

关于第30届化学奥林匹克竞赛中两道题的探讨

韩国江*

(长春吉大附中实验学校, 长春 130021)

摘要: 详细分析及解答了第30届化学奥林匹克竞赛中的两道试题, 并对两道试题进行了深入的探讨。研究了“棕色环”实验试题的背景及题目中关于磁距信息的处理, 并深入讨论了磁距。对决赛中甲醇制氢试题的背景及解答方法进行了阐述。拓展了两道试题的研究背景和相关知识, 鼓励读者了解试题背后的科学思想, 感受化学学习的乐趣。

关键词: 化学奥林匹克竞赛; 试题探讨

中图分类号: G64; O6

Discussion on the Two Questions in the 30th Chemistry Olympiad

HAN Guo-Jiang*

(Jilin University Academy, Changchun 130021, P. R. China)

Abstract: The essay focuses on the detailed analysis and solutions of the two questions in the 30th Chemistry Olympiad and conducts further discussion on the subjects. First, the scientific background of the Nierate test was introduced and the analysis of the information of the magnetic moment was discussed in depth; second, the background and solution of the “methanol to hydrogen” problem in the final competition were elucidated. The author aims to broaden the research background and relevant knowledge of the two questions, thus encouraging readers to understand comprehensively the scientific thought behind the questions and enjoy the learning of chemistry.

Key Words: Chemistry Olympiad; Discussion on questions

亚硝酰(NO)曾在1992年被*Science*杂志评为当年的明星分子。因为在大气中, NO是有害气体, 它可以破坏臭氧层, 形成酸雨污染环境。但在受控制的小剂量情况下, 它能够穿过生物膜, 氧化外来有害物质, 可以起到调节血压、促进消化等作用^[1]。

在无机化学中, NO是一种常见配体, 它很容易与很多金属或离子形成配位化合物。NO比CO多一个电子, 是三电子给予体, 且这个电子位于 π^* , 其键级为2.5, 其分子轨道近似能级如图1所示。NO可以失去 $1e^-$ 形成 NO^+ , 电离能约为 $916.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其键级为3, 且与CO是等电子体, CO分子轨道近似能级如图2所示。NO的键长为115.1 pm, NO^+ 的键长为106.2 pm^[2]。NO分子的电负性差 $\Delta X = 0.4$, 其磁性随温度的降低而减小。成键时既可认为NO反键 π^* 轨道中的一个成单电子容易失去(转移到金属原子上), 成为 NO^+ (亚硝酰阳离子), 接着 NO^+ 与中心原子形成 $\sigma-\pi$ 配键, 也可认为中性的NO将三个电子贡献给成键体系, 形成没有明显电荷分离的共价配位化合物。同时红外光谱和X射线实验发

