

无机化合物的定性分析 ——第54届国际化学奥林匹克实验试题解析

李婉¹, 刘牧¹, 李一峻², 朱平平^{1,*}

¹ 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

² 南开大学化学学院, 天津 300071

摘要: 介绍第54届国际化学奥林匹克的实验试题及两道预备题的设计思路, 并对实验试题进行了详细的解析。实验试题与两道预备题相互关联又彼此独立, 可以分别用于本科大一学生的无机化学实验以及高中化学奥赛培训, 拓宽学生视野, 夯实学科基础, 对学生的观察能力、归纳总结能力、化学逻辑思维能力和解决问题的能力均能提供很好的训练。

关键词: 元素化学; 定性分析实验; 无机化学虚拟实验

中图分类号: G64; O6

Qualitative Analysis of Inorganic Compounds: Analysis of Practical Problem of the 54th International Chemical Olympiad

Wan Li¹, Mu Liu¹, Yijun Li², Pingping Zhu^{1,*}

¹ School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

² College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: This paper introduces the design ideas of the practical problem and two preparatory practical problems of the 54th International Chemical Olympiad. The detailed analysis of the practical problem is provided. The formal practical problem and two preparatory practical problems can be used separately as the inorganic chemistry experiment for undergraduate and in the training for chemistry Olympiad as well. The element virtual experiment can broaden students' view, strengthen the chemistry basis, improve students' observation and summarization abilities, and develop their chemical logical thinking and problem solving skills.

Key Words: Chemistry of the elements; Qualitative analysis experiment; Inorganic chemistry virtual experiment

2022年7月10日至18日, 由我国南开大学承办的第54届国际化学奥林匹克在线上举办, 吸引了来自全球84个国家和地区的选手参加。除了理论考试外, 大赛组委会还精心准备了一道线上实验试题, 打破各国时间和地域的限制, 以“彩蛋”形式让选手体验实验的乐趣, 实现理论与实验的密切结合。共有33名选手因解答实验试题获得大赛“金丝猴奖”(Golden Monkey Award)。

1 试题背景

元素化学是化学及化学相关专业大一学生重要的核心基础课, 教学效果对学生科学观的形成、

收稿: 2023-01-26; 录用: 2023-02-27; 网络发表: 2023-03-29

*通讯作者, Email: zhupp@ustc.edu.cn

基金资助: 安徽省虚拟仿真实验教学项目(2020xfxm85); 中国科学技术大学教研项目(2021xjyxm030); 首批教育部虚拟教研室(大学化学实验课程群虚拟教研室)

科学研究兴趣的激发以及科学研究能力的培养有很大的影响^[1]。如何利用各元素不同的化学性质，通过观察实验现象、分析反应机理，进而推测出样品或产物中可能的化合物组成，这是无机化学实验的教学目标，也是化学专业学生必备的定性分析能力。

2022年5月第54届国际化学奥林匹克官网上发布的预备试题中，实验类别里有两道无机定性分析试题，分别是第8题“Reaction Types and Chemical Logic”和第9题“Properties and Identification of Heavy Metal Ions”^[2]。这两个虚拟实验试题通过巧妙地构建化学反应矩阵，提供了15个金属阳离子与常见的酸、碱、卤素等化学试剂之间的上百个化学反应视频，涉及沉淀、配位、氧化还原等多种化学反应类型^[3,4]。学生可以轻松地对各离子的化学反应性质进行观察比较和归纳总结，熟悉各离子的反应特征，建立起反应现象和组成之间的逻辑关系；之后在试题的Quiz部分，学生可以了解并掌握无机定性分析的步骤及解题思路。

正式比赛的实验试题“Qualitative Analysis of Inorganic Compounds”以两道实验预备题为基础，做了扩展设计，考试形式与两道预备题保持一致。如果参赛选手认真做了预备题，可以很顺利地鉴别出正式试题中的各未知离子。

2 题目与解析

2.1 实验题目

实验试题通过大赛组委会的专用邮箱发送给各国选手。点击试题网址：<https://prj16.xnfz.cmet.ustc.edu.cn/6matrix>，页面出现一个6×6的未知化合物反应矩阵(图1)，其中字母A–L代表12个未知化合物。点击横栏或竖栏上的字母，观察该未知化合物的溶液状态；点击矩阵中的试管图标，观察向竖栏未知溶液(0.2 mol·L⁻¹)中加入横栏未知溶液(0.2 mol·L⁻¹)时发生的化学反应现象。

