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

2023-07-18 更新于 2024-03-31

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, $Cs_2B_nH_n$ 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 **A**F_n, 然后尝试 $n=1,2,\ldots$, 以及 ω (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 Xe: Au: F=9:8:102, 这恰好可以写为 $8AuF_6\cdot 9XeF_6$. 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

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 $\mathrm{Cs_2B_{10}H_{10}}$ 和 $\mathrm{Cs_2B_{12}H_{12}}$ 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 $\mathrm{gcd}(7,2,3,13)=1$,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 AuF₆ 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

 $\omega(Xe)=0.3355$ 即可给出原子比 Xe:Au:F=2:1:17,故真实的 Y 是 $2XeF_6\cdot AuF_5$,即 $[Xe_2F_{11}][AuF_6]$. 方程式请读者自己补全.

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 [AuF₆]⁻ salts". 刊于: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (15 1972), pp. 903–904 (引用于 p.2).