*通讯作者, Email: hanguojiang@jlu.edu.cn

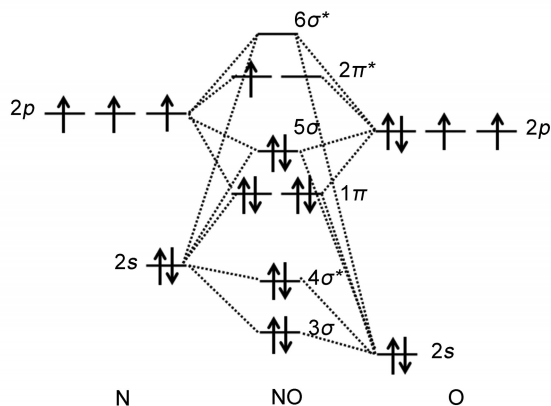


图1 NO的分子轨道近似能级图

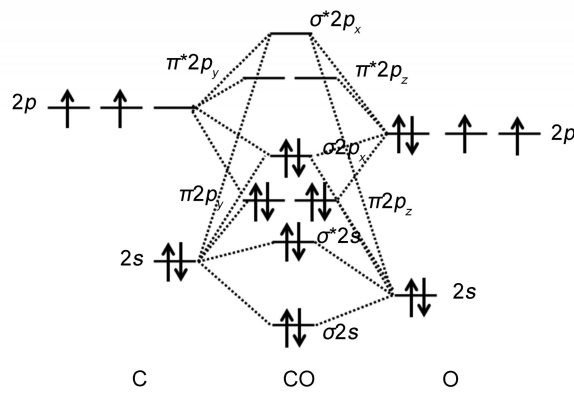


图2 CO的分子轨道近似能级图

现NO有直线型、折线型和桥连三种方式,因此设计和合成相关磁性体系中NO的配位与成键方式一直是理论及材料领域具有挑战性的课题^[3]。

许多教科书都谈到FeSO₄溶液在浓H₂SO₄作用下和硝酸盐溶液反应可以生成一种棕色络合物^[4]。并指明这种棕色络合物就是[Fe(NO)(H₂O)₅]SO₄。[Fe(NO)(H₂O)₅]SO₄不稳定,且加热和振摇都会分解。那么该化合物具有什么样的结构?中心原子的氧化态及杂化方式、NO的配位与成键方式怎样?这些都是有趣和值得探讨的问题。第30届化学奥林匹克竞赛(初赛)就对相关问题的探讨进行了有益的尝试。原题如下:

第2题 (9分)

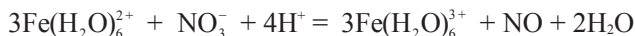
鉴定NO₃⁻离子的方法之一是利用“棕色环”现象:将含有NO₃⁻的溶液放入试管,加入FeSO₄,混匀,然后顺着管壁加入浓H₂SO₄,在溶液的界面上出现“棕色环”。分离出棕色物质,研究发现其化学式为[Fe(NO)(H₂O)₅]SO₄。该物质显顺磁性,磁矩为3.8 μ_B(玻尔磁子),未成对电子分布在中心离子周围。

2-1 写出形成“棕色环”的反应方程式。

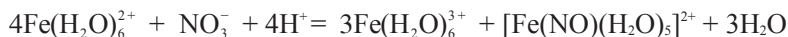
2-2 推出中心离子的价电子组态、自旋态(高或低)和氧化态。

2-3 棕色物质中NO的键长与自由NO分子中N—O键长相比,变长还是变短?简述理由。

题目主要考查知识点包括根据所给信息书写分析化学中“棕色环”的反应方程式以及无机化学中关于配位化合物的相关知识。题目信息首先给出“棕色环”现象的合成制备方法,包括试剂加入的顺序,可以让参赛考生联想到“棕色环”现象的出现与密度直接相关。通过所给化学式[Fe(NO)(H₂O)₅]SO₄可以发现产物是六配位的,进而在书写方程式时注意写水合离子,这样不难完成第一个问题:



或书写总的离子反应方程式:



解决该题目的核心突破口是利用所给磁矩为3.8 μ_B(玻尔磁子),根据有效磁矩(μ_{eff})和未成对电子数(n)的关系, μ_{eff} = [n(n+2)]^{1/2},解方程得到未成对电子数: n = 3。考虑到H₂O分子是常见弱场,且满足[Fe(NO)(H₂O)₅]²⁺所带的电荷,无论怎样强场内轨型均不可能,故可以得到中心铁离子在八面体场中呈高自旋状态。由于未成对电子分布在中心离子周围,且未成对电子数 n = 3,因而中心铁离子的价电子组态为(t_{2g})⁵(e_g)²,并因此得到中心离子的氧化态为+1,第二个问题得到解决。由于“棕色环”[Fe(NO)(H₂O)₅]SO₄的内界所带电荷为+2,而中心离子Fe的氧化态为+1,由电荷守恒推出配体NO此

时变为 NO^+ ，于是 $\text{N}-\text{O}$ 键级变为3， $\text{N}-\text{O}$ 键长变短。于是我们可以用图3清楚地表示“棕色环”阳离子的结构。

