•竞赛园地• doi: 10.3866/PKU.DXHX2019010041 www.dxhx.pku.edu.cn

第 32 届中国化学奥林匹克(决赛)试题解析(一)

曹宇辉，董浩然，傅裕，霍培昊，刘静嘉，杨可心，余子迪*
北京大学化学与分子工程学院，北京 100871

摘要：详细介绍和评析了第 32 届中国化学奥林匹克决赛试题，提供了解题思路、计算过程，并提供了有关参考文章。

关键词：化学竞赛；试题分析
中图分类号：G64；O6

Problem Analysis for the 32nd Chinese Chemistry Olympiad (Final Test) (Part I)

CAO Yuhui, DONG Haoran, FU Yu, HUO Peihao, LIU Jingjia, YANG Kexin, YU Zidi *
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: The problems in the final test of the 32nd Chinese Chemistry Olympiad were resolved. The problem-solving techniques and calculations were developed, and the background and bibliography involved were also provided.

Key Words: Chinese Chemistry Olympiad; Problem analysis

2018 年 11 月 30 日，第 32 届中国化学奥林匹克(决赛)理论考试在山东济南顺利举行。相比于往年，本次决赛的试题考查内容回归基础，引导学生用简单化学原理去解决复杂的化学问题。在此，我们对第 32 届中国化学奥林匹克(决赛)理论试题进行了详细的解答，并对试题中涉及的化学问题进行了深入的探讨。

第 1 题

题目

近年来，研究人员制得了一系列含 Ir 的化合物。

1-1 在该系列化合物中，$[IrO_4]^+$有 **A**、**B**、**C** 三种异构体。**A** 无对称中心，Ir−O 键的键长均为 170.8 pm。**B** 中 Ir 的配位数为 4，氧化态为+7，只有两种 Ir−O 键，键长分别为 188.8 pm 和 168.0 pm，**C** 中只有一个镜面，也只有两种 Ir−O 键，键长分别为 209.6 pm 和 167.9 pm。画出 **A**、**B**、**C** 的结构。

1-2 $IrBr_3$ 与 N_2O_5 可在室温下反应，得到一紫色配合物 $Ir_3O(NO_3)_{10}$，同时产生一红棕色的液体单质，并释放出具有顺磁性的无色气体，写出该反应的方程式。

1-3 具有三方双锥构型的 $Cr(CO)_x(NO)_y$ 配合物，满足 18 电子规则，计算 x 和 y。

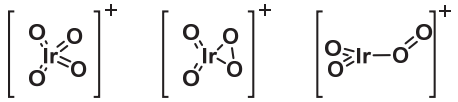
收稿：2019-01-07；录用：2019-01-18
*通讯作者，Email: yuzidi@pku.edu.cn

分析与解答

1-1 对于异构体 **A**，只有一种 Ir－O 键，无对称中心。根据 Ir 在周期表中的位置，可以轻松联想到$[IrO_4]^+$的等电子体 OsO_4，因此 **A** 也具有正四面体的结构。正四面体为 T_d 点群，无对称中心，与题意相符。

对于异构体 **B**，168.0 pm 的 Ir－O 键长与 **A** 的 Ir－O 键长接近，应该也对应 Ir＝O 双键键长，而更长的 188.8 pm 就可能对应 Ir－O 单键。**A** 中的 Ir 为+9 价，**B** 与 **A** 化学式相同，但 Ir 为+7 价，因此 **B** 中氧不全为−2 价，可能含有过氧基团。可以联想到 CrO_5 等结构，四配位的 Ir 与四个 O 相连，其中一对 O 原子以过氧键相连，即与题意相符。

对于异构体 **C**，分析给出的键长信息，167.9 pm 也对应 Ir＝O 双键键长。此外 **C** 中还存在比 **B** 中键长更长的 Ir－O 单键，可以联想到更弱的超氧配建或臭氧配键。再根据对称性信息，不难得出 **C** 为三配位结构，符合题意。



