

IChO 2003

理论题与解答 · 希腊雅典 · 35 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2003/

题目 1：碘酸钍的溶解度

A 部分：普通化学

第 1 题

难溶性钍盐 $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ 的摩尔溶解度 s (mol dm^{-3}) 与其溶度积 K_{sp} 的关系由下列方程给出：

(a) $s = (K_{sp}/128)^{1/4}$ ☐

(b) $s = (K_{sp}/256)^{1/5}$ ☐

(c) $s = 256 K_{sp}^{1/4}$ ☐

(d) $s = (128 K_{sp})^{1/4}$ ☐

(e) $s = (256 K_{sp})^{1/5}$ ☐

(f) $s = (K_{sp}/128)^{1/5}/2$ ☐

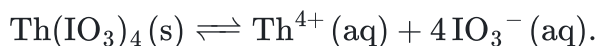
题目译自官方英文原文。

答案

- 1. (b) $s = \left(\frac{K_{sp}}{256}\right)^{1/5}$ 。仅在 (b) 旁的方框内作标记。

解答

1. 碘酸钍(IV) 按下式溶解：



溶解产生的离子是钍(IV) 离子 $[\text{Th}^{4+}]$ 和碘酸根离子 $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$ 。碘酸根的 SMILES 表示一种共振式；它并未编码该离子的三角锥形几何构型。

当摩尔溶解度为 s 时，每摩尔盐提供一摩尔钍(IV) 离子和四摩尔碘酸根离子。因此，浓度以 mol dm^{-3} 表示时，

$$[\text{Th}^{4+}] = s, \quad [\text{IO}_3^{-}] = 4s.$$

采用溶度积的浓度表达式，并省略纯固体项，得

$$K_{sp} = [\text{Th}^{4+}][\text{IO}_3^{-}]^4 = s(4s)^4 = 256s^5.$$

整理得,

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5},$$

即为选项 (b)。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 2: 盐酸中氢离子的精确浓度

对于任意浓度 c_{HCl} 的 HCl 水溶液, 要精确计算其 $[\text{H}^+]$, 必须使用下列哪一个方程?
($K_w = 1 \times 10^{-14}$)。

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ ()
- (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$ ()
- (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$ ()
- (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$ ()

题目译自官方英文原文。

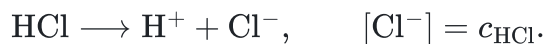
答案

- 2: (b)。仅在下式旁的方框中作标记

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

解答

2. 在本题所假定的模型中, 氯化氢 c1 完全电离为氢离子 (质子) $[\text{H}^+]$ 和氯离子 $[\text{Cl}^-]$ 。沿用题目中表示水溶液中氢离子的 H^+ 记号,



水 o 也会发生自电离, 生成氢离子和氢氧根离子 $[\text{OH}^-]$:



因此,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^]}.$$

电中性要求正、负电荷的总浓度相等:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-].$$

代入可得

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

即为选项 (b)。

等价地, 令 $h = [\text{H}^+]$,

$$h^2 - c_{\text{HCl}}h - K_w = 0.$$

具有物理意义的正根为

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_w}}{2}.$$

当浓度以 mol L^{-1} 为单位表示时, 给定的浓度积为 $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ 。当 $c_{\text{HCl}} \rightarrow 0$ 时, 该表达式正确地趋于

$$[\text{H}^+] \rightarrow \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

选项 (a) 忽略了水的贡献, 仅在 $c_{\text{HCl}} \gg \sqrt{K_w}$ 时可作为近似。选项 (c) 所加的是 K_w , 而非氢氧根离子的浓度; 选项 (d) 的电荷平衡式中符号有误。这里所称的精确性, 是在本题所采用的完全电离、以浓度表示平衡关系的模型范围内而言的。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 3: 关于葡萄糖溶液的叙述

葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 的摩尔质量为 180 g mol^{-1} , N_A 为阿伏伽德罗常数。下列叙述中哪一项不正确?

- (a) 将 90 g 葡萄糖溶于水, 配成 1000 cm^3 溶液, 即可得到 0.5 M 的葡萄糖水溶液。()
- (b) 物质的量为 1.00 mmol 的葡萄糖的质量为 180 mg 。()
- (c) 0.0100 mol 葡萄糖含有 $0.0100 \times 24 \times N_A$ 个原子。()
- (d) 90.0 g 葡萄糖含有 $3 \times N_A$ 个碳原子。()
- (e) 100 cm^3 的 0.10 M 溶液含有 18 g 葡萄糖。()

题目译自官方英文原文。

答案

- (a) 正确。
- (b) 正确。
- (c) 正确。
- (d) 正确。
- (e) 不正确: 该溶液含有 1.8 g 葡萄糖。

解答

葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 的开链结构连接关系可用 SMILES O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO 表示。此处省略了立体化学信息，因为它不影响这些计算。

我们使用

$$n = \frac{m}{M}, \quad c = \frac{n}{V},$$

其中, $M = 180 \text{ g mol}^{-1}$, V 为最终溶液的体积, 以升为单位。

(a) 葡萄糖的物质的量为

$$n = \frac{90 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}.$$

由于 $1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L}$,

$$c = \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol L}^{-1} = 0.5 \text{ M}.$$

该叙述正确。

(b) 将毫摩尔换算为摩尔, 得

$$m = nM = (1.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = 0.180 \text{ g} = 180 \text{ mg}.$$

该叙述正确。

(c) 每个葡萄糖分子含有

$$6 + 12 + 6 = 24 \text{ 个原子}.$$

该样品含有 $0.0100N_A$ 个葡萄糖分子, 因此其原子总数为

$$N_{\text{原子}} = 24 \times 0.0100N_A = 0.240N_A.$$

该叙述正确。

(d) 葡萄糖的物质的量为

$$n = \frac{90.0 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol}.$$

每个葡萄糖分子含有六个碳原子。因此, 该样品所含碳原子的数目为

$$N_{\text{碳原子}} = 6 \times 0.500N_A = 3.00N_A.$$

该叙述正确。

(e) 溶液的体积为

$$100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ L}.$$

因此,

$$n = cV = (0.10 \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 0.010 \text{ mol},$$

且

$$m = nM = (0.010 \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{1.8 \text{ g}}.$$

所述质量 18 g 是正确值的十倍。因此, (e) 是唯一不正确的叙述。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 4: 液体中的分子数

若液态化合物 B 的密度为 ρ (单位为 g cm^{-3}) , M 为 B 的摩尔质量, N_A 为阿伏伽德罗常数, 则 1 dm^3 该化合物中 B 的分子数为:

(a) $(1000 \times \rho)/(M \times N_A)$ ()

(b) $(1000 \times \rho \times N_A)/M$ ()

(c) $(N_A \times \rho)/(M \times 1000)$ ()

(d) $(N_A \times \rho \times M)/1000$ ()

题目译自官方英文原文。

答案

- 4. (b) $N = \frac{1000\rho N_A}{M}$ 个分子。在 (b) 旁的方框内作标记; 其余方框留空。

解答

体积为

$$V = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3.$$

液体的质量为 $m = \rho V$, 其物质的量为

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}.$$

将物质的量乘以阿伏伽德罗常数, 即得分子数:

$$N = nN_A = \frac{\rho V N_A}{M}.$$

当 ρ 以 g cm^{-3} 为单位、 M 以 g mol^{-1} 为单位、 N_A 以 mol^{-1} 为单位时, 代入可得

$$N = \frac{1000\rho N_A}{M}.$$

各单位相互约去, 符合计数结果应为无量纲数的要求:

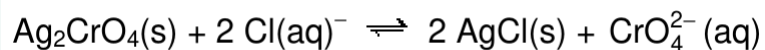
$$\frac{(\text{g cm}^{-3})(\text{cm}^3)}{\text{g mol}^{-1}} \text{mol}^{-1} = 1.$$

因此, (b) 正确。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 5：将铬酸银转化为氯化银

反应：



的平衡常数由下式给出：

(a) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()

(b) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \times K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()

(c) $K = K_{sp}(\text{AgCl})/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()

(d) $K = K_{sp}(\text{AgCl})^2/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()

(e) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})$ ()

题目译自官方英文原文。

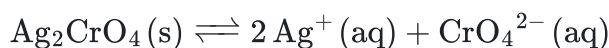
答案

- (a) 正确。勾选此框： $K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}$ 。
- (b) 错误；留空。
- (c) 错误；留空。
- (d) 错误；留空。
- (e) 错误；留空。

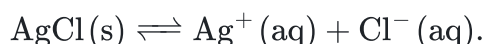
解答

涉及的物种有铬酸银 $[\text{Ag}^+]\cdot[\text{Ag}^+]\cdot[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 、氯化银 $[\text{Ag}^+]\cdot[\text{Cl}^-]$ 、银(I)离子 $[\text{Ag}^+]$ 、氯离子 $[\text{Cl}^-]$ 和铬酸根离子 $[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。这些盐的 SMILES 表示其组成离子及化学计量比；其固体形成延展的离子晶格。铬酸根离子中，铬原子周围呈四面体配位结构。

两个溶解平衡为



和

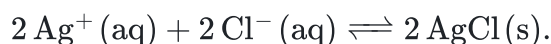


采用无量纲活度，并将各纯固体的活度取为 1，得

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a(\text{Ag}^+)^2 a(\text{CrO}_4^{2-}),$$

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-).$$

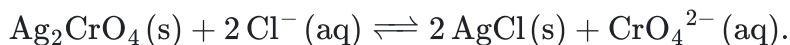
将第二个平衡反向，并将其化学计量系数加倍：



将平衡反向时，其平衡常数取倒数；将化学计量系数加倍时，平衡常数变为原来的平方。因此，该沉淀反应的平衡常数为

$$\frac{1}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

将此反应与铬酸银的溶解反应相加，消去银离子，即得到所需反应：



反应相加时，平衡常数相乘，因此

$$K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

等价地，将溶度积表达式相除，得

$$K = \frac{a(\text{CrO}_4^{2-})}{a(\text{Cl}^-)^2},$$

这恰好是题述反应的平衡常数表达式。因此，(a) 为正确选项。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 6：配制磷酸盐缓冲溶液

向 100.0 cm^3 的 $0.100 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ 溶液中加入多少 cm^3 的 1.00 M NaOH 溶液，才能得到 pH 约为 7.2 的磷酸盐缓冲溶液？（ H_3PO_4 的 pK 值为 $pK_1 = 2.1$ 、 $pK_2 = 7.2$ 、 $pK_3 = 12.0$ ）

- (a) 5.0 cm^3 ()
- (b) 10.0 cm^3 ()
- (c) 15.0 mL ()
- (d) 20.0 mL ()

题目译自官方英文原文。

答案

- 6. (c): 加入 $15.0 \text{ cm}^3 = 15.0 \text{ mL}$ 的 1.00 M 氢氧化钠溶液。

解答

6. 与 $pK_2 = 7.2$ 对应的缓冲对为：

- 磷酸二氢根离子， H_2PO_4^- ： $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}-]$ 。
- 磷酸氢根离子， HPO_4^{2-} ： $\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}-])[\text{O}-]$ 。

亨德森—哈塞尔巴尔赫方程为

$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

因此, 要使 $pH = pK_2 = 7.2$, 这两种离子的浓度必须相等, 因而其物质的量也必须相等。由于 pK_1 和 pK_3 与该 pH 相差很大, 在此 pH 下可以忽略磷酸的其他存在形式。

初始时, 磷酸 H_3PO_4 ($\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$) 的物质的量为

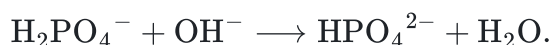
$$n_0 = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.1000 \text{ L}) = 0.0100 \text{ mol}.$$

氢氧化钠 ($[\text{Na}^+].[\text{OH}^-]$) 提供氢氧根离子 OH^- ($[\text{OH}^-]$)。首先, 一当量的氢氧根离子将磷酸中和为磷酸二氢根离子:



这一步消耗 0.0100 mol 的氢氧根离子。

接下来, 必须将一半的磷酸二氢根离子转化为磷酸氢根离子:



这一步又消耗了

$$\frac{0.0100}{2} = 0.00500 \text{ mol}$$

的氢氧根离子, 使两种缓冲组分各剩余 0.00500 mol。

在这些方程式中, H_2O 是水 (o); 钠离子 Na^+ ($[\text{Na}^+]$) 是旁观离子。

因此, 所需氢氧化钠的总物质的量为

$$n(\text{NaOH}) = 0.0100 + 0.00500 = 0.0150 \text{ mol},$$

由此得到

$$V = \frac{0.0150 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol L}^{-1}} = 0.0150 \text{ L} = \boxed{15.0 \text{ cm}^3}.$$

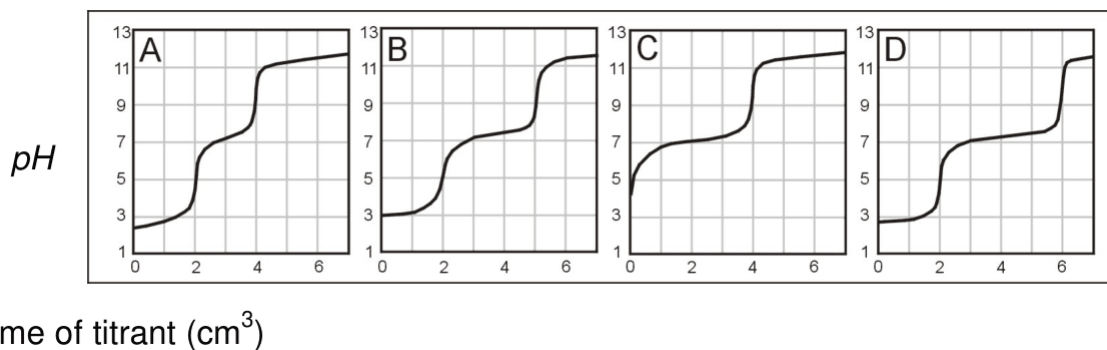
因此, 选择 (c)。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 7: 磷酸盐溶液的滴定曲线

用强碱标准溶液滴定含有 H_3PO_4 和/或 NaH_2PO_4 的溶液。将这些溶液的组成与图中所示的滴定曲线 (pH 随滴定剂体积的变化曲线) 对应起来:

(对于 H_3PO_4 : $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)



a) 试样仅含 H_3PO_4 。

曲线 A (), 曲线 B (), 曲线 C (), 曲线 D ()

b) 试样含有这两种物质, 其物质的量之比为 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$ 。

曲线 A (), 曲线 B (), 曲线 C (), 曲线 D ()

c) 试样含有这两种物质, 其物质的量之比为 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$ 。

曲线 A (), 曲线 B (), 曲线 C (), 曲线 D ()

题目译自官方英文原文。

答案

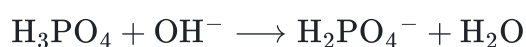
- a) 曲线 A。
- b) 曲线 B。
- c) 曲线 D。

解答

解释中所需的化学物种如下:

名称	化学式	SMILES
磷酸	H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
磷酸二氢钠	NaH_2PO_4	<chem>[Na+].O=P([O-])(O)O</chem>
磷酸二氢根离子	H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>
磷酸氢根离子	HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
氢氧根离子	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
水	H_2O	<chem>O</chem>

设磷酸和磷酸二氢钠的初始物质的量分别为 a 和 b mol。观察到的两个等当点对应于依次发生的中和反应



和



达到第一等当点需要 a mol 的氢氧根离子。此时, 溶液含有 $a + b$ mol 的磷酸二氢根离子, 因此达到第二等当点还需要 $a + b$ mol 的氢氧根离子。

因此，若碱的浓度为 c_B ，单位为 mol L^{-1} ，达到各等当点时所加入的碱的累计体积为 V_1, V_2 ，单位为升，则

$$c_B V_1 = a, \quad c_B V_2 = 2a + b.$$

由此可得，

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{b}{a}} \quad \text{且} \quad \boxed{a : b = V_1 : (V_2 - 2V_1)}.$$

各 pK_i 值相差很大，使这些中和阶段能够被区分。第一和第二等当点处的近似 pH 值分别为

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.65, \quad \frac{pK_2 + pK_3}{2} = 9.6,$$

这与图中所示的两处陡升相符。

a) 仅含磷酸

此时 $b = 0$ ，因此

$$V_2 = 2V_1.$$

曲线 A 的等当点分别位于约 2 cm^3 和 4 cm^3 处，因此满足这一条件。勾选曲线 A。

b) 物质的量之比为 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$

此时 $b/a = 1/2$ ，所以

$$\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{1}{2} = 2.5.$$

曲线 B 的等当点分别位于约 2 cm^3 和 5 cm^3 处。等价地，

$$a : b = 2 : (5 - 2 \times 2) = 2 : 1.$$

勾选曲线 B。

c) 物质的量之比为 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$

此时 $b/a = 1$ ，所以

$$\frac{V_2}{V_1} = 3.$$

曲线 D 的等当点分别位于约 2 cm^3 和 6 cm^3 处。因此，

$$a : b = 2 : (6 - 2 \times 2) = 2 : 2 = 1 : 1.$$

勾选曲线 D。

剩下的曲线 C 对应于仅含磷酸二氢钠的溶液。其起始 pH 接近两性物种磷酸二氢根离子溶液的 pH，约为 4.65，且没有初始的磷酸中和阶段。其明显的陡升对应于磷酸二氢根离子转化为磷酸氢根离子的过程。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：二甲肼与四氧化二氮推进剂

由 N,N-二甲肼 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 和 N_2O_4 （二者均为液体）组成的燃料/氧化剂体系常用于航天器推进。各组分按化学计量比混合，使产物仅为 N_2 、 CO_2 和 H_2O （在相同的反应条件下均为气体）。1 mol 的 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 可生成多少摩尔的气体？

- (a) 8 ()
- (b) 9 ()
- (c) 10 ()
- (d) 11 ()
- (e) 12 ()

题目译自官方英文原文。

答案

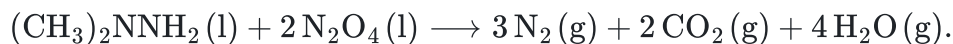
- 8. (b): 9 mol 气体。

解答

8. N,N-二甲胂 ($\text{CN}(\text{C})\text{N}$) 的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 。对于 1 mol 燃料：

- 根据碳原子守恒，生成 2 mol 二氧化碳， CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) 。
- 根据氢原子守恒，生成 4 mol 水， H_2O (O) 。
- 这些产物需要 $2(2) + 4 = 8$ mol 氧原子，由 2 mol 四氧化二氮， N_2O_4 ($[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$) 提供。
- 因此，反应物共含有 $2 + 2(2) = 6$ mol 氮原子，生成 3 mol 氮气， N_2 ($\text{N}\#\text{N}$) 。

