国际化学奥林匹克

IChO 1994

理论题与解答 · 挪威奥斯陆 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1994/

题目 1：血液中的乳酸、碳酸氢根和钙

肌肉在剧烈活动期间会产生乳酸（无氧代谢）。在血液中，乳酸通过与碳酸氢根反应而被中和。下面的计算将说明这一过程：

乳酸记作 HL，是一元酸，其酸解离常数为 $K_{\mathrm{HL}} = 1.4 \times 10^{-4}$。

碳酸的酸解离常数为：$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ 和 $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$。在反应过程中，所有二氧化碳均保持溶解状态。

1.1 计算 3.00×10^{-3} M 的 HL 溶液的 pH。

1.2 计算乳酸与碳酸氢根反应的平衡常数值。

1.3 向 $1.00\ \mathrm{dm}^3$、0.024 M 的 $\mathrm{NaHCO_3}$ 溶液中加入 3.00×10^{-3} mol 乳酸（HL）（体积不变，HL 完全被中和）。

i) 计算加入 HL 之前 $\mathrm{NaHCO_3}$ 溶液的 pH 值。

ii) 计算加入 HL 后溶液的 pH 值。

1.4 某人在运动过程中产生的乳酸使其血液的 pH 从 7.40 变为 7.00。在以下计算中，用一种 $pH = 7.40$、$[\mathrm{HCO_3}^-] = 0.022$ 的水溶液代表血液。当 $1.00\ \mathrm{dm}^3$ 该溶液的 pH 变为 7.00 时，向其中加入了多少摩尔乳酸?

1.5 测得 $\mathrm{CaCO_3(s)}$ 饱和水溶液的 pH 为 9.95。计算碳酸钙在水中的溶解度，并证明由此计算得到的溶度积常数 K_{sp} 为 5×10^{-9}。

1.6 血液中含有钙。求 1.4 中给出的溶液（$pH = 7.40$，$[\mathrm{HCO_3}^-] = 0.022$）中“游离”钙离子的最大浓度。

题目译自官方英文原文。

答案

- **1.1:** $\boxed{\mathrm{pH} = 3.24}$。
- **1.2:** $\mathrm{HL} + \mathrm{HCO_3}^- \rightleftharpoons \mathrm{L}^- + \mathrm{H_2CO_3}$，其中 $\boxed{K = 3.1 \times 10^2}$。
- **1.3(i):** $\boxed{\mathrm{pH} = 8.34}$。
- **1.3(ii):** $\boxed{\mathrm{pH} = 7.19}$。
- **1.4:** $\boxed{n(\mathrm{HL}) = 2.4 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$。
- **1.5:** $\boxed{s = 1.3 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}$；$K_{sp} \approx 4.7 \times 10^{-9}$，舍入后为 $\boxed{5 \times 10^{-9}}$。

- **1.6:** $\boxed{[\mathrm{Ca^{2+}}]_{\max} \approx 2 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}$（舍入前为 1.93×10^{-4}）。

解答

我们采用以浓度表示的稀溶液平衡关系，并在需要时使用 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$。记 $h = [\mathrm{H_3O^+}]$。在碳酸体系的计算中，$[\mathrm{H_2CO_3}]$ 表示所给 K_{a1} 对应的未解离碳酸组分，按惯例包括溶解的二氧化碳。

各化学物种及其 SMILES 如下：

名称和符号	SMILES
乳酸，HL	`CC(O)C(=O)O`
乳酸根离子，$\mathrm{L^-}$	`CC(O)C(=O)[O-]`
碳酸，$\mathrm{H_2CO_3}$	`O=C(O)O`
二氧化碳，$\mathrm{CO_2}$	`O=C=O`
碳酸氢根离子，$\mathrm{HCO_3^-}$	`O=C(O)[O-]`
碳酸根离子，$\mathrm{CO_3^{2-}}$	`O=C([O-])[O-]`
水，$\mathrm{H_2O}$	`O`
水合氢离子，$\mathrm{H_3O^+}$	`[OH3+]`
氢氧根离子，$\mathrm{OH^-}$	`[OH-]`
钙离子，$\mathrm{Ca^{2+}}$	`[Ca+2]`
碳酸氢钠，$\mathrm{NaHCO_3}$	`[Na+].O=C(O)[O-]`
碳酸钙，$\mathrm{CaCO_3}$	`[Ca+2].O=C([O-])[O-]`

乳酸的立体化学不影响这些平衡，因此未予指定。盐的 SMILES 中互不连接的片段描述其离子组成；它们不表示晶格结构。

1.1 — 乳酸的 pH

解离反应为

$$\mathrm{HL + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + L^-}.$$

对于初始浓度为 $C = 3.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{M}$ 的溶液，设解离的浓度为 x。忽略水的自解离，

$$[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{L^-}] = x, \qquad [\mathrm{HL}] = C - x.$$

因此，

$$K_{\mathrm{HL}} = \frac{x^2}{C - x},$$

该二次方程的正根为

$$x = \frac{-K_{\mathrm{HL}} + \sqrt{K_{\mathrm{HL}}^2 + 4K_{\mathrm{HL}}C}}{2} = 5.8184 \times 10^{-4}\ \mathrm{M}.$$

于是

$$\boxed{\mathrm{pH} = 3.24}.$$

约有 19.4% 的酸发生解离，因此这里采用 $C - x \approx C$ 的近似不够准确。

1.2 — 中和反应的平衡常数

将乳酸的解离反应与碳酸第一级解离的逆反应相加：

$$\mathrm{HL} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{L^-},$$
$$\mathrm{H_3O^+} + \mathrm{HCO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{H_2CO_3} + \mathrm{H_2O}.$$

配平后的总反应为

$$\boxed{\mathrm{HL} + \mathrm{HCO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{L^-} + \mathrm{H_2CO_3}}.$$

其平衡常数为

$$K = \frac{[\mathrm{L^-}][\mathrm{H_2CO_3}]}{[\mathrm{HL}][\mathrm{HCO_3^-}]} = \frac{K_{\mathrm{HL}}}{K_{a1}} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-7}} = \boxed{3.1 \times 10^{2}}.$$

因此，该反应强烈倾向于使质子从乳酸转移到碳酸氢根。

1.3(i) — 加入乳酸前的 pH

碳酸氢根具有两性，既能接受质子，也能给出质子：

$$\mathrm{HCO_3^-} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_2CO_3} + \mathrm{OH^-},$$
$$\mathrm{HCO_3^-} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CO_3^{2-}} + \mathrm{H_3O^+}.$$

对于碳酸氢盐溶液，忽略水自解离的微小贡献，由物料守恒和电中性条件可得

$$[\mathrm{H_2CO_3}] \approx [\mathrm{CO_3^{2-}}].$$

由两个酸解离常数表达式可得

$$K_{a1}K_{a2} = \left(\frac{h[\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{H_2CO_3}]}\right)\left(\frac{h[\mathrm{CO_3^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]}\right) \approx h^2.$$

因此

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(6.3468 + 10.3279) = \boxed{8.34}.$$

1.3(ii) — 加入乳酸后的 pH

根据题目所述的完全中和假设，每摩尔乳酸将一摩尔碳酸氢根转化为碳酸：

$$\mathrm{HL} + \mathrm{HCO_3^-} \longrightarrow \mathrm{L^-} + \mathrm{H_2CO_3}.$$

碳酸氢根最初的物质的量为

$$n_0 = (0.024\ \mathrm{mol\,dm^{-3}})(1.00\ \mathrm{dm^3}) = 0.024\ \mathrm{mol}.$$

加入 $0.00300\ \mathrm{mol}$ 乳酸后，碳酸体系中主要物种的浓度为

$$[\mathrm{HCO_3^-}] \approx 0.024 - 0.00300 = 0.021\ \mathrm{M},$$
$$[\mathrm{H_2CO_3}] \approx 0.00300\ \mathrm{M}.$$

利用碳酸的第一级解离平衡，

$$\mathrm{pH} = pK_{a1} + \log_{10}\frac{[\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{H_2CO_3}]},$$

可得

$$\mathrm{pH} = 6.3468 + \log_{10}\frac{0.021}{0.00300} = 7.1919.$$

因此，

$$\boxed{\mathrm{pH} = 7.19}.$$

碳酸根的微小贡献不会改变这一舍入后的结果。

1.4 — 将 pH 从 7.40 降至 7.00 所需的乳酸

最初，

$$h_i = 10^{-7.40} = 3.9811 \times 10^{-8}\ \mathrm{M}.$$

由 K_{a1} 可求得初始碳酸浓度：

$$[\mathrm{H_2CO_3}]_i = \frac{h_i[\mathrm{HCO_3^-}]_i}{K_{a1}} = \frac{(3.9811\times10^{-8})(0.022)}{4.5\times10^{-7}} = 1.9463\times10^{-3}\ \mathrm{M}.$$

在这些 pH 值下，乳酸基本完全解离。例如，在最终的 pH 下，

$$\frac{[\mathrm{L^-}]}{[\mathrm{HL}]} = \frac{K_{\mathrm{HL}}}{10^{-7.00}} = 1.4\times10^{3}.$$

碳酸根所占的比例也很小，因为

$$\frac{[\mathrm{CO_3^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} = \frac{K_{a2}}{h} \le 1.2\times10^{-3}.$$

忽略这一小部分，设加入的乳酸中有 $x\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$ 发生反应。由于二氧化碳保持溶解状态，

$$[\mathrm{HCO_3^-}]_f = 0.022 - x,$$
$$[\mathrm{H_2CO_3}]_f = 0.0019463 + x.$$

在 $\mathrm{pH} = 7.00$ 时，

$$\frac{[\mathrm{HCO_3^-}]_f}{[\mathrm{H_2CO_3}]_f} = \frac{K_{a1}}{h_f} = \frac{4.5\times10^{-7}}{1.0\times10^{-7}} = 4.5.$$

于是

$$\frac{0.022 - x}{0.0019463 + x} = 4.5,$$
$$x = \frac{0.022 - 4.5(0.0019463)}{5.5} = 2.4076\times10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}.$$

对于 $1.00\ \mathrm{dm^3}$ 溶液，

$$\boxed{n(\mathrm{HL}) = 2.4\times10^{-3}\ \mathrm{mol}}.$$

1.5 — 碳酸钙的溶解度和溶度积

发生溶解以及碳酸根的水解：

$$\mathrm{CaCO_3\,(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}} + \mathrm{CO_3^{2-}},$$
$$\mathrm{CO_3^{2-}} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{HCO_3^-} + \mathrm{OH^-}.$$

因此，溶解的碳酸盐以三种酸碱形态分布。

在测得的 pH 下，

$$h = 10^{-9.95} = 1.1220\times10^{-10}\ \mathrm{M},$$
$$[\mathrm{OH^-}] = \frac{K_w}{h} = 8.9125\times10^{-5}\ \mathrm{M}.$$

令

$$a=[\mathrm{H_2CO_3}],\qquad b=[\mathrm{HCO_3^-}],\qquad c=[\mathrm{CO_3^{2-}}],$$

并设摩尔溶解度为 s。在纯水中溶解时，钙浓度与总无机碳浓度相等：

$$s=[\mathrm{Ca^{2+}}]=a+b+c.$$

电中性条件要求

$$2s+h=b+2c+[\mathrm{OH^-}].$$

代入碳的物料守恒关系可得

$$2a+b=[\mathrm{OH^-}]-h.$$

由酸解离平衡可得

$$a=\frac{h}{K_{a1}}b,\qquad c=\frac{K_{a2}}{h}b.$$

因此，

$$b=\frac{[\mathrm{OH^-}]-h}{1+2h/K_{a1}}=8.9081\times10^{-5}\ \mathrm{M},$$

$$a=\frac{h}{K_{a1}}b=2.2211\times10^{-8}\ \mathrm{M},$$

$$c=\frac{K_{a2}}{h}b=3.7315\times10^{-5}\ \mathrm{M}.$$

因此，溶解度为

$$s=a+b+c=1.2642\times10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}},$$

即

$$\boxed{s=1.3\times10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}.$$

最后，

$$K_{sp}=[\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{CO_3^{2-}}]=(1.2642\times10^{-4})(3.7315\times10^{-5})=4.7172\times10^{-9}.$$

因此，按题目给定的精度，

$$\boxed{K_{sp}\approx5\times10^{-9}}.$$

1.6 — 游离钙离子的最大浓度

在 $\mathrm{pH}=7.40$ 时，碳酸的第二级解离平衡决定了碳酸根浓度：

$$[\mathrm{CO_3^{2-}}]=\frac{K_{a2}[\mathrm{HCO_3^-}]}{h}=\frac{(4.7\times10^{-11})(0.022)}{10^{-7.40}}=2.5973\times10^{-5}\ \mathrm{M}.$$

当碳酸钙达到饱和时，游离钙离子的平衡浓度达到最大值：

$$[\mathrm{Ca^{2+}}]_{\max}[\mathrm{CO_3^{2-}}]=K_{sp}.$$

使用题目中舍入后的 $K_{sp}=5\times10^{-9}$，

$$[\mathrm{Ca^{2+}}]_{\max}=\frac{5\times10^{-9}}{2.5973\times10^{-5}}=1.9251\times10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}.$$

因此，

$$\boxed{[\mathrm{Ca}^{2+}]_{\max} \approx 2 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：凯氏定氮法

农业物料中的氮通常采用凯氏定氮法测定。该方法用热浓硫酸处理样品，将以有机形式结合的氮转化为铵离子。随后加入浓氢氧化钠溶液，将生成的氨蒸馏至已知体积和浓度的盐酸中。再用氢氧化钠标准溶液返滴定过量的盐酸，从而测定样品中的氮含量。

2.1 用硫酸处理 0.2515 g 谷物样品，随后加入氢氧化钠，将氨蒸馏至 $50.00\ \mathrm{cm^3}$ 0.1010 M 盐酸中。返滴定过量的酸消耗了 $19.30\ \mathrm{cm^3}$ 0.1050 M 氢氧化钠溶液。

计算样品中氮的质量百分含量。

2.2 计算 2.1 中的被滴定溶液在分别加入 $0\ \mathrm{cm^3}$、$9.65\ \mathrm{cm^3}$、$19.30\ \mathrm{cm^3}$ 和 $28.95\ \mathrm{cm^3}$ 氢氧化钠溶液时的 pH。忽略氨气与盐酸反应过程中的任何体积变化。铵离子的 K_a 为 5.7×10^{-10}。

2.3 根据 b) 中的计算结果绘制滴定曲线。

2.4 可用于该返滴定的指示剂的 pH 变色范围是多少?