	G	H	I	J	K	L
A						
B						
C						
D						
E						
F						

图1 未知化合物反应矩阵

点击页面上的“Problem”，阅读试题说明。其中竖栏A–F为6种不同金属离子化合物，选自如下试剂：

1	2	3	4	5
AgNO ₃	BaCl ₂	Cd(NO ₃) ₂	FeCl ₃	FeSO ₄
6	7	8	9	10
Hg(NO ₃) ₂	MnCl ₂	Ni(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂

横栏G-L为6种常见化学试剂, 溶液均为无色透明, 选自如下试剂:

11	12	13	14
NaCl	NaBr	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
15	16	17	18
NaOH	Na ₂ S	K ₂ C ₂ O ₄	NH ₃ ·H ₂ O

选手通过观察溶液状态及相互反应现象, 鉴别出各未知化合物, 在答题纸上写出化合物名称, 以及鉴定该未知物时用到的特征反应方程式。

2.2 答案解析

元素的化学性质各异, 尤其是很多具有外层 d 、 f 轨道的金属元素, 可发生配位和氧化还原等多重反应, 化学性质复杂, 反应现象多变, 需要选手灵活运用所掌握的元素化学知识, 通盘考虑, 进行分析判断。

观察未知物矩阵中的未知化合物, 除了E化合物为淡绿色溶液(图2a), 剩下的化合物均为无色透明溶液(图2b); 而相互之间的化学反应大部分形成了白色沉淀(图2c)。

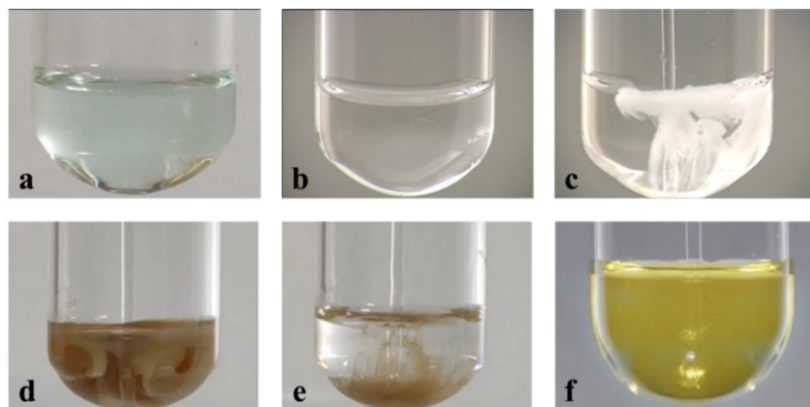


图2 试题图片和视频举例

仔细观察矩阵中的化学反应, 会发现当加入化学试剂I时, 生成的沉淀有时会随着试剂I的继续滴加而逐渐溶解, 这是比较典型的沉淀平衡向配位平衡转化的现象。而横栏试剂中, 最容易与金属离子形成配合物的试剂就是NH₃·H₂O, 据此可以初步推断出I为NH₃·H₂O。

I与F生成浅棕色沉淀(图2d), 之后沉淀逐渐溶解(图2e), 与AgNO₃和NH₃·H₂O反应先形成棕色Ag₂O沉淀, 在NH₃·H₂O滴加过量时形成[Ag(NH₃)₂]⁺的现象相吻合, 据此可以判断F为AgNO₃。而I与A反应生成白色沉淀, 之后沉淀逐渐溶解, 比较题目中给出的1-10化合物, 只有Zn(NO₃)₂会与NH₃·H₂O反应先形成Zn(OH)₂白色沉淀, 然后溶解为[Zn(NH₃)₄]²⁺, 据此可以断定A为Zn(NO₃)₂。

各未知化合物中, 只有E为淡绿色溶液(图2a), 我们知道Fe²⁺和Ni²⁺都能形成淡绿色溶液, 但Ni²⁺与NH₃·H₂O形成的绿色沉淀会随着NH₃·H₂O的滴加转化成更稳定的蓝色[Ni(NH₃)₆]²⁺配合物, 而I与E

形成的沉淀并不溶解, 故E为 FeSO_4 。进而从G与 FeSO_4 反应产生大量黄色沉淀(图2f), 可以判断出G为 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