配平后的反应方程式为



在所述条件下，三种产物均为气体，因此

$$n_{\text{气体}} = (3 + 2 + 4) \text{ mol} = \span style="border: 1px solid black; padding: 0 5px;">9 \text{ mol}.$$

因此，选择 (b)。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 9：电解水所需的电荷量

将 1 mol 水完全电解需要下列电荷量 (F 为法拉第常数)：

- (a) F ()
- (b) $(4/3) F$ ()
- (c) $(3/2) F$ ()
- (d) $2 F$ ()
- (e) $3 F$ ()

题目译自官方英文原文。

答案

- 9: (d) $2F$ 。在 (d) 对应的方框内做标记；其余方框留空。

解答

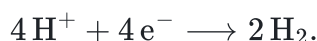
电解的总反应为



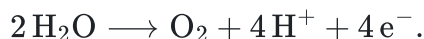
涉及的分子物种为水 (o)、氢气 ([H][H]) 和氧气 (o=o)。

采用酸性条件下的半反应方程式，其中氢离子为 H^+ ([H+])：

- 在阴极，发生还原反应：



- 在阳极，发生氧化反应：



将这两个半反应相加，即得上述总反应。因此，电解 2 mol 水需要有 4 mol 电子通过电路。对于 1 mol 水，

$$n(\text{e}^-) = 1 \text{ mol} \times \frac{4}{2} = 2 \text{ mol}.$$

根据法拉第定律，

$$Q = n(\text{e}^-)F = (2 \text{ mol})F.$$

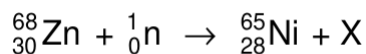
这就是**两个法拉第的电荷量**，在选项中写作 $2F$ ，因此 (d) 正确。通过两个电极的电荷量不能相加：通过两个电极的是同一份电荷。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 10：核反应中放出的粒子

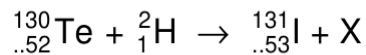
确定下列各核反应中的粒子 X：

a)



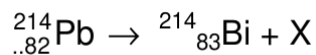
α 粒子 (), β 粒子 (), γ 光子 (), 中子 ()

b)



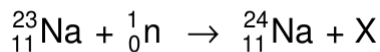
α 粒子 (), β 粒子 (), γ 光子 (), 中子 ()

c)



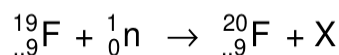
α 粒子 (), β 粒子 (), γ 光子 (), 中子 ()

d)



α 粒子 (), β 粒子 (), γ 光子 (), 中子 ()

e)



α 粒子 (), β 粒子 (), γ 光子 (), 中子 ()

题目译自官方英文原文。

答案

- a) α 粒子, α : 氦-4 原子核, ${}^4_2\text{He}$, 等同于氦-4 二价阳离子 $[4\text{He}+2]$ 。勾选 **α 粒子**。
- b) 中子, ${}^1_0\text{n}$ 。勾选**中子**。
- c) β^- 粒子, β^- : 电子, ${}^0_{-1}\text{e}$ 。勾选 **β 粒子**。
- d) γ 光子, γ 。勾选 **γ 光子**。
- e) γ 光子, γ 。勾选 **γ 光子**。

解答

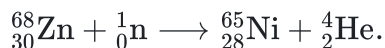
核反应方程式遵循总质量数 A 和电荷守恒。因此, 方程式两边的上标之和必须相等, 下标之和也必须相等。对于放出的电子, 其下标为 -1 , 表示以元电荷为单位的电荷量。

a)

未知粒子的质量数和电荷数为

$$A_X = 68 + 1 - 65 = 4, \quad Z_X = 30 + 0 - 28 = 2.$$

由这些数值可确定该粒子为氦-4 原子核, 即 **α 粒子**:

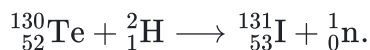


b)

未知粒子的质量数和电荷数为

$$A_X = 130 + 2 - 131 = 1, \quad Z_X = 52 + 1 - 53 = 0.$$

质量数为 1 且不带电荷的粒子是**中子**:

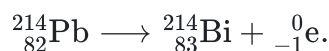


c)

未知粒子的质量数和电荷数为

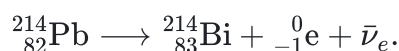
$$A_X = 214 - 214 = 0, \quad Z_X = 82 - 83 = -1.$$

该粒子是电子，对应于 β^- 发射：



质量数保持不变，而核电荷数增加一：原子核中的一个中子转变为一个质子。

上式采用了题目中的简略表示法。实际上， β^- 衰变还会放出一个电子反中微子：



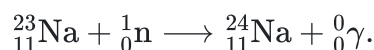
反中微子的电荷和质量数均为零，因此它不影响将 X 确定为 β 粒子。

d)

未知粒子的质量数和电荷数为

$$A_X = 23 + 1 - 24 = 0, \quad Z_X = 11 + 0 - 11 = 0.$$

在所选项项中，符合这些数值的是 γ 光子。中子俘获产生处于激发态的钠-24 原子核，该原子核以 γ 辐射的形式释放激发能：



e)

未知粒子的质量数和电荷数为

$$A_X = 19 + 1 - 20 = 0, \quad Z_X = 9 + 0 - 9 = 0.$$

同样，在所选项项中，符合条件的是 γ 光子，它是在中子俘获后形成的氟-20 原子核释放激发能的过程中放出的：



结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 11：量热计中的中和热

将温度相同的 10.0 cm^3 0.50 M HCl 溶液和 10.0 cm^3 0.50 M NaOH 溶液在量热计中混合，测得温度升高了 ΔT 。如果将所用的 10.0 cm^3 0.50 M NaOH 溶液改为 5.0 cm^3 ，估算温度的升高值。热量损失可忽略不计，且认为两种溶液的比热容相等。

(a) $(1/2) \Delta T$ ()

(b) $(2/3) \Delta T$ ()

(c) $(3/4) \Delta T$ ()

(d) ΔT ()

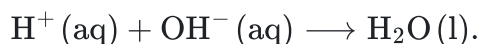
题目译自官方英文原文。

答案

- 11: (b) $\Delta T_{\text{new}} = \frac{2}{3} \Delta T$ 。在 (b) 旁的括号内作标记。

解答

11. 中和反应的净离子方程式为



其中的物种为氢离子 $[\text{H}^+]$ 、氢氧根离子 $[\text{OH}^-]$ 和水 O 。

在原实验中，酸和碱的物质的量均为

$$n_1 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(10.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

它们按 1 : 1 的比例完全反应。当仅使用 5.0 cm^3 的碱溶液时，氢氧根离子成为限量反应物：

$$n_2 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(5.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

参与中和反应的物质的量减半，因此放出的热量也减半：

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{2}.$$

估算时，认为这些稀溶液的密度相等。于是，两次实验中溶液总质量之比为

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{10.0 + 5.0}{10.0 + 10.0} = \frac{3}{4}.$$

忽略量热计的热容，有 $q = mc\Delta T$ 。由于两次实验中的比热容 c 相同，

$$\frac{\Delta T_{\text{new}}}{\Delta T} = \frac{q_2}{q_1} \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} = \frac{2}{3}.$$

因此，正确选项为 (b)。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 12: SbHCl^+ 离子的质谱

天然锑由以下 2 种稳定同位素组成： ^{121}Sb 、 ^{123}Sb 。天然氯由以下 2 种稳定同位素组成： ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 。天然氢由以下 2 种稳定同位素组成： ^1H 、 ^2H 。离子碎片 SbHCl^+ 的低分辨率质谱中预计会出现多少个峰？

- (a) 4 ()
- (b) 5 ()
- (c) 6 ()
- (d) 7 ()
- (e) 8 ()
- (f) 9 ()

题目译自官方英文原文。

答案

- 12. (c) 6 个峰，对应的标称质荷比为 $m/z = 157, 158, 159, 160, 161, 162$ 。

解答

12. 该碎片为氯化氢化锑(1+)离子, SbHCl^+ , 其 SMILES 表示为 $[\text{H}][\text{Sb}^+]\text{Cl}$ 。

每种元素都有两种同位素, 因此共有

$$2 \times 2 \times 2 = 8$$

种可能的同位素组合。在低分辨率质谱中, 具有相同**标称质量**的组合对同一个峰产生贡献。

对于这个单电荷离子, 将三个同位素的质量数相加即可得到标称 m/z 。八种组合的结果如下:

锑同位素	氯同位素	含 ^1H 时的标称 m/z	含 ^2H 时的标称 m/z
^{121}Sb	^{35}Cl	157	158
^{121}Sb	^{37}Cl	159	160
^{123}Sb	^{35}Cl	159	160
^{123}Sb	^{37}Cl	161	162

表中的质荷比以 Th 为单位, 其中 $1 \text{ Th} = 1 \text{ u}/e$ 。

将 ^{121}Sb 替换为 ^{123}Sb , 或将 ^{35}Cl 替换为 ^{37}Cl , 都会使标称质量增加相同的量, 即 2 u。因此, 两种组合在 159 处重叠, 另两种组合在 160 处重叠。它们之间微小的精确质量差异在低分辨率下无法分辨。

因此, 共有**六个不同的峰**, 正确选项为 (c)。同位素丰度决定了这些峰的相对强度。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 13: X射线衍射角

在某实验中, 单色X射线束的最小衍射角为 11.5° 。据此, 我们必定可以预期在下列角度出现衍射X射线束:

- (a) 22.0度 ()
- (b) 22.5度 ()
- (c) 23.0度 ()
- (d) 23.5度 ()
- (e) 24.0度 ()
- (f) 24.5度 ()

题目译自官方英文原文。

答案

- (a) 错误。
- (b) 错误。
- (c) 错误。
- (d) 正确：23.5°。
- (e) 错误。
- (f) 错误。

解答

由相邻晶面反射的X射线发生相长干涉时，满足**布拉格定律**：

$$2d \sin \theta_n = n\lambda,$$

其中， d 为晶面间距， λ 为X射线的波长， $n = 1, 2, \dots$ 为衍射级数。这里， θ_n 为布拉格角，即相对于晶面测量的角度。

最小衍射角对应于一级衍射， $n = 1$ ：

$$2d \sin 11.5^\circ = \lambda.$$

对于二级衍射，

$$2d \sin \theta_2 = 2\lambda.$$

将这两个方程相除，可同时消去 d 和 λ ：

$$\sin \theta_2 = 2 \sin 11.5^\circ = 0.3987359.$$

因此，

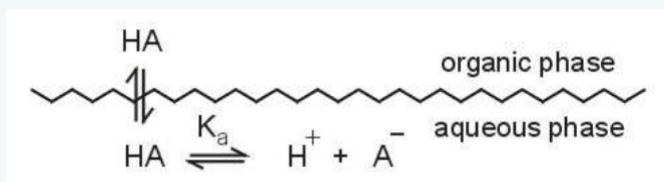
$$\theta_2 = \arcsin(0.3987359) = 23.4992^\circ \approx \boxed{23.5^\circ}.$$

因此，(d)为正确选项。其余所列角度均不对应于整数衍射级数。在答题纸上，标记(d)，而(a)、(b)、(c)、(e)和(f)不作标记。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 14：弱酸的萃取

弱有机酸 HA 的未解离形式可由与水不互溶的有机溶剂从水相中萃取出来，过程如下图所示：



关于这一萃取过程，下列说法是否正确？正确选 (Y)，错误选 (N)。

- (a) 酸 HA 的分配常数 (K_D) 取决于水相的 pH 。(Y) (N)
- (b) 只有从酸性水溶液中才能高效萃取 HA。(Y) (N)
- (c) 酸 HA 的分配比 (D) 取决于水相的 pH 。(Y) (N)

(d) 酸 HA 的分配比 (D) 主要取决于其浓度。(Y) (N)

题目译自官方英文原文。

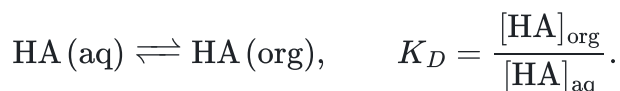
答案

- (a) N
- (b) Y, 按题目预期的定性理解而言。
- (c) Y
- (d) N

解答

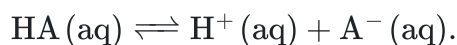
符号 HA 和 A^- 分别表示一种未指明的弱有机酸及其共轭碱离子。由于未给出它们的分子结构, 无法确定唯一的名称和 SMILES。氢离子 H^+ 是质子, $[H^+]$ 。

(a) 分配常数针对的是两相中的**同一化学物种**, 即未解离的 HA:



在题设模型中, 温度和溶剂组成固定时, K_D 与水相的 pH 无关。改变 pH 会改变未解离酸的量, 但不会改变这一分配常数。因此选 N。

(b) 在水相中, 酸发生解离:



采用稀溶液近似,

$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}[A^-]_{aq}}{[HA]_{aq}},$$

因此

$$\frac{[A^-]_{aq}}{[HA]_{aq}} = \frac{K_a}{[H^+]_{aq}} = 10^{pH-pK_a}.$$

因此, 水相中以可萃取的未解离形式存在的酸所占的分数为

$$\alpha_{HA} = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_a}}.$$

酸化会抑制解离。当 $pH \ll pK_a$ 时, 水相中几乎所有的酸均未解离, 可被萃取。升高 pH 有利于共轭碱离子的形成, 而在题给示意图中, 该离子留在水相中。这支持题目预期的定性答案 Y。

(c) 分配比采用各相中**酸的总分析浓度**。由于只有未解离的酸进入有机相,

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}}.$$

代入分配和解离关系式, 得到

$$D = \frac{K_D[HA]_{aq}}{[HA]_{aq}(1 + K_a/[H^+]_{aq})} = \boxed{\frac{K_D}{1 + 10^{pH-pK_a}}}.$$

因此, D 取决于 pH, 并随 pH 升高而减小。因此选 Y。

(d) 上述表达式不含酸的总浓度。在题设模型中, pH、温度和溶剂组成固定时, D 与酸的分析浓度无关。因此选 N。

在未缓冲的溶液中, 改变酸的浓度可能会改变 pH, 从而间接影响 D ; 但这并不意味着浓度是决定分配比的主要独立因素。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 15: 关于比尔定律的陈述

关于比尔定律, 下列陈述正确 (Y) 还是错误 (N) ?

- (a) 吸光度与吸光化合物的浓度成正比。(Y) (N)
- (b) 吸光度与入射光的波长呈线性关系。(Y) (N)
- (c) 透射比的对数与吸光化合物的浓度成正比。(Y) (N)
- (d) 透射比与吸光度的对数成反比。(Y) (N)
- (e) 透射比与吸光化合物的浓度成反比。(Y) (N)

题目译自官方英文原文。

答案

- (a) Y
- (b) N
- (c) Y
- (d) N
- (e) N

解答

朗伯-比尔定律为

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \ell c,$$

其中, I_0 和 I 分别为入射光强和透射光强, $\varepsilon(\lambda)$ 为波长 λ 处的摩尔吸光系数, ℓ 为光程长度, c 为浓度。

透射比定义为 $T = I/I_0$, 因此

$$A = -\log_{10} T, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon(\lambda) \ell c}.$$

A 和 T 均为无量纲量。例如, 若 ℓ 的单位为 cm, c 的单位为 mol L^{-1} , 则 ε 的单位为 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。

(a) 正确 (Y)。在波长和光程长度固定时, 在比尔定律适用的条件下,

$$A = [\varepsilon(\lambda)\ell]c.$$

因此，吸光度与浓度成正比。

(b) 错误 (N)。吸光度对波长的依赖性通过 $\varepsilon(\lambda)$ 体现，其随波长的变化由吸收光谱决定。比尔定律并不意味着吸光度与波长之间存在线性关系。

(c) 正确 (Y)。将该定律的表达式变形可得

$$\log_{10} T = -\varepsilon(\lambda)\ell c.$$

因此，透射比的对数与浓度成正比，且比例常数为负值。选用其他对数底数只会改变该常数。

(d) 错误 (N)。实际关系为

$$T = 10^{-A},$$

而不是 $T \propto 1/\log A$ 。

(e) 错误 (N)。在波长和光程长度固定时，

$$T = 10^{-\varepsilon(\lambda)\ell c}.$$

透射比随浓度的增加呈指数下降；它与浓度并不成反比。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 16：单色辐射的波长

计算具有下列数值特征的单色辐射所对应的波长，以纳米 (nm) 为单位：

a)	3000 Å	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
b)	5×10^{14} Hz	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
c)	2000 cm^{-1}	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
d)	2×10^6 GHz	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()

题目译自官方英文原文。

答案

- a) 300 nm
- b) 600 nm
- c) 5000 nm
- d) 150 nm

解答

使用真空中的光速 $c \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 以及下列关系式：

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}},$$

其中， ν 为频率， $\tilde{\nu}$ 为波数。

a) 由于 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$,

$$\lambda = 3000 \text{ \AA} \times \frac{0.1 \text{ nm}}{1 \text{ \AA}} = \boxed{300 \text{ nm}}.$$

b) 由于 $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$,

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{600 \text{ nm}}.$$

c) 以 cm^{-1} 为单位的物理量是波数。取其倒数, 即可得到以厘米为单位的波长:

$$\lambda = \frac{1}{2000 \text{ cm}^{-1}} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

利用 $1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm}$,

$$\lambda = 5 \times 10^{-4} \text{ cm} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = \boxed{5000 \text{ nm}}.$$

d) 首先将吉赫兹换算为赫兹:

$$\nu = 2 \times 10^6 \text{ GHz} \times \frac{10^9 \text{ Hz}}{1 \text{ GHz}} = 2 \times 10^{15} \text{ Hz}.$$