2.5 凯氏定氮法也可用于测定氨基酸的相对分子质量。在某次实验中，为测定一种天然氨基酸的相对分子质量，消解了 0.2345 g 该纯氨基酸，并将释放的氨蒸馏至 $50.00\ \mathrm{cm^3}$ 0.1010 M 盐酸中。用 0.1050 M 氢氧化钠溶液返滴定，消耗的体积为 $17.50\ \mathrm{cm^3}$。

分别按分子中含有一个和两个含氮基团计算该氨基酸的相对分子质量。

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1:** 氮的质量百分含量为 $\boxed{16.84\%}$。
- **2.2:** 加入的氢氧化钠溶液体积分别为 $0,\ 9.65,\ 19.30,\ 28.95\ \mathrm{cm^3}$ 时：

$$\boxed{\mathrm{pH} = 1.39,\quad 1.77,\quad 5.30,\quad 8.95.}$$

- **2.3:** 一条经过这四个点、平滑上升的 pH–体积曲线，在 $19.30\ \mathrm{cm^3}$ 附近急剧上升，随后在铵离子–氨缓冲区内趋于平缓。
- **2.4:** 变色范围约为 $\boxed{\mathrm{pH}\ 4\text{–}6}$、涵盖 pH 为 5.30 的终点的指示剂是合适的。
- **2.5:** 每个分子含一个氮原子时，摩尔质量为 $\boxed{73.00\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}$；含两个氮原子时，摩尔质量为 $\boxed{146.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}$。相应的相对分子质量为 73.00 和 146.0。

解答

2.1 — 氮含量

离子反应中涉及的物种有铵离子 $\mathrm{NH_4^+}$（`[NH4+]`）、氨 $\mathrm{NH_3}$（`N`）、氢氧根离子 $\mathrm{OH^-}$（`[OH-]`）、水 $\mathrm{H_2O}$（`O`）以及水溶液中的氢离子 $\mathrm{H^+}$（`[H+]`，表示水合质子）。

消解将氮转化为铵离子。加入氢氧根离子后释放出氨：

$$\mathrm{NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O}.$$

蒸馏出的氨按 $1:1$ 的物质的量之比消耗酸：

$$\mathrm{NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+}.$$

通过中和反应测定剩余的酸：

$$\mathrm{H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O}.$$

酸的初始物质的量为

$$n_{\text{酸,初始}} = (0.05000\ \mathrm{dm^3})(0.1010\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}) = 5.050 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

吸收氨后剩余酸的物质的量等于返滴定所消耗的滴定剂的物质的量：

$$n_{\text{酸,剩余}} = (0.01930\ \mathrm{dm^3})(0.1050\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}) = 2.0265 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

因此，保留用于避免舍入误差的额外位数，得

$$n_{\mathrm{N}} = n_{\text{氨}} = (5.050 - 2.0265) \times 10^{-3} = 3.0235 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

采用氮原子的摩尔质量 $14.01\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$，

$$m_{\mathrm{N}} = (3.0235 \times 10^{-3})(14.01) = 0.0423592\ \mathrm{g}.$$

因此，

$$\boxed{w_{\mathrm{N}} = \frac{0.0423592}{0.2515} \times 100\% = 16.84\%.}$$

2.2 — 返滴定过程中的 pH

滴定前，$50.00\ \mathrm{cm^3}$ 溶液中含有：

$$n_{\text{过量强酸}} = 2.0265\ \mathrm{mmol}, \qquad n_{\text{铵离子}} = 3.0235\ \mathrm{mmol}.$$

强酸被中和之前，溶液的 pH 主要由强酸决定。加入 $19.30\ \mathrm{cm^3}$ 时，pH 由铵离子决定。随后加入的氢氧根离子将部分铵离子转化为氨，形成缓冲溶液。

加入 $0\ \mathrm{cm^3}$ 时

存在过量强酸时，铵离子的电离可以忽略：

$$[\mathrm{H^+}] = \frac{2.0265 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}{0.05000\ \mathrm{dm^3}} = 0.04053\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}.$$

所以，

$$\boxed{\mathrm{pH} = -\log_{10}(0.04053) = 1.39.}$$

加入 $9.65\ \mathrm{cm^3}$ 时

所加入的氢氧根离子中和酸的物质的量为

$$n_{\text{氢氧根离子}} = (0.00965)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

因此，剩余强酸的物质的量也为 $1.01325 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$。考虑稀释作用，

$$[\mathrm{H^+}] = \frac{1.01325 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.00965} = 0.0169866\ \mathrm{mol\,dm^{-3}},$$

所以

$$\boxed{\mathrm{pH} = 1.77.}$$

加入 $19.30\ \mathrm{cm}^3$ 时

过量强酸已被中和。铵离子作为弱酸发生电离：

$$\mathrm{NH_4}^+ \rightleftharpoons \mathrm{NH_3} + \mathrm{H}^+.$$

其分析浓度为

$$C = \frac{3.0235 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.01930} = 0.0436291\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}.$$

令 $x = [\mathrm{H}^+]$，由弱酸电离平衡得

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

由于电离程度很小，$C - x \approx C$，因此

$$[\mathrm{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = \sqrt{(5.7 \times 10^{-10})(0.0436291)} = 4.99 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}.$$

于是，

$$\boxed{\mathrm{pH} = 5.30.}$$

由于 $x/C \approx 1.1 \times 10^{-4}$，这一近似是合理的。

加入 $28.95\ \mathrm{cm}^3$ 时

强酸完全中和后，继续加入的氢氧根离子与铵离子反应：

$$\mathrm{NH_4}^+ + \mathrm{OH}^- \longrightarrow \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O}.$$

这一阶段参加反应的氢氧根离子的物质的量为

$$n_{\text{氢氧根离子,额外加入}} = (0.02895 - 0.01930)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

因此，

$$\begin{aligned} n_{\text{氨}} &= 1.01325\ \mathrm{mmol}, \\ n_{\text{铵离子}} &= 3.02350 - 1.01325 = 2.01025\ \mathrm{mmol}. \end{aligned}$$

将铵离子的酸电离平衡表达式变形，得

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log_{10}\frac{[\mathrm{NH_3}]}{[\mathrm{NH_4}^+]}.$$

两种物种处于同一体积的溶液中，因此其浓度之比等于物质的量之比：

$$\begin{aligned} \mathrm{pH} &= -\log_{10}(5.7 \times 10^{-10}) + \log_{10}\left(\frac{1.01325}{2.01025}\right) \\ &= 9.2441 - 0.2975. \end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{\mathrm{pH} = 8.95.}$$

2.3 — 滴定曲线的描述

以**加入的 0.1050 M 氢氧化钠溶液的体积**为横轴，范围从 0 至约 $30\ \mathrm{cm}^3$；以 **pH** 为纵轴，范围约从 0 至 10。

标出以下各点：

加入体积 / $\mathrm{cm^3}$	pH
0.00	1.39
9.65	1.77
19.30	5.30
28.95	8.95

绘制一条符合以下特征的平滑曲线：

1. 从 pH 为 1.39 处开始，缓慢上升并经过 $(9.65,\ 1.77)$。
2. 随着过量强酸接近耗尽，曲线越来越陡。
3. 经过位于 $(19.30,\ 5.30)$ 的陡峭终点区域。
4. 越过终点后，随着铵离子—氨缓冲体系的形成，曲线弯曲并转为较平缓地上升，到达 $(28.95,\ 8.95)$。

将 $19.30\ \mathrm{cm^3}$ 标注为**过量强酸的化学计量点体积**。

2.4 — 指示剂的变色范围

指示剂应在化学计量点 pH 5.30 附近的曲线陡峭区间内变色。变色范围约为

$$\boxed{\text{pH } 4\text{–}6}$$

是合适的。这样可在铵离子有相当一部分转化为氨之前，检测到过量强酸的中和终点。

2.5 — 氨基酸的相对分子质量

酸的初始物质的量仍为

$$n_{\text{酸,初始}} = 5.050 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

返滴定测得剩余酸的物质的量：

$$n_{\text{酸,剩余}} = (0.01750)(0.1050) = 1.8375 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

所以，该氨基酸样品产生的氨的物质的量为

$$n_{\text{氨}} = (5.050 - 1.8375) \times 10^{-3} = 3.2125 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

若每个氨基酸分子含有 z 个氮原子，则

$$n_{\text{氨基酸}} = \frac{n_{\text{氨}}}{z},$$

所以其摩尔质量为

$$M = \frac{m}{n_{\text{氨基酸}}} = \frac{z m}{n_{\text{氨}}}.$$

对于**每个分子含一个氮原子**的情况，

$$\boxed{M = \frac{0.2345\ \mathrm{g}}{3.2125 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}} = 73.00\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.}$$

对于**每个分子含两个氮原子**的情况，

$$\boxed{M = \frac{2(0.2345\ \text{g})}{3.2125 \times 10^{-3}\ \text{mol}} = 146.0\ \text{g mol}^{-1}.}$$

相应的无量纲相对分子质量分别为 73.00 和 146.0。

解答已与官方解答核对。

题目 3：硫的含氧卤化物：结构与鉴定

硫能与氧和卤素形成多种不同的化合物（以硫为中心原子）。这些化合物主要是分子化合物，其中许多在水中容易水解。

3.1 写出分子 SCl_2、SO_3、SO_2ClF、SF_4 和 SBrF_5 的路易斯结构。

3.2 仔细画出这 5 种分子的几何构型。（忽略与“理想”键角的微小偏差。）

3.3 对一种由硫（每个分子含一个硫原子）、氧以及元素 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素的原子组成的化合物进行了检验。取少量该物质与水反应。该物质完全水解，过程中未发生任何氧化或还原，且所有反应产物均溶解。将该物质的稀溶液分取为若干小份，分别加入一系列检验试剂的 0.1 M 溶液。

下列检验分别用于检验哪些离子?

i) 加入 HNO_3 和 AgNO_3。

ii) 加入 $\text{Ba(NO}_3)_2$。

iii) 用 NH_3 将溶液调节至 $pH = 7$，再加入 $\text{Ca(NO}_3)_2$。

写出下列检验中可能发生的反应的方程式：

iv) 向该物质的酸性溶液中加入 KMnO_4，随后加入 $\text{Ba(NO}_3)_2$。

v) 加入 $\text{Cu(NO}_3)_2$。

3.4 实际进行 3.3 中的检验时，得到以下结果：

i) 生成淡黄色沉淀。

ii) 无沉淀。

iii) 无可见反应。

iv) 主要现象是高锰酸根的特征颜色消失，且加入 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 后形成白色沉淀。

v) 无沉淀。

根据这些检验结果，写出可能的化合物的化学式。

3.5 最后，进行了一项简单的定量分析：

称取 7.190 g 该物质，溶于水并配成 250.0 cm^3 溶液。取其中 25.00 cm^3，加入硝酸和足量的 AgNO_3，以确保沉淀完全。沉淀经洗涤、干燥后，质量为 1.452 g。确定该化合物的化学式。

3.6 写出该物质与水反应的方程式。

如果你未能确定该化合物的化学式，请使用 SOClF。

题目译自官方英文原文。

答案

- **3.1**

分子	SMILES	硫原子上的化学键	硫原子上的孤电子对数
二氯化硫，$\mathrm{SCl_2}$	`ClSCl`	两个单键	2
三氧化硫，$\mathrm{SO_3}$	`O=S(=O)=O`	三个双键	0
氯氟化硫酰，$\mathrm{SO_2ClF}$	`O=S(=O)(F)Cl`	两个与氧形成的双键和两个与卤素形成的单键	0
四氟化硫，$\mathrm{SF_4}$	`FS(F)(F)F`	四个单键	1
五氟一溴化硫，$\mathrm{SBrF_5}$	`FS(F)(F)(F)(F)Br`	六个单键	0