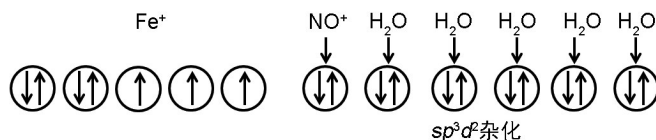


图3 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ 的离子结构

从题目所给信息似乎可以圆满回答所有设问，但我们认为有些问题值得进一步探讨。

从第二个问题开始，解决问题的突破口只能利用信息所给磁矩为 $3.8 \mu_{\text{B}}$ (玻尔磁子)，并利用 $\mu_{\text{eff}} = [n(n+2)]^{1/2}$ 得到未成对电子数： $n=3$ ，并由此解决了所有设问。但从所给信息我们认为 $3.8 \mu_{\text{B}}$ (玻尔磁子)更应该理解为 $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ 而非 μ_{eff} ，这应该是实验测定的磁矩。根据量子力学公式：

$$\hat{L} = \int \Psi^{(2s+1)\Gamma} \hat{L} \Psi^{(2s+1)\Gamma} d\tau$$

仅当 $\hat{L}$ 和 $\Psi^{(2s+1)\Gamma}$ 的直积表示等于或包含 $\Psi^{(2s+1)\Gamma}$ 所属的不可约表示时，此积分才不等于零。参考 O_h 点群的特征标表，容易验证仅当 $\Psi^{(2s+1)\Gamma}$ 属于 T_{1g} 或 T_{2g} 表示时，才包含 $\Psi^{(2s+1)\Gamma}$ 所属的不可约表示^[5]。由此可知在高自旋的八面体配合物中，中心金属组态 $(t_{2g})^5(e_g)^2$ 的配合物的轨道角动量对磁矩是有贡献的，此时磁矩的实验测量值不符合唯自旋公式的计算。中心金属组态 $(t_{2g})^5(e_g)^2$ 的配合物八面体场基谱项为 $^4T_{1g}$ ，其相关的实验值并非按唯自旋公式所计算得到的 $3.87 \mu_{\text{B}}$ ，实际为 $4.30-5.20 \mu_{\text{B}}$ ^[6]， $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ 固体在293 K时的实验值为 $3.97-3.99 \mu_{\text{B}}$ ， $\text{N}-\text{O}$ 的红外数据为 1765 cm^{-1} ^[7]。

如果没有办法应用磁矩得到单电子的数目，又没有在“棕色环”化合物中 $\text{N}-\text{O}$ 的键长等信息(实验值约为113 pm)，后面的问题自然无法解答了。退一步来看，我们也可以认为这个实验是在回答“棕色环” $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ 中NO的配位与成键方式到底怎样？在Griffith等^[7]的文章中，用一系列谱学检测手段证明在“棕色环” $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ 中Fe的氧化态为+1，配体NO此时为 NO^+ ；而在亚硝基铁氰化钠 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ 中Fe的氧化态为+2，NO此时为 NO^+ ；但 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ 中Fe的氧化态依然为+2，但配体NO此时却为电中性的NO；而四亚硝酰合铁 $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$ 实际上应该表示为 $[\text{Fe}^+(\text{NO})_3]\text{NO}^-$ 。可见，NO在不同物质中配位方式各异，需要多种实验手段进行表征检测，仅依靠单纯的有效磁矩数据未必可以解释全部的问题。

第30届化学奥林匹克竞赛(决赛)第6题：

甲醇既是重要的化工原料，又是一种很有发展前途的代用燃料。甲醇分解制氢已经成为制取氢气的重要途径，它具有投资少、流程短、操作简便、氢气成本相对较低等特点。我们可以根据298 K时的热力学数据(如下表)对于涉及甲醇的各种应用进行估算、分析和预判。

物质	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
$-\Delta_f H_m^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	110.52	393.51	285.83	241.82	238.66	200.66
$S_m^\circ / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	130.68	205.14	197.67	213.74	69.91	188.83	126.80	239.81

6-1 估算400.0 K，总压为100.0 kPa时甲醇裂解制氢反应的平衡常数(设反应的 $\Delta_f H_m^\circ$ 和 $\Delta_f S_m^\circ$ 不随温度变化，下同)。

