

IChO 1977

理论题与解答 · 捷克斯洛伐克布拉迪斯拉发 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1977/

题目 1: 硫的含氧酸盐 $M_2S_2O_x$

比较三种组成通式为 $M_2S_2O_x$ 的盐，其中 x 为三个不同的小整数， M 为碱金属。以下各项描述中的若干项适用于这三种盐中的每一种：

- 该阴离子的特征是具有 $O-O$ 键。
- 该阴离子的特征是具有 $S-S$ 键。
- 该阴离子的特征是具有 $S-O-S$ 键。
- 该盐由硫酸氢盐热分解生成。
- 该盐由硫酸氢盐在阳极氧化生成。
- 该盐由亚硫酸盐的水溶液与硫反应生成。
- 其水溶液能溶解溴化银。
- 用氢氧化物 MOH 中和其水溶液，得到硫酸盐 M_2SO_4 。
- 在水溶液中，该盐能将 $Mn(II)$ 盐氧化为高锰酸盐。

问题：

1.1 在表中所给的化学式内填入正确的 x 值，并在相应的方格中填入适当的字母，标明适用于各盐的描述：

$M_2S_2O_{\square}$				
$M_2S_2O_{\square}$				
$M_2S_2O_{\square}$				

1.2 写出上述三种盐的阴离子的结构式，并标明其中的 σ 键和 π 键。

1.3 写出表示 d、e、f、g、h、i 各项描述所涉及过程的化学方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

• 1.1

盐	x	适用的描述
硫代硫酸盐, $M_2S_2O_3$	3	b, f, g
二硫酸盐 (焦硫酸盐), $M_2S_2O_7$	7	c, d, h
过二硫酸盐, $M_2S_2O_8$	8	a, e, i

可按所示顺序将这些内容填入答题表的三行；未使用的描述方格留空。

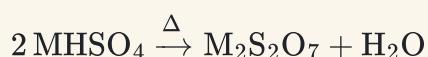
• 1.2

以下 SMILES 指定了这些阴离子的常规路易斯结构。未指明的碱金属抗衡离子予以省略。

阴离子	SMILES	σ 键	形式上的 π 键
硫代硫酸根, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]	4	2
焦硫酸根, $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OS(=O)(=O)[O-]	8	4
过二硫酸根, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]	9	4

• 1.3

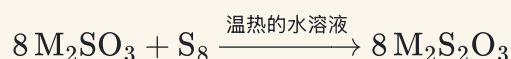
d) 热缩合:



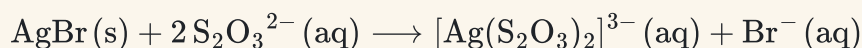
e) 阳极氧化:



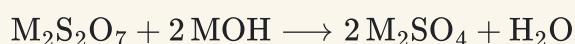
f) 与硫反应:



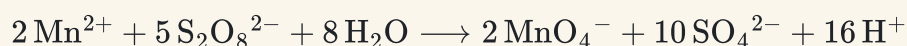
g) 通过形成配合物而溶解:



h) 中和:



i) 锰(II)的氧化:



解答

1.1 盐的鉴定

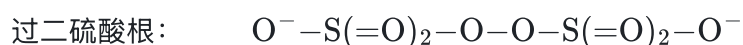
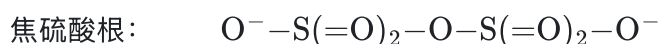
硫代硫酸盐, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。向亚硫酸盐的水溶液中加入硫, 会引入一个直接与中心硫原子成键的端位硫原子。因此, 生成的硫代硫酸根阴离子含有 S—S 键, 符合 **b** 和 **f**。它还可形成可溶性的银(I)配合物, 使其溶液能够溶解溴化银: **g**。

焦硫酸盐, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。加热两个化学式单位的碱金属硫酸氢盐, 会脱去一个水分子。生成的阴离子含有两个通过桥氧原子相连的硫中心, 形成 S—O—S 连接结构。因此, **c** 和 **d** 适用。在水中, 焦硫酸盐水解生成硫酸氢盐; 随后中和生成硫酸盐, 这解释了 **h**。

过二硫酸盐, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。该阴离子含有两个由硫酸根衍生的基团, 二者通过 O—O 过氧键相连。它由硫酸氢盐在阳极氧化生成, 因此 **a** 和 **e** 适用。其强氧化性使锰(II)能够转化为高锰酸根, 因此 **i** 适用。

1.2 结构与键的归属

一组合适的常规路易斯结构式如下:



在这些结构式中，每个 $\text{S}(=\text{O})_2$ 表示两个独立的端位氧原子，每个氧原子均以双键与硫相连。每个单键都是一个 σ 键；每个双键含有一个 σ 键和一个 π 键。

- **硫代硫酸根：** 三处 $\text{S}-\text{O}$ 连接和一处 $\text{S}-\text{S}$ 连接，共形成四个 σ 键。所画的两个 $\text{S}=\text{O}$ 双键提供两个 π 键。
- **焦硫酸根：** 每个硫原子都有四个相邻的氧原子，共形成八个 σ 键。桥氧原子参与形成两个 $\text{S}-\text{O}$ 单键。四个端位 $\text{S}=\text{O}$ 双键提供四个 π 键。
- **过二硫酸根：** 八处 $\text{S}-\text{O}$ 连接和一处过氧 $\text{O}-\text{O}$ 连接，共形成九个 σ 键。四个端位 $\text{S}=\text{O}$ 双键提供四个 π 键。