每个末端卤素原子都有**三对孤电子对**；这些结构中的每个氧原子都有**两对孤电子对**。所有形式电荷均为零。

- **3.2** $\mathrm{SCl_2}$：折线形；$\mathrm{SO_3}$：平面三角形；$\mathrm{SO_2ClF}$：四面体形；$\mathrm{SF_4}$：跷跷板形，孤电子对位于赤道位置；$\mathrm{SBrF_5}$：八面体形。
- **3.3**
- **i)** 氯离子 `[Cl-]`、溴离子 `[Br-]` 和碘离子 `[I-]`。
- **ii)** 硫酸根离子 `[O-]S(=O)(=O)[O-]`。
- **iii)** 氟离子 `[F-]`。
- **iv)** 亚硫酸根离子 `[O-]S(=O)[O-]` 被氧化为硫酸根离子，随后形成沉淀：

$$5\,\mathrm{SO_3^{2-}} + 2\,\mathrm{MnO_4^-} + 6\,\mathrm{H^+} \longrightarrow 5\,\mathrm{SO_4^{2-}} + 2\,\mathrm{Mn^{2+}} + 3\,\mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{Ba^{2+}} + \mathrm{SO_4^{2-}} \longrightarrow \mathrm{BaSO_4\,(s)}$$

- **v)** 碘离子反应生成碘化亚铜和碘：

$$2\,\mathrm{Cu^{2+}} + 4\,\mathrm{I^-} \longrightarrow 2\,\mathrm{CuI\,(s)} + \mathrm{I_2}$$

- **3.4** 可能的化合物为**溴化亚砜**，$\mathrm{SOBr_2}$，`O=S(Br)Br`，以及**氯溴化亚砜**，SOBrCl，`O=S(Cl)Br`。
- **3.5** 题目预期的化合物为**氯溴化亚砜**，$\boxed{\mathrm{SOBrCl}}$。题中印出的质量数据存在小幅数值不一致，下文将予以讨论。
- **3.6**

$$\boxed{\mathrm{SOBrCl} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{SO_2\,(aq)} + \mathrm{HBr\,(aq)} + \mathrm{HCl\,(aq)}}$$

解答

3.1 — 路易斯结构

价电子总数如下：

分子	价电子数
$\mathrm{SCl_2}$	$6+2(7)=20$
$\mathrm{SO_3}$	$6+3(6)=24$
$\mathrm{SO_2ClF}$	$6+2(6)+2(7)=32$
$\mathrm{SF_4}$	$6+4(7)=34$
$\mathrm{SBrF_5}$	$6+6(7)=48$

答案中所列的化学键和孤电子对恰好涵盖了全部电子。例如，在 $\mathrm{SF_4}$ 中，四个化学键使用八个电子，氟原子上的孤电子对使用二十四个电子，剩余的两个电子构成硫原子上的一对孤电子对。

这些是常规的路易斯结构，其中在必要时采用硫原子的扩展八隅体结构。SMILES 记录原子连接关系和形式键级；它并不明确表示孤电子对或下文所述的几何构型。后文使用的离子 SMILES 同样不描述固体的晶格。

3.2 — 分子几何构型

在 VSEPR 计数中，每个单键或多重键均算作一个电子域。

分子	VSEPR 类型	对所要求绘图的准确描述
$\mathrm{SCl_2}$	$\mathrm{AX_2E_2}$	四个电子域呈四面体排列。两个位置由氯原子占据，另外两个由孤电子对占据，因此分子呈折线形。理想四面体的参考键角为 109.5°。
$\mathrm{SO_3}$	$\mathrm{AX_3}$	将硫原子置于等边三角形的中心，三个氧原子置于其顶点。四个原子共面；键角为 120°。
$\mathrm{SO_2ClF}$	$\mathrm{AX_4}$	将硫原子置于四面体的中心，两个氧原子、氯原子和氟原子置于其四个顶点。理想键角为 109.5°。
$\mathrm{SF_4}$	$\mathrm{AX_4E}$	从三角双锥构型出发。将孤电子对置于一个赤道位置，两个氟原子置于另外两个赤道位置，另两个氟原子置于轴向位置。由此得到跷跷板形构型：轴向—轴向夹角为 180°，赤道—赤道夹角为 120°，轴向—赤道夹角为 90°。
$\mathrm{SBrF_5}$	$\mathrm{AX_6}$	将硫原子置于八面体的中心。将溴原子置于硫原子上方，一个氟原子置于正下方，其余四个氟原子置于垂直于该轴线的平面内的正方形四角。相邻化学键的夹角为 90°，相对化学键的夹角为 180°。

$\mathrm{SF_4}$ 中的孤电子对占据赤道位置，因为该位置与相邻电子域之间只有两个 90° 的相互作用，而轴向位置则有三个。

3.3 — 分析检验

i) 硝酸和硝酸银

银(I)离子 `[Ag+]` 通过沉淀反应检验氯离子、溴离子和碘离子：

$$\mathrm{Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\,(s)}$$
$$\mathrm{Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr\,(s)}$$
$$\mathrm{Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI\,(s)}$$

产物为：

- 氯化银 `[Ag+].[Cl-]`：白色。
- 溴化银 `[Ag+].[Br-]`：乳黄色或淡黄色。
- 碘化银 `[Ag+].[I-]`：黄色。

氟化银 [Ag+].[F-] 可溶，因此这不是氟离子的检验方法。硝酸 O[N+](=O)[O-] 可抑制亚硫酸盐沉淀造成的干扰，同时不会引入卤离子。

ii) 硝酸钡

钡离子 [Ba+2] 通过生成白色、不溶于酸的硫酸钡 [Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-] 来检验硫酸根离子：

$$\mathrm{Ba^{2+} + {SO_4}^{2-} \longrightarrow BaSO_4\,(s)}$$

水解后样品的酸性至关重要：亚硫酸根不会形成同样持久存在且不溶于酸的沉淀。

iii) 中和及硝酸钙

钙离子 [Ca+2] 通过生成氟化钙沉淀 [Ca+2].[F-].[F-] 来检验氟离子：

$$\mathrm{Ca^{2+} + 2\,F^- \longrightarrow CaF_2\,(s)}$$

中和可避免氟主要以氟化氢 F 的形式存在。氨 N 接受一个质子，形成铵离子 [NH4+]：

$$\mathrm{HF + NH_3 \longrightarrow {NH_4}^+ + F^-}$$

iv) 酸性高锰酸盐，随后加入硝酸钡

高锰酸根 [O-][Mn](=O)(=O)=O 将硫(IV)氧化为硫(VI)，自身被还原为锰(II)离子 [Mn+2]。

采用亚硫酸根的表示方式，半反应为：

$$\mathrm{{SO_3}^{2-} + H_2O \longrightarrow {SO_4}^{2-} + 2\,H^+ + 2\,e^-}$$
$$\mathrm{{MnO_4}^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O}$$

将第一个半反应乘以五，第二个半反应乘以二，得到：

$$\boxed{\mathrm{5\,{SO_3}^{2-} + 2\,{MnO_4}^- + 6\,H^+ \longrightarrow 5\,{SO_4}^{2-} + 2\,Mn^{2+} + 3\,H_2O}}$$

这里水表示为 O，氢离子表示为 [H+]。

在酸性溶液中，硫(IV)主要以溶解的二氧化硫 O=S=O 和亚硫酸氢根 O=S(O)[O-] 的形式存在，而不是游离的亚硫酸根。用亚硫酸氢根表示的等价方程式为：

$$\mathrm{5\,{HSO_3}^- + 2\,{MnO_4}^- + H^+ \longrightarrow 5\,{SO_4}^{2-} + 2\,Mn^{2+} + 3\,H_2O}$$

随后发生的沉淀反应为：

$$\boxed{\mathrm{Ba^{2+} + {SO_4}^{2-} \longrightarrow BaSO_4\,(s)}}$$

高锰酸根也能氧化溴离子和碘离子：

$$\mathrm{2\,{MnO_4}^- + 10\,X^- + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,X_2 + 8\,H_2O}$$

当 $X = \mathrm{Br}$ 或 I 时，产物为溴 BrBr 或碘 II。在酸性足够强的条件下，氯离子也可以按照该方程式被氧化为氯气 ClCl。

因此，仅凭高锰酸根颜色消失并不能特异性地检出硫(IV)。随后生成钡盐沉淀，证实形成了硫酸根，这提供了决定性的补充证据。

v) 硝酸铜(II)

铜(II)离子 [Cu+2] 将碘离子氧化为碘。还原后的铜以白色碘化亚铜 [Cu+].[I-] 的形式沉淀：

$$\boxed{\mathrm{2\,Cu^{2+} + 4\,I^- \longrightarrow 2\,CuI\,(s) + I_2}}$$

这就是此处用于鉴别碘离子的特征反应。

3.4 — 可能的化合物

在本题定性检验所依据的假设下：

1. 淡黄色银盐沉淀表明存在溴离子和/或碘离子。混合沉淀中也可能含有氯离子。
2. 铜(II)检验呈阴性，排除了碘离子。因此，存在溴离子。
3. 钙盐检验呈阴性，排除了氟离子。
4. 起初不生成钡盐沉淀，说明不存在硫酸根。氧化后生成硫酸钡，表明原始水解液中含有硫(IV)。

由于水解过程中没有发生氧化或还原，原化合物中硫的氧化态也为 $+4$。

设其组成为 $\mathrm{SO}_a\mathrm{X}_b$，其中 X 代表一价卤素。氧的氧化态为 -2，卤素的氧化态为 -1，因此

$$2a + b = 4.$$

氧和卤素都必须存在，因此 $a \geq 1$ 且 $b \geq 1$。唯一的整数解为

$$a = 1, \qquad b = 2.$$

因此，该化合物为二卤化亚砜。由于必须含有溴，可能含有氯，而氟和碘已被排除，可能的化合物为：

$$\boxed{\mathrm{SOBr_2} \quad \text{或} \quad \mathrm{SOBrCl}}.$$

它们的名称和 SMILES 分别为溴化亚砜 `O=S(Br)Br` 和氯溴化亚砜 `O=S(Cl)Br`。该分析不能确定混合卤化物中硫原子的绝对构型。

3.5 — 定量鉴定

所取等分试液中对应的原物质质量为

$$m_{\text{等分试液}} = 7.190\ \mathrm{g}\left(\frac{25.00\ \mathrm{cm^3}}{250.0\ \mathrm{cm^3}}\right) = 0.7190\ \mathrm{g}.$$

题目未给出原子质量。采用常用的经四舍五入的标准原子质量，以 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$ 为单位，

$$\begin{aligned} M(\mathrm{S}) &= 32.06, \qquad M(\mathrm{O}) = 16.00, \\ M(\mathrm{Cl}) &= 35.45, \qquad M(\mathrm{Br}) = 79.90, \qquad M(\mathrm{Ag}) = 107.87, \end{aligned}$$

得到

$$\begin{aligned} M(\mathrm{AgCl}) &= 143.32\ \mathrm{g\,mol^{-1}}, \\ M(\mathrm{AgBr}) &= 187.77\ \mathrm{g\,mol^{-1}}. \end{aligned}$$

对于**溴化亚砜**，每摩尔生成两摩尔溴化银：

$$m_{\text{沉淀}} = \frac{0.7190\ \mathrm{g}}{207.86\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}\left(2 \times 187.77\ \mathrm{g\,mol^{-1}}\right) = 1.299\ \mathrm{g}.$$

对于**氯溴化亚砜**，每摩尔分别生成一摩尔溴化银和一摩尔氯化银：

$$m_{\text{沉淀}} = \frac{0.7190\ \mathrm{g}}{163.41\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}(187.77 + 143.32)\ \mathrm{g\,mol^{-1}} = 1.457\ \mathrm{g}.$$

候选化合物	预测沉淀质量
$\mathrm{SOBr_2}$	$1.299\ \mathrm{g}$
SOBrCl	$1.457\ \mathrm{g}$
实验值	$1.452\ \mathrm{g}$

所报告的数值明确表明，预期答案为混合卤化物：

$$\boxed{\mathrm{SOBrCl}}.$$

然而，其预测质量与题中印出的数值相差约 $0.0048\ \mathrm{g}$，即 0.33%。通常的原子质量取舍无法解释这一差异。

3.6 — 水解

氯溴化亚砜水解生成二氧化硫、溴化氢 `Br` 和氯化氢 `Cl`：

$$\boxed{\mathrm{SOBrCl} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{SO_2\,(aq)} + \mathrm{HBr\,(aq)} + \mathrm{HCl\,(aq)}}$$

标注为水溶液符合题目中所有产物均溶解的说明。

采用常规的亚硫酸表示方式，其中亚硫酸为 `O=S(O)O`，同一水解反应通常写为：

$$\mathrm{SOBrCl} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{H_2SO_3} + \mathrm{HBr} + \mathrm{HCl}.$$

这里 $\mathrm{H_2SO_3}$ 表示水溶液中的硫(IV)体系。硫的氧化态保持为 $+4$，因此该水解过程不涉及氧化还原变化。

解答已与官方解答核对。

题目 4：铂的化学与一氧化碳的催化氧化

自然界中不存在氧化铂(IV)，但可以在实验室中制备。在 1 atm（= 1.01325×10^5 Pa）、650 °C 下，固态氧化铂(IV)与金属铂和氧气处于平衡。

4.1 这表明，在我们已知的矿物形成时，地球上的条件为：

[1] $p(\mathrm{O_2}) = 1$ atm，$t = 650$ °C；
[2] $p(\mathrm{O_2}) < 1$ atm，$t < 650$ °C；
[3] $p(\mathrm{O_2}) > 1$ atm，$t < 650$ °C；
[4] $p(\mathrm{O_2}) < 1$ atm，$t > 650$ °C；
[5] $p(\mathrm{O_2}) > 1$ atm，$t > 650$ °C