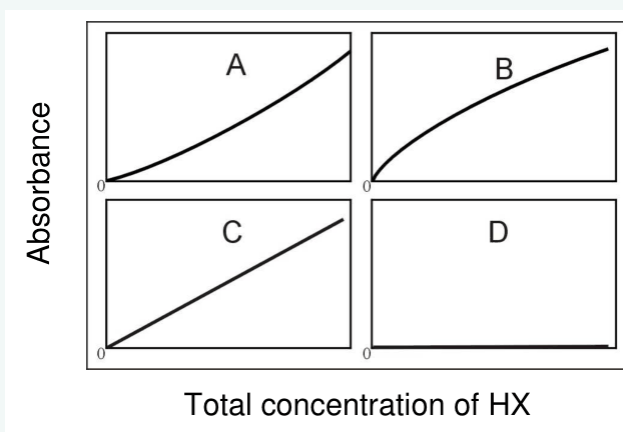
因此,

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{150 \text{ nm}}.$$

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 17: 弱酸的工作曲线

测定了弱酸 HX 溶液的吸光度。在下列条件下, 将所得工作曲线的预期形状与图中所示的曲线相对应:



a) 使用纯 HX 水溶液。只有未解离的物种 HX 吸光。

曲线 A (), 曲线 B (), 曲线 C (), 曲线 D ()

b) 使用纯 HX 水溶液。只有阴离子物种 X^- 吸光。

曲线 A (), 曲线 B (), 曲线 C (), 曲线 D ()

c) 所有 HX 溶液均含有过量的强碱。只有未解离的 HX 物种吸光。

曲线 A (), 曲线 B (), 曲线 C (), 曲线 D ()

d) 所有 HX 溶液均含有过量的强酸。只有未解离的 HX 物种吸光。

曲线 A (), 曲线 B (), 曲线 C (), 曲线 D ()

e) 使用纯 HX 水溶液。HX 和 X^- 均吸光。测量所用的波长处, X^- 和 HX 的摩尔吸光系数相等且不为零。

曲线 A (), 曲线 B (), 曲线 C (), 曲线 D ()

题目译自官方英文原文。

答案

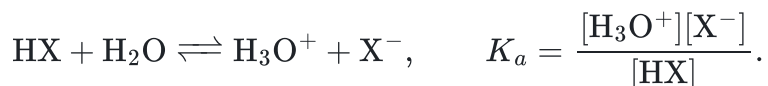
- a) 曲线 A — 递增, 向上凹。
- b) 曲线 B — 递增, 向下凹。
- c) 曲线 D — 吸光度基本为零。
- d) 曲线 C — 通过原点的直线。
- e) 曲线 C — 通过原点的直线。

解答

设总分析浓度为

$$c = [\text{HX}] + [\text{X}^-].$$

酸的解离平衡为



这里, HX 是一种未指明具体种类的一元弱酸, X^- 是其共轭碱; 题目未给出它们的结构, 因此无法为其指定唯一的分子 SMILES。所用的其他物种为水 H_2O , o; 水合氢离子 H_3O^+ , $[\text{OH}_3^+]$; 以及氢氧根离子 OH^- , $[\text{OH}^-]$ 。

在固定波长和光程长度 ℓ 下, 由朗伯-比尔定律可得吸光度 $\mathcal{A}$:

$$\mathcal{A} = \ell (\varepsilon_{\text{HX}}[\text{HX}] + \varepsilon_{\text{X}^-}[\text{X}^-]).$$

浓度的单位为 mol L^{-1} , ℓ 的单位为 cm , 摩尔吸光系数的单位为 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, 吸光度为无量纲量。

a) 在纯酸的水溶液中, 忽略水对水合氢离子浓度的贡献, 令

$$x = [\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+], \quad [\text{HX}] = c - x.$$

则

$$K_a = \frac{x^2}{c - x}, \quad x = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4K_a c} - K_a}{2}.$$

此函数随 c 增大而增大, 但向下凹:

$$\frac{d^2 x}{dc^2} = -\frac{2K_a^2}{(K_a^2 + 4K_a c)^{3/2}} < 0.$$

因此, $c - x = [\text{HX}]$ 向上凹。由于只有未解离的酸吸光,

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell (c - x).$$

因此, 吸光度随浓度增大而增大, 且斜率不断增大: 对应**曲线 A**。从化学角度看, 增大酸的浓度会降低其解离分数, 因此以吸光物种 HX 形式存在的比例增大。

b) 只有共轭碱吸光:

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{X}^-} \ell x.$$

上面的 x 表达式是递增且向下凹的。尽管 X^- 的绝对浓度增大, 但随着 c 增大, 其占酸总量的比例减小。因此, 吸光度随浓度增大而增大, 且斜率不断减小: 对应**曲线 B**。

c) 过量强碱使酸基本完全转化为其共轭碱:



采用题目所预期的完全中和近似,

$$[\text{HX}] \approx 0.$$

由于只有 HX 吸光,

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell [\text{HX}] \approx 0.$$

工作曲线与表示浓度的水平坐标轴重合: 对应**曲线 D**。

d) 过量强酸抑制弱酸的解离:

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \ll 1.$$

因此, 按分析浓度计的酸基本全部保持未解离状态:

$$[\text{HX}] \approx c, \quad \mathcal{A} \approx \varepsilon_{\text{HX}} \ell c.$$

吸光度与总浓度成正比, 得到一条通过原点的直线: 对应**曲线 C**。

e) 设相等且非零的摩尔吸光系数为

$$\varepsilon_{\text{HX}} = \varepsilon_{\text{X}^-} = \varepsilon > 0.$$

两种物种的吸光度相加:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \varepsilon \ell [\text{HX}] + \varepsilon \ell [\text{X}^-] \\ &= \varepsilon \ell ([\text{HX}] + [\text{X}^-]) \\ &= \varepsilon \ell c. \end{aligned}$$

因此, 解离不影响此波长下的吸光度。工作曲线是一条通过原点的直线: 对应**曲线 C**。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 18: 酸性最强的氯含氧酸

下列哪种酸的酸性最强?

a) 高氯酸, HClO_4 ()

b) 氯酸, HClO_3 ()

c) 亚氯酸, HClO_2 ()

d) 次氯酸, HClO ()

(e) 它们的酸性都一样强, 因为它们都含有氯 ()

题目译自官方英文原文。

答案

- 18: a) 高氯酸, HClO_4 , SMILES OC1(=O)(=O)=O。只在 a) 旁的方框内打勾。

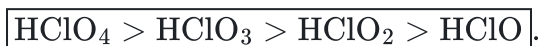
解答

18. 用常规定域键表示时, 这四种酸具有如下结构:

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

对于中心元素相同的含氧酸, 与该元素相连的额外氧原子越多, 酸性就越强。这些氧原子吸引电子密度, 使酸性 $\text{O}-\text{H}$ 基团失去质子后形成的共轭碱更加稳定。共轭碱的负电荷在氧原子上的离域也有助于这种稳定作用。

因此, 酸性强弱顺序为



高氯酸生成特别稳定、碱性很弱的高氯酸根离子, ClO_4^- , SMILES [O-]C1(=O)(=O)=O。该 SMILES 表示一种定域的共振式; 实际离子中的氯—氧键彼此等价, 其负电荷离域分布于全部四个氧原子上。

因此, a) 高氯酸的酸性最强。仅仅含有相同的中心元素, 并不意味着这些酸的酸性一样强。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 19: 铁的晶体结构

下列哪种结构最能描述配位数为 8 的铁的晶系?

- a) 简单立方结构 ()
- b) 体心立方结构 ()
- c) 立方最密堆积结构 ()
- d) 六方最密堆积结构 ()
- e) 以上都不是 ()

题目译自官方英文原文。

答案

- 19. b) 体心立方结构。

解答

19. 配位数是指一个原子周围最近邻原子的数目。

在**体心立方 (BCC)** 结构中，位于立方晶胞中心的原子有八个最近邻原子，八个顶点处各有一个。若立方体的边长为 a ，则这八个最近邻原子与中心原子的距离均相同：

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

每个原子都具有这种等价的周围环境，因此配位数为 **8**。

作为比较，简单立方结构的配位数为 6，而立方最密堆积结构和六方最密堆积结构的配位数均为 12。因此，应选 **b**）。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 20：最大的第三电离能

下列元素中，哪一种的第三电离能最大？

a) B ☐

b) C ☐

c) N ☐

d) Mg ☐

e) Al ☐

题目译自官方英文原文。

答案

- 20. d) Mg，镁。在 d) 旁的方框内作标记。

解答

20. 第三电离能是从气态二价阳离子中移去一个电子所需的能量。因此，应比较**前两次电离后**的电子排布：

离子（名称和 SMILES）	电子排布	第三次电离时移去的电子
二价硼离子，[B+2]	$1s^2 2s^1$	2s 价电子
二价碳离子，[C+2]	$1s^2 2s^2$	2s 价电子

离子 (名称和 SMILES)	电子排布	第三次电离时移去的电子
二价氮离子, [N+2]	$1s^2 2s^2 2p^1$	2p 价电子
二价镁离子, [Mg+2]	$1s^2 2s^2 2p^6$	2p 内层电子
二价铝离子, [Al+2]	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	3s 价电子

镁已经失去了两个 3s 价电子, 形成了具有氖的电子排布的闭壳层。其第三次电离为



因此, 这次电离移去的是该内层闭壳层中的一个电子。产物为三价镁离子, [Mg+3]。

这个内层电子受到很强的束缚: 它位于 $n = 2$ 电子层, 受到含有 12 个质子的镁原子核的吸引。从硼、碳和氮中移去的 $n = 2$ 电子则是核电荷数小得多的原子的价电子。而铝失去的是其剩余的 3s 价电子。

因此, **镁的第三电离能最大。**

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 21: 根据电离能确定一种第二周期元素

哪一种第二周期 (横行) 元素的前六级电离能 (IE , 单位为电子伏特, eV) 如下表所示?

IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6
11	24	48	64	392	490

- a) B ()
- b) C ()
- c) N ()
- d) O ()
- e) F ()

题目译自官方英文原文。

答案

21. **b) 碳, C**。在选项 b) 旁的框内作标记。

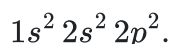
解答

21. 判断的关键在于第四级与第五级电离能之间的大幅增加:

$$IE_4 = 64 \text{ eV}, \quad IE_5 = 392 \text{ eV}.$$

这一跃升表明, 移去前四个电子后, 最外层电子已全部被移去。此时, 第五个电子必须从内层移去, 而内层电子受到原子核的束缚要强得多。因此, 该元素有**四个价电子**。

具有四个价电子的第二周期元素是碳, 其基态电子排布为



前四次电离移去两个 $2p$ 电子和两个 $2s$ 电子。第五次和第六次电离移去内层的两个 $1s$ 电子，因此这两级电离能高得多。

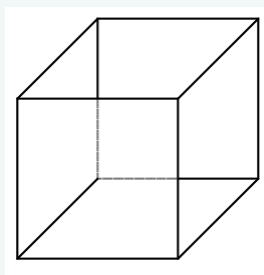
所以，正确选项是 **b) C**。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 22：面心立方结构的银

金属银以面心立方（fcc）堆积的固体形式存在。

a) 画出一个面心立方晶胞。



b) 一个面心立方晶胞中含有多少个原子？

c) 已测得银的密度为 10.5 g cm^{-3} 。晶胞的各条棱长是多少？

d) 晶体中银原子的原子半径是多少？

题目译自官方英文原文。

答案

- **a)** 一个立方体，其八个顶点和六个面的面心处均有原子，原子中心位于这些位置。
- **b)** 每个晶胞含有 4 个原子。
- **c)** $a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 409 \text{ pm}$ 。
- **d)** $r = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} = 144 \text{ pm}$ 。

解答

a) 画一个立方体，在其八个顶点和六个面的面心处各放置一个原子，包括被遮挡的面。体心处没有原子。相邻原子沿面对角线相切。

b) 每个顶点原子由八个晶胞共有，因此对一个晶胞贡献 $1/8$ 个原子。每个面心原子由两个晶胞共有，贡献 $1/2$ 个原子。因此，

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4 \text{ 个原子/晶胞}}.$$

c) 采用标准摩尔质量 $M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ 和阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

一个晶胞的质量为

$$m_{\text{晶胞}} = \frac{ZM}{N_A} = \frac{4(107.87 \text{ g mol}^{-1})}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.16489 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

对于棱长为 a 的立方体，其体积为 a^3 。因此，

$$\rho = \frac{m_{\text{晶胞}}}{a^3}, \quad a = \left(\frac{ZM}{\rho N_A} \right)^{1/3}.$$

代入得，

$$a = \left[\frac{4(107.87)}{(10.5)(6.02214076 \times 10^{23})} \text{ cm}^3 \right]^{1/3} = 4.08639 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

保留三位有效数字，

$$a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.409 \text{ nm} = 409 \text{ pm}.$$

d) 沿一条面对角线，一个顶点原子与面心原子相切，面心原子又与对面的顶点原子相切。这两段原子中心间的距离均为 $2r$ ，因此该对角线的长度为 $4r$ 。根据几何关系，面对角线的长度为 $a\sqrt{2}$ 。因此，

$$4r = a\sqrt{2}, \quad r = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

采用未经舍入的棱长，

$$r = \frac{408.639 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} = 144.476 \text{ pm}.$$

保留三位有效数字，

$$r = 144 \text{ pm} = 0.144 \text{ nm} = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 23：卤化氢、缓冲溶液与电解

下列说法是否正确？正确选 (Y)，错误选 (N)。

- a) HF 的沸点高于 HCl。(Y) (N)
- b) HBr 的沸点低于 HI (Y) (N)
- c) 浓硫酸与 KI 反应可以制得纯净的 HI。(Y) (N)
- d) 氨水是缓冲溶液，因为其中含有共轭酸碱对 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ 。(Y) (N)
- e) 80°C 时的纯水呈酸性。(Y) (N)
- f) 用石墨电极电解 KI 水溶液时，阴极附近的 pH 低于 7。(Y) (N)

题目译自官方英文原文。

答案

- a) Y

- b) Y
- c) N
- d) N
- e) N
- f) N

解答

a) Y — 氢键使氟化氢的沸点升高。

氟化氢 HF ($[H]F$) 能形成较强的分子间氢键。氯化氢 HCl ($[H]Cl$) 分子之间存在偶极-偶极作用和伦敦色散力，但不存在强度相当的氢键。

因此，使 HF 分子彼此分离并进入气相需要更多的能量，所以尽管其摩尔质量较小，沸点却更高。

b) Y — 碘化氢分子间的色散力更强。

与溴化氢 HBr ($[H]Br$) 相比，碘化氢 HI ($[H]I$) 的电子云更大，也更容易极化。其更强的伦敦色散力使其沸点更高：

$$T_b(HBr) < T_b(HI).$$

c) N — 浓硫酸会氧化碘化氢。

碘化钾 KI ($[K^+].[I^-]$) 与硫酸 H_2SO_4 ($OS(=O)(=O)O$) 之间最初发生的酸碱反应可写为



这里， $KHSO_4$ 是硫酸氢钾 ($[K^+].OS(=O)(=O)[O^-]$)。

然而，浓硫酸也起氧化剂的作用。它会将碘化氢氧化为碘 I_2 (I_2)。随后可能发生的一种氧化还原反应为

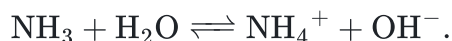


该方程式中的其他产物是硫化氢 H_2S (s) 和水 H_2O (o)。碘的氧化态由 -1 变为 0 ，而硫的氧化态由 $+6$ 变为 -2 。

因此，该反应不能制得纯净的碘化氢。

d) N — 仅存在共轭酸碱对还不够。

氨 NH_3 (N) 与水发生少量反应，生成铵离子 NH_4^+ ($[NH_4^+]$) 和氢氧根离子 OH^- ($[OH^-]$)：



有效的缓冲溶液要求共轭酸碱对的两种组分均具有足够的浓度，从而能够消耗加入的酸和碱，而不使 pH 发生较大变化。

在普通氨水中，只有一小部分氨转化为铵离子。仅仅存在铵离子并不足以形成有效的缓冲溶液。含有适量铵盐的氨水可以形成缓冲溶液。

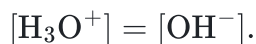
e) N — 纯水在 $80^\circ C$ 时仍呈中性。

水会发生自电离：



其中， H_3O^+ 是水合氢离子 ($[OH_3^+]$)。

在纯水中，这两种离子的生成量相等：



这一相等关系表明水呈中性。80 ° C 时水的离子积大于 25 ° C 时的值，因此中性时的 pH 低于 7：

$$\text{pH}_{\text{中性}} = \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{w}}(80^\circ\text{C}) < 7.$$

因此，在这一温度下，pH 低于 7 并不意味着纯水呈酸性。

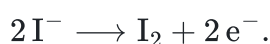
f) N — 阴极生成氢氧根离子。

在碘化钾水溶液中，水在石墨阴极上被还原：

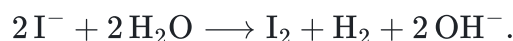


生成的气体是氢气 H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$)。氢氧根离子在阴极附近积累，使该区域呈碱性；在通常的室温条件下，该区域的 pH 高于 7。

在阳极，碘离子 I^- ($[\text{I}-]$) 被氧化：



相应的电极总反应为



结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 24：锌与硝酸

在一定的浓度和温度条件下， HNO_3 与 Zn 反应，其还原产物为 NO_2 和 NO ，二者的物质的量之比为 1 : 3。1 mol Zn 消耗多少摩尔的 HNO_3 ？

- a) 2.2 ()
- b) 2.4 ()
- c) 2.6 ()
- d) 2.8 ()
- e) 3.0 ()
- f) 3.2 ()

题目译自官方英文原文。

答案

- **24. d)** 1 mol 锌消耗 2.8 mol 硝酸， HNO_3 ($\text{O}=[\text{N}+](\text{O}-)\text{O}$)。选择 **d)**。

解答

24. 锌的氧化态由 0 升高至 +2，因此 1 mol 锌释放 2 mol 电子。

硝酸中氮的氧化态为 +5。其还原产物为：

- 二氧化氮， NO_2 ($\text{O}=[\text{N}+](\text{O}-)$)：氮的氧化态为 +4，每生成一个分子需要一个电子。此 SMILES 采用一种形式电荷分布来表示该自由基。

- 一氧化氮，NO ([N]=O)：氮的氧化态为 +2，每生成一个分子需要三个电子。

设每摩尔锌反应生成 x mol 的 NO_2 和 $3x$ mol 的 NO。根据电子守恒可得

$$x + 3(3x) = 2, \quad x = 0.20.$$

因此，被还原的硝酸的物质的量为

$$n_{\text{被还原}} = (0.20 + 0.60) \text{ mol} = 0.80 \text{ mol}.$$

另外 2 mol 硝酸提供硝酸根离子， NO_3^- ([O-][N+](=O)[O-])，用于生成 1 mol 硝酸锌(II)， $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ([Zn+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-])。该盐的 SMILES 表明了其离子组成。

配平后的总反应方程式为



其中 H_2O 为水 (o)。

因此，

$$n(\text{HNO}_3) = 2.00 + 0.80 = \boxed{2.8 \text{ mol}}$$

即每 1 mol 锌消耗上述物质的量的硝酸，由此确认应选选项 d)。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