各中心硫原子周围的四个相邻原子呈近似四面体排列；所写的结构式并不意味着结构是平面的。双键和端位电荷是路易斯结构中的形式归属：共振使成键和电荷在各端位氧的位置之间离域，因此这些图式并不意味着 π 键始终定域于固定位置。

1.3 反应的解释与配平

d) 硫酸氢盐的热分解

两个硫酸氢盐单位缩合，失去一个水分子。留下的氧将两个硫中心连接起来，生成焦硫酸盐：



e) 硫酸氢盐的阳极氧化

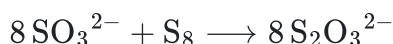
氧化过程在阳极释放电子：



该方程式中原子数和电荷均守恒：两边的净电荷均为 -2 。硫的氧化态保持为 $+6$ ；过氧键的形成使两个氧原子的氧化态由 -2 变为 -1 。

f) 亚硫酸盐与硫的反应

每个亚硫酸根阴离子结合一个额外的硫原子。将单质硫写成环八硫，可得以整数系数配平的离子方程式：



环八硫的 SMILES 为 `s1ssssssss1`；其环通常采用非平面的冠式构象，该 SMILES 并未指定这一构象。

g) 溴化银的溶解

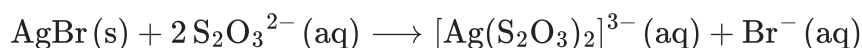
过量的硫代硫酸根与银(I)结合，形成二(硫代硫酸根)合银(I)酸根， $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 。

其表示配位键的 SMILES 为：



箭头表示端位硫原子向银(I)提供电子对。常规的二配位表示中，硫—银—硫呈近似直线排列；SMILES 记录的是连接关系，而非这一键角。

形成配合物会降低游离银离子的浓度，使溶解平衡向银溶解的方向移动：



两边的净电荷均为 -4 。

h) 焦硫酸盐水溶液的中和

焦硫酸根首先水解：



随后，硫酸氢根被中和：



将第一个方程式与第二个方程式的两倍相加，得到：



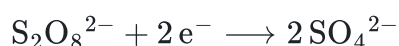
补上碱金属抗衡离子，即得到“答案”中的分子方程式。

i) 将锰(II)氧化为高锰酸根

锰的氧化态由 +2 变为 +7，每个锰原子失去五个电子：



每个过二硫酸根离子接受两个电子：



将锰的半反应乘以二，过二硫酸根的半反应乘以五，即可消去十个电子：



因此，所需的物质的量之比为五个过二硫酸根离子对应两个锰(II)离子。这一氧化反应通常在酸性溶液中温热并以银(I)为催化剂的条件下进行。

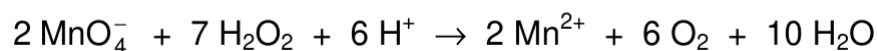
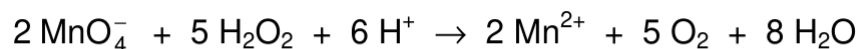
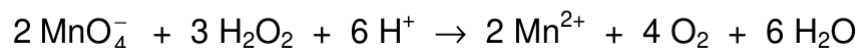
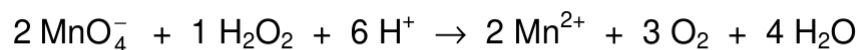
为求完整，下面列出这些方程式中使用的其余化学物种。溴化银的 SMILES 表示其组成离子，而非其晶格。

物种	化学式	SMILES
硫酸氢根离子	HSO_4^-	<chem>OS(=O)(=O)[O-]</chem>
亚硫酸根离子	SO_3^{2-}	<chem>[O-]S(=O)[O-]</chem>
硫酸根离子	SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
水	H_2O	<chem>O</chem>
氢氧根离子	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
氢离子，表示水溶液的酸性	H^+	<chem>[H+]</chem>
溴化银	AgBr	<chem>[Ag+] . [Br-]</chem>
银(I)离子	Ag^+	<chem>[Ag+]</chem>
溴离子	Br^-	<chem>[Br-]</chem>
锰(II)离子	Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
高锰酸根离子	MnO_4^-	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>

解答已与官方解答核对。

题目 2：高锰酸根与过氧化氢

高锰酸根离子与过氧化氢在酸性溶液中反应，生成锰(II)盐，同时放出氧气：



问题：

1. 上述方程式中，能表示反应物可能的比例的是：

- a) 所有方程式 ☐
- b) 仅部分方程式 ☐
- c) 仅一个方程式 ☐
- d) 均不能 ☐

在相应方框内打叉，指出正确的说法，并解释你的判断。

2. 哪种反应物是氧化剂，哪种是还原剂？

3. 在酸性溶液中，使过量的过氧化氢在标准温度和压力（STP）条件下放出 112 cm³ 氧气，需要多少高锰酸钾？

题目译自官方英文原文。

答案

1. **c) 仅一个方程式：**第三个方程式。在 **c)** 旁的方框内打叉。反应物的物质的量之比为

$$n(\text{MnO}_4^-) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 : 5.$$

2. **氧化剂：**高锰酸根离子， MnO_4^- ， $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 。