A **B** **C**

1-2 根据题意，反应物为 $IrBr_3$ 和 N_2O_5，产物为配合物 $Ir_3O(NO_3)_{10}$，红棕色液体单质对应 Br_2。至此，该反应还缺少还原产物，因此可以想到顺磁性无色气体为 NO，得到未配平方程式：

$$IrBr_3 + N_2O_5 \rightarrow Ir_3O(NO_3)_{10} + NO + Br_2$$

该题难度在于配平方程式，此处介绍三种配平该方程式的方法：

(1) 利用原子守恒配平。

先定方程式中组成最复杂的物质 $Ir_3O(NO_3)_{10}$ 的计量数为 1，根据原子守恒，$IrBr_3$ 的计量数为 3，根据 Br 原子守恒，产生 9/2 个 Br_2。最后需要用 N_2O_5 配平含 N 和 O 的物种，可以设生成 x 分子 NO，则有方程式：

$$(x + 30 + 1) : (10 + x) = 2 : 5$$

解得 $x = 4$。

因此反应方程式为：

$$\mathbf{6IrBr_3 + 14N_2O_5 = 2Ir_3O(NO_3)_{10} + 8NO + 9Br_2}$$

(2) 利用氧化还原电子转移数配平。

本反应中化合价升高的物种是 Ir(+3) → Ir(+4)和 Br(−1) → Br(0)，当生成 1 分子 $Ir_3O(NO_3)_{10}$ 时，伴随 9/2 分子 Br_2 的形成，共给出 3 × 1 + 9 × 1 = 12 个电子。本反应中发生化合价降低的物种只有 N_2O_5 中+5 价 N 变为 NO 中+2 价 N，每生成一分子 NO 得到 3 个电子，因此生成 1 分子 $Ir_3O(NO_3)_{10}$ 伴随 12 ÷ 3 = 4 个 NO。最后用 N 或 O 守恒算出需要 7 分子 N_2O_5，将化学计量数全部化为整数后得到配平的方程式：

$$\mathbf{6IrBr_3 + 14N_2O_5 = 2Ir_3O(NO_3)_{10} + 8NO + 9Br_2}$$

(3) 利用氧化还原电子转移数配平(简便方法)。

在利用氧化还原电子转移数配平方程式时，可以通过任意指定某一化合物中各原子的化合价简化计算。本题中，可以假设 $IrBr_3$ 中两种元素均为 0 价，因此生成 Br_2 不发生化合价变化，而每生成 1 分子 $Ir_3O(NO_3)_{10}$ 涉及 3 个 Ir 从 0 升到+4 价，共转移 12 个电子。后续计算同上法，也可得到配平的方程式：

$$\mathbf{6IrBr_3 + 14N_2O_5 = 2Ir_3O(NO_3)_{10} + 8NO + 9Br_2}$$

1-3 三方双锥结构说明该配合物有五个配体。在配合物中，通常认为 CO 贡献 2 个电子，NO 贡

献 3 个电子(NO^+是 CO 的等电子体)，Cr 本身含有 6 个价电子，可以据此列出方程组：

$$6 + 2x + 3y = 18$$

$$x + y = 5$$

解得 $x = 3$，$y = 2$。

实际上，NO 也可以以折线型配位，贡献一个电子，本题中并未排除这种配位类型存在的可能性。设有 a 个 NO 以直线型配位，b 个 NO 以折线型配位，可以列出方程：

$$6 + 2x + 3a + b = 18$$

$$x + a + b = 5$$

当 $b = 0$ 时，$x = 3$，$a = 2$；

当 $b = 1$ 时，$x = 1$，$a = 3$；

当 $b > 1$ 时，不再出现合理的正整数解。

综上，该配合物组成可能是 $Cr(CO)_3(NO)_2$ 或 $Cr(CO)(NO)_4$。

评析

通常认为，化合物中某一原子的氧化态不会超过+8。但在 2014 年，科学家们得到了表观氧化态为+9 的 Ir 的化合物，这在当时是一个大新闻。了解该常识的学生看到本题可能首先会联想到这个发现，感兴趣的读者可以参考原始文献[1]。

本题第一问考查学生们化合价和分子结构的知识，题目中给出的信息充足，不难推出正确的结构；第二问考查选手配平复杂氧化还原方程式的能力，配平氧化还原方程式是化学竞赛的基本能力；第三问考查配合物的十八电子规则，在结构化学、无机化学教材中都有专门的介绍和练习。总之本题是一道基础的无机化学考题，题目亮点在于为学生们普及了+9 价 Ir 的发现。