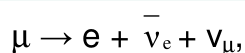
题目 25: μ 子

B 部分：物理化学

题目 25 μ 子

μ 子 (μ) 是一种属于轻子家族的亚原子粒子，其电荷和磁性行为与电子相同，但质量不同，而且不稳定，即在产生后的数微秒内便会衰变成其他粒子。下面，你将尝试通过两种截然不同的方法确定 μ 子的质量。

a) μ 子最常见的自发衰变反应为：



其中， $\bar{\nu}_e$ 为电子反中微子， ν_μ 为 μ 子中微子。在一次以静止 μ 子为对象的实验中， $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ 共带走了 2.000×10^{-12} J 的能量，而电子运动时的动能为 1.4846×10^{-11} J。确定 μ 子的质量。

b) 许多实验研究了俘获一个 μ 子来取代一个电子的原子的光谱。这些奇异原子形成时可处于各种激发态。对于一个由 ^1H 原子核及与之结合的 μ 子构成的原子，观测到其从第三激发态跃迁至第一激发态时发出的光的波长为 2.615 nm。确定 μ 子的质量。

题目译自官方英文原文。

答案

- a) 由能量守恒可得, $m_\mu = 1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}$ 。题述事件存在与动量守恒不相容之处: 电子的动量, $p_e c = 1.49 \times 10^{-11} \text{ J}$, 超过了两个中微子所能携带的动量, $c|\mathbf{p}_{\bar{\nu}_e} + \mathbf{p}_{\nu_\mu}| \leq 2.000 \times 10^{-12} \text{ J}$ 。
- b) $m_\mu = 1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}$, 其中考虑了质子的有限质量。

解答

题目未给出物理常量的数值。我们采用以下标准值

$$\begin{aligned}c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\m_e &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \\m_p &= 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\R_\infty &= 1.09737316 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.\end{aligned}$$

a)

明确标出粒子电荷后, 衰变反应为

$$\mu^- \longrightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu.$$

由于初始 μ 子处于静止状态, 其总能量就是静止能量 $m_\mu c^2$ 。末态电子既具有静止能量, 也具有动能。因此

$$m_\mu c^2 = m_e c^2 + K_e + E_{\bar{\nu}_e} + E_{\nu_\mu}.$$

题目给出的中微子能量已经是两者的总能量之和, 因此

$$m_\mu = m_e + \frac{K_e + E_{\text{中微子}}}{c^2}.$$

代入数值得

$$\begin{aligned}m_\mu &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg} + \frac{1.4846 \times 10^{-11} + 2.000 \times 10^{-12}}{(2.99792458 \times 10^8)^2} \text{ kg} \\&= \boxed{1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}}.\end{aligned}$$

这约为 $206.76 m_e$ 。

b)

$^1\text{H}^+$ 原子核是一个质子 (氢-1离子; SMILES 为 `[1H+]`)。它与束缚的负 μ 子共同构成 μ 子氢原子。标准 SMILES 无法表示 μ 子或其轨道状态。

两个粒子均绕其共同质心运动, 因此类氢原子的能级取决于约化质量

$$m_r = \frac{m_\mu m_p}{m_\mu + m_p},$$

而不是仅取决于 m_μ 。对于核电荷数 $Z = 1$,

$$E_n = -hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \frac{1}{n^2}.$$

基态对应 $n = 1$; 因此第三激发态对应 $n = 4$, 第一激发态对应 $n = 2$ 。对于发射的光子,

$$\frac{hc}{\lambda} = E_4 - E_2 = hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right).$$

由于括号内的值为 3/16,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{16} R_\infty \frac{m_r}{m_e}.$$

因此

$$\begin{aligned} m_r &= \frac{16m_e}{3R_\infty\lambda} \\ &= \frac{16(9.1093837 \times 10^{-31})}{3(1.09737316 \times 10^7)(2.615 \times 10^{-9})} \text{ kg} \\ &= 1.6930185 \times 10^{-28} \text{ kg}. \end{aligned}$$

由约化质量关系式解出 μ 子的质量,

$$\frac{1}{m_\mu} = \frac{1}{m_r} - \frac{1}{m_p}, \quad m_\mu = \frac{m_r m_p}{m_p - m_r}.$$

于是,

$$m_\mu = \frac{(1.6930185 \times 10^{-28})(1.6726219 \times 10^{-27})}{1.6726219 \times 10^{-27} - 1.6930185 \times 10^{-28}} = \boxed{1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 26: CO 的光谱

题目 26 CO 的光谱

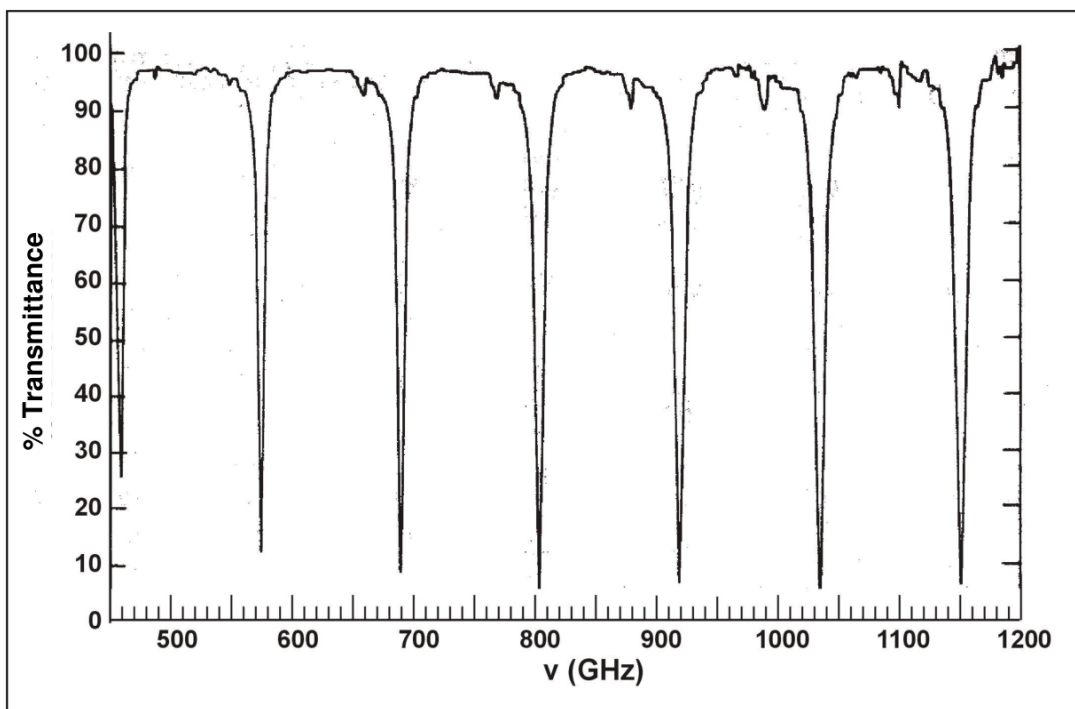
双原子分子的转动能级可以用公式 $E_J = BJ(J+1)$ 很好地描述, 其中 J 为分子的转动量子数, B 为其转动常数。常数 B 与分子的约化质量 μ 及键长 R 之间的关系为

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2\mu R^2}.$$

一般而言, 当光子能量等于分子相应状态之间的能量差时, 就会发生光谱跃迁 ($h\nu = \Delta E$)。观测到的转动跃迁发生在相邻的转动能级之间, 因此 $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$ 。由此, 光谱 (如这里所示的光谱) 中相继出现的转动跃迁满足方程 $h(\Delta\nu) = 2B$ 。

观察所给光谱, 确定 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的下列物理量, 并注明适当的单位:

- $\Delta\nu$
- B
- R



题目译自官方英文原文。

答案

- a) $\Delta\nu \approx 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ Hz}$
- b) $B \approx 3.81 \times 10^{-23} \text{ J}$
- c) $R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}$

解答

该分子为一氧化碳， $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ，其含同位素标记的 SMILES 为 [12C-]#[16O+]。

a) 频率间隔， $\Delta\nu$

强吸收线表现为透射率的极小值。从光谱可见，460 和 1150 GHz 附近的极小值之间跨越了六个连续的间隔。因此，

$$\Delta\nu \approx \frac{1150 - 460}{6} \text{ GHz} = 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

b) 转动常数， B

对于跃迁 $J \rightarrow J + 1$,

$$h\nu_J = B[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] = 2B(J + 1).$$

因此，相邻谱线的间隔为

$$\Delta\nu = \nu_{J+1} - \nu_J = \frac{2B}{h}.$$

采用普朗克常量的标准值 $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$,

$$B = \frac{h\Delta\nu}{2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})}{2} \approx \boxed{3.81 \times 10^{-23} \text{ J}}.$$

根据题目中的定义，这里的 B 具有能量单位。

c) 键长, R

将同位素的质量近似取为 $12u$ 和 $16u$ ，则约化质量为

$$\mu = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} = \frac{12 \times 16}{12 + 16} u = 6.85714 u.$$

采用标准换算关系 $u = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$,

$$\mu \approx 1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

将所给的 B 的表达式变形，得到

$$R = \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2\mu B}} = \sqrt{\frac{(6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8\pi^2(1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg})(3.80999 \times 10^{-23} \text{ J})}}.$$

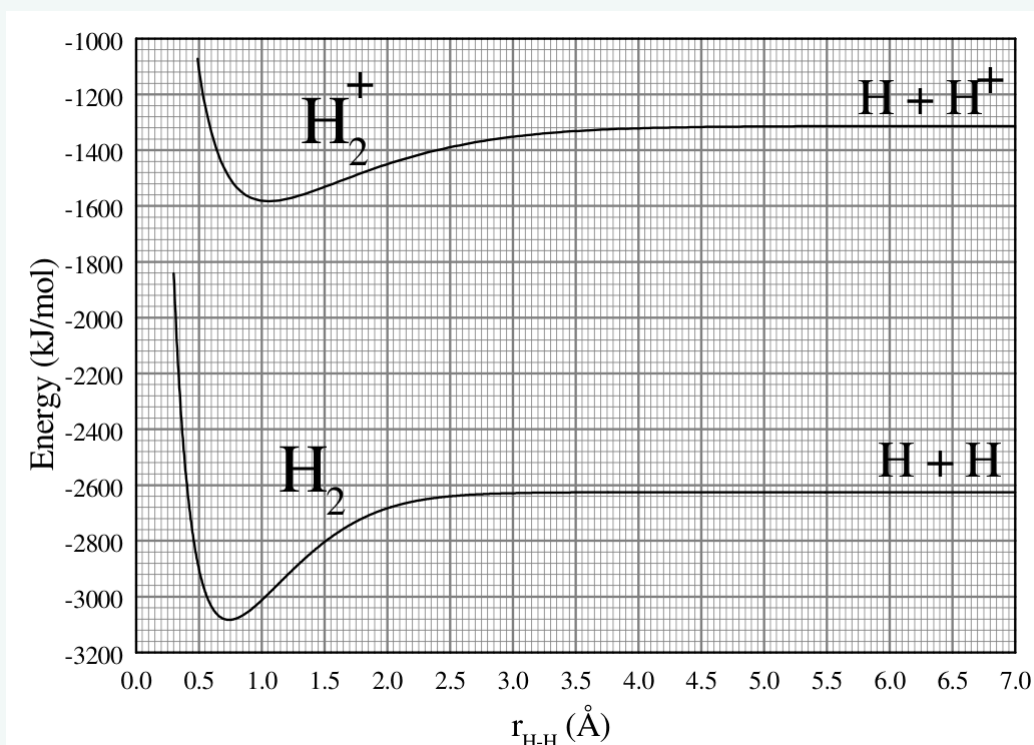
因此，

$$\boxed{R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 27: 氢分子

利用此图提供的信息，给出下列问题的数值答案，并注明适当的单位：



1. H_2 和 H_2^+ 的平衡键长分别是多少？
2. H_2 和 H_2^+ 的结合能分别是多少？

3. H_2 分子的电离能是多少？
4. H 原子的电离能是多少？
5. 如果用频率为 $3.9 \times 10^{15} \text{ Hz}$ 的电磁辐射使 H_2 电离，逸出电子的速率是多少？（忽略分子振动能。）

题目译自官方英文原文。

答案

1. 氢分子, H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$) : $r_e \approx 0.75 \text{ \AA}$ 。氢分子阳离子, H_2^+ ($[\text{H}][\text{H}^+]$) : $r_e \approx 1.05 \text{ \AA}$ 。
2. $D_e(\text{H}_2) \approx 460 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D_e(\text{H}_2^+) \approx 270 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
3. $I(\text{H}_2) \approx 1500 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
4. $I(\text{H}) \approx 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
5. 电子速率: $v \approx 4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ 。

解答

下文使用的近似能量读数如下：

曲线	最低能量 / kJ mol^{-1}	间距趋于无穷大时的能量 / kJ mol^{-1}
H_2	-3080	-2620, 对应于 $\text{H} + \text{H}$
H_2^+	-1580	-1310, 对应于 $\text{H} + \text{H}^+$

这里, H 是氢原子 ($[\text{H}]$) , H^+ 是质子 ($[\text{H}^+]$) 。给出的 H_2^+ 的 SMILES 指定了连接关系和电荷；它并未表达其键级为 $1/2$ 的单电子键。

1. 平衡键长

平衡核间距对应于各条势能曲线的最低点位置：在此位置的基础上缩短或伸长键，都会使其能量升高。

读取最低点的横坐标，得到

$$r_e(\text{H}_2) \approx 0.75 \text{ \AA}, \quad r_e(\text{H}_2^+) \approx 1.05 \text{ \AA}.$$

2. 结合能

结合能是将处于平衡构型的分子分离成其解离极限处所示碎片所需的正值能量。

对于氢分子，

$$\text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H},$$

$$D_e(\text{H}_2) = E(\text{H} + \text{H}) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -2620 - (-3080) = \boxed{460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

对于氢分子阳离子，

$$\text{H}_2^+ \longrightarrow \text{H} + \text{H}^+,$$

$$D_e(\text{H}_2^+) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E_{\min}(\text{H}_2^+) \approx -1310 - (-1580) = \boxed{270 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3. 氢分子的电离能

电离过程为



取分子和分子离子分别处于各自的平衡构型，且移出的电子在无穷远处静止，则电离能为两条曲线最低点的能量之差：

$$I(\text{H}_2) = E_{\min}(\text{H}_2^+) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -1580 - (-3080) = \boxed{1500 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4. 氢原子的电离能

原子的电离过程为

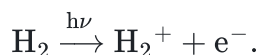


两个解离极限之间的差别恰好就是这一过程：一个氢原子保持不变，另一个则发生电离。因此，

$$I(\text{H}) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E(\text{H} + \text{H}) \approx -1310 - (-2620) = \boxed{1310 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5. 逸出电子的速率

光电离按下式发生：



忽略分子振动能以及微小到可忽略的离子反冲动能，根据能量守恒可得

$$h\nu = \frac{I(\text{H}_2)}{N_A} + \frac{1}{2}m_e v^2.$$

使用标准常数

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

光子能量为

$$E_\gamma = (6.626 \times 10^{-34})(3.9 \times 10^{15}) = 2.584 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

每个分子的电离能为

$$E_{\text{ion}} = \frac{1500 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 2.491 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

因此，电子获得的动能为

$$K_e = E_\gamma - E_{\text{ion}} \approx 9.3 \times 10^{-20} \text{ J},$$

其速率为

$$v = \sqrt{\frac{2K_e}{m_e}} \approx \sqrt{\frac{2(9.3 \times 10^{-20})}{9.109 \times 10^{-31}}} = \boxed{4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}}.$$

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 28：凝固点降低法

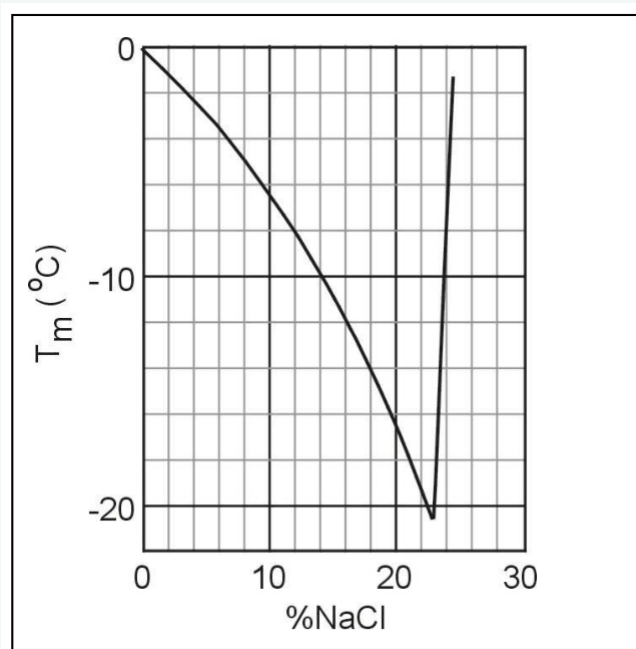
化学家经常需要在温度低于水的凝固点（0 °C）且远高于CO₂升华点（-78 °C）的冷浴中进行某个过程。在这种情况下，他们将处于熔点温度的冰与NaCl混合。根据所用的量，温度可低至-20 °C。

我们在一个绝热容器中，将1 kg温度为0 °C的冰与150 g的NaCl混合，制备冷浴。圈出字母Y或N，以表示下列说法正确（Y）或不正确（N）。

a) 混合过程是自发的。 (Y) (N)

b) 混合过程中的熵变为负。 (Y) (N)

c) 下图给出了NaCl水溶液的凝固点随溶液组成（质量百分数）的变化关系。根据该图，冷浴的凝固点是多少？



d) 如果用等质量的MgCl₂代替NaCl，凝固点是否会更高？ (Y) (N)

题目译自官方英文原文。

答案

- a) Y。
- b) N。绝热体系的熵增加。
- c) 约为 -9°C ，此处采用NaCl质量分数为13.0%的总体组成。
- d) Y，基于通常采用的理想、完全解离的凝固点降低模型。

解答

a) 水， H_2O (o)，最初以处于熔点温度的固态冰的形式存在。溶解的盐降低了液态水的化学势，使冰熔化并进入盐溶液的过程在热力学上有利。因此，盐的溶解和冰的熔化均自发进行。