还原剂：过氧化氢， H_2O_2 ， OO 。

3. 0.316 g 高锰酸钾， KMnO_4 ， $[\text{K}+].[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 。

解答

下文使用的其他化学物种为氢离子， H^+ ， $[\text{H}+]$ ；锰(II)离子， Mn^{2+} ， $[\text{Mn}+2]$ ；氧气， O_2 ， $\text{O}=\text{O}$ ；以及水， H_2O ， O 。高锰酸钾含有钾离子， K^+ ， $[\text{K}+]$ ，以及高锰酸根离子。高锰酸根离子呈四面体构型；其 SMILES 给出的是形式上的成键表示，而非其几何构型或共振离域情况。

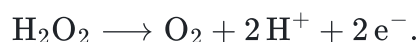
1. 选择反应方程式

所给的四个方程式都满足原子数和总电荷守恒。要确定哪个方程式描述了题述的氧化还原反应，必须考虑氧化过程和还原过程。

锰的氧化态从高锰酸根中的 +7 变为 +2，每个锰原子接受五个电子。它在酸性溶液中的还原半反应为



过氧化氢被氧化为氧气。每个氧原子的氧化态从 -1 变为 0 ，因此每个过氧化氢分子提供两个电子：



将还原半反应乘以二，将氧化半反应乘以五，使得失电子数均为十。将两式相加，约去电子以及两边共有的氢离子，得到



因此，**第三个方程式**表示了该氧化还原反应的化学计量关系，正确选项为 **c**。

2. 确定氧化剂和还原剂

- **高锰酸根是氧化剂**：它接受电子，自身被还原，其中锰的氧化态从 $+7$ 变为 $+2$ 。
- **过氧化氢是还原剂**：它提供电子，自身被氧化，其中氧的氧化态从 -1 变为 0 。

氢离子提供酸性介质；其氧化态不变。

3. 计算所需高锰酸钾的量

采用常规标准状况（STP）下的气体摩尔体积，

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

氧气的物质的量为

$$n(\text{O}_2) = \frac{112 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

根据配平的方程式，每两摩尔高锰酸根生成五摩尔氧气。每摩尔高锰酸钾提供一摩尔高锰酸根离子，因此

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5}n(\text{O}_2) = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

采用经四舍五入的标准原子量，

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.1 + 54.9 + 4(16.0) = 158.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$m(\text{KMnO}_4) = (2.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(158.0 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{0.316 \text{ g}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 3：环丁烷二甲酸的异构体

字母 **A**、**B**、**C**、**D** 和 **E** 代表互为异构体的环丁烷二甲酸，其中一种为外消旋体。

已知：

- 只有化合物 **C** 容易形成环状酸酐，
- B** 仅在较高温度下生成环状酸酐，
- 在所研究的全部酸中，只有 **A** 在加热时释放二氧化碳，
- D** 和 **E** 在较高温度下不发生变化，

e) 2 摩尔丙二酸二乙酯与乙醇钠 (EtONa) 反应, 转化为钠盐, 该钠盐与二碘甲烷 (CH_2I_2) 反应, 生成四酯 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$ 。这一新生成的酯与 2 摩尔乙醇钠和 1 摩尔二碘甲烷反应, 生成四酯 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$ 。后一种四酯经碱性水解并随后酸化, 转化为一种四羧酸, 该酸加热后得到 **B** 和 **E** 的混合物。

问题:

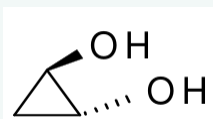
3.1 写出与字母 **A**、**B**、**C**、**D** 和 **E** 对应的结构式。用下列符号标出位于环平面上方的基团



, 用下列符号标出位于环平面下方的基团



例如:



3.2 用化学方程式表示过程 a)、b) 和 c)。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 各字母对应的化合物如下:

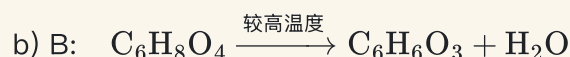
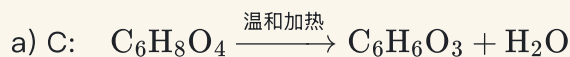
字母	化合物名称	SMILES
A	环丁烷-1,1-二甲酸	<chem>O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1</chem>
B	顺式-环丁烷-1,3-二甲酸	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@@H](C(=O)O)C1</chem>
C	顺式-环丁烷-1,2-二甲酸, 即内消旋体	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
D	反式-环丁烷-1,2-二甲酸, 由 (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>) 和 (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>) 对映体组成的 1:1 外消旋混合物	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1</chem> 和 <chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
E	反式-环丁烷-1,3-二甲酸	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H](C(=O)O)C1</chem>

绘制题目要求的结构图时, 将理想化的正方形环丁烷环按顺时针方向编号:

字母	两个羧基的位置	楔线/虚楔线表示法
A	均位于 1 号碳原子上	一个用实楔线, 另一个用虚楔线
B	位于 1 号和 3 号碳原子上	均用实楔线
C	位于 1 号和 2 号碳原子上	均用实楔线
D	位于 1 号和 2 号碳原子上	一个用实楔线, 另一个用虚楔线; 在旁边画出其镜像, 并标明二者比例相等