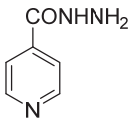
第 2 题

题目

2-1 在一定的条件下，$AlMe_3$ 与 H_2NMe 反应生成 **A**，**A** 的分子式为 $Al_8C_{16}N_8H_{48}$。**A** 是多面体分子，多面体的骨干由四边形和六边形构成，分子中除一条四次反轴外，没有其他独立的对称元素。写出生成 **A** 的化学反应方程式，画出 **A** 多面体骨干的结构，结构中的原子用元素符号表示。

2-2 最近研究发现，在 200 GPa 压力下生成分子式为 N_2F_8 的 **B**。**B** 中存在 N—N 键，但 2 个 N 原子的配位数不同。画出该分子的结构，结构中的原子用元素符号表示，不在纸面上的化学键用楔形键表示。

2-3 肼的制备一般采用 Raschig 反应，即在强碱性溶液中用 NaOCl 氧化 NH_3 来制取，反应分两步进行，第一步生成含 Cl 的中间体(方程式 1)，中间体与 NH_3 进一步反应生成肼(方程式 2)。含 Cl 中间体与生成的肼会发生副反应(方程式 3)。有的工厂用尿素代替 NH_3 来生产肼，写出尿素生产肼的化学反应方程式(方程式 4)。异烟肼(结构如下图)可以与银氨溶液发生银镜反应，写出化学反应方程式(反应式 5)。



2-4 通过 X 射线衍射测定了晶体 $W(N_3)_6$ 的结构，结果发现，$W(N_3)_6$ 晶体属于三方晶系，其六方晶胞参数为：$a = b = 939.62$ pm，$c = 722.25$ pm，$\alpha = \beta = 90°$，$\gamma = 120°$。已知晶体的密度为 2.622 g cm^{-3}。该晶体的点阵型式是简单六方，通过计算推断结构基元。(阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol^{-1})

2-5 分子 H_3SiNCS 中除 H 之外，其余原子共线，写出分子中 N 原子的杂化方式及分子中的大 Π 键。

分析与解答

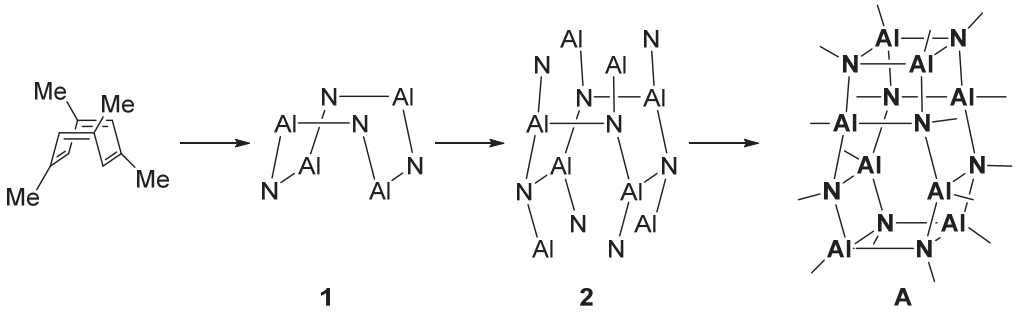
本题为简单的结构综合题，由五个不同的部分组成，包含分子结构、晶体结构、简单元素等方面的知识。

2-1 $AlMe_3$ 与 H_2NMe 分别为 Lewis 酸和 Lewis 碱，产物 **A** 为多面体分子，且分子式十分有特点，不妨写成$[AlNMe_2]_8$。对比化学式，很容易地得知反应过程为：$AlMe_3$ 与 H_2NMe 先形成 Lewis 酸碱加合物，然后消除甲烷，聚合成笼状分子 **A**。生成 **A** 的化学反应方程式为：

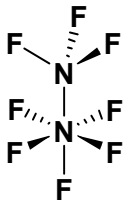
$8AlMe_3 + 8H_2NMe \xlongequal{} [AlNMe_2]_8 + 16CH_4$