在答题纸上标出 [1] – [5] 中最可能的选项。请注意，只能选择一个选项。

4.2 在氧气压力为 1 atm、温度为 650 °C 时，生成氧化铂(IV)的 ΔG 和 K_p 分别是多少？

制备氧化铂(IV)时，将含有六氯合铂(IV)酸根离子的溶液与碳酸钠一起煮沸。在此过程中生成 $\mathrm{PtO_2 \cdot} n\,\mathrm{H_2O}$，随后经过过滤和热处理，将其转化为氧化铂(IV)。以下假定 $n = 4$。

$\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O}$ 或 $\mathrm{Pt(OH)_4 \cdot 2\,H_2O}$ 可溶于酸和强碱。

4.3 按照上述步骤，写出制备氧化铂(IV)的配平反应方程式。

4.4 分别写出 $\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O}$ 溶于盐酸和氢氧化钠的配平反应方程式。

铂在自然界中主要以金属形式存在（与其他贵金属混合或形成合金）。铂溶于王水，生成六氯合铂(IV)酸根离子。王水是浓盐酸与浓硝酸按 3 : 1 的比例混合而成的混合物，其中还含有混合时生成的亚硝酰氯（NOCl）和原子氯。后者被认为是起溶解作用的活性组分。

六氯合铂(IV)酸根离子可沉淀为六氯合铂(IV)酸铵，该化合物经热分解可生成细粉状铂和气态产物。

4.5 写出王水形成及其与铂反应的配平反应方程式。

4.6 写出六氯合铂(IV)酸铵在高温下热分解的配平反应方程式。

由六氯合铂(IV)酸铵可以制备 $\mathrm{Pt(NH_3)_2Cl_2}$，它具有顺式（$\Delta_f H^0 = -467.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$，$\Delta_f G^0 = -228.7\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$）和反式（$\Delta_f H^0 = -480.3\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$，$\Delta_f G^0 = -222.8\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$）两种形式。

4.7 这些异构体的存在表明，$\mathrm{Pt(NH_3)_2Cl_2}$ 的几何构型为：

[1] 直线形，
[2] 平面形，
[3] 四面体形，
[4] 八面体形。

在答题纸上标出 [1] – [4] 中的正确选项。

4.8 顺式和反式中，哪一种在热力学上更稳定?

铂在现代汽车中用作催化剂。在催化剂作用下，一氧化碳（$\Delta_f H^0 = -110.5\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$，$\Delta_f G^0 = -137.3\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$）与氧气反应生成二氧化碳（$\Delta_f H^0 = -393.5\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$，$\Delta_f G^0 = -394.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$）。

4.9 该反应在 25 °C 时是否自发?

[1] 是，或
[2] 否。

该反应是：

[3] 吸热反应，或
[4] 放热反应?

计算该反应的 ΔS°。

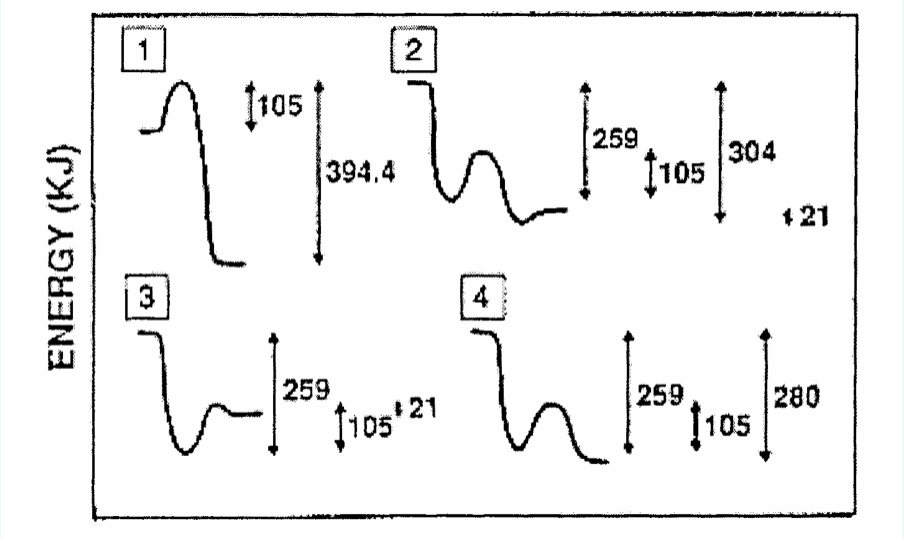
判断反应体系的熵是

[5] 增加，或
[6] 减少。

4.10 建立本例中平衡常数随温度变化的表达式。

总催化反应很简单，而均相中的反应机理却非常复杂，包含大量反应步骤，且由于具有明显的链式反应特征，反应过程难以控制。以铂为催化剂时，主要反应步骤为：(i) CO 的吸附以及 $\mathrm{O_2}$ 的吸附与解离（每 mol $\mathrm{CO + O}$ 的 $\Delta H = -259$ kJ），(ii) 它们的活化（每 mol $\mathrm{CO + O}$ 为 105 kJ），以及 (iii) 反应和 $\mathrm{CO_2}$ 的脱附（每 mol $\mathrm{CO_2}$ 的 $\Delta H = 21$ kJ）。

铂催化一氧化碳氧化为二氧化碳的一维能量图可表示为：



4.11 在答题纸上标出 [1] – [4] 中的正确选项。

题目译自官方英文原文。

答案

各物种的名称和 SMILES 汇总于解答中。

- **4.1：** **[4]**，$p(\mathrm{O_2}) < 1\ \mathrm{atm}$，$t > 650\,^{\circ}\mathrm{C}$，采用题目预期的氧化物稳定性定性论证。
- **4.2：** $\boxed{\Delta_r G = 0, \quad K_p = 1}$，取 $p^{\circ} = 1\ \mathrm{atm}$。
- **4.3：**

$$[\mathrm{PtCl_6}]^{2-} + 2\,{\mathrm{CO_3}}^{2-} + 4\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O\,(s)} + 6\,\mathrm{Cl^-} + 2\,\mathrm{CO_2\,(g)}$$

$$\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O\,(s)} \xrightarrow{\Delta} \mathrm{PtO_2\,(s)} + 4\,\mathrm{H_2O\,(g)}$$

- **4.4：**

$$\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O\,(s)} + 4\,\mathrm{H^+} + 6\,\mathrm{Cl^-} \longrightarrow [\mathrm{PtCl_6}]^{2-} + 6\,\mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O\,(s)} + 2\,\mathrm{OH^-} \longrightarrow [\mathrm{Pt(OH)_6}]^{2-} + 2\,\mathrm{H_2O}$$

- **4.5：** 按照题目指定的原子氯描述，

$$\mathrm{HNO_3} + 3\,\mathrm{HCl} \longrightarrow \mathrm{NOCl} + 2\,\mathrm{Cl} + 2\,\mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{Pt} + 4\,\mathrm{Cl} + 2\,\mathrm{Cl^-} \longrightarrow [\mathrm{PtCl_6}]^{2-}$$

- **4.6：** 形式上的初级分解为

$$(\mathrm{NH_4})_2[\mathrm{PtCl_6}] \xrightarrow{\Delta} \mathrm{Pt} + 2\,\mathrm{NH_3} + 2\,\mathrm{HCl} + 2\,\mathrm{Cl_2}.$$

  若考虑氨与氯气的后续反应，则得到生成氮气的配平净反应

$$3\,(\mathrm{NH_4})_2[\mathrm{PtCl_6}] \xrightarrow{\Delta} 3\,\mathrm{Pt} + 2\,\mathrm{N_2} + 2\,\mathrm{NH_3} + 18\,\mathrm{HCl}.$$

  由于气态产物未被明确指定，需要作出下文讨论的限定。
- **4.7：** **[2]**，具体为**平面正方形**。
- **4.8：** **顺式**，因为其标准生成吉布斯能较低。

- **4.9：** **[1] 是；[4] 放热；[6] 熵减少。** 对于 $\mathrm{CO} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2}$，

  $$\boxed{\Delta_r H^\circ = -283.0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},\quad \Delta_r G^\circ = -257.1\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},\quad \Delta_r S^\circ = -86.9\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}.}$$

  对于 $2\,\mathrm{CO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2}$，这些数值均加倍。
- **4.10：** 对于生成一摩尔二氧化碳的反应，假定反应焓和反应熵均与温度无关，

  $$\boxed{K_p(T) \simeq \exp\!\left(\frac{3.404 \times 10^{4}\ \mathrm{K}}{T} - 10.45\right).}$$

  因此，K_p 随温度升高而减小。
- **4.11：** **[2]**。按反应顺序，相对能量依次为 $0, -259, -154, -304, -283\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$。

解答

化学名称与 SMILES

以下标识涵盖答案中使用的物种。配位键用 `->` 表示。铂(IV)配合物为八面体构型；两种铂(II)异构体的平面正方形立体化学已明确标出。

金属铂及其氧化物均为延展固体，因此其条目表示一个原子或形式上的化学式单位组成，而非离散的分子结构。SMILES 也不指定气体的自旋态或催化剂上的吸附位点。

物种及名称	SMILES
Pt，铂	`[Pt]`
$\mathrm{PtO_2}$，氧化铂(IV)，形式组成	`[Pt+4].[O-2].[O-2]`
$\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O}$，水合氧化铂(IV)，形式组成	`[Pt+4].[O-2].[O-2].O.O.O.O`
$[\mathrm{PtCl_6}]^{2-}$，六氯合铂(IV)酸根离子	`[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]`
$[\mathrm{Pt(OH)_6}]^{2-}$，六羟基合铂(IV)酸根离子	`[OH-]->[Pt+4](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]`
$(\mathrm{NH_4})_2[\mathrm{PtCl_6}]$，六氯合铂(IV)酸铵	`[NH4+].[NH4+].[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]`
顺式-$\mathrm{Pt(NH_3)_2Cl_2}$，顺式二氯二氨合铂(II)，顺铂	`[NH3]->[Pt@SP1+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]`
反式-$\mathrm{Pt(NH_3)_2Cl_2}$，反式二氯二氨合铂(II)，反铂	`[NH3]->[Pt@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]`
$\mathrm{Na_2CO_3}$，碳酸钠	`[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]`
NaOH，氢氧化钠	`[Na+].[OH-]`
$\mathrm{CO_3^{2-}}$，碳酸根离子	`[O-]C(=O)[O-]`
$\mathrm{H^+}$，氢离子	`[H+]`
$\mathrm{Cl^-}$，氯离子	`[Cl-]`
$\mathrm{OH^-}$，氢氧根离子	`[OH-]`
$\mathrm{NH_4^+}$，铵离子	`[NH4+]`
$\mathrm{NH_4Cl}$，氯化铵	`[NH4+].[Cl-]`

物种及名称	SMILES
$\mathrm{H_2O}$，水	`O`
HCl，氯化氢；溶于水时为盐酸	`Cl`
$\mathrm{HNO_3}$，硝酸	`O[N+](=O)[O-]`
NOCl，亚硝酰氯	`O=NCl`
Cl，原子氯	`[Cl]`
$\mathrm{Cl_2}$，分子氯	`ClCl`
$\mathrm{NH_3}$，氨	`N`
$\mathrm{N_2}$，氮气	`N#N`
$\mathrm{O_2}$，氧气	`O=O`
O，原子氧	`[O]`
CO，一氧化碳	`[C-]#[O+]`
$\mathrm{CO_2}$，二氧化碳	`O=C=O`

4.1

考虑以下平衡

$$\mathrm{PtO_2\,(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Pt\,(s)} + \mathrm{O_2\,(g)}.$$

降低氧气分压有利于生成氧气的分解反应。按照题目预期的假设，氧化物的生成是放热过程，因此升高温度也有利于分解。

因此，最明显地有利于自然铂而非其氧化物存在的条件组合是

$$\boxed{p(\mathrm{O_2}) < 1\ \mathrm{atm}, \qquad t > 650\,^{\circ}\mathrm{C}},$$

即 **[4]**。

4.2

对于生成反应，

$$\mathrm{Pt\,(s)} + \mathrm{O_2\,(g)} \rightleftharpoons \mathrm{PtO_2\,(s)}.$$

平衡时反应吉布斯能为零：

$$\boxed{\Delta_r G = 0}.$$

纯固体的活度等于一。以 $p^{\circ} = 1\ \mathrm{atm}$ 定义无量纲平衡常数，

$$K_p = \frac{a(\mathrm{PtO_2})}{a(\mathrm{Pt})\,[p(\mathrm{O_2})/p^{\circ}]} = \frac{p^{\circ}}{p(\mathrm{O_2})}.$$

由于平衡氧气压力为 $1\ \mathrm{atm}$，

$$\boxed{K_p = 1}.$$

采用这一标准压力约定时，也有 $\Delta_r G^{\circ} = -RT\ln K_p = 0$。

如果改用未经归一化、具有量纲的压力商，则其值为 $1\ \mathrm{atm^{-1}}$。

4.3

碳酸根起碱的作用，使水合氧化物沉淀，同时释放二氧化碳。净离子方程式为

$$\boxed{[\mathrm{PtCl_6}]^{2-} + 2\,\mathrm{CO_3}^{2-} + 4\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O\,(s)} + 6\,\mathrm{Cl^-} + 2\,\mathrm{CO_2\,(g)}}.$$