字母	两个羧基的位置	楔线/虚楔线表示法
E	位于 1 号和 3 号碳原子上	一个用实楔线，另一个用虚楔线

- 3.2 配平后的反应方程式为：



相应的有机产物分别为：

过程	产物	SMILES
a)	顺式-环丁烷-1,2-二甲酸的环状酸酐	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12</chem>
b)	顺式-环丁烷-1,3-二甲酸的环状酸酐	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2C[C@@H]1C2</chem>
c)	环丁烷甲酸	<chem>O=C(O)C1CCC1</chem>

小分子产物为水 (o) 和二氧化碳 (o=c=o) 。

解答

3.1 — 五种酸的鉴定

两个羧基在环丁烷环上有三种可能的排列方式：**1,1**、**1,2** 和 **1,3**。1,2- 和 1,3- 排列各有顺式和反式两种形式。将一对对映体作为一种外消旋体计数，即得到题目中的五种物质。

A 的鉴定。

1,1-异构体的两个羧基连接在同一个碳原子上，这是取代丙二酸的特征排列。加热时，它可以使一个羧基以二氧化碳的形式脱去，该羧基被氢取代。因此，

A 是环丁烷-1,1-二甲酸。

实验事实 e) 中的合成过程确定了 **B** 和 **E** 属于哪一类位置异构体。

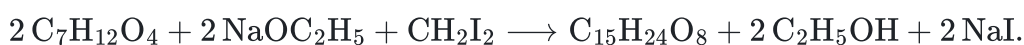
起始试剂为丙二酸二乙酯 CCOC(=O)CC(=O)OCC、乙醇钠 [Na+].[CCO-] 和二碘甲烷（碘化亚甲基）C(I)I。乙醇 CCO 和碘化钠 [Na+].[I-] 是烷基化步骤中的副产物。

乙醇根离子从两个丙二酸二乙酯分子的亚甲基上各夺取一个具有酸性的质子。随后，这两个碳原子取代一个二碘甲烷分子中的两个碘，形成如下连接结构



此处 Et 表示乙基。产物为**丙烷-1,1,3,3-四甲酸四乙酯**，

CCOC(=O)C(CC(C(=O)OCC)C(=O)OCC)C(=O)OCC。配平后的总反应方程式为



其分子式与题目给出的 C_{15}H_{24}O_8 一致。

两端来自丙二酸酯的碳原子上仍各有一个氢。用两当量乙醇根离子夺取这两个氢后，第二个二碘甲烷分子就能通过另一个亚甲基将这两个碳原子连接起来，从而闭合形成一个四元环：

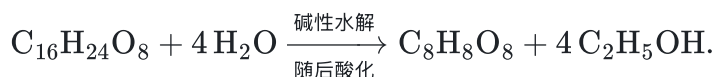
- 环上的 1 号和 3 号碳原子是原来丙二酸酯中的碳原子，各带有两个酯基。
- 环上的 2 号和 4 号碳原子来自二碘甲烷引入的两个亚甲基。

因此，产物为**环丁烷-1,1,3,3-四甲酸四乙酯**，CCOC(=O)C1(C(=O)OCC)CC(C(=O)OCC)(C(=O)OCC)C1：



水解并酸化后，四个乙氧基被羟基取代，生成**环丁烷-1,1,3,3-四甲酸**，O=C(O)C1(C(=O)O)CC(C(=O)O)(C(=O)O)C1。

酯转化为酸的总反应为



加热使每对同碳羧基各脱去一个羧基：



剩余的羧基必定位于 **1 位和 3 位**。它们的相对取向可以是顺式或反式；因此，题目所述的产物混合物表明，**B 和 E 是两种环丁烷-1,3-二甲酸**。题目未给出混合物中两者的比例。

B 和 E 的区分。

在顺式-1,3-异构体中，两个羧基位于环的同侧，可以通过脱水形成氧桥。这种受几何构型限制的桥环酸酐需要在较高温度下才能形成。反式-1,3-异构体的两个羧基位于环的两侧，在所述条件下不发生变化。因此，

B 是顺式-1,3；E 是反式-1,3。

C 和 D 的区分。

剩下的物质为顺式和反式的 1,2-异构体。同侧相邻的羧基容易形成五元酸酐环，因此

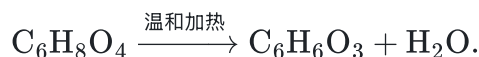
C 是顺式-1,2；D 是反式-1,2。

顺式-1,2-异构体的两个手性碳原子的构型相反，为内消旋体。反式-1,2-异构体具有互为对映体的 (1*R*, 2*R*) 和 (1*S*, 2*S*) 构型，因此 **D 为外消旋体**。

答案部分的正方形结构图表示相对构型。实际的环丁烷环呈折叠状；实楔线和虚楔线表示环的两个侧面，并不意味着其构象完全平面化。

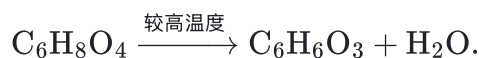
3.2 — 热反应的方程式及解释

a) C 容易形成酸酐



反应物为顺式-环丁烷-1,2-二甲酸；产物为其环状酸酐，结构已在上文给出。两个相邻的羧基位于同侧。脱水使它们的羧基碳原子通过一个氧原子相连，形成一个与环丁烷环耦合的**五元酸酐环**。

b) B 在较高温度下形成酸酐



反应物为顺式-环丁烷-1,3-二甲酸；产物为其环状酸酐。这里的桥跨越在环上相对的两个碳原子之间。含有酸酐基团的闭合环路为**六元环**，但它受到桥环双环骨架的约束。这种较不利的几何构型解释了为何需要较高温度。