画出 **A** 多面体骨干的结构对于部分学生来说可能比较困难，题干中给出的信息比较少，仅有“多面体的骨干由四边形和六边形构成”和“分子中除一条四次反轴外，没有其他独立的对称元素”。若直接按照这两个条件去画结构，则对空间想象能力要求较高，也很浪费时间。

“分子中除一条四次反轴外，没有其他独立的对称元素”，这说明 **A** 属于 S_4 点群。$[AlNMe_2]_8$ 可以看成$[(AlMe)(NMe)]_8$，8 个 N 和 8 个 Al 组成基本骨架。经典的 S_4 点群分子有 $S_4N_4F_4$ 和 1,3,5,7-环辛四烯，两者结构类似。所以不妨换个思路：先从 1,3,5,7-环辛四烯出发，将骨架的碳原子替换成 Al 原子和 N 原子，Al 和 N 交替排列，同时保持 S_4 点群，得到骨架 **1**。**A** 中的 Al 和 N 都是 sp^3 杂化，除去甲基外还需要形成 3 根键，因此在每个 N 上接一个 Al，每个 Al 上接一个 N，得到骨架 **2**，此时依旧保持 S_4 点群，且刚好为 8 个 N 和 8 个 Al。最后根据成键数补齐骨架，再添上甲基，**即可得到 A 的结构。**



2-2 本题为根据信息画出分子结构。在处理这类题的时候，往往需要注意该分子可能并不遵循经典价键理论，例如此题中的 N_2F_8。在经典的共价键理论中，由于不存在 2*d* 轨道，N 最多只能形成 4 根键，本题中 N_2F_8 中的 N 的配位数明显超过 4。**但是根据题干中给出的信息，不难判断 N_2F_8 只存在以下一种可能性：**



2-3 本题为根据信息写化学反应方程式，难度不大。根据题意，方程式 1 为 NaOCl 对 NH_3 的氧化，方程式 2 为方程式 1 的氧化产物和 NH_3 反应生成肼。不论是从氧化数，“含氯”还是分子结构，都能推断出中间体为 NH_2Cl。

方程式 1：$NH_3 + NaOCl \xlongequal{} NH_2Cl + NaOH$

方程式 2：$NH_3 + NH_2Cl + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O$

方程式 3 为中间体 NH_2Cl 和肼的反应，首先排除类似反应方程式 2 生成 N_3H_7 这种化合物，那么该反应就是不同氧化数的 N 之间的氧化还原反应。联想到肼的强还原性，不难写出方程式 3。

方程式 3：$N_2H_4 + 2NH_2Cl + 2NaOH = N_2 + 2NH_3\cdot H_2O + 2NaCl$

方程式 4 和方程式 5 则可以通过将原料分解为简单化合物来进行方程式的书写。尿素可以看作是二氧化碳(或碳酸)加 NH_3，而异烟肼则可以看作是 4-吡啶甲酸和肼。因此方程式 4 就相当于是从 NH_3 生成肼，方程式 5 就相当于肼的氧化反应。

方程式 4：$(NH_2)_2CO + NaOCl + 2NaOH = N_2H_4 + Na_2CO_3 + H_2O + NaCl$

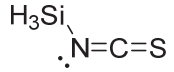
方程式 5：$C_5H_4NCONHNH_2 + 4Ag(NH_3)_2OH = C_5H_4NCOONH_4 + 4Ag + N_2 + 7NH_3 + 3H_2O$

2-4 本题为简单的晶体密度计算题，通过晶体密度和晶胞参数计算一个晶胞中的组成。一个晶胞中的 $W(N_3)_6$ 个数为：

$$n = \frac{\rho V N_A}{M} = \frac{2.622 \times (939.62 \times 10^{-10})^2 \times 722.25 \times 10^{-10} \times \sin 120^\circ \times 6.02 \times 10^{23}}{183.84 + 14.01 \times 18} = 2.00$$