6-2 将0.426 g甲醇置于体积为1.00 L的抽真空刚性容器中，维持温度为298 K时，甲醇在气相与液相的质量比为多少？已知甲醇在大气中的沸点为337.7 K。

6-3 由甲醇制氢的实际生产工艺通常是在催化剂的作用下利用水煤气转化反应与裂解反应耦合，以提高甲醇的平衡转化率。请写出耦合后的总反应方程式，并求总压为100.0 kPa，甲醇与水蒸气进料比为1:1时，使甲醇平衡转化率达到99.0%所需的温度。

(后面还有3个问题与我们的探讨无关,故忽略。)

该题目是一道容量很大的化学竞赛综合题,知识体系涵盖化学热力学与化学平衡、光催化与电化学、表面化学朗格缪尔吸附平衡、动力学稳态近似和结构化学金属催化剂表面能估算等相关领域。与此同时题目所涉及反应又与能源系统及氢燃料电池密切相关,几十年来一直是催化领域的持续热点问题。

可以说氢能与燃料电池是一项庞大复杂的能源系统,面临的基本问题是降低制造成本,提高运行可靠性及延长使用寿命。目前学术界的研究重点是通过研究氢能与燃料电池技术中的基础性问题,进而实现氢能与燃料电池产业化的办法。液体燃料制氢及和燃料电池配套使用技术为能源的转化和利用提供了合理的途径。在众多的液体燃料中,甲醇具有制氢转化条件(温度、压力)相对温和、存储方便、产物氢中因不含硫磷而低毒、过程相对容易实现等特点,进而成为富氢燃料中的首选。以甲醇为原料直接制取氢气的反应过程主要有:



三种制氢工艺均需要使用相应的催化体系,它们既具有相通之处,又各具特色。三种制氢方法中,甲醇水蒸气催化重整制氢反应是研究最广泛深入的体系^[8,9],也被人们认为是最有希望用于燃料电池制氢的反应体系。但该反应要结合质子交换膜燃料电池使用,需要进一步降低重整气中CO的含量及后续处理过程^[10-12]。

题目的6-3问,评判的参考答案使用耦合后的总反应,利用标准平衡常数(K°)及 $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$, $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$ 经计算得到 $T = 508 \text{ K}$ 。但是如果仅用耦合后的总反应计算使甲醇平衡转化率达到99.0%所需的温度,意味着水煤气转化反应CO的转化率为100%,这不符合甲醇制氢的实际情况。因此利用题目所给信息,我们认为应该用甲醇分解和水煤气转化的共平衡研究反应温度更科学和有说服力。

由题目所给热力学数据我们可以进行如下计算:

相关反应	$\Delta_r H_m^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\circ / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	90.14	219.22
$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	-41.17	-42.08

由题意甲醇与水蒸气进料比为1:1时,总压为100.0 kPa,使甲醇平衡转化率达到99.0%时,不妨设初始进料甲醇为1.00 mol,水蒸气进料亦为1.00 mol,并考虑CO对平衡的影响:

平衡组分B	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	总混合气体
$n(\text{B})/\text{mol}$	0.01	$x - 0.01$	$1.00 - x$	$2.98 - x$	x	3.98
$p(\text{B})/p^\circ$	2.513×10^{-3}	$y - 2.513 \times 10^{-3}$	$0.2513 - y$	$0.7487 - y$	y	1.00

列如下方程组:

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} = -\frac{\Delta_r H_{m,1}^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_{m,1}^\circ}{R}$$

$$\ln \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{\Delta_r H_{m,2}^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_{m,2}^\circ}{R}$$

解得 $y = 0.01778$, 代入上述表格得:

平衡组分 B	CH ₃ OH(g)	CO(g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(g)	总混合气体
$p(B)/p^0$	2.513×10^{-3}	0.01527	0.2335	0.7310	0.01778	1.00

利用 $-RT \ln K^0 = \Delta_r H_m^0 - T \Delta_r S_m^0$ 计算可得：

相关反应	K^0	T/K
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	3.246	430.4
$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	628.8	430.4