虽然两种酸酐具有相同的分子式，但原子连接方式不同，这一点可从它们的 SMILES 看出。

c) A 的脱羧



环丁烷-1,1-二甲酸发生丙二酸型脱羧反应，生成环丁烷甲酸。一个羧基被氢取代，而环丁烷环保持完整。因此，一摩尔 A 释放一摩尔二氧化碳。

解答已与官方解答核对。

题目 4：具有旋光性的酯 C₆H₁₂O₂ 的水解

将 11.6 g 分子式为 C₆H₁₂O₂ 的具有旋光性的酯与过量氢氧化钠水溶液一起加热，使其水解。水解结束后，用乙醚多次萃取碱性反应混合物。水溶液不具有旋光性。合并乙醚萃取液，用无水硫酸镁干燥。过滤乙醚溶液，蒸去乙醚，再将残留物重新蒸馏，得到 7.4 g (100 %) 沸点为 100 ° C 的液体。

问题：

1. 写出该酯的结构式。
2. 如果按上述方法进行碱性水解后得到的水溶液具有旋光性，那么具有相同分子式，即 C₆H₁₂O₂ 的酯应具有怎样的结构？
3. 写出这两种酯与氢氧化钠溶液发生碱性水解的反应方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

以下立体化学 SMILES 各表示一对对映异构体中的一个。将 @ 替换为 @@ 即得到相应的另一个对映异构体，它们同样符合所给信息。

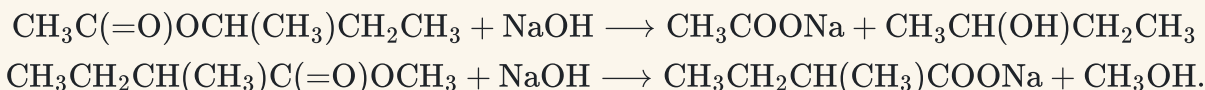
1. 乙酸-2-丁酯（乙酸仲丁酯），CC(=O)O[C@H](C)CC：



2. 2-甲基丁酸甲酯，COC(=O)[C@H](C)CC：



3. 配平后的水解反应方程式为：



第一个反应生成乙酸钠，[Na+].CC(=O)[O-]，和 2-丁醇，O[C@H](C)CC。第二个反应生成 2-甲基丁酸钠，[Na+].[O-]C(=O)[C@H](C)CC，和甲醇，CO。所用试剂为氢氧化钠，[Na+].[OH-]。

解答

1. 确定原酯的结构

酯发生碱性水解时，每摩尔酯生成一摩尔醇和一摩尔羧酸钠。中性的醇从有机萃取液中回收，而羧酸钠留在水溶液中。

采用通常使用的整数相对原子质量，该酯的摩尔质量为

$$M_{\text{酯}} = [6(12) + 12(1) + 2(16)] \text{ g mol}^{-1} = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$n_{\text{酯}} = \frac{11.6 \text{ g}}{116 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

水解反应和醇的回收均为定量的，因此

$$n_{\text{醇}} = 0.100 \text{ mol}, \quad M_{\text{醇}} = \frac{7.4 \text{ g}}{0.100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

该酯的不饱和度为一：

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 12}{2} = 1.$$

其羰基已完全占据这一不饱和度；因此，醇部分是饱和且无环的。饱和一元醇的通式为 $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}\text{O}$ ，由此得到

$$M_{\text{醇}} = (14k + 18) \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$k = \frac{74 - 18}{14} = 4,$$

所以该醇的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 。

该酯的六个碳原子中有四个属于醇部分，酸部分则含有余下的两个碳原子。因此，后者必定是非手性的乙酸酯基团。该酯的旋光性必定来自含四个碳原子的醇部分。

在饱和四碳醇中，只有 **2-丁醇**， $\text{O}[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}$ ，具有手性。其连接羟基的碳原子上连有四种不同的取代基：羟基、氢、甲基和乙基。其沸点与题目给出的 100°C 一致。

因此，该酯为**乙酸仲丁酯**， $\text{CC}(=\text{O})\text{O}[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}$ 。水解后，非手性的乙酸钠留在水相中，这就解释了水相不具有旋光性的原因。

2. 水溶液具有旋光性时酯的结构确定

萃取除去醇后，水溶液具有旋光性，意味着其中必须含有具有手性且呈非外消旋状态的羧酸盐。

能够具有立体异构中心碳原子的最小饱和无环一元羧酸是 **2-甲基丁酸**， $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}$ ：



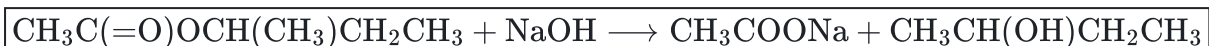
其立体异构中心碳原子上连有氢、甲基、乙基和羧基，四者各不相同。该酸部分含有五个碳原子。