简单六方点阵型式中只有一个点阵点，因此，结构基元为 2 个 $W(N_3)_6$。

2-5 若直接从 H_3SiNCS 的分子式来看，其结构应该为：



此时，Si 和其他原子并不在同一直线上，与题意不符。根据大 Π 键的思想，我们先用单键将所有的原子画出来，并标出剩余的电子数。显而易见，为了满足原子共线的条件，须形成两个 4 电子大 Π 键。那么剩下的问题是，Si 要不要参与形成大 Π 键。从轨道对称性的角度来看，$3d_{xz}$ 与 $2p_x$ 对称性匹配，$3d_{yz}$ 与 $2p_y$ 对称性匹配，可以成键。从能量的角度看，Si 的 $3d$ 轨道参与成键有利于能量降低，也可以看作是 SCN 基团对于 Si 的 p-$d\pi$ 反馈键，与 SiO_2 中的成键方式类似。



因此，**N 为 *sp* 杂化**，这一点可以直接从分子的直线构型得出。**分子中形成了两个 Π_4^4。**

第 3 题

题目

硼成键复杂，形成的化合物多种多样，许多化合物具有独特的结构。

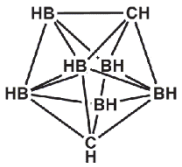
3-1 迄今为止对称性最高的封闭笼形硼烷负离子(与 C_{60} 对称性一样)与 Cs^+形成的盐 **X**，可由 CsB_3H_8 来制备。**X** 与 H_2O_2 反应(方程式 1)，B－H 键上的 H 全部被 OH 取代，转变成另一种盐 **Y**。$B_3N_3H_6$ 在 270 K 与水反应，得到产物 **Z**，其稳定构象是椅式六元环，具有三重旋转轴。**Z** 加热到 373 K 左右发生分解(方程式 2)，重新生成具有平面六元环结构的化合物。

3-1-1 写出上述两个反应的方程式。

3-1-2 Y 在水中的溶解度很小，说明原因。

3-1-3 画出 CsB_3H_8 中负离子的结构。

3-2 封闭笼形碳硼烷 1,7-$C_2B_6H_8$(结构如下图)在一定条件下，与 $CoCl_2$、NaC_5H_5 反应，扩笼生成了另一种笼形分子[$\{Co(C_5H_5)\}_2(C_2B_6H_8)$]，分子中存在金属-金属键，每个 Co 的配位原子数是 10，处于笼骨干上的每个 C 原子的配位原子数是 5，且都只与 1 个 Co 原子配位。画出[$\{Co(C_5H_5)\}_2(C_2B_6H_8)$]的结构。



分析与解答

本题主要是考查硼烷及其相关的结构和反应，相对较为简单，只要了解常见的多面体结构，即使对硼烷不太了解也可以依靠结构化学的知识进行解答。

3-1-1 方程式 1 的关键在于推测出 **X** 的结构。题目中所给出的“与 C_{60} 对称性一样”是重要的突破口。C_{60} 属于 I_h 点群，最高次轴为五次轴。常见的 I_h 点群多面体除了 C_{60} 外，还有正十二面体和正二十面体。而硼烷多面体由多个三角形面构成，因此 **X** 的阴离子结构为正二十面体闭式结构。

Wade 规则指出，闭式硼烷的骨架电子数为 $2n + 2$，n 为骨架顶点数。闭式硼烷每个顶点为 BH 基团，每个 BH 基团提供两个骨架电子，共 $2n$ 个电子，为了满足 Wade 规则，还需两个电子。因此该阴离子带两个负电荷，**X** 的化学式为 $Cs_2[B_{12}H_{12}]$。对 Wade 规则的具体内容感兴趣的同学可以参看《高等无机结构化学》[2]关于硼烷电子结构及 Wade 规则的阐述。

方程式 1 为：

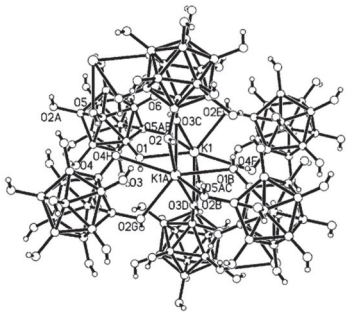
$$\mathbf{Cs_2[B_{12}H_{12}] + 12H_2O_2 = Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] + 12H_2O}$$