熔化吸收能量。由于容器是绝热的，这部分能量来自冷浴本身，从而使其温度下降。

b) 对于整个绝热体系，不存在通过与环境交换热量而发生的熵传递。因此，

$$\Delta S_{\text{system}} = S_{\text{generated}} > 0$$

上述关系适用于这一自发的不可逆过程。

混合和熔化引起的熵增加超过了冷却引起的熵减少。因此，熵变为负的说法是**错误的**。

c) 以题目给定的用量作为所得溶液的组成，盐的质量百分数为

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} \times 100\% = \frac{150 \text{ g}}{150 \text{ g} + 1000 \text{ g}} \times 100\% = 13.0\%.$$

在横坐标为13.0%处，由图中下降的曲线分支可读出近似值

$$T_f \approx -9^\circ\text{C}.$$

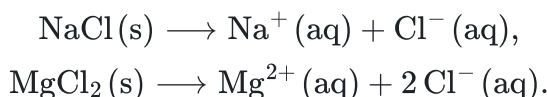
这是与题目给定的**溶液总体组成**相对应的凝固点。

d) 凝固点降低取决于单位质量溶剂中溶解粒子的数目：

$$\Delta T_f = i K_f b,$$

其中， i 为范特霍夫因子， b 为按化学式单元计的质量摩尔浓度。

理想的解离方程式为



因此，氯化钠的 $i = 2$ ，氯化镁的 $i = 3$ 。溶解的物种为钠离子（ $[\text{Na}^+]$ ）、镁离子（ $[\text{Mg}^{2+}]$ ）和氯离子（ $[\text{Cl}^-]$ ）；这些SMILES不表示它们的水合层。

采用标准的近似摩尔质量

$$M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{MgCl}_2) = 95.21 \text{ g mol}^{-1},$$

150 g盐产生的溶解粒子的物质的量分别为

$$\begin{aligned}n_{\text{particles}}(\text{NaCl}) &= 2 \frac{150 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 5.13 \text{ mol}, \\ n_{\text{particles}}(\text{MgCl}_2) &= 3 \frac{150 \text{ g}}{95.21 \text{ g mol}^{-1}} = 4.73 \text{ mol}.\end{aligned}$$

当溶剂质量相等时，

$$\frac{\Delta T_f(\text{MgCl}_2)}{\Delta T_f(\text{NaCl})} = \frac{4.73}{5.13} \approx 0.921.$$

因此，等质量的氯化镁产生的溶解粒子更少，凝固点降低的幅度也更小。其凝固点**更高**，所以答案为**Y**。

解答已与官方解答核对。

题目 29：游泳池

一个非常大的游泳池内装满了温度为 20°C 的水，用加热功率为 500 W 的电阻器加热 20 分钟。假设池水除与电阻器接触外，不与任何其他物体接触，确定：

a) 传递给水的热量。

b) 电阻器的熵变是正、负还是零？

(i) $\Delta S_{\text{res}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{res}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{res}} < 0$ ()

c) 水的熵变是正、负还是零？

- i) $\Delta S_{\text{pool}} > 0$ ()
 (ii) $\Delta S_{\text{pool}} = 0$ ()
 (iii) $\Delta S_{\text{pool}} < 0$ ()
 d) 系统的熵变是正、负还是零?
 (i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$ ()
 (ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ()
 (iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ()
 e) 该过程是否可逆? (Y) (N)

题目译自官方英文原文。

答案

- a) $Q_{\text{water}} = 6.0 \times 10^5 \text{ J} = 6.0 \times 10^2 \text{ kJ}$ 。
- b) 选择 (ii): $\Delta S_{\text{res}} = 0$, 假设电阻器处于稳态运行。
- c) 选择 (i): $\Delta S_{\text{pool}} > 0$ 。
- d) 选择 (i): $\Delta S_{\text{total}} > 0$ 。
- e) 选择 N: 该过程不可逆。

解答

a) 传递的热量等于加热功率与工作时间的乘积:

$$t = 20 \times 60 = 1200 \text{ s},$$

$$Q_{\text{water}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(1200 \text{ s}) = \boxed{6.0 \times 10^5 \text{ J}}.$$

b) 在本题所采用的稳态运行模型中, 电阻器持续接受电功, 并将由此获得的能量以热量的形式传递给水。其温度和热力学状态保持不变。由于熵是状态函数,

$$\boxed{\Delta S_{\text{res}} = 0}.$$

这并不意味着电阻器内部没有熵产生。焦耳热效应产生熵, 所产生的熵随热量不断传递给水; 电阻器内部没有熵的净积累。

c) 水吸收热量, 其熵增加。由于游泳池非常大, 其温度变化可以忽略, 因此可以将其近似视为温度如下的热库:

$$T_{\text{pool}} = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

沿连接相同初、终态的可逆传热路径计算熵变, 得到

$$\Delta S_{\text{pool}} \approx \frac{Q_{\text{water}}}{T_{\text{pool}}} = \frac{6.0 \times 10^5 \text{ J}}{293.15 \text{ K}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} > 0.$$

因此,

$$\boxed{\Delta S_{\text{pool}} > 0}.$$

实际发生的微小温升会改变这一近似数值, 但不会改变熵变为正这一结论。

d) 将电阻器和游泳池作为系统，

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{pool}} = 0 + \Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

因此，

$$\Delta S_{\text{total}} > 0.$$

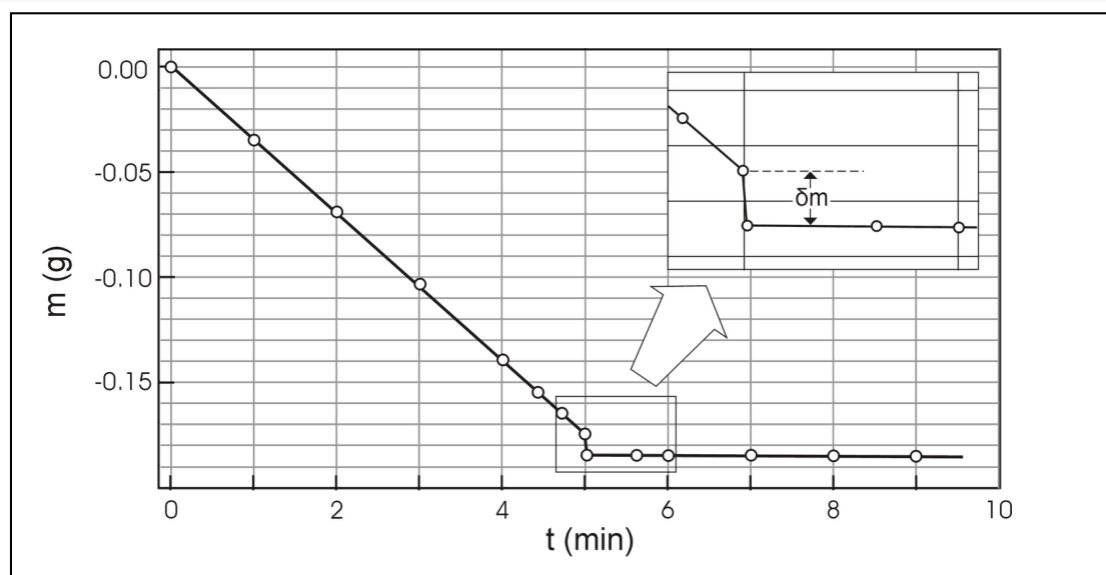
电功提供能量，但不传递熵。总熵的增加源于不可逆耗散。

e) 可逆过程不产生熵。在此过程中，电能通过焦耳热效应耗散，使总熵变为正。因此，该过程是**不可逆**的，必须选择 **N**。

解答已与官方解答核对。

题目 30：气体速率

这里描述的实验提供了一种测定挥发性液体气相中分子平均速率 u 的简便方法。将一个盛有半皿乙醇的宽而浅的容器（培养皿）放在电子天平上，皿盖放在培养皿旁边，并在 $t = 0$ 时将天平调零。记录天平读数，如图所示。



在 $t = 5 \text{ min}$ 时，将皿盖盖在培养皿上。液体不再蒸发，但被封闭在皿内的分子对皿盖施加推力，从而使天平的测量值减小 δm 。因此，作用在皿盖上的力为 $f = \delta m g$ 。该力也等于蒸发分子的动量变化率，即 $f = \frac{1}{2} u dm/dt$ 。利用所给数据，求 290 K 时乙醇分子的平均速率。设 $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 30. 乙醇在 290 K 时的分子平均速率约为 $u = 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$ 。

解答

30. 乙醇的化学式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 其 SMILES 为 `cco`。

盖上皿盖之前, 图中直线的斜率给出了蒸发速率。天平读数在 5.0 min 内从 0.000 g 降至约 -0.175 g。取质量损失速率的正值大小, 得

$$\dot{m}_{\text{evap}} = \frac{0.175 \text{ g}}{5.0 \text{ min}} = 0.035 \text{ g min}^{-1} = \frac{0.035 \times 10^{-3}}{60} \text{ kg s}^{-1} = 5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}.$$

盖上皿盖时, 读数从约 -0.175 g 降至 -0.185 g。因此,

$$\delta m = (-0.175) - (-0.185) = 0.010 \text{ g} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

利用题目给出的力的关系式,

$$f = \delta m g = (1.0 \times 10^{-5} \text{ kg})(9.8 \text{ m s}^{-2}) = 9.8 \times 10^{-5} \text{ N}.$$

将此力与题目所述的动量传递速率相等, 得

$$\delta m g = \frac{1}{2} u \dot{m}_{\text{evap}},$$

所以

$$u = \frac{2\delta m g}{\dot{m}_{\text{evap}}} = \frac{2(9.8 \times 10^{-5} \text{ N})}{5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}} = 3.36 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

按图示数据所能支持的合理精度, 290 K 时的分子平均速率为

$$u \approx 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 31: 酯的鉴定

C 部分: 有机化学

题目 31 酯的鉴定

用 30.00 cm^3 的 1.00 M NaOH 溶液将 2.81 g 仅含 C、H 和 O 的旋光性二酯 **A** 皂化。皂化后, 仅滴定溶液中未反应的 NaOH 需要消耗 6.00 cm^3 的 1.00 M HCl 溶液。皂化产物为无旋光性的二羧酸 **B**、 MeOH 和有旋光性的醇 **C**。醇 **C** 与 I_2/NaOH 反应, 生成黄色沉淀和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ 。二羧酸 **B** 与 CCl_4 中的 Br_2 反应, 生成单一的无旋光性产物 (化合物 **D**)。 **B** 臭氧分解时只生成一种产物。

- 确定化合物 **A** 的相对分子质量。
- 写出 **A**、**B** 和 **C** 的结构式, 不标示立体化学信息。
- 写出 **C** 可能的立体化学结构式 (用实楔形键和虚楔形键表示)。
- 用 Fischer 投影式表示 **D** 的立体化学结构。
- 写出 **B** 的立体化学结构式。

二酯 **A** 也能与 CCl_4 中的 Br_2 反应, 转化为两种均有旋光性的化合物 (**E**、**F**) 的混合物。

f) 用 Fischer 投影式写出 E 和 F 所有可能的立体化学结构式。在每个结构式上将所有立体中心的构型标为 *R* 或 *S*。

如果用 Na^{18}OH 皂化化合物 A，氧同位素是否会进入产物 B 和 C 中的一种或两种？

g) 标出正确答案：

i) 仅 B ()

ii) 仅 C ()

iii) B 和 C 两者 ()

题目译自官方英文原文。

答案

- a) $M_r(\text{A}) = 234$ ，对应的摩尔质量为 234 g mol^{-1} 。
- b) 不标示立体化学信息的结构：
 - A: 2-丁烯二酸甲基(1-苯基乙基)酯，COC(=O)C=CC(=O)OC(C)c1ccccc1。
 - B: 2-丁烯二酸，O=C(O)C=CC(=O)O。
 - C: 1-苯基乙醇，CC(O)c1ccccc1。
- c) 可能的结构为 (R)-1-苯基乙醇，C[C@H](O)c1ccccc1，以及 (S)-1-苯基乙醇，C[C@@H](O)c1ccccc1。下文给出了它们的楔线式描述。
- d) D 为 内消旋-(2R,3S)-2,3-二溴丁二酸，O=C(O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O。其 Fischer 投影式中的两个溴原子位于同一侧。
- e) B 为 富马酸，即 (E)-2-丁烯二酸，O=C(O)/C=C/C(=O)O：两个羧基呈反式排列。
- f) 从甲酯端开始对丁二酸酯链编号，并将原醇中的立体中心标为 1'，则四种可能的构型为 $(2R, 3S, 1'R)$ ， $(2S, 3R, 1'R)$ ， $(2R, 3S, 1'S)$ ， $(2S, 3R, 1'S)$ 。
对于 1' 处任一固定构型，相应的两种产物互为非对映异构体。下文给出了它们的完整名称、SMILES 以及 Fischer 投影式中各基团的位置。
- g) i) 仅 B。

解答

a) A 的相对分子质量

返滴定测定剩余的氢氧化钠：



这里，氢氧化钠为 $[\text{Na}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ ，氯化氢为 Cl ，氯化钠为 $[\text{Na}^+]\cdot[\text{Cl}^-]$ ，水为 O 。

碱的初始物质的量和剩余物质的量分别为

$$\begin{aligned}n_{\text{initial}}(\text{NaOH}) &= (30.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.0300 \text{ mol}, \\n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) &= (6.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.00600 \text{ mol}.\end{aligned}$$

因此,

$$n_{\text{consumed}}(\text{NaOH}) = 0.0240 \text{ mol.}$$

每个二酯分子消耗两当量的氢氧根离子:

$$n(\mathbf{A}) = \frac{0.0240}{2} = 0.0120 \text{ mol.}$$

所以,

$$M(\mathbf{A}) = \frac{2.81 \text{ g}}{0.0120 \text{ mol}} = 234 \text{ g mol}^{-1}.$$

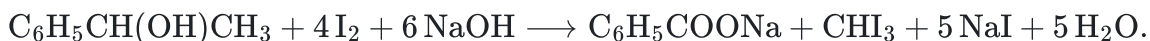
b) A、B 和 C 的构造式

黄色沉淀是 **碘仿**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$ 。能发生碘仿反应的旋光性醇含有 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ 结构单元。生成 **苯甲酸钠**, $[\text{Na}^+].[O^-]\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$, 表明另一个取代基为苯基。

因此, **C** 是 **1-苯基乙醇**:



其配平的碘仿反应方程式为



碘的 SMILES 为 II ; 碘化钠的 SMILES 为 $[\text{Na}^+].[I^-]$ 。

另一种醇是 **甲醇**, CO 。二羧酸与这两种醇生成二酯时脱去两个水分子, 因此

$$M(\mathbf{A}) = M(\mathbf{B}) + M(\text{CH}_3\text{OH}) + M(\mathbf{C}) - 2M(\text{H}_2\text{O}).$$

采用标称式量计算,

$$M(\mathbf{B}) \approx 234 + 2(18) - 32 - 122 = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

具有这一摩尔质量且仅含碳、氢、氧的二羧酸, 其分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ 。其不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 4}{2} = 3.$$

其中两个不饱和度来自羧基中的羰基; 第三个对应于能与溴反应的碳碳双键。臭氧分解仅得到一种有机产物, 说明双键两端的结构相同:

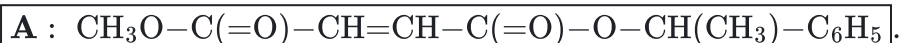


例如, 常规的还原性臭氧分解生成两个 **乙醛酸 (2-氧代乙酸)** 分子, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



这一配平的方程式采用二甲硫醚作为还原性后处理试剂。臭氧为 $[\text{O}^-][\text{O}^+]=\text{O}$, 二甲硫醚为 csc , 二甲基亚砷为 $\text{cs}(\text{C})=\text{O}$ 。题目本身并未指定后处理方式。

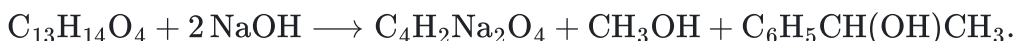
将 **B**、甲醇和 **C** 结合, 得到



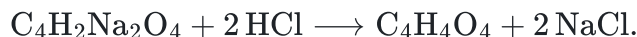
其分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$, 与测得的摩尔质量一致:

$$13(12) + 14(1) + 4(16) = 234.$$

配平的皂化反应方程式为



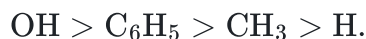
碱性条件下的实际产物为 **2-丁烯二酸二钠**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O})\text{C}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。随后酸化才得到二羧酸 **B**:



这一步酸化与题述返滴定是不同的操作, 后者仅测定未反应的氢氧根离子。

c) C 可能的立体化学结构式

醇的羟基所连碳原子连接着四个不同的基团。按 CIP 规则, 其优先次序为



因此, **C** 可以具有 *R* 构型或 *S* 构型; 所给信息无法确定是哪一种。

要准确画出楔线式, 可将立体中心碳原子置于中央, 苯基置于左上方, 甲基置于右上方, 两者均用位于纸面内的普通键连接:

- **(R)-1-苯基乙醇**: 将 OH 置于左下方, 用 **朝向观察者的实楔形键** 连接; 将 H 置于右下方, 用 **背向观察者的虚楔形键** 连接。
- **(S)-1-苯基乙醇**: 保持上述位置不变, 但将楔形键的类型互换: OH 用背向观察者的虚楔形键连接, H 用朝向观察者的实楔形键连接。

这就是答案部分所列立体化学 SMILES 对应的两个对映异构体。

d) D 的 Fischer 投影式

溴化反应使两个溴原子加成到双键两端:



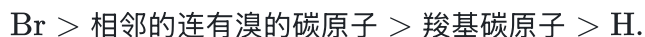
溴为 BrBr; 溶剂四氯化碳为 $\text{ClCl}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ 。

该加成为 **反式加成**。因此, 生成的单一无旋光性立体异构体为 **内消旋-2,3-二溴丁二酸**。

其 Fischer 投影式可描述如下:

- 将四碳链竖直放置, 顶端和底端均为 COOH。
- 在两个立体中心碳原子处, 均将 Br 放在 **左侧**, 将 H 放在 **右侧**。
- 横向键朝向观察者; 纵向键背向观察者。

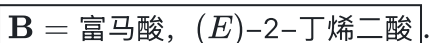
从上端开始编号, 得到 **C2 为 R, C3 为 S**。在任一中心处, 优先次序均为



分子的内部对称性使其虽有两个立体中心, 却仍是非手性的。

e) B 的立体化学结构式

对 **反式** 烯烃进行反式加成, 会生成 (d) 中得到的内消旋二溴化物。因此

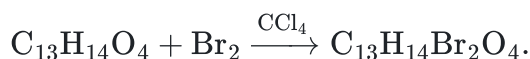


绘制其结构时, 将双键水平放置。将一个 COOH 放在左侧烯碳原子的上方, 另一个放在右侧烯碳原子的下方; 将两个氢原子放在其余位置。

因此, 两个羧基位于双键的相对两侧。其立体化学 SMILES 为 $\text{o}=\text{c}(\text{o})/\text{c}=\text{c}/\text{c}(=\text{o})\text{o}$ 。

f) E 和 F 所有可能的立体化学结构式

皂化反应保留烯烃的构型, 因此 **A** 是富马酸的混合二酯。其溴化反应的配平分子方程式为



反式加成在两个新生成的立体中心处产生 (2*R*, 3*S*) 或 (2*S*, 3*R*) 构型。原有的 1-苯基乙基立体中心保留其构型。

从 **甲酯端** 开始对丁二酸酯链编号，并将原醇中的立体中心标为 **C1'**。下列产物标号为任意指定。

产物	完整名称	立体化学 SMILES
E_R	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-2,3-二溴丁二酸甲基[(1 <i>R</i>)-1-苯基乙基]酯	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
F_R	(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-二溴丁二酸甲基[(1 <i>R</i>)-1-苯基乙基]酯	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
E_S	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-2,3-二溴丁二酸甲基[(1 <i>S</i>)-1-苯基乙基]酯	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>
F_S	(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-二溴丁二酸甲基[(1 <i>S</i>)-1-苯基乙基]酯	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>

对于全部四个 **Fischer 投影式**，均采用以下从上到下依次连接的纵向序列：



这里，Ph 表示苯基，即 C_6H_5 。按下表补全横向键；每项均按 **左 / 右** 的顺序列出基团，随后给出该中心的构型。

产物	C2 处	C3 处	C1' 处
E_R	Br/H, <i>R</i>	Br/H, <i>S</i>	Ph/H, <i>R</i>
F_R	H/Br, <i>S</i>	H/Br, <i>R</i>	Ph/H, <i>R</i>
E_S	Br/H, <i>R</i>	Br/H, <i>S</i>	H/Ph, <i>S</i>
F_S	H/Br, <i>S</i>	H/Br, <i>R</i>	H/Ph, <i>S</i>

按惯例，Fischer 投影式的横向键朝向观察者，纵向键背向观察者。

对于具有 1'*R* 构型的 **A** 的对映异构体，产物为 E_R 和 F_R ；对于 1'*S* 构型，产物为 E_S 和 F_S 。每一对均由非对映异构体组成。在这两对之间， E_R/F_S 和 F_R/E_S 分别互为对映异构体。

g) 氧-18 的引入

正确选项为

i) 仅 B.