两边的电荷均为 -6，所有原子也均守恒。钠离子为旁观离子。铂的氧化态仍为 $+IV$，因此这不是氧化还原反应。

过滤后，加热除去水：

$$\boxed{\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O\,(s)} \xrightarrow{\Delta} \mathrm{PtO_2\,(s)} + 4\,\mathrm{H_2O\,(g)}}.$$

4.4

该水合氧化物具有两性。

在盐酸中，质子将氧化物中的氧或羟基转化为水，氯离子与铂配位：

$$\boxed{\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O\,(s)} + 4\,\mathrm{H^+} + 6\,\mathrm{Cl^-} \longrightarrow [\mathrm{PtCl_6}]^{2-} + 6\,\mathrm{H_2O}}.$$

两边的总电荷均为 -2。

在氢氧化钠中，可溶性产物为六羟基合铂(IV)酸根离子：

$$\boxed{\mathrm{PtO_2 \cdot 4\,H_2O\,(s)} + 2\,\mathrm{OH^-} \longrightarrow [\mathrm{Pt(OH)_6}]^{2-} + 2\,\mathrm{H_2O}}.$$

同样，两边的电荷均为 -2。两个反应中铂的氧化态均保持为 $+IV$。

4.5

按照题目明确采用的原子氯描述，两种酸混合时发生

$$\boxed{\mathrm{HNO_3} + 3\,\mathrm{HCl} \longrightarrow \mathrm{NOCl} + 2\,\mathrm{Cl} + 2\,\mathrm{H_2O}}.$$

氮由硝酸中的 $+V$ 价还原为亚硝酰氯中的 $+III$ 价。相应地，两个氯离子被氧化为两个中性氯原子。

随后，铂按下式反应

$$\boxed{\mathrm{Pt} + 4\,\mathrm{Cl} + 2\,\mathrm{Cl^-} \longrightarrow [\mathrm{PtCl_6}]^{2-}}.$$

铂失去四个电子，成为铂(IV)；四个氯原子各得到一个电子。另外两个氯离子使配位数达到六，形成八面体配合物。

这些方程式采用题目所述的原子氯模型；它们并未确立详细的溶解机理。

4.6

形式上分解为铂、氨、氯化氢和氯气的配平方程式为

$$\boxed{\mathrm{(NH_4)_2[PtCl_6]\,(s)} \xrightarrow{\Delta} \mathrm{Pt\,(s)} + 2\,\mathrm{NH_3\,(g)} + 2\,\mathrm{HCl\,(g)} + 2\,\mathrm{Cl_2\,(g)}}.$$

其中，铂由 $+IV$ 价还原为零价，四个氯配体被氧化为两个氯分子。其余原子形成氨和氯化氢。

然而，氨与氯气可以进一步反应。生成氮气的配平方程式为

$$4\,\mathrm{NH_3} + 6\,\mathrm{Cl_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{N_2} + 12\,\mathrm{HCl}.$$

将此式与上述形式分解方程式的三倍相加，得到

$$\boxed{3\,\mathrm{(NH_4)_2[PtCl_6]\,(s)} \xrightarrow{\Delta} 3\,\mathrm{Pt\,(s)} + 2\,\mathrm{N_2\,(g)} + 2\,\mathrm{NH_3\,(g)} + 18\,\mathrm{HCl\,(g)}}.$$

在该净反应中，四个氮原子由 $-III$ 价氧化为零价，提供还原三个铂(IV)中心所需的十二个电子。

将两个氨分子和两个氯化氢分子合并为氯化铵，可得到相应的按化学式单位配平的方程式

$$3\,(\mathrm{NH_4})_2[\mathrm{PtCl_6}] \xrightarrow{\Delta} 3\,\mathrm{Pt} + 2\,\mathrm{N_2} + 2\,\mathrm{NH_4Cl} + 16\,\mathrm{HCl}.$$

在高温下，挥发性氯化铵可用其解离形成的氨和氯化氢表示。这些方程式区分了初级分解与后续气相化学反应；题目并未明确指定最终的气体组成。

4.7

铂周围有四个配体。在四面体排列中，任意一对配体位置都是等价的，因此含有两类配体、每类各两个的配合物不可能具有不同的顺式和反式形式。

平面正方形排列允许存在：

- **顺铂：** 两个氯配体相邻，$\mathrm{Cl}-\mathrm{Pt}-\mathrm{Cl}$ 键角约为 90°；氨配体也相邻。
- **反铂：** 两个氯配体相对，$\mathrm{Cl}-\mathrm{Pt}-\mathrm{Cl}$ 键角为 180°；氨配体也相对。

四个配位原子与铂原子均位于同一平面内。因此答案为 **[2]，平面形**，具体为**平面正方形**。立体化学 SMILES 已在标识表中给出。

4.8

在温度和压力一定时，热力学稳定性由吉布斯能决定。对于顺式转化为反式的过程，

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{反式}) - \Delta_f G^\circ(\text{顺式}) \\ &= -222.8 - (-228.7) \\ &= +5.9\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.\end{aligned}$$

因此，在所给数据对应的标准条件下，转化为反式在热力学上不利：

$$\boxed{\text{顺式在热力学上更稳定。}}$$

尽管反式的生成焓较低，但其熵项的贡献使其吉布斯能较高。

4.9

采用按一摩尔一氧化碳归一化的反应：

$$\mathrm{CO\,(g)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2\,(g)} \longrightarrow \mathrm{CO_2\,(g)}.$$

标准态单质氧的标准生成焓和标准生成吉布斯能均为零。

因此

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -393.5 - (-110.5) \\ &= \boxed{-283.0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -394.4 - (-137.3) \\ &= \boxed{-257.1\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}}.\end{aligned}$$

由于 $\Delta_r G^\circ < 0$，正向反应在 25 °C 的标准条件下自发进行：**[1]**。由于 $\Delta_r H^\circ < 0$，该反应放热：**[4]**。

利用

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

在 $T = 298.15\ \mathrm{K}$ 时，

$$\Delta_r S^\circ = \frac{-283.0 - (-257.1)}{298.15}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$
$$= \boxed{-86.9\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}}.$$

体系的熵减少：[6]，这与气体物质的量由 1.5 摩尔减少至 1 摩尔相一致。

这与自发性并不矛盾：释放的热量使环境的熵增加，且增加量大于体系熵的减少量。

对于整数系数方程式

$$2\,\mathrm{CO}\,(\mathrm{g}) + \mathrm{O_2}\,(\mathrm{g}) \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2}\,(\mathrm{g}),$$

相应的数值为

$$\Delta_r H^\circ = -566.0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},\quad \Delta_r G^\circ = -514.2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},\quad \Delta_r S^\circ = -173.7\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}},$$

其中“每摩尔”此时指按所写方程式进行一摩尔反应。

4.10

对于消耗一摩尔一氧化碳的反应，

$$K_p = \frac{p(\mathrm{CO_2})/p^\circ}{[p(\mathrm{CO})/p^\circ][p(\mathrm{O_2})/p^\circ]^{1/2}}.$$

精确的范特霍夫关系式为

$$\boxed{\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}}.$$

若将 $\Delta_r H^\circ$ 视为常数，积分得到

$$\boxed{\ln\frac{K_p(T)}{K_p(T_0)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}.$$

等价地，将反应焓和反应熵都视为与温度无关，有

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

采用 $R = 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$，

$$\ln K_p(T) = \frac{283000}{8.314\,T} - \frac{86.869}{8.314},$$

因此

$$\boxed{K_p(T) \simeq \exp\!\left(\frac{3.404\times10^{4}\ \mathrm{K}}{T} - 10.45\right)}.$$

在 $298.15\ \mathrm{K}$ 时，由此得到近似值

$$K_p = 1.1\times10^{45}.$$

由于该反应放热，$d\ln K_p/dT < 0$：升高温度会使平衡常数减小。

若将反应改写为 $2\,\mathrm{CO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2}$，其平衡常数为上述平衡常数的平方：

$$K_{p,2}(T) \simeq \exp\!\left(\frac{6.808\times10^{4}\ \mathrm{K}}{T} - 20.90\right).$$

4.11

以气态反应物和未被占据的铂表面的能量为零点，能量按每摩尔被氧化的一氧化碳计。

1. 吸附和氧气解离使能量降低 $259\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$：
$$E_{\text{吸附态反应物}} = -259\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$
2. 活化能垒比这些吸附态反应物高 $105\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$：
$$E_{\text{过渡态}} = -259 + 105 = -154\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$
3. 最终气态产物的能量必须等于 4.9 中计算出的总反应焓：
$$E_{\text{气态产物}} = -283\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$
4. 脱附需要 $21\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$，因此吸附态二氧化碳的能量低于气态产物：
$$E_{\text{吸附态产物}} = -283 - 21 = -304\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$

因此，所需的能量曲线从零开始，下降至 -259，上升至 -154，下降至 -304，最后上升至 $-283\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$。

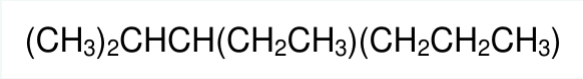
这对应于**图 [2]**。催化剂提供了一条包含表面中间体的反应途径，但不改变总反应焓或平衡常数。

解答已与官方解答核对。

题目 5：有机化学选择题

每题只有一个正确答案

5.1 下列化合物的正确系统名称（IUPAC 名称）是什么？

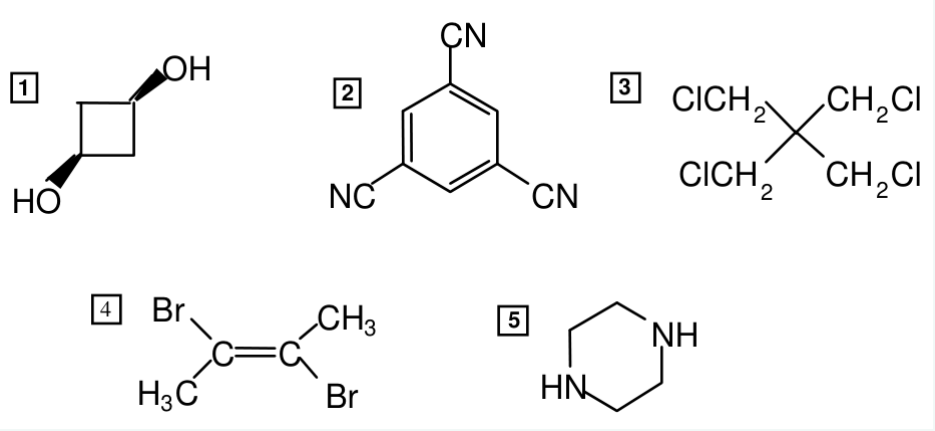


1. 3–异丙基己烷
2. 2–甲基–3–丙基戊烷
3. 乙基异丙基丙基甲烷
4. 3–己基丙烷
5. 3–乙基–2–甲基己烷

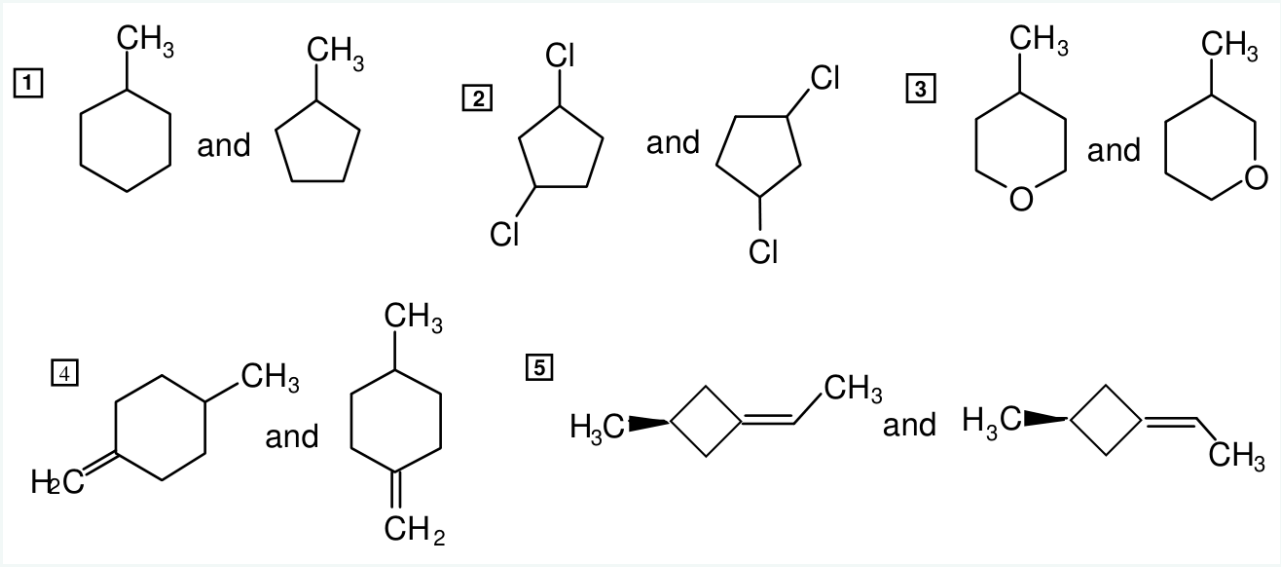
5.2 $\mathrm{C_5H_{10}}$ 有多少种仅含饱和碳原子的异构体（包括立体异构体）？

1. 4 种异构体
2. 5 种异构体
3. 6 种异构体
4. 7 种异构体
5. 8 种异构体

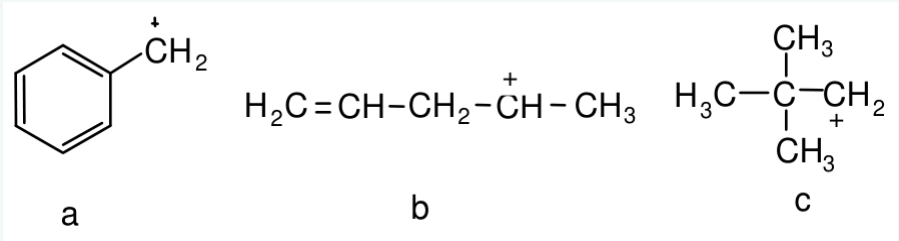
5.3 下列哪一种化合物的偶极矩显著不为零？



5.4 下列哪一组化合物互为构造异构体?