由于该酯总共含有六个碳原子，来自醇的基团只能含有余下的一个碳原子。该基团必定是甲基。因此，所求的酯为 **2-甲基丁酸甲酯**， $\text{COC}(=\text{O})[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}$ 。

该酯水解后，在水相中生成具有旋光性的 2-甲基丁酸钠，生成的醇则是非手性的甲醇。

3. 水解反应方程式及立体化学结果

与氢氧化钠水溶液一起加热时，第一种酯发生如下反应：



该酯的酰氧键断裂，而氧原子与立体异构中心碳原子之间的键保持完整。因此，该立体异构中心在 2-丁醇中得以保留。

对于第二种酯：



此时，立体异构中心保留在来自酸部分的产物 2-甲基丁酸钠中。两个反应均为每摩尔酯消耗一摩尔氢氧化钠，且两个方程式的原子数和电荷均已配平。

解答已与官方解答核对。

题目 5：两种铜(I)盐在缓冲溶液中的溶解度

有机酸 HA 和 HB 的两种铜(I)盐均微溶于水，在给定 pH 的缓冲溶液中形成饱和溶液。

问题：

5.1 若这两种盐的溶度积分别为 $K_s(\text{CuA})$ 和 $K_s(\text{CuB})$ ，两种酸的电离常数分别为 $K_a(\text{HA})$ 和 $K_a(\text{HB})$ ，则溶液中 Cu^+ 阳离子的浓度是多少？

题目译自官方英文原文。

答案

• 5.1

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})}\right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})}\right)}$$

这里，在理想溶液近似下， $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$ ，平衡常数均以浓度形式表示。

解答

5.1

设 $c = [\text{Cu}^+]$ 为铜(I)离子 ($[\text{Cu}^+]$) 的浓度， $h = [\text{H}^+]$ 为氢离子，即质子 ($[\text{H}^+]$) 的浓度。

题目未指明有机酸 HA 和 HB、它们的共轭碱阴离子 A^- 和 B^- 及其盐的结构，因此无法为它们指定唯一的名称和 SMILES。

我们采用题目所预期的平衡模型：溶液对两种盐均达到饱和，缓冲溶液固定 pH 而不提供任何一种酸根，且铜以游离的 Cu^+ 形式存在。

溶解平衡为



因此,

$$K_s(\text{CuA}) = c[\text{A}^-], \quad K_s(\text{CuB}) = c[\text{B}^-],$$

从而

$$[\text{A}^-] = \frac{K_s(\text{CuA})}{c}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_s(\text{CuB})}{c}.$$

酸的电离平衡为



由其电离常数可得

$$[\text{HA}] = \frac{h[\text{A}^-]}{K_a(\text{HA})}, \quad [\text{HB}] = \frac{h[\text{B}^-]}{K_a(\text{HB})}.$$

任一种盐每溶解一摩尔, 都会提供一摩尔铜和一摩尔相应的酸根。质子化不改变每种酸根的总量。因此, 物料衡算关系为

$$c = [\text{A}^-] + [\text{HA}] + [\text{B}^-] + [\text{HB}].$$

代入上述平衡关系式, 得

$$c = \frac{K_s(\text{CuA})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + \frac{K_s(\text{CuB})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right).$$

两边乘以 c , 再取正平方根, 得

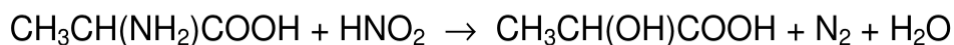
$$[\text{Cu}^+] = \left[K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right) \right]^{1/2}.$$

以浓度形式表示时, h/K_a 是无量纲的, 而每个 K_s 的单位均为 $\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$, 因此所得浓度的单位为所要求的 mol L^{-1} 。题目未提供数值。

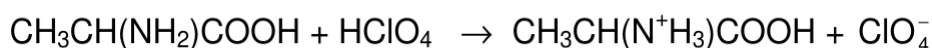
解答已与官方解答核对。

题目 6: 甘氨酸的测定

氨基酸可通过测量其与亚硝酸反应时释放的氮气体积来测定 (范斯莱克法), 例如:



另一种方法是使氨基酸与高氯酸标准溶液反应, 例如:



然后用乙酸钠标准溶液滴定过量的高氯酸 (在非水溶液中进行)。

向甘氨酸的冰乙酸溶液试样中加入 50.0 cm^3 当量浓度为 0.100 的高氯酸溶液。反应后, 用当量浓度为 0.150 的乙酸钠标准溶液滴定过量的高氯酸, 消耗的体积为 16.0 cm^3 。

问题:

6.1 假设用范斯莱克法分析相同量的试样，在压力为 102 658 Pa、温度为 20 ° C 时，释放的氮气体积是多少？

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1 在给定的压力和温度下，氮气 N#N 的体积为 61.7 cm^3 。

解答

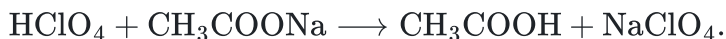
6.1

每摩尔甘氨酸 $\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$ 消耗一摩尔高氯酸，形成甘氨酸阳离子 $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ：



这里，高氯酸为 $\text{OCl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ ，高氯酸根离子为 $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 。

剩余的高氯酸与乙酸钠 $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}^+]$ 按 1:1 的摩尔比反应：