皂化通过亲核酰基取代反应进行。氢氧根离子进攻酯的羰基碳原子；四面体中间体分解时，酰基碳与原烷氧基氧之间的键断裂。原来的这个氧原子保留在醇中。

对于任一酯基，同位素的去向为



其中，*R* 和 *R'* 表示相应的有机基团。

因此，氧-18 标记的氢氧化钠 $[\text{Na}^+].[{}^{18}\text{OH}^-]$ 将氧-18 引入 **B** 的羧酸根基团。每个羧酸根基团各含一个标记氧原子的富马酸二钠可表示为

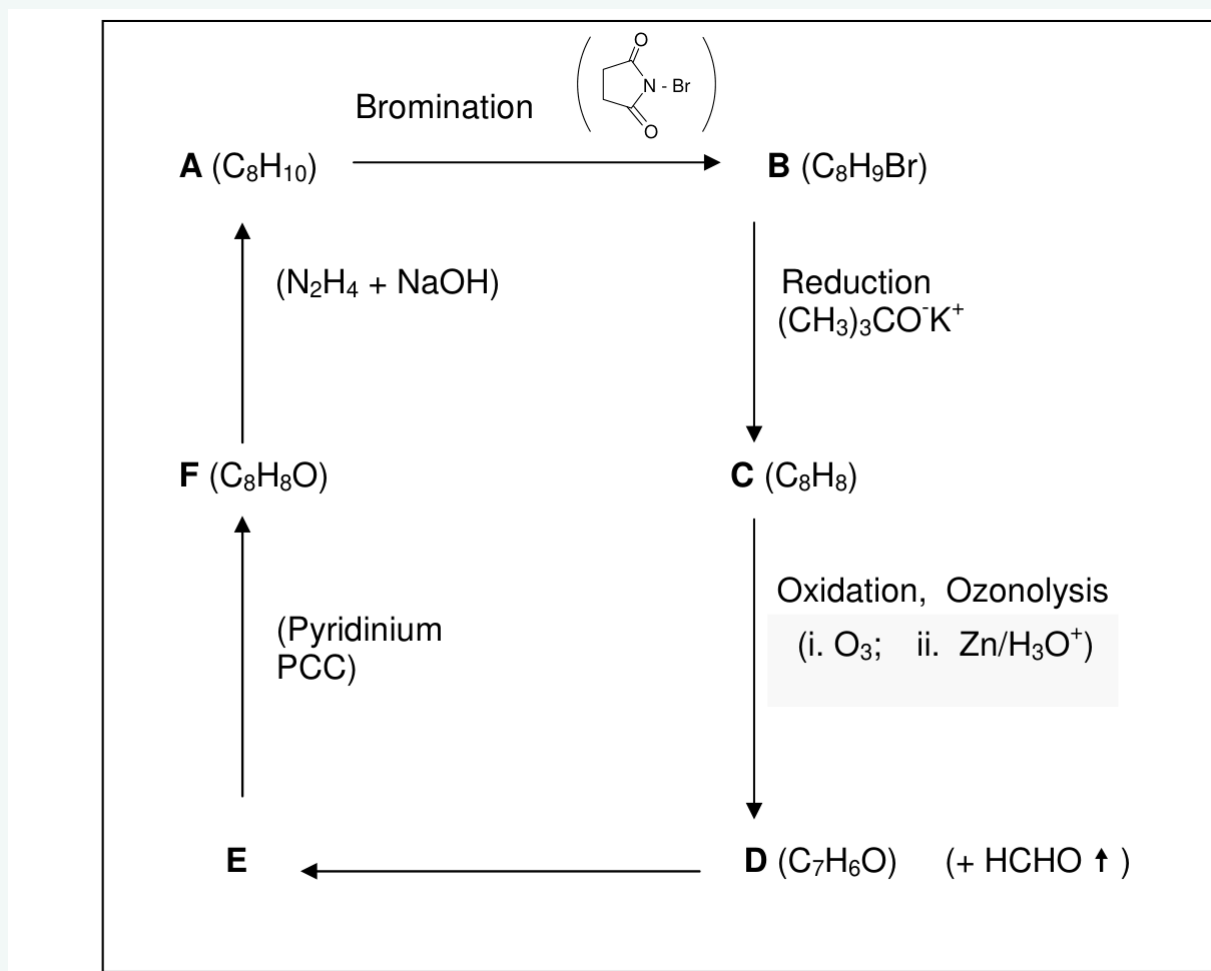


酸化后，标记仍保留在 **B** 中。醇 **C** 保留原来的酯氧原子，不会通过这一机理获得该同位素。

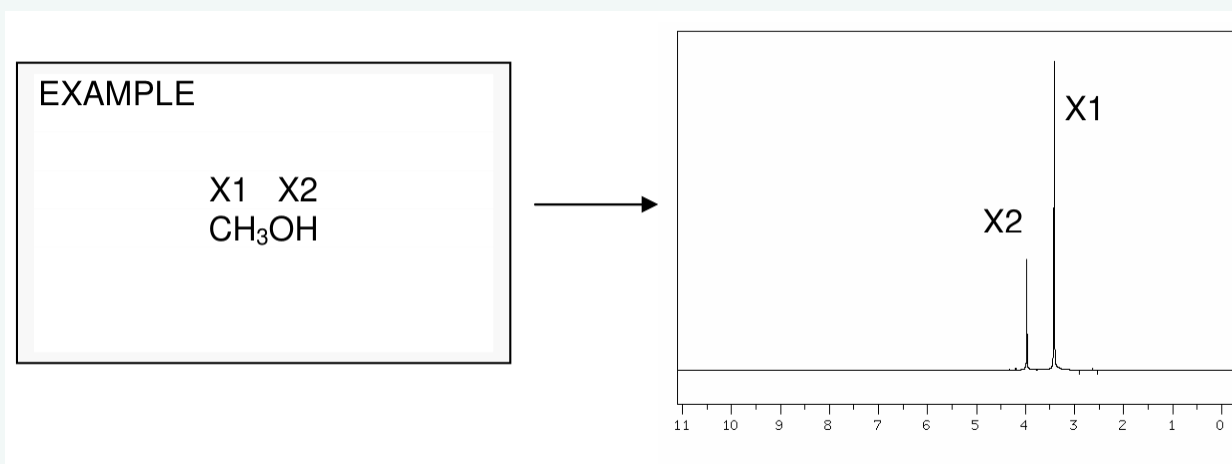
解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

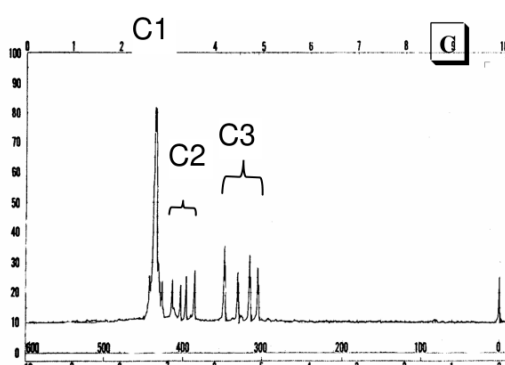
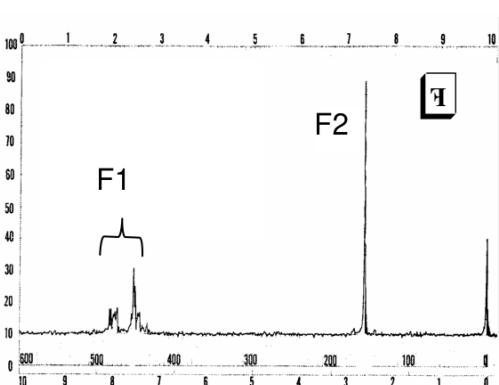
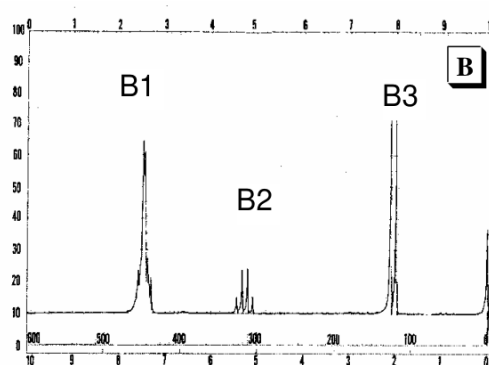
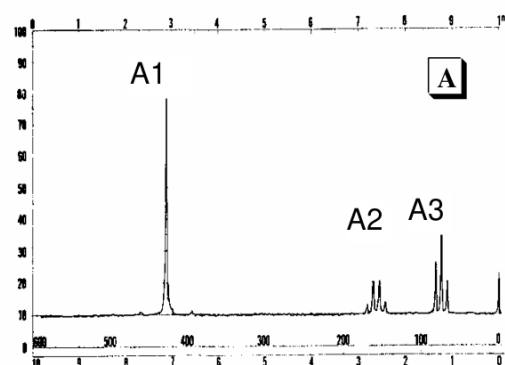
题目 32：核磁共振谜题

一种有机化合物 **A** (C_8H_{10}) 发生如下系列反应：

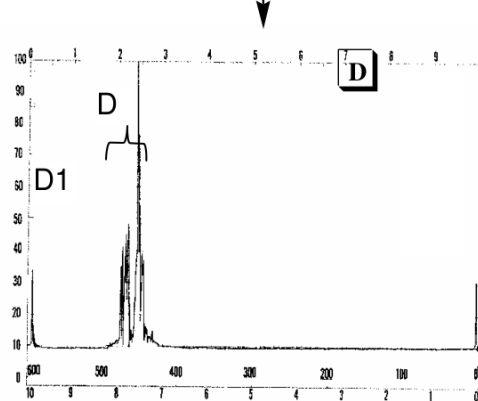
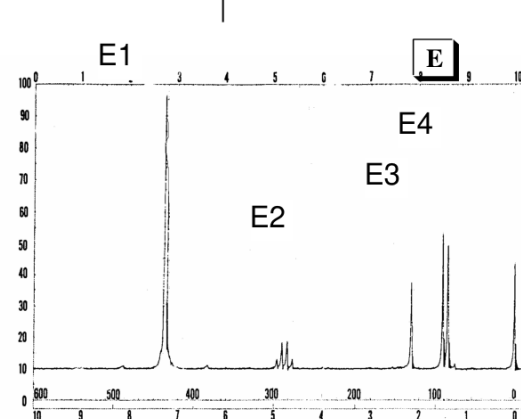


根据所给的 ^1H -NMR 谱，画出化合物 **A**、**B**、**C**、**D**、**E** 和 **F** 的结构，并按照示例，将各化合物中的各组氢原子与相应的 ^1H -NMR 谱峰对应起来。





Integration 5 : 1 : 2



一般说明：核磁共振谱以 CDCl_3 为溶剂，使用 60 MHz Perkin Elmer 核磁共振波谱仪测得。在通常条件下（暴露于空气、光和水蒸气中）， CDCl_3 溶液中可能产生酸性杂质，催化某些特定质子的快速交换。

题目译自官方英文原文。

答案

所给题目没有编号的小问，也未注明分值。下文保留化合物的标号。

- **A — 乙苯**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, SMILES CCc1ccccc1。 **A1**: 五个芳环氢; **A2**: 苄位 CH_2 , 2 个氢; **A3**: 末端 CH_3 , 3 个氢。
- **B — (1-溴乙基)苯**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$, 预计为外消旋体。对映异构体的 SMILES: C[C@H](Br)c1ccccc1 和 C[C@@H](Br)c1ccccc1。 **B1**: 五个芳环氢; **B2**: CHBr , 1 个氢; **B3**: CH_3 , 3 个氢。
- **C — 苯乙烯 (乙烯基苯)**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, SMILES C=Cc1ccccc1。 **C1**: 五个芳环氢; **C2**: 与苯环相连的烯基 CH , 1 个氢; **C3**: 两个不等价的末端烯基氢, 共 2 个氢。
- **D — 苯甲醛**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, SMILES O=Cc1ccccc1。 **D1**: 醛基氢, 1 个氢; **D2** (扫描图中标为“D”的芳香区括号): 五个芳环氢。
- **E — 1-苯基乙醇**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, 预计为外消旋体。对映异构体的 SMILES: C[C@H](O)c1ccccc1 和 C[C@@H](O)c1ccccc1。 **E1**: 五个芳环氢; **E2**: $\text{CH}(\text{OH})$, 1 个氢; **E3**: 羟基氢, 1 个氢; **E4**: CH_3 , 3 个氢。
- **F — 苯乙酮 (1-苯基乙-1-酮)**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, SMILES CC(=O)c1ccccc1。 **F1**: 五个芳环氢; **F2**: 与羰基相邻的 CH_3 , 3 个氢。

解答

下列化学位移是从所给谱图中读取的近似值, 单位为 ppm。每个积分对应五个质子的芳香区峰群都包含单取代苯环的邻位、间位和对位质子; 将它们归于同一标号, 并不意味着这五个质子都化学等价。

A — 起始烃的鉴定

对于 C_8H_{10} , 不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

这与存在一个苯环相符。谱图表明其余两个碳构成一个乙基:

标号	近似 δ / ppm	归属	峰的多重性
A1	7.2	五个芳环氢	芳香区峰群
A2	2.6	苄位 CH_2 , 2 个氢	四重峰
A3	1.3	末端 CH_3 , 3 个氢	三重峰

亚甲基质子的信号被相邻的三个甲基质子裂分, 而甲基质子的信号被两个亚甲基质子裂分。因此, **A 是乙苯**。

B — 苄位溴化

图中所示试剂为 **N-溴代丁二酰亚胺**, SMILES O=C1CCC(=O)N1Br。它以溴取代一个苄位氢, 生成 **(1-溴乙基)苯**。配平后的反应式为



另一产物为 **丁二酰亚胺**, SMILES O=C1CCC(=O)N1。

标号	近似 δ / ppm	归属	峰的多重性
B1	7.2–7.6	五个芳环氢	多重峰
B2	5.2	CHBr , 1 个氢	四重峰

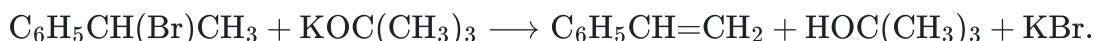
标号	近似 δ / ppm	归属	峰的多重性
B3	2.0	CH ₃ , 3 个氢	二重峰

用电负性较强的溴取代一个苄位氢，使剩余的次甲基氢显著向低场位移。次甲基的信号被三个甲基氢裂分，甲基的信号则被一个次甲基氢裂分。

反应形成了一个立体异构中心。在非手性的自由基溴化条件下，预计产物为外消旋体；两种对映异构体在题述非手性溶剂中具有相同的谱图。

C — 消去生成苯乙烯

叔丁醇钾，SMILES CC(C)(C)[O-].[K+]，从甲基上脱去一个氢，同时溴离子从相邻碳上离去。这是一个 E2 脱溴化氢反应：



副产物为叔丁醇，SMILES CC(C)(C)O，以及溴化钾，SMILES [K+].[Br-]。

因此，反应路线中标注为“还原”的箭头实际表示的是消去反应。产物为苯乙烯。

标号	近似 δ / ppm	归属	峰的多重性
C1	7.2—7.5	五个芳环氢	多重峰
C2	6.7	与苯环相连的烯基 CH, 1 个氢	近似为双二重峰
C3	5.2 和 5.7	末端 CH ₂ , 每个位移处各 1 个氢	两组近似双二重峰

由此得到题示的积分比：

$$\boxed{\text{C1} : \text{C2} : \text{C3} = 5 : 1 : 2}.$$

末端的两个烯烃氢不等价：相对于与苯环相连的烯基氢，一个处于顺式位置，另一个处于反式位置。因此，它们具有不同的化学位移和不同的邻位偶合常数。C2 分别与这两个氢偶合。