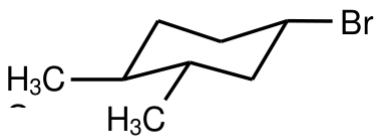


5.5 下列五个选项中，哪一个正确给出了下图所示阳离子 a、b 和 c 的相对稳定性顺序（最稳定者在前）？



1. $a > b > c$
2. $b > c > a$
3. $c > a > b$
4. $a > c > b$
5. $b > a > c$

5.6 下图所示具有旋光性的化合物的正确立体化学描述符是什么?



1. $1R, 3R, 4R$
2. $1R, 3R, 4S$
3. $1R3S, 4R$
4. $1S, 3S, 4R$
5. $1S, 3S, 4S$

5.7 下图所示的所有分子均为中性化合物。其中哪一种**不**含形式正电荷和形式负电荷?

1	$(CH_3)_3N\text{-}B(CH_3)_3$	2	$(CH_3)_2N\text{-}O\text{-}CH_3$	3	$CH_2{=}N{=}N$
4	$(CH_3)_3N\text{-}O$	5	$F_3B\text{-}O(CH_3)_2$		

题目译自官方英文原文。

答案

- **5.1 — 选项 5：** 3–乙基–2–甲基己烷，`CC(C)C(CC)CCC`。
- **5.2 — 选项 4：** **7 种异构体**。
- **5.3 — 选项 1：** 顺式–1,3–环丁二醇，`O[C@H]1C[C@@H](O)C1`。
- **5.4 — 选项 3：** 4–甲基四氢吡喃，`CC1CCOCC1`，和 3–甲基四氢吡喃，`CC1COCCC1`。
- **5.5 — 选项 1：** $a > b > c$。
- **5.6 — 选项 5：** $(1S, 3S, 4S)$，采用选项中隐含的编号方式。
- **5.7 — 选项 2：** N,N,O–三甲基羟胺，`CN(C)OC`。

解答

5.1 — 母体链的选择与编号

最长的连续碳链含有六个碳原子。在可能的六碳链中，选择取代基数目最多的一条：

$$\mathrm{CH_3{-}CH(CH_3){-}CH(CH_2CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3}.$$

这条链上有一个甲基和一个乙基。从靠近取代基的一端编号，得到的位次为 $2, 3$，而不是 $4, 5$。

取代基名称按英文字母顺序排列，因此乙基排在甲基之前。所以名称为 **3–乙基–2–甲基己烷**，即选项 5。

“3–异丙基己烷”所依据的另一条六碳链上只有一个取代基，因此不是正确的母体链选择。

5.2 — 饱和异构体的计数

不饱和度为

$$\mathrm{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 10}{2} = 1.$$

由于所有碳原子都必须是饱和的，这一个不饱和度必须对应一个环，而不是一个双键。因此，这些化合物均为单环环烷烃。

可能的异构体如下：

异构体	SMILES
环戊烷	`C1CCCC1`
甲基环丁烷	`CC1CCC1`
乙基环丙烷	`CCC1CC1`
1,1–二甲基环丙烷	`CC1(C)CC1`
顺式–(1R,2S)–1,2–二甲基环丙烷	`C[C@H]1[C@@H](C)C1`
反式–(1R,2R)–1,2–二甲基环丙烷	`C[C@H]1[C@H](C)C1`
反式–(1S,2S)–1,2–二甲基环丙烷	`C[C@@H]1[C@@H](C)C1`

顺式–1,2–二甲基化合物是内消旋体：它与其镜像可以重合。反式化合物则存在两种不同的对映异构体。

因此，

$$N = 4 + 1 + 2 = \boxed{7}.$$

通过通常的环运动即可相互转化的构象不单独计数。答案为选项 **4**。

5.3 — 分子偶极矩

在选项 **1** 中，两个羟基均以实楔形键表示，因此它们位于环的同一侧。该分子是**顺式–1,3–环丁二醇**。

两个羟基偶极矩垂直于环的分量相互增强。因此，它们产生显著的合偶极矩。

其余选项展示了对称分子排列中的偶极矩抵消：

选项	化合物及 SMILES	对称性分析
2	1,3,5–苯三甲腈，`N#Cc1cc(C#N)cc(C#N)c1`	三个等价的腈基偶极矩以 120° 夹角排列，彼此抵消。
3	四(氯甲基)甲烷，`ClCC(CCl)(CCl)CCl`	四个等价支链的对称排列使其偶极矩能够相互抵消。
4	(E)–2,3–二溴–2–丁烯，`C/C(Br)=C(Br)/C`	反式排列使键偶极矩方向相反，并形成中心对称的分子骨架。
5	哌嗪，`N1CCNCC1`	其对称的椅式构象中，胺基相向排列，且存在反演中心。

因此，题目预期的答案是**选项 1**。化合物 3 和 5 所采用的构象并未由其 SMILES 指定。

5.4 — 构造异构现象

结构异构体，也称构造异构体，具有相同的分子式，但原子之间的连接方式不同。

在选项 **3** 中，两种化合物的分子式均为 $\mathrm{C_6H_{12}O}$。将六元杂环中的氧原子定为 1 位，开始编号：

- 左侧结构的甲基位于 4 位：**4–甲基四氢吡喃**，`CC1CCOCC1`。
- 右侧结构的甲基位于 3 位：**3–甲基四氢吡喃**，`CC1COCCC1`。

将甲基的连接位置从 4 位移到 3 位，改变了连接方式。因此，两者互为构造异构体。

选项 1 中两种化合物的分子式不同。选项 2、4 和 5 中，每一对化合物的连接方式均相同。答案是**选项 3**。

5.5 — 碳正离子的稳定性

三个阳离子如下：

阳离子	名称及 SMILES	主要稳定作用
a	苄基正离子，`[CH2+]c1ccccc1`	通过共振使正电荷离域至芳环
b	戊-4-烯-2-基正离子，`C=CC[CH+]C`	仲碳正离子，由相邻烷基稳定
c	新戊基正离子，`CC(C)(C)[CH2+]`	伯碳正离子，相邻碳原子上没有可参与通常的 C–H 超共轭的碳氢键

苄基正离子最稳定，因为其空的 p 轨道与芳环共轭，使正电荷分散在多个原子上。

阳离子 b 是**高烯丙基型**，而非烯丙基型：双键与带正电荷的碳原子之间隔着一个饱和亚甲基。因此，它不具有通常的烯丙基共振稳定作用，但其仲碳取代情况仍使它比 c 更稳定。

“所示”这一表述排除了阳离子通过重排为另一种结构而获得的稳定作用。因此，

$$\boxed{a > b > c},$$

即选项 **1**。

5.6 — 绝对构型

采用选项中隐含的编号方式：连接溴的碳原子为 C1；沿椅式构象的下边缘依次为 C2、连接甲基的 C3 和连接甲基的 C4。

图中三个取代基均处于**平伏键位置**。C1 上的溴与 C3 上的甲基位于同一侧；C4 上的甲基位于另一侧。

Cahn–Ingold–Prelog 顺序规则给出的优先次序如下：

中心	优先次序，由高到低	构型
C1	Br > 经 C2 的环路径 > 经 C6 的环路径 > H	S
C3	经 C4 的环路径 > 经 C2 的环路径 > 甲基 > H	S
C4	经 C3 的环路径 > 经 C5 的环路径 > 甲基 > H	S

在 C1 处，两条环路径在最初的比较中优先级相同。经 C2 的路径首先到达带有甲基取代基的 C3，因此优先于经 C6 的路径。

在 C3 处，相邻的 C4 连接另外两个碳原子和一个氢原子，而 C2 连接另外一个碳原子和两个氢原子。因此，C4 路径的优先级更高。在 C4 处进行类似比较，C3 路径的优先级更高。

为了明确空间构型的判定，可使用一个等效的平面六边形，将 C1 放在右侧并按顺时针方向编号，其中：

- C1 上连接溴的键为虚线键；
- C3 上连接甲基的键为虚线键；
- C4 上连接甲基的键为实楔形键。

在 C1 和 C3 处，投影中的优先次序为顺时针，但氢原子朝向观察者，因此需将判定结果反转，得到 S。在 C4 处，氢原子背向观察者，优先次序为逆时针，同样得到 S。

因此，

$$\boxed{(1S, 3S, 4S)},$$

即选项 **5**。

采用系统命名所用的最低位次编号方式，该分子为 **(1S,2S,4S)-4-溴-1,2-二甲基环己烷**，`Br[C@@H]1C[C@H](C)[C@@H](C)CC1`。该 SMILES 指定了构型；图示还进一步指定了三个取代基均处于平伏键位置的椅式构象。

5.7 — 形式电荷

对于一个原子，

$$\mathrm{FC} = V - N_{\mathrm{nonbonding}} - \frac{N_{\mathrm{bonding}}}{2},$$

其中，V 为中性原子的价电子数。

在 **N,N,O-三甲基羟胺** `CN(C)OC` 中，氮原子具有三个单键和一对孤电子对，而氧原子具有两个单键和两对孤电子对：

$$\mathrm{FC(N)} = 5 - 2 - 3 = 0, \qquad \mathrm{FC(O)} = 6 - 4 - 2 = 0.$$

两个原子均不带形式电荷。

作为比较，对全部五个结构进行形式电荷计算，结果如下：

选项	化合物及显式标明电荷的 SMILES	形式电荷
1	三甲胺—三甲基硼烷加合物，`C[N+](C)(C)[B-](C)(C)C`	氮 $+1$，硼 -1
2	N,N,O-三甲基羟胺，`CN(C)OC`	所有原子均不带电荷
3	重氮甲烷，`C=[N+]=[N-]`	中心氮 $+1$，末端氮 -1
4	三甲胺 N-氧化物，`C[N+](C)(C)[O-]`	氮 $+1$，氧 -1
5	三氟化硼—二甲醚加合物，`F[B-](F)(F)[O+](C)C`	硼 -1，氧 $+1$

在加合物 1 和 5 中，氮或氧的孤电子对提供给硼。当该供体—受体键按图示表示为单键时，四配位硼的形式电荷为 -1；供体原子的形式电荷为 $+1$。

因此，唯一不存在形式电荷分离的结构是**选项 2**。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 6：旋光性化合物 C12H16O 的结构

旋光性化合物 **A**（$\mathrm{C_{12}H_{16}O}$）的红外光谱中，除其他吸收外，在 3000 − 3500 $\mathrm{cm^{-1}}$ 处有强吸收，在 1580 和 1500 $\mathrm{cm^{-1}}$ 处有两个中等强度的吸收峰。该化合物不与 2,4-二硝基苯肼（2,4-D）反应。用 $\mathrm{I_2/NaOH}$ 处理时，**A** 被氧化，并发生阳性碘仿反应。

A 经臭氧分解（1. $\mathrm{O_3}$；2. $\mathrm{Zn,\ H^+}$）生成 **B**（$\mathrm{C_9H_{10}O}$）和 **C**（$\mathrm{C_3H_6O_2}$）。**B** 和 **C** 与 2,4-D 反应时均产生沉淀，且只有 **C** 与 Tollens 试剂反应呈阳性。**B** 的硝化反应（$\mathrm{HNO_3/H_2SO_4}$）可能生成两种一硝基化合物 **D** 和 **E**，但实际操作中只生成 **D**。

将 **C** 与 Tollens 试剂反应所得的产物酸化后加热，得到化合物 **F**（$\mathrm{C_6H_8O_4}$）。该化合物在 3100 $\mathrm{cm^{-1}}$ 以上没有红外吸收。