产物为乙酸 $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ 和高氯酸钠 $[\text{Na}^+][\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 。

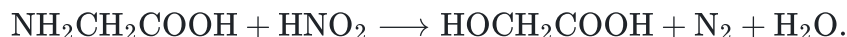
当量浓度表示每升溶液所含的当量数。因此，最初加入的酸以及与甘氨酸反应后剩余的酸的当量数分别为

$$\begin{aligned} q_{\text{added}} &= (0.100 \text{ eq L}^{-1})(50.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ eq}, \\ q_{\text{remaining}} &= (0.150 \text{ eq L}^{-1})(16.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.40 \times 10^{-3} \text{ eq}. \end{aligned}$$

由于每摩尔甘氨酸消耗一当量的酸，

$$n_{\text{glycine}} = \frac{(5.00 - 2.40) \times 10^{-3} \text{ eq}}{1 \text{ eq mol}^{-1}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

在范斯莱克法中，甘氨酸与亚硝酸 $\text{ON}=\text{O}$ 反应，生成乙醇酸（2-羟基乙酸） $\text{OCC}(=\text{O})\text{O}$ 、氮气 N#N 和水 O ：



因此，一摩尔甘氨酸释放一摩尔氮气；第二个氮原子来自亚硝酸：

$$n(\text{N}_2) = n_{\text{glycine}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

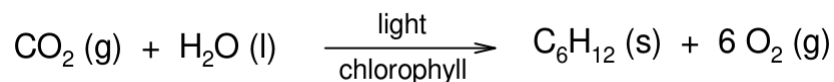
将氮气视为理想气体，取 $T = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$,

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{(2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(8.31446 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})}{102\,658 \text{ Pa}} \\ &= 6.1731 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = \boxed{61.7 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 7：原电池中的光合作用逆反应

光合作用可用下列总反应式概括：



该反应在 25 °C 时的 ΔH 和 ΔS 值如下：

$$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J}, \quad \Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \quad \text{或}$$

$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，如果 ΔH 和 ΔS 的数值是按一摩尔反应进度计的。

设想已经研制出这样的电极，能够在原电池中使氧气选择性地还原为水，并使葡萄糖氧化为二氧化碳，即实现与光合作用反应相反的过程。

问题：

7.1 借助光合作用反应将光能转化为电能的电池，其电动势是多少？

注：信封中给出了电动势与反应自由焓变之间的关系。（注意：打开信封将被扣去一些分数。）

7.2 如果要将光合作用反应式中的“光”这一符号定量化，就需要问：上述反应有多少摩尔的光子参与，例如波长为 500 nm 的光子？请计算。

7.3 一个边长为 10 m 的正方形游泳池内含有能进行光合作用的绿藻，如果在平均光照条件下，每 1 cm² 面积预计可产生 1 mA 的电流，计算该游泳池能提供的电功率。

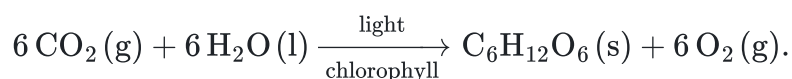
题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1: $E = 1.24 \text{ V}$ 。
- 7.2: 每摩尔葡萄糖约需 12 mol 光子。理想情况下按自由能估算为 12.00 mol；仅按焓估算为 11.77 mol。
- 7.3: $P = 1.24 \times 10^3 \text{ W} = 1.24 \text{ kW}$ ，假设电池在给定电流下能够提供所计算的电压。

解答

题干文字明确指出产物是葡萄糖。修正印刷图式中的明显错误后，配平的光合作用反应为



因此，所给热力学量对应于生成一摩尔葡萄糖的反应。

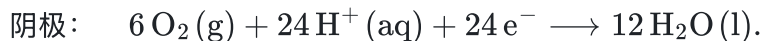
下文涉及的物种为：葡萄糖，以开链 D-葡萄糖的形式用 $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$ 表示；二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ；水 O ；氧气 $\text{O}=\text{O}$ ；以及氢离子（质子） $[\text{H}^+]$ 。开链葡萄糖的 SMILES 指定了其碳原子的立体化学，但并未描述其固态下的环状形式或晶体结构。

7.1 — 电动势

原电池中发生的是逆反应：



为便于配平，将电极反应写成酸性条件下的形式：



因此，每摩尔葡萄糖转移 $n = 24$ 摩尔电子。等价地，六个碳原子的平均氧化数从葡萄糖中的 0 升高到二氧化碳中的 +4，释放出 $6 \times 4 = 24$ 个电子。

在 $T = 298.15\text{ K}$ 时，光合作用的吉布斯能变为

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{photo}} &= \Delta H_{\text{photo}} - T\Delta S_{\text{photo}} \\ &= 2.816 \times 10^6 - (298.15)(-182) \\ &= 2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

将反应逆向进行，其符号随之改变：

$$\Delta G_{\text{cell}} = -2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.$$

由最大电功可得关系式

$$\Delta G_{\text{cell}} = -nFE.$$

取 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$,

$$E = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}}{24(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2395 \text{ J C}^{-1}.$$

因此，

$$\boxed{E = 1.24 \text{ V}}.$$

7.2 — 光子的物质的量

一个光子的能量为

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda}.$$

取 $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 和 $\lambda = 500 \times 10^{-9} \text{ m}$,