D — 还原性臭氧分解

侧链双键断裂后，双键的两个碳分别形成一种羰基化合物：

- 与苯环相连的碳生成**苯甲醛 D**。
- 末端碳生成**甲醛（蚁醛）**，SMILES C=O。

包括酸性条件下用锌后处理在内的配平总反应式为



还原性后处理使醛类产物得以保留。

标号	近似 δ / ppm	归属	峰的多重性
D1	10	醛基 CHO, 1 个氢	近似为单峰
D2, 图中印为“D”	7.4—8.0	五个芳环氢	多重峰

特征性的醛基共振信号和分子式 C₇H₆O 确定了 D 为苯甲醛。

E — 甲基对醛的加成

E 的谱图包含一个甲基二重峰、一个次甲基四重峰和一个可交换的羟基质子。结合五个芳环氢，可确定该化合物为**1-苯基乙醇**。

它由 D 与**甲基溴化镁**，SMILES C[Mg]Br，发生加成，随后经酸性后处理得到：



甲基与醛的羰基碳成键，所形成的醇盐中的氧在后处理过程中被质子化。在非手性条件下，从平面羰基的两个面发生加成，会得到等量的两种对映异构体。

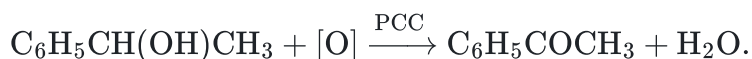
标号	近似 δ / ppm	归属	峰的多重性
E1	7.3	五个芳环氢	芳香区峰群
E2	4.8	CH(OH), 1 个氢	四重峰
E3	2.2	羟基氢, 1 个氢	可交换的单峰
E4	1.5	CH ₃ , 3 个氢	二重峰

次甲基质子与三个甲基质子偶合，而甲基质子与次甲基质子偶合。题目中提到的酸催化交换解释了羟基质子为何不会产生可分辨的额外裂分。其化学位移和线宽取决于交换条件。

F — 醇的氧化及反应循环的闭合

氯铬酸吡啶鎓 (PCC), SMILES c1cc[nH+]cc1.[O-][Cr](=O)(=O)Cl, 将仲醇 E 氧化为酮, 即苯乙酮 F。

用 [O] 表示氧化剂提供的一个氧原子当量, 配平后的有机转化反应式为



标号	近似 δ / ppm	归属	峰的多重性
F1	7.4–8.0	五个芳环氢	多重峰
F2	2.6	COCH ₃ , 3 个氢	单峰

甲基没有与带氢的碳相邻, 因此其信号为单峰。该信号位于较低场, 与甲基连接于羰基相符。E 的次甲基和羟基共振信号消失。

最后, 肼, SMILES NN, 与氢氧化钠, SMILES [Na+].[OH-], 在加热条件下使其发生 Wolff–Kishner 还原:



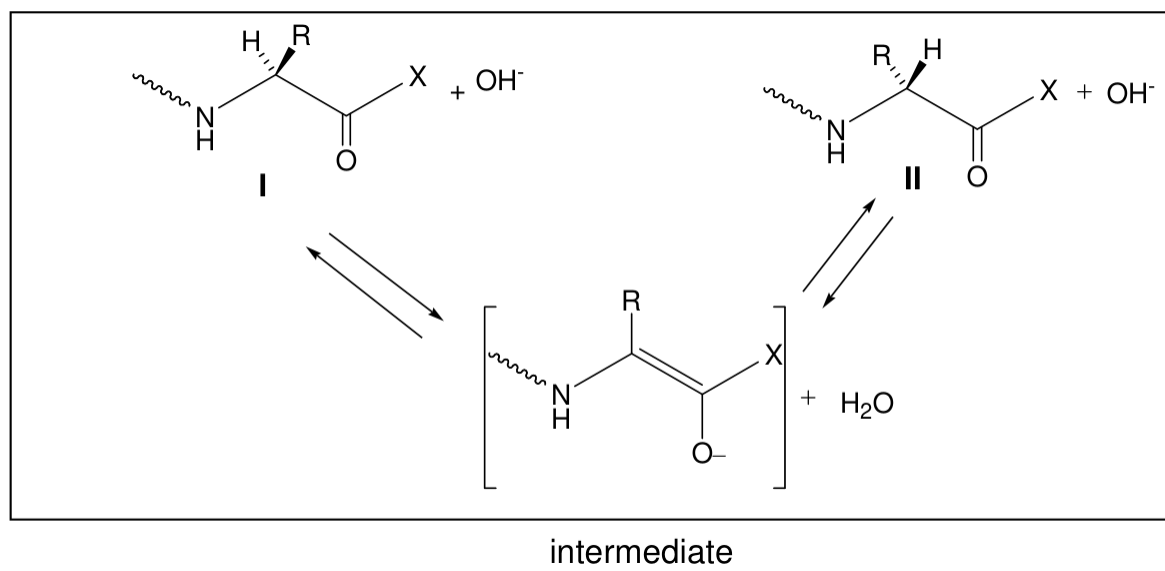
羰基变为亚甲基, 重新生成乙苯 A。副产物为氮气, SMILES N#N, 以及水, SMILES O。

为求完整, 配平后的后处理反应式中其余物种分别为臭氧 O=[O+][O-]、锌 [Zn]、水合氢离子 [OH3+]、锌(II)离子 [Zn+2]、镁(II)离子 [Mg+2] 和溴离子 [Br-]。

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 33: 肽

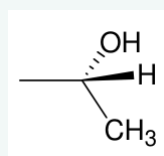
α -氨基酸和肽可通过 α -烯醇化机理发生外消旋化, 加热和强碱的存在均会大大加快这一过程:



1. 下述羟基氨基酸 **A** 和 **B** 分别通过上述 α -烯醇化机理达到平衡后，画出混合物中氨基酸组分的立体化学结构式 **I** 和 **II**（使用实楔键和虚楔键）：

A：丝氨酸（ $R = -CH_2OH$ ）

B：(2*S*, 3*R*)-苏氨酸（ $R =$

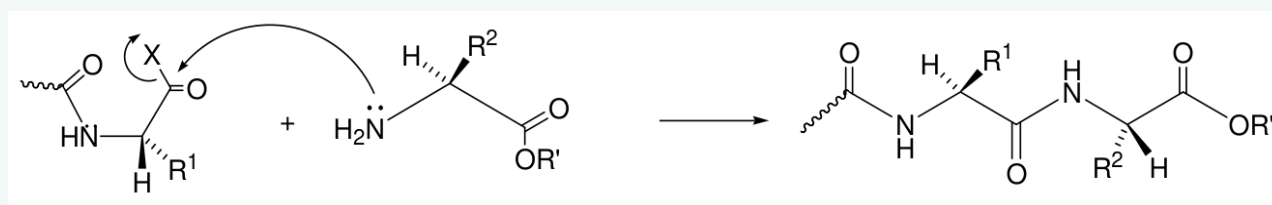


)

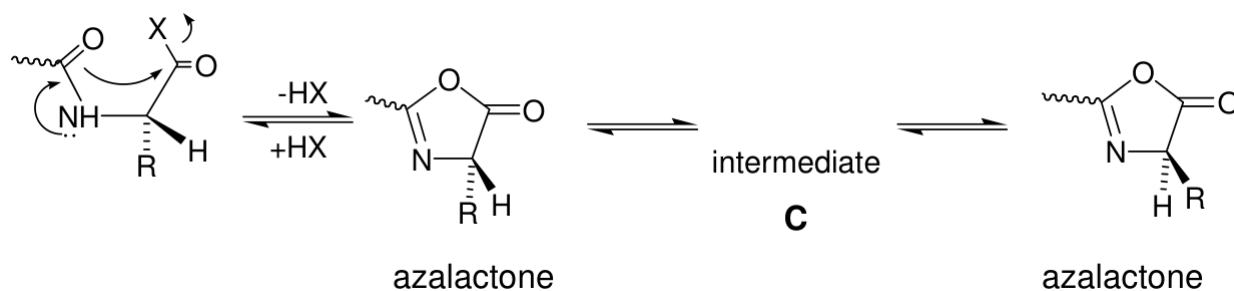
2. 对于上述 **A** 和 **B** 两种情况，在与所画结构之间关系的正确定义相对应的方框内打勾。

	对映异构体	非对映异构体
A _{I,II}	☐	☐
B _{I,II}	☐	☐

在肽的合成过程中，为形成新的肽键，必须将羧基活化，即使其带有一个良好的离去基团，简化示意图如下：



正是在这一合成阶段，可能发生第二种外消旋化机理；酰胺羰基氧与活化羧基之间相距五个原子，可在分子内进攻活化羧基，形成五元环中间体（吡内酯），其立体中心上的氢可迅速发生平衡交换，简化示意图如下：



3. 写出使两种吡内酯相互转化的中间体 **C** 的结构式，从而解释立体中心处立体构型的混杂。

吡内酯是反应活性很高的物质，仍可与氨基酸的氨基反应。因此，偶联反应可以进行完全，但会生成外消旋化或差向异构化的产物。

4. 将 *N*-苯甲酰甘氨酸 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ 与乙酸酐一起加热至 40°C ，它会转化为一种反应活性很高的物质 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$ (P_1)。

a) 提出物质 P_1 的结构。

b) 写出物质 P_1 与 *S*-丙氨酸乙酯 (P_2) 的反应产物（氨基酸丙氨酸的侧链 R 为甲基），反应物和产物均须使用立体化学结构式（实楔键和虚楔键）表示。

题目译自官方英文原文。

答案

1. **A — 丝氨酸：** - I: (2*S*)-丝氨酸, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CO})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。 - II: (2*R*)-丝氨酸, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CO})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。

B — 苏氨酸： - I: (2*S*, 3*R*)-苏氨酸, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。 - II: (2*R*, 3*R*)-别苏氨酸, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。

下文给出了使用实楔键和虚楔键绘图的准确说明。

2. **A:** 对映异构体。**B:** 非对映异构体，具体而言是 C2 位的差向异构体。

3. **C:** 平面的烯醇互变异构体，即 **2,4-二取代-1,3-噁唑-5-醇**, *C1=NC(=O)O1 。第一个 * 表示来自 *N*-酰基的取代基；第二个表示氨基酸侧链 R。

4. (a) P_1 : **2-苯基-1,3-噁唑-5(4*H*)-酮**，由甘氨酸衍生的吡内酯, $\text{O=C1CN=C(c2ccccc2)O1}$ 。

(b) P_2 : (2*S*)-2-氨基丙酸乙酯, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$ 。

唯一的偶联产物是 ***N*-苯甲酰甘氨酸-(*S*)-丙氨酸乙酯**, $\text{O=C(c1ccccc1)NCC(=O)N}[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$ 。其丙氨酸立体中心保持 *S* 构型。

解答

1. α -烯醇化的立体化学产物

脱去 α -氢后形成的中间体，其 α -碳呈平面三角形构型。从任一面重新质子化，都会恢复四面体碳原子，并在该碳原子处生成两种构型之一。

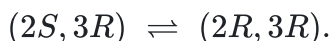
对于这两种氨基酸，C2 位的优先次序均为



羧基碳的优先次序高于侧链碳，因为按照 CIP 规则处理羰基双键后，与羧基碳相连的原子列表为 (O, O, O)。丝氨酸和苏氨酸侧链的相应列表分别为 (O, H, H) 和 (O, C, H)。

A: 丝氨酸。 丝氨酸只有一个立体中心。因此，烯醇化使 (2*S*)-丝氨酸与 (2*R*)-丝氨酸相互转化。在非手性介质中，其平衡混合物为外消旋混合物。

B: 苏氨酸。 题述机理脱去的是 C2 位的氢，并不改变侧链碳 C3 的构型。因此，



第二种组分是 (2*R*, 3*R*)-别苏氨酸。由于这两种组分是非对映异构体，它们在平衡时的比例不一定为 1 : 1。

对于题目要求的结构图，采用以下准确的约定。普通键位于纸面内；实楔键指向观察者，虚楔键背向观察者。

- 在 C2 处，将通向羧基碳的键画向左下方，将通向侧链的键画向右下方，两者均位于纸面内。
- 对于 I，将 NH₂ 用实楔键画在右上方，将 H 用虚楔键画在左上方。这样得到 2*S* 构型。
- 对于 II，将 NH₂ 用虚楔键画在左上方，将 H 用实楔键画在右上方。这样得到 2*R* 构型。
- 对于苏氨酸，在 C3 处继续绘图：将其通向 C2 的键画向左上方，通向 CH₃ 的键画向右上方，两者均位于纸面内。将 OH 用实楔键画在右下方，将 H 用虚楔键画在左下方。在 B-I 和 B-II 中均保持这一排列：它给出 3*R* 构型。

这些结构以中性氨基酸形式表示；质子化状态不会改变立体化学结论。

2. 产物之间的关系

对于丝氨酸，其唯一立体中心的构型反转会生成与其不能重合的镜像。这一对分子互为**对映异构体**。

对于苏氨酸，C2 的构型反转，而 C3 保持其构型。因此，产物互为**非对映异构体**，具体而言是 **C2 位的差向异构体**。

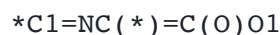
勾选后的表格为：

	对映异构体	非对映异构体
A_{I,II}	☒	☐
B_{I,II}	☐	☒

3. 中间体 C

将吡内酯环依次编号为 O1-C2-N3-C4-C5。氨基酸的 α-碳成为环上的碳原子 C4。

烯醇化使 C4 上的氢转移至羰基氧，将 C4-C5 键变为双键，并将 C5 上的羰基变为羟基。所得中性中间体即为上述 **2,4-二取代-1,3-噁唑-5-醇**：



绘图时，按以下依次相连的键和取代基构建五元环：

- O1-C2，原 N-酰基上的取代基连接在 C2 上；
- C2=N3；
- N3-C4，侧链 R 连接在 C4 上；
- C4=C5，OH 连接在 C5 上；

- C5—O1, 使环闭合。

在这一互变异构体中, C4 上没有氢, 且呈平面构型, 因此无需用实楔键或虚楔键指定构型。恢复为羰基形式时, C4 可从任一面发生质子化。

在碱性条件下, 相应的吡内酯烯醇负离子 $*C1=NC(*)=C([O-])O1$ 同样使 C4 丧失原有构型。其负电荷是离域的; 所示 SMILES 给出的是负电荷位于氧上的共振式。

4(a). P_1 的鉴定与形成

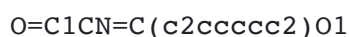
起始原料是 **N-苯甲酰甘氨酸 (马尿酸)**, $O=C(O)CNC(=O)c1ccccc1$ 。

分子式的变化



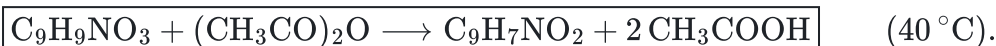
在形式上相当于失去一分子水, o。这与环化脱水生成吡内酯相符。

乙酸酐 $CC(=O)OC(=O)C$ 使羧基活化。苯甲酰胺的羰基氧在分子内进攻活化的羧基碳。随后经消除和质子转移, 形成 **2-苯基-1,3-噁唑-5(4H)-酮**, P_1 :



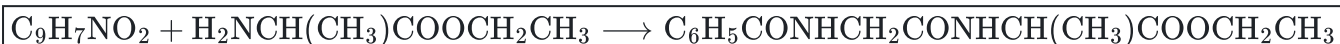
绘图时, 五元环中依次相连的原子和键为 $O1-C2=N3-C4-C5-O1$ 。在 C2 上连接一个苯基, 将 C4 画为 CH_2 , 并在 C5 上以双键连接一个羰基氧。 P_1 中没有立体中心。

计入乙酸酐后, 配平的总反应生成**乙酸**, $CC(=O)O$:

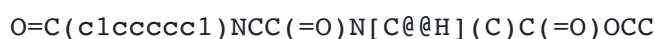


4(b). 与 **S-丙氨酸乙酯**的反应

(2S)-2-氨基丙酸乙酯 P_2 的氨基氮原子进攻 P_1 的 C5 羰基。四面体中间体分解时, C5—O1 环键断裂。经质子转移后, 苯甲酰胺羰基恢复, 得到肽:



产物为 **N-苯甲酰甘氨酸-(S)-丙氨酸乙酯**:



两种反应物的所有原子均被保留。分子式的配平关系为



绘制 P_2 和产物的立体化学结构式时, 将丙氨酸 α -碳通向酯羰基的键画向左下方, 将其通向 CH_3 的键画向右下方, 两者均位于纸面内。将其通向氮原子的键用实楔键画向右上方, 将其通向氢原子的键用虚楔键画向左上方。这样, 两种结构均为 *S* 构型。在 P_2 中, 氮原子连接两个氢; 在产物中, 氮原子连接一个氢和酰基 $-C(=O)CH_2NHC(=O)C_6H_5$ 。

甘氨酸残基保持为 CH_2 , 不能成为立体中心。偶联过程中, 丙氨酸立体中心的构型保持不变。因此, 所述吡内酯途径生成一种**立体化学产物**。

解答已与官方解答核对。

题目 34：铝

D 节：无机化学

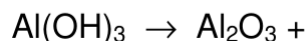
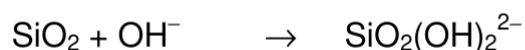
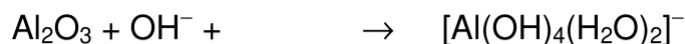
题目 34 铝

希腊最大的工厂之一位于古城德尔斐附近，利用从帕尔纳索斯山开采的铝土矿生产氧化铝 (Al_2O_3) 和金属铝。铝土矿是一种混合的氧化氢氧化铝—— $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ，其中 $0 < x < 1$ 。

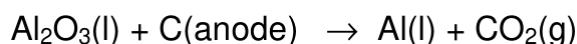
金属 Al 的生产分为两个阶段：

(i) 拜耳法：铝土矿的提取、提纯和脱水（工业用铝土矿的典型组成为： Al_2O_3 40 – 60 %， H_2O 12 – 30 %，游离态及化合态 SiO_2 1 – 15 %， Fe_2O_3 7 – 30 %， TiO_2 3 – 4 %，F、 P_2O_5 、 V_2O_5 等 0.05 – 0.2 %）。这一过程包括在 NaOH 水溶液中溶解、分离不溶性杂质、使氢氧化铝部分沉淀，以及在 1200°C 下加热。

补全并配平下列化学反应：



ii) 埃鲁-霍尔法：将纯氧化铝溶解在熔融冰晶石 Na_3AlF_6 中进行电解。电解质的典型组成范围为 Na_3AlF_6 (80 – 85 %)、 CaF_2 (5 – 7 %)、 AlF_3 (5 – 7 %)、 Al_2O_3 (2 – 8 %，间歇补充)。电解在 940°C 、1 atm 恒压下进行，使用内衬碳的钢制电解槽（阴极）和碳阳极。配平电解的主要反应：



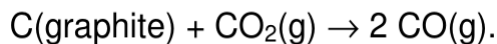
由于冰晶石是一种相当稀有的矿物，因此通过以下反应制备。

补全并配平此反应：



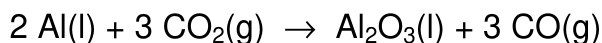
电解过程中会发生若干平行反应，消耗石墨 (C) 阳极或降低产率。

iii) 利用下列热力学数据（视为与温度无关），求以下反应在 940°C 下的热力学量 ΔH 、 ΔS 和 ΔG ：



	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (石墨)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ mol ⁻¹)	11	109				

iv) 在相同温度下, 利用第 (iii) 部分表中的数据, 求以下反应的 ΔH 和 ΔG



已知 $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。(写出计算过程)

v) 纯铝是一种银白色金属, 具有面心立方 (fcc) 晶体结构。铝易溶于热浓盐酸, 生成阳离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; 也可在室温下溶于强碱, 生成水合四羟基合铝酸根阴离子 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ 。两种情况下均有 H_2 放出。 AlF_3 通过在 700°C 下用 HF 气体处理 Al_2O_3 制得, 而其他三卤化物 AlX_3 则通过 Al 与相应的双原子卤素单质直接发生放热反应制得。写出上述全部 4 个化学反应。

vi) AlCl_3 是一种具有层状晶格的晶态固体, 其中 $\text{Al}(\text{III})$ 为六配位; 但在熔点 (192.4°C) 处, 其结构转变为四配位的分子二聚体 Al_2Cl_6 。这种以共价键结合的分子二聚体在气相高温下解离成平面三角形的 AlCl_3 分子。

对于气相中的分子二聚体 Al_2Cl_6 , 测得两种不同的 $\text{Al}-\text{Cl}$ 距离 (206 和 221 pm)。画出该二聚体的立体结构, 并标出相应的 $\text{Al}-\text{Cl}$ 距离。

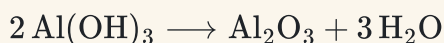
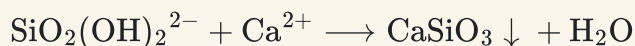
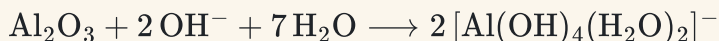
vii) Al_2Cl_6 和 AlCl_3 中 Al 原子的杂化方式是什么?

