$$

特别地,

$$\frac{I_{M+2}}{I_M} = nr.$$

前两个分子离子峰的强度比约为 1 : 2。若含有六个氯原子, 则预测得到 $I_{260}/I_{258} = 6(0.325) = 1.95$, 与图中结果一致。预测的完整同位素峰包络如下:

m/e	相对于 $I_{258} = 100$ 的强度
258	100
260	195
262	158.4
264	68.7
266	16.7
268	2.18
270	0.118

这也解释了为什么 268 和 270 处的峰很弱。因此, X 含有六个氯原子。

使用所给的整数同位素质量, 扣除六个轻氯原子的质量后, 剩余质量为

$$258 \text{ u} - 6(35 \text{ u}) = 48 \text{ u}.$$

对于源自橡胶的碳骨架,

$$N_C = \frac{48 \text{ u}}{12 \text{ u}} = 4.$$

没有剩余质量可分配给氢, 因此分子式为



碎片离子峰簇提供了独立的一致性检验。它们的最低质量峰为

$$223 = 258 - 35, \quad 188 = 258 - 2(35),$$

分别与失去一个氯原子和净失去两个氯原子相符。相应的同位素峰型符合分别剩余五个和四个氯原子的情况：

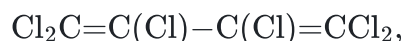
峰簇起始处的 m/e	氯原子数	预测的第一峰与第二峰的强度比	质量最大的成员
223	5	1 : 1.625	$48 + 5(37) = 233$
188	4	1 : 1.300	$48 + 4(37) = 196$

质量最大的成员要求所有剩余氯原子均为 ^{37}Cl ，这解释了另外两个被省略的弱峰。

将每个卤素原子按一个氢原子计，不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

其来源为合成橡胶，提示它具有四碳二烯骨架。丁-1,3-二烯，也称为 1,3-丁二烯，其 SMILES 为 C=CC=C。将此骨架上的全部六个氢原子替换为氯，得到



该结构恰好具有两个双键，且分子式和质谱均符合要求。

因此，**X** 是六氯丁二烯，即 **1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯**，SMILES 为 ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl。两个双键均不存在 *E/Z* 立体异构，因为每个末端碳原子都连接着两个相同的氯原子。

结果已与主办方公布的官方答案核对。