6.1 根据上述信息，画出化合物 **A** — **F** 的结构式，并给出完整的反应流程，包括（2,4-D）以及 Tollens 反应和碘仿反应的产物。

6.2 画出 R 构型的 **C**。将其转换为 Fischer 投影式，并指出它是 D 构型还是 L 构型。

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1.** 各化合物的构造如下：

化合物	名称及结构描述	SMILES
A	4–(4–甲基苯基)戊–3–烯–2–醇；$\mathrm{CH_3CH(OH)CH{=}C(CH_3)C_6H_4CH_3}$，苯环上的取代基处于对位	`CC(O)C=C(C)c1ccc(C)cc1`
B	4–甲基苯乙酮，或 1–(4–甲基苯基)乙–1–酮	`CC(=O)c1ccc(C)cc1`
C	2–羟基丙醛，俗称乳醛	`CC(O)C=O`
D	1–(4–甲基–3–硝基苯基)乙–1–酮；实际观察到的硝化产物	`CC(=O)c1cc([N+](=O)[O-])c(C)cc1`
E	1–(4–甲基–2–硝基苯基)乙–1–酮；另一种可能的硝化产物	`CC(=O)c1c([N+](=O)[O-])cc(C)cc1`
F	丙交酯，或 3,6–二甲基–1,4–二氧六环–2,5–二酮；一种环状二酯	`CC1OC(=O)C(C)OC1=O`

A 的绝对构型和烯键的几何构型均未指定。因此，表中未标明立体化学；具体可能的立体构型将在下文讨论。

所要求的反应产物如下：

反应	产物名称	SMILES
B 与 2,4–D 反应	4–甲基苯乙酮 2,4–二硝基苯腙	`CC(=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])c1ccc(C)cc1`
C 与 2,4–D 反应	乳醛 2,4–二硝基苯腙	`CC(O)C=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]`
C 经 Tollens 试剂氧化	乳酸根，或 2–羟基丙酸根	`CC(O)C(=O)[O-]`
乳酸根酸化	乳酸，或 2–羟基丙酸	`CC(O)C(=O)O`
A 的碘仿反应	3–(4–甲基苯基)丁–2–烯酸钠	`[Na+].O=C([O-])C=C(C)c1ccc(C)cc1`
碘仿沉淀	三碘甲烷，即碘仿	`IC(I)I`

- **6.2.** 所要求的对映异构体是 **(2R)–2–羟基丙醛**，`C[C@@H](O)C=O`。其 Fischer 投影式中，CHO 在上方，$\mathrm{CH_3}$ 在下方，OH 在右侧，H 在左侧。它是 **D–乳醛**。

解答

6.1

官能团和臭氧分解片段的鉴定。

A 的不饱和度为

$$\mathrm{DBE} = \frac{2(12) + 2 - 16}{2} = 5.$$

1580 和 1500 cm^{-1} 处的吸收表明存在芳香环，占四个不饱和度。剩余的一个不饱和度对应于臭氧分解时被断裂的烯键。

3000–3500 cm^{-1} 处的强吸收表明存在醇羟基。2,4-D 检验呈阴性，与不存在醛基或酮基相符。氧化后碘仿反应呈阳性，说明存在带甲基的仲醇结构单元：

$$-\mathrm{CH(OH)CH_3}.$$

两种臭氧分解产物的 2,4-D 检验均呈阳性，说明它们都含有羰基。**B** 不能还原 Tollens 试剂，因此是酮。它唯一的氧原子就是羰基氧，所以原有的醇羟基必定位于 **C** 中。

C 只有三个碳原子，必须同时容纳保留下来的 $-\mathrm{CH(OH)CH_3}$ 单元和一个羰基碳。因此，

$$\boxed{\mathbf{C} = \mathrm{CH_3CH(OH)CHO}},$$

即乳醛，它能发生所观察到的 Tollens 反应。

B 及其硝化产物的鉴定。

芳香酮 **B** 的分子式为 $\mathrm{C_9H_{10}O}$。仅存在两种不同的芳环一硝化产物，说明苯环上有两个不同的取代基，且处于对位。因此，**B** 是 4-甲基苯乙酮：

$$\boxed{\mathbf{B} = 4\text{-}\mathrm{CH_3C_6H_4COCH_3}}.$$

将连接乙酰基的苯环碳原子编号为 1 位，则甲基位于 4 位。其余位置构成两组等价位置：

- 3 位和 5 位处于**乙酰基的间位、甲基的邻位**。
- 2 位和 6 位处于**乙酰基的邻位、甲基的间位**。

乙酰基使亲电取代优先发生在间位，而甲基使其优先发生在邻位和对位。因此，二者都使取代优先发生在 3 位和 5 位，生成 **D**，即 1-(4-甲基-3-硝基苯基)乙-1-酮。在 2 位或 6 位发生取代则会生成 **E**。

配平后的硝化反应方程式为

$$\mathrm{C_9H_{10}O + HNO_3} \xrightarrow{\mathrm{H_2SO_4}} \mathrm{C_9H_9NO_3 + H_2O}, \qquad \mathbf{B} \longrightarrow \mathbf{D}.$$

重建 A 的结构。

逆向还原臭氧分解过程：去掉 **B** 和 **C** 的羰基氧，并用双键连接它们的羰基碳。得到

$$\boxed{\mathbf{A} = 4\text{-}\mathrm{CH_3C_6H_4C(CH_3){=}CHCH(OH)CH_3}}.$$

连接羟基的碳原子是立体中心。其两种可能的构型表示如下：

- **(2R)-4-(4-甲基苯基)戊-3-烯-2-醇：** `C[C@@H](O)C=C(C)c1ccc(C)cc1`
- **(2S)-4-(4-甲基苯基)戊-3-烯-2-醇：** `C[C@H](O)C=C(C)c1ccc(C)cc1`

所给信息既不能确定绝对构型，也不能确定烯键的几何构型。

在下列反应方程式中，用 Ar 表示 **4-甲基苯基**，即 $4\text{-}\mathrm{CH_3C_6H_4}$。臭氧分解并经还原性后处理的配平净反应方程式为

$$\mathrm{ArC(CH_3){=}CHCH(OH)CH_3 + O_3 + Zn + 2\,H^+ \longrightarrow ArCOCH_3 + CH_3CH(OH)CHO + Zn^{2+} + H_2O.}$$

因此，两种有机产物分别为 **B** 和 **C**。

2,4-D 反应。

该试剂是 **2,4-二硝基苯肼**，`NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]`。

用 Q 表示其中的 **2,4-二硝基苯基**，即 $2,4\text{-}(\mathrm{NO_2})_2\mathrm{C_6H_3}$，则该试剂可写为 $\mathrm{H_2NNHQ}$。羰基化合物发生酸催化缩合反应：

$$\mathrm{ArCOCH_3 + H_2NNHQ \xrightarrow{H^+} ArC(CH_3){=}NNHQ + H_2O,}$$

$$\mathrm{CH_3CH(OH)CHO + H_2NNHQ \xrightarrow{H^+} CH_3CH(OH)CH{=}NNHQ + H_2O.}$$

这些反应生成答案中列出的两种腙沉淀。题目未指定它们的亚胺几何构型。**A** 没有羰基，因此不发生这种缩合反应。

Tollens 氧化及 F 的形成。

Tollens 试剂将 **C** 的醛基氧化为羧酸根，同时析出银：

$$\mathrm{CH_3CH(OH)CHO + 2\,[Ag(NH_3)_2]^+ + 3\,OH^- \longrightarrow CH_3CH(OH)COO^- + 2\,Ag\,(s) + 4\,NH_3 + 2\,H_2O.}$$

有机产物是**乳酸根**。酸化后生成**乳酸**：

$$\mathrm{CH_3CH(OH)COO^- + H^+ \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH.}$$

随后，两个乳酸分子在加热时发生两次酯化反应：

$$\mathrm{2\,CH_3CH(OH)COOH \xrightarrow{\Delta} C_6H_8O_4 + 2\,H_2O.}$$

产物是 **F**，即丙交酯。画其结构时，按下列顺序构建一个六元环：

$$\mathrm{O{-}CH(CH_3){-}C(=O){-}O{-}CH(CH_3){-}C(=O)}$$

并将末端的羰基碳连接回第一个氧原子。

这种环状二酯具有两个羰基和一个环，与其三个不饱和度相符。两个醇羟基和两个羧基均已参与反应，因此在 3100 $\mathrm{cm^{-1}}$ 以上没有 O–H 吸收。题目未确定它的绝对立体构型。

A 的碘仿反应。

首先，仲醇被氧化为 **4-(4-甲基苯基)戊-3-烯-2-酮**，`CC(=O)C=C(C)c1ccc(C)cc1`：

$$\mathrm{ArC(CH_3){=}CHCH(OH)CH_3 + I_2 + 2\,OH^- \longrightarrow ArC(CH_3){=}CHCOCH_3 + 2\,I^- + 2\,H_2O.}$$

生成的甲基酮发生卤仿反应：

$$\mathrm{ArC(CH_3){=}CHCOCH_3 + 3\,I_2 + 4\,OH^- \longrightarrow ArC(CH_3){=}CHCOO^- + CHI_3\,(s) + 3\,I^- + 3\,H_2O.}$$

因此，在氢氧化钠溶液中的总反应方程式为

$$\boxed{\mathrm{ArC(CH_3){=}CHCH(OH)CH_3 + 4\,I_2 + 6\,NaOH \longrightarrow ArC(CH_3){=}CHCOONa + CHI_3\,(s) + 5\,NaI + 5\,H_2O}.$$

黄色沉淀是**碘仿**；另一种有机产物是 **3-(4-甲基苯基)丁-2-烯酸钠**。

这些方程式中出现的小分子或离子副产物为水 `O`、锌(II)离子 `[Zn+2]`、银 `[Ag]`、氨 `N`、碘离子 `[I-]` 和碘化钠 `[Na+].[I-]`。

6.2

对于乳醛，立体中心碳原子上各基团的 CIP 优先顺序为

$$\boxed{\mathrm{OH} \;>\; \mathrm{CHO} \;>\; \mathrm{CH_3} \;>\; \mathrm{H}}.$$

氧的优先级最高。比较两个以碳相连的取代基时，醛基碳视为与 $\mathrm{O},\mathrm{O},\mathrm{H}$ 相连，而甲基碳与 $\mathrm{H},\mathrm{H},\mathrm{H}$ 相连。因此，醛基的优先级高于甲基。

画 **R–乳醛** 时，使连接氢原子的键背向观察者。沿该方向观察，将 OH 放在 12 点钟方向，CHO 放在 4 点钟方向，$\mathrm{CH_3}$ 放在 8 点钟方向。$1 \to 2 \to 3$ 的顺序为顺时针。

其 Fischer 投影式为

$$\begin{array}{ccc} & \mathrm{CHO} & \\ & | & \\ \mathrm{H} & -\mathrm{C}- & \mathrm{OH} \\ & | & \\ & \mathrm{CH_3} & \end{array}$$

水平键朝向观察者，竖直键背向观察者。投影中的顺序 $1 \to 2 \to 3$ 为逆时针，但氢原子朝向观察者，因此反转后得到 **R** 构型。

醛基在上方、羟基在右侧，因此这是 **D 构型**：

$$\boxed{\text{(R)–乳醛是 D–乳醛}}$$

其立体化学 SMILES 为 `C[C@@H](O)C=O`。

解答已与官方解答核对。

题目 7：理想气体的膨胀与制冷循环

7.1 当单原子理想气体从体积 V_1 可逆膨胀至体积 V_2 时，环境对系统所做的功为

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

在此式中，w 为功，p 为气体的压强。

求一摩尔理想气体在温度 $T = 300.0\ \mathrm{K}$ 下，从 $V_1 = 1.00\ \mathrm{dm^3}$ 等温膨胀至 $V_2 = 20.0\ \mathrm{dm^3}$ 时所做的功。

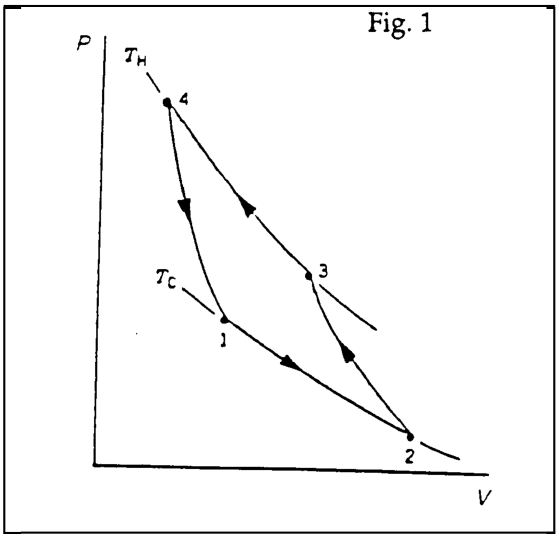
已知：气体常数 $R = 8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$。

7.2 求在 7.1 所述过程中必须向气体提供多少热量。

7.3 气体在绝热膨胀过程中所做的功比在等温膨胀过程中少。这是否是因为绝热膨胀具有下列特征（勾选你认为最重要的一项所对应的方框）。

1	气体的体积保持不变
2	膨胀总是不可逆的
3	没有向气体提供热量

7.4 图 1 所示的循环过程示意图展示了以理想气体为工作介质的制冷系统中的四个步骤。判断该过程中的等温步骤和绝热步骤。这里，T_{H} 和 T_{C} 分别表示高温和低温。指出每个步骤是绝热过程还是等温过程。



题目译自官方英文原文。

答案

- **7.1:** $w = -7.47\ \mathrm{kJ}$，采用题目所述的对气体做功的符号约定。
- **7.2:** $q = +7.47\ \mathrm{kJ}$；必须向气体提供这些热量。
- **7.3:** 勾选**方框 3：“没有向气体提供热量。”**
- **7.4:** $1 \to 2$：在 T_{C} 下等温膨胀；$2 \to 3$：绝热压缩；$3 \to 4$：在 T_{H} 下等温压缩；$4 \to 1$：绝热膨胀。