$B_3N_3H_6$ 是经典的“无机苯”，其具有平面六元环结构。与水反应生成椅式六元环结构的 **Z**，加热分解又回到平面六元环结构，这是一个从“苯”到“环己烷”，再回到“苯”的过程。不难想到，$B_3N_3H_6$ 与水发生的是加成反应。“无机苯”中 B－N 键的极性要远大于苯中的 C－C 键，可以较为容易地与水发生加成反应，产物 **Z** 为$[BH(OH)NH_2]_3$。由于硼上负氢的存在，在加热条件下，**Z** 会优先消除氢生成更稳定的$[B(OH)NH]_3$。这一过程可以类比于苯在光照下与氯气反应生成六氯环己烷，然后消除生成三氯苯。

方程式 2 为：

$$\mathbf{[BH(OH)NH_2]_3 = [B(OH)NH]_3 + 3H_2}$$

3-1-2 Y 的晶体中具有大量氢键以及阴阳离子之间的络合作用，形成交联的网状结构，因此其水合能无法补偿破坏这些结构所需的能量，故溶解度不佳。其结构(以钾盐为例)如下图所示[3]。



水溶性的好坏可以由溶解过程的自由能来大概判断，一般由晶体的晶格能、离子的扩散热和水化热三个部分决定。本题也是从这个角度来思考问题的，一般化合物的碱金属盐溶解性很好，其原因主要是碱金属离子的水合作用强且扩散吸热较少。而本题中出现了难溶的碱金属盐，那么问题必然出在晶格能。

3-1-3 对于简单硼烷可以直接从氧化数解析硼烷结构。氢桥键不改变 B 的氧化数，每存在一个 B－B 单键使硼的总氧化数降低 2，每存在一个硼桥键使硼的总氧化数降低 4。在 $B_3H_8^-$ 中，B 的总氧化数为+7，说明 $B_3H_8^-$ 中仅存在一根 B－B 键，第三个硼以氢桥键的形式连接，不难得到 $B_3H_8^-$ 的结构(下图左)。

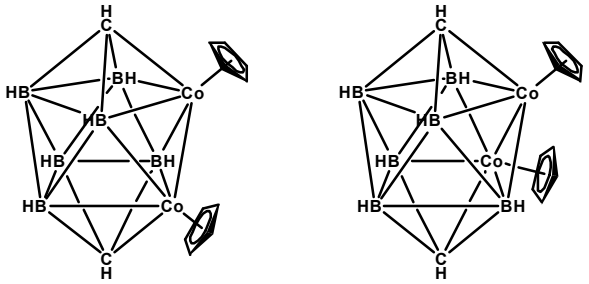


在有些书上，大家可能会看到$B_3H_8^-$的结构如上图右表示。这是因为在早期对于硼烷的研究中，晶体结构解析表明，$B_3H_8^-$中的三个 B 近乎为等边三角形的三个顶点，因此常用 B－B 键加氢桥键的形式表示，这个结构式也一直沿用至今。而现在，一般认为只存在氢桥键，没有硼硼相互作用。

3-2 碳硼烷是一种典型的异硼烷，常可以看作是通过[CH]替换硼烷中的[BH^-]形成。**根据 Wade 规则，闭式硼烷的通式为$B_nH_n^{2-}$，因此闭式碳硼烷的通式为$C_2B_{n-2}H_n$。**对于目前所有已知的闭式碳硼烷，都可以通过扩张法合成对应的过渡金属碳硼烷。扩张法的一般流程为，先通过强电子还原剂，如 Na 等，还原碳硼烷，形成$C_2B_{n-2}H_n^{2-}$ (巢式)甚至$C_2B_{n-2}H_n^{4-}$ (蛛网式)，然后再加入过渡金属发生配位，实现闭式碳硼烷扩张为闭式过渡金属碳硼烷。

从化学式看，可以将[$Co(C_5H_5)$]视为一个基团，Co 的电子数为 14，距离 18 电子相差 4 个电子；[BH]基团的价电子数为 4，距离 8 电子相差 4 个电子。可以通过**等瓣相似**的概念来理解[$\{Co(C_5H_5)\}_2(C_2B_6H_8)$]，将其类比为碳硼烷$C_2B_8H_{10}$。