通过试剂L与 AgNO_3 反应产生褐色沉淀, 可以判断L为 NaOH 。而 NaOH 与化合物C反应, 生成白色沉淀, 很快变成棕黄色, 可判断C为 Mn^{2+} , 白色的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 被氧化形成棕色的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。

观察 AgNO_3 溶液的其他反应, 没有产生黑色沉淀的现象, 可以判断未知试剂中不含 S^{2-} , 因此从试剂J与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 反应生成白色沉淀, 可以判断出J为 Na_2CO_3 (NaOH 与 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 均已被确定)。

此时还剩下H和K两种化学试剂没有被鉴别出来, 观察H和K与 AgNO_3 的反应, 发现均生成了白色沉淀, 因此可以排除 Br^- , 也就是说, H和K应该分别是 Cl^- 和 SO_4^{2-} 中的一个。

而此时剩下的金属化合物还有B和D两个, 从题干中知道可能是 BaCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。由于B和D均为无色透明溶液, 可以排除 FeCl_3 。与 NaOH 反应没有亮黄色沉淀生成, 从而排除 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 。而 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 与 Cl^- 和 SO_4^{2-} 都不产生沉淀, 因此排除 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 。剩余两个化合物中, 能够与 Cl^- 和 SO_4^{2-} 都产生白色沉淀的是 Pb^{2+} (图2c), 所以判断出B是 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 则D为 BaCl_2 。与 BaCl_2 溶液产生白色沉淀的试剂K为 SO_4^{2-} , 不产生沉淀的试剂H为 Cl^- 。

根据以上解析, 参考答案如下:

Letter of unknown	Compound	Balanced chemical or ionic equations
A	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow (\text{white}) + 2\text{NH}_4^+$
		$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
B	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow (\text{white})$
C	MnCl_2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow (\text{white})$
		$2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow (\text{brown})$
D	BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow (\text{white})$
E	FeSO_4	$\text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4 \downarrow (\text{yellow})$
F	AgNO_3	$2\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow (\text{dark brown}) + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
		$\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
G	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4 \downarrow (\text{yellow})$
H	NaCl	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow (\text{white})$
I	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow (\text{dark brown}) + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
		$\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
J	Na_2CO_3	$3\text{Zn}^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow (\text{white}) + 2\text{CO}_2 \uparrow$
K	Na_2SO_4	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow (\text{white})$
L	NaOH	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow (\text{white})$
		$2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow (\text{brown})$

3 结语

本试题有一定的难度, 需要学生充分掌握各元素的化学性质, 仔细观察、比较, 并运用排除法来协助鉴别, 试题对学生的观察、分析和解决问题的能力都是很好的锻炼。

中国科学技术大学化学实验教学中心自2015年起借助信息化技术, 建设多个元素虚拟实验项目^[5,6], 让学生得以透过大量的实验现象, 熟悉不同离子的化学特征, 总结核外电子排布对元素性质的影响, 锻炼学生的观察能力和归纳总结能力; 而未知物反应矩阵的鉴别, 则训练了学生的化学逻辑思维能力和分析判断能力。元素虚拟实验的开设在实现课堂绿色化的同时, 达到了让学生花更少时间、掌握更多知识、提高多种能力的目标, 已用于多所兄弟院校的本科实验教学, 以及高中奥赛培训、英才计划夏令营等活动, 相关工作受邀在第6届、第14届全国大学化学化工课程报告论坛上做工作分享。

参 考 文 献

- [1] 鹿现永, 高宁, 胡涛, 鲍浩波. 大学化学, **2022**, 37 (10), 2204025.
- [2] 第54届国际化学奥林匹克. [2023-01-10]. www.icho2022.cn
- [3] 李婉, 黄微, 刘济红, 高明丽, 朱平平. 大学化学, **2017**, 32 (7), 18.
- [4] 李婉, 陈林, 陈迪, 卞真伟, 朱平平. 大学化学, **2020**, 35 (8), 115.
- [5] 重金属离子的性质与鉴定绿色化综合双语虚拟实验. [2023-02-18]. <https://www.ilab-x.com/details/page?id=5727&prev=1>
- [6] 无机化合物的反应与鉴定虚拟实验. [2023-02-18]. <https://prj15.xnfz.cmet.ustc.edu.cn/>