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{(6.62607 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{500 \times 10^{-9}} = 3.97289 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

取 $N_{\text{A}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ，一摩尔这种光子携带的能量为

$$E_{\gamma, \text{m}} = N_{\text{A}}\varepsilon_{\gamma} = 2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 239.253 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

如果光子能量理想地转化为光合作用所需的化学自由能，则生成一摩尔葡萄糖所需的光子物质的量为

$$n_{\gamma} = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.9968 \text{ mol}.$$

因此，

$$\boxed{n_{\gamma} \approx 12.0 \text{ mol} \quad \text{每摩尔葡萄糖}}.$$

如果题目意在仅与反应焓进行简单比较，则得到

$$n_{\gamma,H} = \frac{2.816 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.77 \text{ mol},$$

四舍五入后也约为 12 mol。自由能计算包含了与可逆电功有关的熵贡献。这些能量估算并不能确定实际生物过程所需的光子量。

7.3 — 游泳池的电功率

受光面积为

$$A = (10 \text{ m})^2 = 100 \text{ m}^2 = 1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2.$$

在给定的电流密度下,

$$I = (1.00 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}) (1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^3 \text{ A}.$$

假设光照均匀, 并忽略电压损失,

$$P = EI = (1.2395 \text{ V})(1.00 \times 10^3 \text{ A}) = 1.2395 \times 10^3 \text{ W}.$$

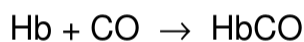
因此,

$$P \approx 1.24 \text{ kW}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 8: 一氧化碳与血红蛋白

环境恶化的表现之一是空气受到一氧化碳污染。内燃机是一氧化碳最主要的来源。一氧化碳的毒性源于它能与血液中的色素——血红蛋白 (Hb) 形成碳氧血红蛋白 (HbCO) 这一化合物:



碳氧血红蛋白中的化学键强度约为通常条件下形成的氧合血红蛋白 (HbO₂) 中相应化学键强度的 200 倍。因此, 血红蛋白无法参与氧的运输。当空气中一氧化碳的含量达到 50 ppm, 即血液中碳氧血红蛋白的比例达到 10 % 时, 就开始出现缺氧感。

空气中的氧在肺部溶入血液, 在通常条件下, 通过呼吸, 其浓度维持在 $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 。肺毛细血管血液中的血红蛋白浓度也保持恒定, 等于 $8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

问题:

8.1 若速率常数为 $k = 2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (在 37°C , 即正常体温下), 计算氧合血红蛋白的生成速率。

8.2 在某些情况下 (一氧化碳中毒), 需要将氧合血红蛋白的生成速率提高至 $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

a) 假设血液中血红蛋白的浓度保持恒定, 计算所需的氧浓度。

b) 假设血液中氧的浓度与进入肺部的氧的分压成正比, 提出一种切实可行的方法。

题目译自官方英文原文。

答案

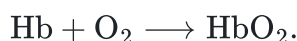
- **8.1:** $v = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。
- **8.2(a):** $[\text{O}_2] = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- **8.2(b):** 使用富氧气体或加压舱，将吸入气体中氧的分压提高到正常值的约 4.1 倍。在空气组成不变的情况下，所需的绝对总压为正常值的 4.1 倍。

解答

所涉及的小分子为氧气（双原子氧）， O_2 ，SMILES 为 $\text{o}=\text{o}$ ，以及一氧化碳， CO ，SMILES 为 $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ 。血红蛋白（Hb）、氧合血红蛋白（ HbO_2 ）和碳氧血红蛋白（ HbCO ）均采用题目中简化的蛋白质结合表示法。题目未给出它们的完整分子结构，因此无法为这些蛋白质物种提供唯一且完整的 SMILES。

8.1

在题目采用的简化模型中，氧与血红蛋白结合：



这一双分子反应的生成速率为

$$v = k[\text{Hb}][\text{O}_2].$$

代入给定数值，

$$\begin{aligned} v &= (2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) \\ &= 2.688 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

因此，

$$v \approx 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

8.2(a)

在相同温度下， k 保持不变。在血红蛋白浓度保持恒定的情况下，将速率方程变形可得

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} = \frac{v_{\text{required}}}{k[\text{Hb}]}.$$

因此，

$$\begin{aligned} \text{required} &= \frac{1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} \\ &= 6.5476 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

所以，

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} \approx 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2(b)

根据题目规定的溶解氧浓度与吸入气体中氧分压之间的正比关系，

$$\frac{p_{\text{O}_2, \text{required}}}{p_{\text{O}_2, \text{normal}}} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{required}}}{[\text{O}_2]_{\text{normal}}} = \frac{6.5476 \times 10^{-6}}{1.6 \times 10^{-6}} \approx 4.1.$$

因此,

$$p_{\text{O}_2, \text{required}} \approx 4.1 p_{\text{O}_2, \text{normal}}.$$

一种切实可行的方法是让患者吸入富氧气体, 以提高其中氧的分压。另一种方法是使用加压舱, 提高吸入空气的压力。由于

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P,$$

其中 x_{O_2} 为氧的摩尔分数, P 为绝对总压, 因此, 若使用组成不变的空气, 则需要 $P_{\text{required}} \approx 4.1 P_{\text{normal}}$ 。

解答已与官方解答核对。