除C_5H_5中的碳外，Co 还有另外五个配位原子，分别是一个 C 原子，另一个 Co 原子和 3 个 B 原子。因此我们可以合理推测，两个[$Co(C_5H_5)$]基团插入到了两个不相邻的 C－B 键之间。[$\{Co(C_5H_5)\}_2(C_2B_6H_8)$]的骨架原子数为 10，**为双帽四方反棱柱结构**。因此，[$\{Co(C_5H_5)\}_2(C_2B_6H_8)$]的结构如下图所示[4]，这两个结构互为对映异构。



评析

本题是一道关于硼烷的结构题目，学生须掌握简单的硼烷及其衍生物的相关知识，此题的难度并不大。应该注意的是绘图需要清晰明了，答案的结构复杂，对空间想象力也有一定的要求。

第 4 题

题目

采用乙酰丙酮光度法测定废水中的甲醛含量，实验步骤如下：

4-1 $Na_2S_2O_3$溶液的标定。

移取 25.00 cm^3 浓度为 8.333×10^{-3} mol dm^{-3} 的$K_2Cr_2O_7$标准溶液于 250 cm^3 碘量瓶中，加入 KI，用硫酸酸化，至反应完全，生成I_3^-，用$Na_2S_2O_3$溶液滴定，消耗 24.22 cm^3，计算$Na_2S_2O_3$溶液的浓度。

4-2 甲醛标准储备溶液的标定。

移取 20.00 cm^3 甲醛标准储备溶液于 250 cm^3 碘量瓶中，加入 50.00 cm^3 浓度为 0.025 mol dm^{-3} 碘

溶液和适量 NaOH 溶液使反应完全，然后加入适量稀硫酸酸化至弱酸性。用上述 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定至终点，消耗 22.02 cm^3。用相同步骤做空白实验，消耗 48.10 cm^3，写出碱性条件下甲醛与碘溶液反应方程式，计算甲醛标准储备溶液的浓度 (HCHO，mg cm^{-3})。

4-3 废水中甲醛含量的测定。

将甲醛标准储备液用去离子水逐级稀释 100 倍得甲醛标准使用液。

向数支 25 cm^3 的比色管中分别加入不同体积的甲醛标准使用液，加水至标线，分别加入 2.50 cm^3 乙酰丙酮显色剂溶液，混匀，于 45–60 °C 水浴中加热 30 min，取出冷却。于 414 nm 波长处，以去离子水作参比，用 1 cm 比色皿测定吸光度 A。

另取废水 25.00 cm^3 于 25 cm^3 的比色管中，按上述步骤进行显色和吸光度测量，所得数据如下：

甲醛标准使用液的体积/cm^3	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	6.00	废水样
吸光度 A	0.019	0.067	0.131	0.259	0.396	0.522	0.801	0.412

计算出标准曲线的回归方程，并计算废水中甲醛的含量(HCHO，mg dm^{-3})。

提示：标准曲线的回归方程中 a 为直线的截距，b 为直线的斜率，其中 a 和 b 可按下式求解。

$$b=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}$$

$$a=\bar{y}-b\bar{x}$$

分析与解答

本题是一道氧化还原滴定和分光光度法相结合的题目，先用 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 的准确浓度，再用碘量法测定甲醛标准储备液的浓度，最后用系列标准溶液绘制出吸光度–浓度工作曲线，测定废水中甲醛的含量。

4-1 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 是氧化还原滴定最基础和常见的方法。其方程式为：

$$Cr_2O_7^{2-}+6I^-+14H^+ \equiv 2Cr^{3+}+3I_2+7H_2O$$

$$I_2+2S_2O_3^{2-} \equiv 2I^-+S_4O_6^{2-}$$

因此 $1\,Cr_2O_7^{2-}\sim 6\,S_2O_3^{2-}$：

$$c_{Na_2S_2O_3}=\frac{8.333\times10^{-3}\ mol\ dm^{-3}\times25.00\ \ cm^3\times6}{24.22\ \ cm^3}=0.05161\ \ mol\ dm^{-3}$$