解答

7.1

对于理想气体，

$$pV = nRT.$$

由于膨胀是等温的，T 保持不变，因此

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT\ln\!\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

代入已知量，

$$\begin{aligned} w &= -(1\ \mathrm{mol})(8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}})(300.0\ \mathrm{K})\ln\!\left(\frac{20.0\ \mathrm{dm^3}}{1.00\ \mathrm{dm^3}}\right) \\ &= -7471.96\ \mathrm{J} \\ &= \boxed{-7.47\ \mathrm{kJ}}. \end{aligned}$$

体积之比是无量纲的。负号表示气体对环境做功：气体对外做的功为 $7.47\ \mathrm{kJ}$。

7.2

将功定义为**对气体**所做的功时，热力学第一定律为

$$\Delta U = q + w.$$

对于单原子理想气体，

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T.$$

温度保持不变，因此 $\Delta U = 0$。所以，

$$q = -w = \boxed{+7.47\ \text{kJ}}.$$

因此，气体必须吸收 $7.47\ \text{kJ}$ 的热量，以补偿以功的形式传递给环境的能量。

7.3

正确选项是 **3：没有向气体提供热量。**

在绝热过程中，$q = 0$。膨胀时气体对外做功，因此其内能减小：

$$\Delta U = w < 0.$$

因此，其温度降低。比较从相同初态膨胀至相同终态体积的可逆膨胀过程可知，在每个中间体积处，绝热膨胀气体的压强都低于等温膨胀气体的压强。

对于单原子理想气体，$\gamma = C_p/C_V = 5/3$。因此，当 $V > V_1$ 时，

$$p_{\text{ad}} = p_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^{5/3} < p_1 \left(\frac{V_1}{V}\right) = p_{\text{iso}}.$$

因此，绝热膨胀的压强—体积曲线下的面积 $\int p\,dV$ 较小，所以气体对外做的功较少。

选项 1 不正确，因为膨胀过程中体积增大。选项 2 不正确，因为绝热膨胀可以是可逆的。

7.4

经过状态 1 和 2 的下方曲线是温度为 T_{C} 的等温线；经过状态 3 和 4 的上方曲线是温度为 T_{H} 的等温线。连接这两条等温线的曲线段为绝热线。

步骤	判断	理由
$1 \to 2$	**在 T_{C} 下等温膨胀**	体积沿低温等温线增大。气体在做功的同时吸收热量，使温度保持不变。
$2 \to 3$	**绝热压缩**	体积减小，且无热量交换。外界对气体做功，使其温度从 T_{C} 升高至 T_{H}。
$3 \to 4$	**在 T_{H} 下等温压缩**	体积沿高温等温线减小。气体放出热量，使温度保持不变。
$4 \to 1$	**绝热膨胀**	体积增大，且无热量交换。气体对外做功，温度从 T_{H} 降低至 T_{C}。

这些判断也与曲线的斜率一致：等温线遵循 $pV =$ 常数，而可逆绝热线遵循 $pV^{5/3} =$ 常数，且在给定状态处更陡。

解答已与官方解答核对。

题目 8：铀和钌–97的放射性衰变

阿伏伽德罗常数：$6.022 \cdot 10^{23}$

8.1 一个 ^{238}U 原子经过一系列 α 衰变和 β^- 衰变，最终变为稳定的 ^{206}Pb。

i) 一个最初为 $^{238}\mathrm{U}$ 的原子在变为稳定原子之前，要经历多少次 α 衰变和多少次 β^- 衰变?

ii) 下列十种核素中，有一种可由 $^{238}\mathrm{U}$ 经一系列衰变生成。是哪一种?

$^{235}\mathrm{U}$、$^{234}\mathrm{U}$、$^{228}\mathrm{Ac}$、$^{224}\mathrm{Ra}$、$^{224}\mathrm{Rn}$、$^{220}\mathrm{Rn}$、$^{215}\mathrm{Po}$、$^{212}\mathrm{Po}$、$^{212}\mathrm{Pb}$、$^{211}\mathrm{Pb}$。

8.2 在热中子诱发的裂变过程中，$^{235}\mathrm{U}$ 与一个中子反应，分裂成具有高能量的碎片，并且（通常）产生 2–3 个新中子。

我们考虑一次裂变事件：

$$^{235}\mathrm{U} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{137}\mathrm{Te} + \mathrm{X} + 2\,\mathrm{n}$$

确定碎片 X。

8.3 $^{238}\mathrm{U}$ 的半衰期为 4.5×10^9 年，$^{235}\mathrm{U}$ 的半衰期为 7.0×10^8 年。天然铀由 99.28 % 的 $^{238}\mathrm{U}$ 和 0.72 % 的 $^{235}\mathrm{U}$ 组成。

i) 计算天然铀中这两种铀同位素的衰变速率之比。

ii) 某矿物中铀的质量分数为 50 %。计算 1.0 kg 该矿物中 $^{238}\mathrm{U}$ 的衰变速率。

8.4 已知下列放射性衰变序列：

$$^{97}\mathrm{Ru} \rightarrow {}^{97}\mathrm{Tc} \rightarrow {}^{97}\mathrm{Mo\ (stable)}.$$

半衰期：$^{97}\mathrm{Ru}$：2.7 天；$^{97}\mathrm{Tc}$：2.6×10^6 年

在 $t = 0$ 时，一个仅含 $^{97}\mathrm{Ru}$ 的放射源的衰变速率为 1.0×10^9 Bq。

i) 在 $t = 6.0$ 天时，该放射源的总衰变速率是多少?

ii) 在 $t = 6000$ 年时，该放射源的总衰变速率是多少?

题目译自官方英文原文。

答案

- **8.1(i):** 8 次 α 衰变和 6 次 β^- 衰变。
- **8.1(ii):** 铀–234，$^{234}\mathrm{U}$。
- **8.2:** 锆–97，$^{97}_{40}\mathrm{Zr}$。
- **8.3(i):** $R_{238}/R_{235} \approx 21$，即约为 $21:1$。
- **8.3(ii):** $R_{238} = 6.1 \times 10^6\,\mathrm{Bq}$。
- **8.4(i):** $R_{\mathrm{total}}(6.0\,\mathrm{days}) = 2.1 \times 10^8\,\mathrm{Bq}$。
- **8.4(ii):** $R_{\mathrm{total}}(6000\,\mathrm{years}) = 2.8\,\mathrm{Bq}$。

解答

8.1(i)

一次 α 衰变使质量数减少 4，原子序数减少 2。一次 β^- 衰变使质量数保持不变，原子序数增加 1。

因此，α 衰变的次数为

$$n_\alpha = \frac{238 - 206}{4} = \boxed{8}.$$

铀的原子序数为 92，铅的原子序数为 82。因此，

$$92 - 2n_\alpha + n_{\beta^-} = 82,$$

由此得到

$$n_{\beta^-} = 82 - 92 + 16 = \boxed{6}.$$

总核反应方程式为

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{206}_{82}\mathrm{Pb} + 8\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + 6\,{}^{0}_{-1}\mathrm{e} + 6\bar{\nu}_e,$$

其中，$\bar{\nu}_e$ 表示每次 β^- 衰变中放出的电子反中微子。

8.1(ii)

经过任意次数 k 的 α 衰变后，质量数必为

$$A = 238 - 4k.$$

由于 β^- 衰变不改变 A，该衰变系中的每一种核素均满足 $A \equiv 2 \pmod 4$。在所列的十种核素中，只有 $^{234}\mathrm{U}$ 满足这一条件。

它通过下列衰变序列生成

$$\begin{aligned}
^{238}_{92}\mathrm{U} &\longrightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He},\\
^{234}_{90}\mathrm{Th} &\longrightarrow {}^{234}_{91}\mathrm{Pa} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + \bar{\nu}_e,\\
^{234}_{91}\mathrm{Pa} &\longrightarrow {}^{234}_{92}\mathrm{U} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + \bar{\nu}_e.
\end{aligned}$$

因此，答案为**铀–234**，$^{234}\mathrm{U}$。

8.2

由质量数守恒可得

$$235 + 1 = 137 + A_X + 2,$$

所以

$$A_X = 97.$$

碲的原子序数为 52。由核电荷守恒可得

$$92 = 52 + Z_X, \qquad Z_X = 40.$$

原子序数为 40 的元素是锆。因此，X 为**锆–97**，配平后的裂变方程式为

$$\boxed{{}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{137}_{52}\mathrm{Te} + {}^{97}_{40}\mathrm{Zr} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}}.$$

8.3(i)

放射性同位素的衰变速率，即放射性活度，为

$$R = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N.$$

将所给的同位素丰度视为原子数分数，

$$\frac{R_{238}}{R_{235}} = \frac{N_{238}}{N_{235}} \frac{T_{1/2,235}}{T_{1/2,238}} = \frac{0.9928}{0.0072} \frac{7.0 \times 10^{8}}{4.5 \times 10^{9}} = 21.45.$$

因此，

$$\boxed{R_{238} : R_{235} \approx 21 : 1}.$$

8.3(ii)

矿物中铀的质量为

$$m_U = (1.0\,\mathrm{kg})(0.50) = 0.50\,\mathrm{kg} = 500\,\mathrm{g}.$$

以同位素的质量数近似表示其摩尔质量的数值，则该铀的平均摩尔质量为

$$\overline{M}_U = [0.9928(238) + 0.0072(235)]\,\mathrm{g\,mol^{-1}} = 237.9784\,\mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

因此，$^{238}\mathrm{U}$ 的原子数为

$$N_{238} = 0.9928\,\frac{500\,\mathrm{g}}{237.9784\,\mathrm{g\,mol^{-1}}}(6.022\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}) = 1.2561\times10^{24}.$$

利用 $1\,\mathrm{year} = 365\times24\times3600\,\mathrm{s}$，

$$R_{238} = \frac{(\ln 2)(1.2561\times10^{24})}{(4.5\times10^{9})(365)(24)(3600)\,\mathrm{s}} = 6.1354\times10^{6}\,\mathrm{s^{-1}}.$$

由于 $1\,\mathrm{Bq} = 1\,\mathrm{s^{-1}}$，

$$\boxed{R_{238} = 6.1\times10^{6}\,\mathrm{Bq}}.$$

这是 $^{238}\mathrm{U}$ 本身的放射性活度。

8.4 — 两个小问均用到的衰变方程

设 λ_R 和 λ_T 分别为 $^{97}\mathrm{Ru}$ 和 $^{97}\mathrm{Tc}$ 的衰变常数：

$$\lambda_R = \frac{\ln 2}{2.7(86400)\,\mathrm{s}} = 2.9713\times10^{-6}\,\mathrm{s^{-1}},$$

$$\lambda_T = \frac{\ln 2}{(2.6\times10^{6})(365)(86400)\,\mathrm{s}} = 8.4537\times10^{-15}\,\mathrm{s^{-1}}.$$

初始放射性活度 $R_0 = 1.0\times10^{9}\,\mathrm{Bq}$ 对应于

$$N_0 = \frac{R_0}{\lambda_R} = 3.3655\times10^{14}$$

个钌原子。

母体和子体的原子数满足

$$\frac{dN_R}{dt} = -\lambda_R N_R, \qquad \frac{dN_T}{dt} = \lambda_R N_R - \lambda_T N_T.$$

在 $N_R(0) = N_0$ 和 $N_T(0) = 0$ 的条件下，它们的放射性活度为

$$R_R(t) = R_0 e^{-\lambda_R t},$$

$$R_T(t) = R_0\,\frac{\lambda_T}{\lambda_R - \lambda_T}\left(e^{-\lambda_T t} - e^{-\lambda_R t}\right).$$

由于 $^{97}\mathrm{Mo}$ 是稳定的，

$$R_{\mathrm{total}}(t) = R_R(t) + R_T(t).$$

8.4(i)

经过 6.0 天后，钌的放射性活度为

$$R_R = (1.0 \times 10^9)\, 2^{-6.0/2.7} = 2.1431 \times 10^8\,\mathrm{Bq}.$$

由上述表达式得到的子体放射性活度仅为

$$R_T = 2.2354\,\mathrm{Bq}.$$

在所给数据的精度下，这一数值可以忽略。因此

$$\boxed{R_{\mathrm{total}}(6.0\,\mathrm{days}) = 2.1 \times 10^8\,\mathrm{Bq}}.$$

8.4(ii)

经过 6000 年后，最初的钌几乎全部衰变。由于钌的衰变仅需数天，因此锝的原子数可以非常精确地近似表示为

$$N_T(t) \simeq N_0\, 2^{-t/T_{1/2,T}}.$$

其剩余比例为

$$2^{-6000/(2.6\times 10^6)} = 0.99840.$$

因此，

$$\begin{aligned} R_{\mathrm{total}} &\simeq \lambda_T N_0\, 2^{-6000/(2.6\times 10^6)} \\ &= (8.4537 \times 10^{-15}\,\mathrm{s}^{-1})(3.3655 \times 10^{14})(0.99840) \\ &= 2.8406\,\mathrm{Bq}. \end{aligned}$$

所以

$$\boxed{R_{\mathrm{total}}(6000\,\mathrm{years}) = 2.8\,\mathrm{Bq}}.$$

解答已与官方解答核对。