

中国化学奥林匹克竞赛初赛讲义

部分习题补充分析

王畅

林肃浩

2024-03-07

本文档的最新版本可访问 https://cchobook.github.io/supplementary_materials/selected_solutions.pdf 下载。

以下页码等信息参照浙江大学出版社 2023 年 6 月出版之《中国化学奥林匹克竞赛初赛讲义》，ISBN 为 978-7-308-23901-1。

◇ **习题 1.3** 待配平的方程式有 $6 - 3 = 3$ 个自由度。为方便配平可设置所有的 H 的氧化数均为 0，则 CsBH_4 为还原产物， $\text{Cs}_2\text{B}_n\text{H}_n$ 为氧化产物 ($n = 9, 10, 12$)。由此配平三组方程式

- (1) $7 \text{CsB}_3\text{H}_8 \longrightarrow 2 \text{Cs}_2\text{B}_9\text{H}_9 + 3 \text{CsBH}_4 + 13 \text{H}_2$,
- (2) $4 \text{CsB}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10} + 2 \text{CsBH}_4 + 7 \text{H}_2$,
- (3) $5 \text{CsB}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} + 3 \text{CsBH}_4 + 8 \text{H}_2$.

三式相加就得到答案¹。

◇ **习题 6.34** 由于在合成路线的后续才引入 CsF，故 **X** 中无 Cs，因此应当是 **A** 的二元氟化物（不能完全排除有 Xe 的可能，但先从简单情况考虑）。于是 **X** 是 AF_n ，然后尝试 $n = 1, 2, \dots$ ，以及 $\omega(\text{F}) = 0.2244$ 或者 $1 - 0.2244$ 的两种可能，可给出表 1。

表中唯有 197 的数值对应合理元素以及合理价态的化合物 AuF_3 。进一步这说明该路线试图合成 Au 的高价态化合物，利用一样的方法可做出 **Z** 为 CsAuF_6 。**Y** 的推理是简单的，因各元素质量分数均已经给出，故直接计算就可给出原子比 $\text{Xe} : \text{Au} : \text{F} = 9 : 8 : 102$ ，这恰好可以写为 $8 \text{AuF}_6 \cdot 9 \text{XeF}_6$ 。此可以视为原题 **Y** 的正确答案²。不过事实上原题数据有误。原题干误将 Xe 的质量分数标注为 **A** 的，按 $\omega(\text{Xe}) = 0.3355$ 即可给出原子比 $\text{Xe} : \text{Au} : \text{F} = 2 : 1 : 17$ ，故真实的 **Y** 是 $2 \text{XeF}_6 \cdot \text{AuF}_5$ ，即 $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AuF}_6]$ 。方程式请读者自己补全。

¹关于最小系数的论证细节如下。最终方程式的一般形式为 $a(1) + b(2) + c(3)$ 。后者中 $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 和 $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的计量数为正整数表明 b, c 均为正整数，但 $7a + 4b + 5c, 2a + b + c, 3a + 2b + 3c, 13a + 7b + 8c$ 也为正整数，所以 $7a, 2a, 3a, 13a$ 亦均为整数。因为 $\gcd(7, 2, 3, 13) = 1$ ，所以 a 也只能是整数。从而最小系数解恰为 $a = b = c = 1$ ，即 $(1) + (2) + (3)$ 。

²但 AuF_6 是未知的化合物，由此可以断定题目条件不正确。

$1 - 0.2244/n$	A 的原子量	$0.2244/n$	A 的原子量
1	5.5	1	65.7
2	11.0	2	131
3	16.5	3	197
4	22.0	4	263
5	27.5	5	328
6	33.0	6	394
7	38.5	7	460
8	44.0	8	525

表 1: 习题 6.34 的列表分析

本题是基于当年 Bartlett 研究稀有气体化学的贡献 [LB72].

参考文献

[LB72] K. Leary and N. Bartlett. “A new oxidation state of gold: the preparation and some properties of $[\text{AuF}_6]^-$ salts”. 刊于: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (15 1972), pp. 903–904 (引用于 p.2).