题目译自官方英文原文。

答案

以下热力学量均按所写反应每摩尔反应计, 温度为 $T = 1213.15 \text{ K}$ 。分子和离子的名称及 SMILES 在解答的相应部分给出。

- (i) 配平后的反应如下, 其中硅酸钙的沉淀反应用净离子方程式表示:



- (ii) 电解:



冰晶石的制备:



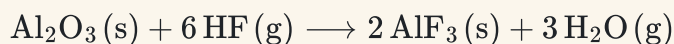
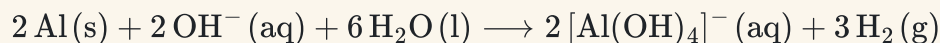
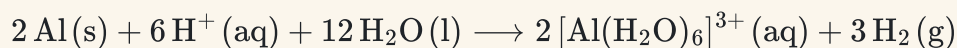
• (iii)

$$\Delta H = +172 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S = +176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -41.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• (iv)

$$\Delta H = -740 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -587 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• (v) 四类反应如下：



• (vi) 氯化铝二聚体 Al_2Cl_6 含有两个桥联氯原子和四个端位氯原子。每个铝原子的配位构型近似为四面体：

$$d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{terminal}}) = 206 \text{ pm}, \quad d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{bridging}}) = 221 \text{ pm.}$$

配位键 SMILES: Cl[Al]1(Cl)<-Cl[Al](Cl)(Cl)<-Cl1.

• (vii) 在常规杂化模型中：

$$\text{Al}_2\text{Cl}_6 : \text{sp}^3, \text{ 每个铝原子均如此;} \quad \text{AlCl}_3 \text{ 单体} : \text{sp}^2.$$

解答

以下配位化合物使用带配位键的 SMILES，箭头由给予体指向接受体。这些表示式指定的是连接关系；其空间配位构型另行说明。氧化铝、二氧化硅、氢氧化铝、硅酸钙、固态氟化铝、石墨和金属铝等具有延展结构的固体，没有单一分子 SMILES。

(i) 拜耳法

氧化铝具有两性：它溶于氢氧化物溶液，形成可溶性的铝酸根配合物。两个铝原子要求生成两个产物阴离子，因此电荷守恒要求有两个氢氧根离子。随后根据氧和氢的守恒，需要七个水分子：

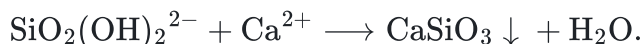


两侧均有 12 个氧原子、16 个氢原子，总电荷均为 -2 。

二氧化硅是酸性氧化物。加入两个氢氧根离子，得到题目指定的带两个负电荷的硅酸根离子：



钙离子通过沉淀反应除去这种溶解的硅酸根离子：

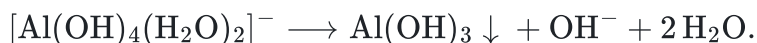


如果以氢氧化钙的形式提供钙，则用该试剂表示的等效反应方程式为



因此，加入石灰还能再生氢氧根离子。

氢氧化铝的部分沉淀会释放一个氢氧根离子和两个配位水分子：



最后，加热使氢氧化物脱水：



相关分子和离子的标识如下：

物种	名称	SMILES
H_2O	水	<chem>O</chem>
OH^-	氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	四羟基二水合铝(III)酸根离子	<chem>[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH2])<-[OH2]</chem>
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	正硅酸二氢根离子	<chem>[O-][Si]([O-])(O)O</chem>
Ca^{2+}	钙(II)离子	<chem>[Ca+2]</chem>

水合铝酸根中，铝周围有六个配位氧原子，对应八面体配位构型；题目未指定水配体的顺式或反式排列。硅酸根中，硅周围呈四面体配位。氢氧化钙的离子式量单位 SMILES 为 [Ca+2].[OH-].[OH-]。

(ii) 电解和冰晶石的制备

电解时，每个铝原子的氧化态由 +3 变为 0，接受三个电子。每个碳原子的氧化态由 0 变为二氧化碳中的 +4，释放四个电子。电子数的最小公倍数为十二，因此需要四个铝原子和三个碳原子：



这也使全部六个氧原子达到守恒。

一个冰晶石化学式单位需要一个铝原子、三个钠原子和六个氟原子。因此，反应物必须包括一个氢氧化铝、三个氢氧化钠和六个氟化氢。其余的氢和氧形成六个水分子：

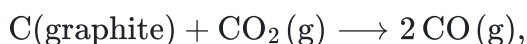


氟化氢的 SMILES 为 F；二氧化碳的 SMILES 为 O=C=O。

冰晶石是六氟合铝(III)酸钠。其离子组成为三个钠离子 [Na+] 和一个六氟合铝(III)酸根离子 [AlF6]^{3-}，后者的配位键 SMILES 为 [Al+3](<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])<-[F-]。六个配位氟原子形成八面体配位层。氢氧化钠的离子式量单位 SMILES 为 [Na+].[OH-]。

(iii) 石墨与二氧化碳的反应

对于反应



反应焓等于产物生成焓之和减去反应物生成焓之和：

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - [\Delta_f H^\circ(\text{C}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(-111) - [0 + (-394)] \\ &= \boxed{+172 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

同理，

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2S^\circ(\text{CO}) - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(198) - (6 + 214) \\ &= \boxed{+176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

温度为

$$T = 940 + 273.15 = 1213.15 \text{ K}.$$

将熵的单位换算为 $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\
 &= 172 - (1213.15)(0.176) \\
 &= -41.5144 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &\approx \boxed{-41.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

该反应是吸热反应，但其熵变为正——这与气体的物质的量从一摩尔增加到两摩尔一致——使其在此温度下的标准吉布斯能变为负值。因此，该反应为石墨阳极的消耗提供了一条热力学上有利的途径。

一氧化碳的 SMILES 为 [C-]#[O+]；二氧化碳的 SMILES 为 O=C=O。

(iv) 二氧化碳对液态铝的氧化

反应为



表中的生成焓对应固态铝和固态氧化铝。在题目所采用的与温度无关的近似下，所需的液态生成焓为

$$\Delta_f H(\text{Al(l)}) = 0 + 11 = 11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

以及

$$\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = -1676 + 109 = -1567 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

因此，

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= [-1567 + 3(-111)] - [2(11) + 3(-394)] \\
 &= -1900 - (-1160) \\
 &= \boxed{-740 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

等价地，固态反应的反应焓为 -827 kJ mol^{-1} ，熔化的净修正量为

$$109 - 2(11) = 87 \text{ kJ mol}^{-1},$$

从而得到 $-827 + 87 = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

使用给定的反应熵，

$$\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -0.126 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

可得

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= -740 - (1213.15)(-0.126) \\
 &= -587.1431 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &\approx \boxed{-587 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

这一显著有利的标准吉布斯能变说明，与二氧化碳接触可使铝产物重新氧化，从而降低产率。

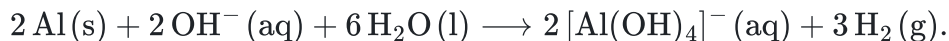
(v) 铝的反应及其卤化物的制备

在酸中，两个铝原子总共失去六个电子，而六个氢离子被还原为三个氢分子。十二个水分子为每个铝提供六个水配体：



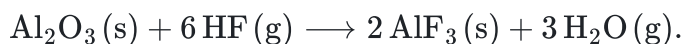
在此净离子方程式中，氯离子是旁观离子。

在碱中，铝同样被氧化至 +3 价，但产物是四羟基合铝酸根：



两侧均含有两个铝原子、八个氧原子、十四氢原子，总电荷均为 -2 。

在 700 °C 下用氟化氢处理氧化铝，是一个酸碱转化过程，铝的氧化态不发生变化：



六个氟化氢提供形成两个氟化铝所需的六个氟原子，以及形成三个水分子所需的六个氢原子。

对于氯、溴和碘，直接化合属于氧化还原反应：



两个铝原子释放六个电子，六个卤素原子各接受一个电子。

其他分子和离子的标识如下：

物种	名称	SMILES
HCl	氯化氢；其水溶液为盐酸	Cl
H ⁺	氢离子，用作水溶液中酸的表示形式	[H+]
Cl ⁻	氯离子	[Cl-]
H ₂	氢气	[H][H]
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	六水合铝(III)离子	[Al+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Al(OH) ₄] ⁻	四羟基合铝(III)酸根离子	[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])
Cl ₂	氯气	ClCl
Br ₂	溴	BrBr
I ₂	碘	II

六水合铝(III)离子呈八面体构型，而四羟基合铝(III)酸根离子呈四面体构型。水溶液中的氢离子是溶剂化的；[H⁺] 是净离子方程式中使用的常规简写。

三卤化物的单体连接关系为：氯化铝 Cl[Al](Cl)Cl、溴化铝 Br[Al](Br)Br 和碘化铝 I[Al](I)I。仅凭这些字符串，不能指定其形成二聚体的缔合情况或凝聚相结构。

(vi) 二聚体的结构和键长

孤立的氯化铝单体中，铝的价电子层只有六个电子。二聚化使每个单体中的一个氯原子能够向另一个铝原子提供一对孤电子，从而形成两个氯桥。此时，每个铝原子周围都有四个相邻的氯原子：两个端位氯和两个桥联氯。

氯化铝二聚体的配位键 SMILES 为：Cl[Al]1(Cl)<-Cl[Al](Cl)(Cl)<-Cl1。

所要求的立体结构应按以下方式绘制：

1. 将两个铝原子置于菱形的左、右顶点，将两个桥联氯原子置于上、下顶点。将每个桥联氯原子与两个铝原子均相连。这样就形成了一个平面的中央四元环。
2. 在每个铝原子上连接两个端位氯原子，使其朝向环外：一个以实楔线表示，指向观察者；另一个以虚楔线表示，背向观察者。
3. 将全部四个端位键标为 **206 pm**，将全部四个铝与桥联氯之间的键标为 **221 pm**。铝原子之间没有直接的铝—铝键。

该结构由两个畸变的配位四面体共用由两个桥联氯原子确定的一条棱而成。桥联键比端位键长，因为每个桥联氯原子都参与与两个铝中心成键。

SMILES 中的给电子箭头是一种成键记账表示法；它们并不意味着四个对称等价的桥联键具有不同的键长。

(vii) 杂化

在二聚体中，每个铝原子都有四个近似按四面体排列的成键方向。因此，常规的杂化归属为

$$\boxed{\text{sp}^3}.$$

气态氯化铝单体 $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$ 具有三个共面的键，键角约为 120° 。其常规的杂化归属为

$$\boxed{\text{sp}^2},$$

并有一个垂直于分子平面的空 p 轨道。

这些杂化归属针对第 (vi) 部分所描述的分子二聚体和单体，而非晶态固体中的六配位铝位点。

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 35：化学动力学

研究发现，酸催化反应 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ 对氢离子为一级反应。在氢离子浓度恒定的条件下，测量了不同反应物浓度下碘的浓度降低 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ 所需的时间。

根据表中提供的信息，完成以下任务：

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol dm^{-3})	$[\text{I}_2]$ (mol dm^{-3})	时间 (min)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...
1.50	...	...
...	...	0.36

- 推导该反应的速率方程，并计算速率常数。
- 计算在 I_2 过量的条件下，75 % 的 CH_3COCH_3 发生反应所需的时间。
- 在其他试剂的初始浓度固定的条件下，用图表示反应速率分别与 $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ 和 $[\text{I}_2]$ 的关系。
- 如果温度从 298 K 升高 10°C 后，反应速率加倍，计算该反应的活化能。

题目译自官方英文原文。

答案

- a) 速率方程为

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

在氢离子浓度固定的条件下,

$$k_{\text{obs}} \equiv k[\text{H}^+] \simeq 5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

若不知道 $[\text{H}^+]$, 则无法计算完整速率常数 k 的数值。缺失的时间为 7.2 min 和 1.2 min; 缺失的丙酮浓度为 5.0 mol dm^{-3} 。缺失的碘浓度不能唯一确定。

- b) 在相同且恒定的氢离子浓度下,

$$t_{75\%} \simeq 2.5 \times 10^2 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

- c) 反应速率与丙酮浓度的关系: **过原点的直线**, 斜率为 k_{obs} 。反应速率与碘浓度的关系: 在反应对碘呈零级的适用范围内, 为**水平直线**。
- d)

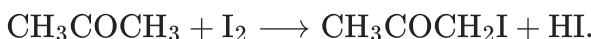
$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

解答

a) 速率方程与速率常数

涉及的物种有丙酮 (丙-2-酮), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$; 碘分子, I_2 ; 碘代丙酮 (1-碘丙-2-酮), $\text{CC}(=\text{O})\text{CI}$; 碘化氢, $[\text{H}]\text{I}$; 以及作为催化剂的氢离子, $[\text{H}^+]$ 。

配平后的反应方程式为



根据其 1 : 1 的化学计量关系, 有

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt}.$$

已知反应对氢离子为一级, 因此可写为

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3]^m[\text{I}_2]^n.$$

每次测量所对应的碘浓度降低量相同, 因此平均速率为

$$\bar{v} = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{t}.$$

在前四次实验中, 丙酮浓度仅变化了 1–4%, 因此这些平均速率可近似视为初始速率。

在碘浓度固定的条件下, 丙酮浓度加倍, 所需时间减半:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7.2}{3.6} = 2 = \left(\frac{0.50}{0.25}\right)^m.$$

因此 $m = 1$, 随后浓度从 0.50 加倍至 1.00 mol dm^{-3} 的实验也证实了这一点。

在丙酮浓度固定的条件下, 碘浓度加倍, 所需时间不变:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{3.6}{3.6} = 1 = \left(\frac{0.100}{0.050} \right)^n.$$

因此 $n = 0$ 。

所以,

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

该反应对丙酮为一级, 对氢离子为一级, 对碘为零级: 总反应级数为二级。

在氢离子浓度恒定的条件下, 定义

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+], \quad v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

利用第二次实验的数据,

$$k_{\text{obs}} \simeq \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{(3.6 \text{ min})(0.50 \text{ mol dm}^{-3})} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

完整的速率常数为

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]},$$

单位为 $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。要计算其数值, 需要知道氢离子浓度。

采用同样的短时间间隔近似,

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] t = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{k_{\text{obs}}} = 1.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}.$$

因此, 将不完整的各行补全如下:

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{I}_2] / \text{mol dm}^{-3}$	时间 / min
0.25	0.100	7.2
1.50	无法确定	1.2
5.0	无法确定	0.36

未指定的碘浓度必须足以使其浓度降低题述的数值, 并且须处于反应对碘呈零级的适用范围内。

b) 转化率达到 75% 所需的时间

在碘过量且氢离子浓度保持恒定的条件下,

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

积分得

$$\ln \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t} \right) = k_{\text{obs}} t.$$

当 75% 已发生反应时, 剩余 25%:

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t = 0.25[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0.$$

因此,

$$t_{75\%} = \frac{\ln 4}{k_{\text{obs}}} = \frac{1.3863}{5.5556 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 249.5 \text{ min}.$$

所以

$$t_{75\%} \simeq 250 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h.}$$

c) 反应速率与反应物浓度的关系

两幅图均以浓度为横坐标，单位为 mol dm^{-3} ；以反应速率为纵坐标，单位为 $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

- 反应速率与丙酮浓度的关系：保持氢离子和碘的浓度固定，

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

绘制一条过原点、斜率为 $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 的直线。代表性数据点为

$$(0.25, 1.39 \times 10^{-3}), \quad (0.50, 2.78 \times 10^{-3}), \quad (1.00, 5.56 \times 10^{-3}).$$

- 反应速率与碘浓度的关系：保持氢离子和丙酮的浓度固定，

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{fixed}}.$$

绘制一条水平直线。例如，当丙酮浓度为 0.50 mol dm^{-3} 时，该直线的纵坐标为

$2.78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，碘浓度为 0.050 和 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 时也包括在内。碘耗尽后，此关系不再适用。

d) 活化能

反应物浓度不变时，反应速率加倍意味着速率常数加倍。温度分别为

$$T_1 = 298 \text{ K}, \quad T_2 = 308 \text{ K}.$$

由阿伦尼乌斯关系式得

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

代入 $k_2/k_1 = 2$ 和 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$E_a = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{(1/298 - 1/308) \text{ K}^{-1}} = 5.289 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

因此，

$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

解答已与官方解答核对。