注意分析结果的有效数字是四位。

4-2 本题利用直接碘量法测定标准储备液中甲醛的含量。首先是碱性条件下 I_2 和甲醛的反应，甲醛是较强的还原剂，在碱性条件下被碘氧化生成甲酸根。加入 NaOH 调节 pH 的目的在于在碱性条件下使甲醛和碘完全反应。类似地，在测定葡萄糖等还原性糖的含量时，也使用这样的步骤。若不确定甲酸根能否继续氧化到碳酸根，可以联想乙醛的碘仿反应，最终反应产物中甲酸根与过量碘共存。其反应方程式为：

$$\mathbf{HCHO+I_2+3OH^- \equiv HCOO^-+2I^-+2H_2O}$$

虽然该反应可以看作是 I_2 在碱性条件下的歧化产物 IO_3^- 氧化甲醛。但从整体来看，加入的试剂为 I_2，IO_3^- 为中间产物。若要写成 IO_3^- 氧化甲醛，则 I_2 的歧化方程也应该被给出：

$$\mathbf{3I_2+6OH^- \equiv IO_3^-+5I^-+3H_2O}$$

$$\mathbf{3HCHO+IO_3^-+3OH^- \equiv 3HCOO^-+I^-+3H_2O}$$

两种方程式写法的结果均为：$1HCHO\sim1I_2$，同时还要注意题目中要求甲醛浓度以 mg cm^{-3} 为单位。

$$\textbf{甲醛标准储备溶液的浓度(HCHO, mg cm}^{-3}\textbf{)} = \frac{0.05161\ \text{mol dm}^{-3} \times (48.10 - 22.02)\ \text{cm}^3 \times 30.03\ \text{g mol}^{-1}}{20.00\ \text{cm}^3 \times 2} = 1.011\ \text{mg cm}^{-3}$$

4-3 利用分光光度法测定化合物含量的基本流程就是先绘制吸光度对应浓度的工作曲线，再根据工作曲线测定未知样品。

根据 Lambert-Beer 定律，$A = \varepsilon bc$，吸光度与浓度成正比，但在实际测定中由于添加缓冲剂、显色剂等原因，通常不符合简单的正比关系，因此配制一系列浓度梯度，再用吸光度对其作回归曲线。

线性回归是高中数学选修中的知识，本题中给出了回归系数的求法，只需要代入求解即可。

$x = 2.36$

$\bar{y} = 0.31$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} = \frac{3.55}{27.4} = 0.130$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.314 - 0.130 \times 2.36 = 0.007$$

$y = 0.007 + 0.130\,x$

值得一提的是，熟悉 Casio-991CN 计算器的同学可以使用其中内置的统计功能直接计算回归系数。代入废水的吸光度，$y = 0.412$，得到 $x = 3.12$。

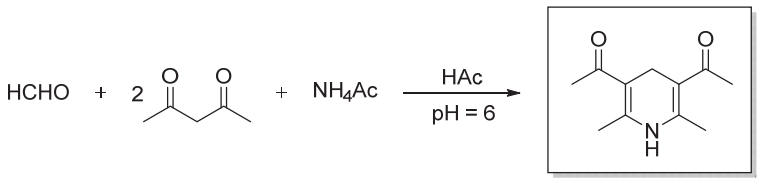
$$\textbf{废水中甲醛的含量(HCHO, mg dm}^{-3}\textbf{)} = \frac{1.011\ \text{mg cm}^{-3} \times 3.12\ \text{cm}^3}{100 \times 25.00\ \text{cm}^3} = 1.26\ \text{mg dm}^{-3}$$

此处注意使用液是储备液稀释 100 倍得到的。

评析

本题是一道分析化学的综合题，考查了氧化还原滴定和光度分析两种分析方法，给出了分光光度法分析甲醇含量的完整流程，其中涉及到的都是最经典和最基础的分析过程。

在分析化学教材中介绍的分析甲醛的方法有盐酸羟胺法、亚硫酸钠法、碘量法等，本题给出了一种水质分析中分析微量甲醛的光度分析法。解题并不需要掌握该方法的原理。作为拓展，此种光度分析法中所用的显色剂为乙酸铵和乙酰丙酮、乙酸的水溶液。加入显色剂后需要在温水浴中静置 1 小时，显色物种为二乙酰基二氢卢剔啶黄色化合物[5]，其形成的反应方程式如下：



同学们可以尝试画出上述显色反应的反应机理。

(未完待续)