经计算可知，此时CO的分压不可忽略，且水煤气转化反应的标准平衡常数仅为 10^2 数量级，并不是很大。此时当甲醇与水蒸气进料比为1:1时，总压为100.0 kPa，使甲醇平衡转化率达到99.0%时所需的温度 $T = 430.4 \text{ K}$ 。可见是否考虑CO对甲醇分解反应温度影响很大，同时题目后续部分利用稳态近似探讨甲醇在纳米Pd催化剂的反应机理中可清楚看到有产物CO气体。甲醇水蒸气催化重整制氢法目前学术界普遍认可的机理是：甲醇先和水蒸气进行重整反应，之后再经过逆水气变换反应生成CO，这种机理可以解释在重整气中CO的摩尔分数与热力学计算的关系^[13-18]。

《国家中长期教育改革和发展规划纲要2010-2020》指出，创新人才培养模式要适应国家和社会发展的需要，遵循教育规律和人才成长规律，深化教育教学改革，创新教育教学方法，探索多种培养方式，形成各类人才辈出、拔尖创新人才不断涌现的局面。化学竞赛活动在中国已开展了30余年，“化学奥林匹克”现在已不只是简单的竞赛活动，更是引导学生兴趣、发现和培养化学人才、促进提高中学化学教学水平平台，对我国化学教育事业起到了积极的推动作用。第30届化学奥林匹克竞赛初(决)试题内容源于竞赛大纲，但又不拘泥于大纲。试题注重多学科的综合与渗透，注重基础，联系科技前沿，涉及一系列新技术和新科学领域。他山之石可以攻玉，希望我们的分析可以引发更多的思考。

参 考 文 献

- [1] Mi, H. L.; Dong, X.; Stephen, J. L. *Nature Chem. Biol.* **2006**, *2*, 375.
- [2] Lewis, J.; Irving, R. J.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1958**, *7* (1-2), 32.
- [3] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5th ed.; John Wiley&Sons: Hoboken, NJ, 2009; pp 87-90.
- [4] Manchot, W.; Linckh, E. *J. Anorg. Chem.* **1924**, *140*, 37.
- [5] 徐光宪, 王祥云. 物质结构. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1987: 307.
- [6] 章 慧, 陈耐生. 配位化学——原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2009: 232.
- [7] Griffith, W. P.; Lewis, J.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1958**, *10*, 3393.
- [8] Lee, J. K.; Ko, J. B.; Kim, D. H. *J. Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *278* (1), 25.
- [9] Ya, H. C.; Robert, D.; Jianli, H.; Alice, C. D.; Yong, W. *Catal Today* **2002**, *77* (1-2), 79.
- [10] Yi, H. B.; Peng, T. Y.; Ke, D. N.; Ke, D.; Zan, L.; Yan, C. H. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, *33* (2), 672.
- [11] Shigeru, I.; Tsuyoshi, T.; Takeshi, K.; Go, H.; Michikazu, H.; Junko, N. K.; Kazunari, D.; Hideo, H.; Hiroshi, K.; Akira, T. *Chem. Commun.* **1998**, *20*, 2185.
- [12] Li, R. G.; Wang, X. L.; Jin, S. Q.; Zhou, X.; Feng, Z. C.; Shi, J. Y.; Zhang, Q.; Li, C. *Scientific Reports* **2015**, *10*, 1038.
- [13] Peppley, B. A.; Amphlett, J. C.; Kearns, L. M.; Mann, R. F. *J. Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *179* (1-2), 21.
- [14] 韩峭峰, 李永峰, 董新法, 林维明. 工业催化, **2007**, *15* (1), 43.
- [15] Takezawa, N.; Iwasa, N. *Catal. Today* **1997**, *36* (1), 45.
- [16] Breen, J. P.; Ross, J. R. H. *Catal. Today* **1999**, *51* (3-4), 521.
- [17] Shishido, T.; Yamamoto, Y.; Morioka, H.; Takehira, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *268* (1-2), 185.
- [18] Frank, B.; Jentoft, F. C.; Soerijanto, H.; Kröhnert, J.; Schlögl, R.; Schomäcker, R. *J. Catal.* **2007**, *246* (1), 177.