

IChO 1981

理论题与解答 · 保加利亚布尔加斯 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1981/

题目 1: 物质 A 及其化合物的反应示意图 (物质 A–L)

样品 A 参与示意图 1 中的转化。示意图 1 中仅列出了含有 A 的产物。

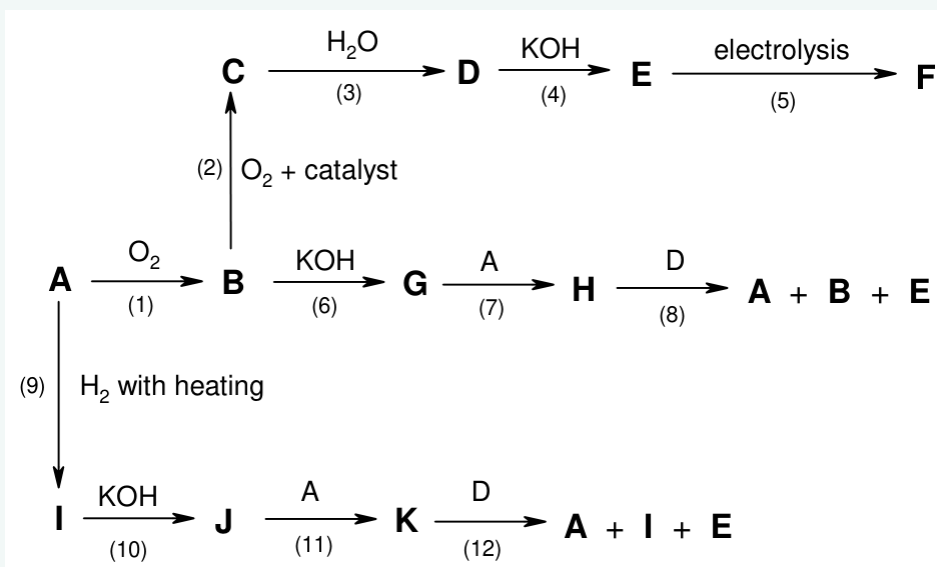
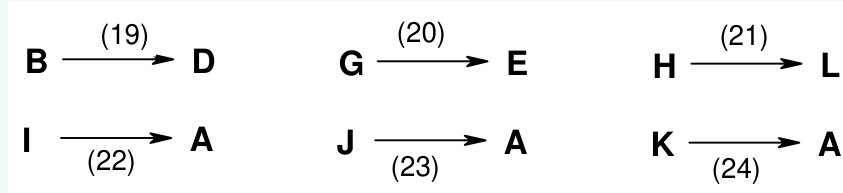


示意图 1

- 物质 A 是固体，不溶于水。
- 物质 B 和 I 是可溶于水的气体。
- 物质 E、F、J 和 K 是可溶于水的固体。
- B、G、H、I、J 和 K 的水溶液均能与 F 反应，所有情况下的产物均为 E 和 D。
- 与碘的水溶液反应时，发生以下转化：



写出上述反应的化学方程式并配平。

题目译自官方英文原文。

答案

各物质的鉴定结果如下。K 是多硫化钾， K_2S_n ，其中 $n \geq 2$ ；其确切链长未作规定。

标号	化学式	名称及 SMILES
A	S, 通常以分子 S ₈ 的形式存在	硫; 环八硫: S1SSSSSSS1
B	SO ₂	二氧化硫: O=S=O
C	SO ₃	三氧化硫: O=S(=O)=O
D	H ₂ SO ₄	硫酸: OS(=O)(=O)O
E	K ₂ SO ₄	硫酸钾: [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
F	K ₂ S ₂ O ₈	过二硫酸钾, 又称过硫酸钾: [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
G	K ₂ SO ₃	亚硫酸钾: [K+].[K+].[O-]S(=O)[O-]
H	K ₂ S ₂ O ₃	硫代硫酸钾: [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[S-]
I	H ₂ S	硫化氢: [SH2]
J	K ₂ S	硫化钾: [K+].[K+].[S-2]
K	K ₂ S _n	多硫化钾; 当 n = 2 时为二硫化钾: [K+].[K+].[S-][S-]
L	K ₂ S ₄ O ₆	连四硫酸钾: [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

对于一般的多硫化物, 在 K 的 SMILES 中两个末端 [S-] 原子之间插入 $n - 2$ 个中性 s 原子。这些以不相连的离子表示的 SMILES 并不描述晶格。硫环的 SMILES 未指明 S₈ 通常具有的冠式构象。

方程式中出现的其他物种包括水 O、氧气 O=O、氢气 [H][H]、氢氧化钾 [K+].[OH-]、碘 I₂、碘化氢 [H]I (其水溶液为氢碘酸) 以及碘化钾 [K+].[I-]。

在方程式中, 单质硫按惯例写作 S, 因此其系数按硫原子当量计。

示意图 1: 反应 (1)–(12)

- (1) $S + O_2 \longrightarrow SO_2$
- (2) $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} 2SO_3$
- (3) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
- (4) $H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$
- (5) $2K_2SO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{electrolysis}} K_2S_2O_8 + 2KOH + H_2$
- (6) $SO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_3 + H_2O$
- (7) $K_2SO_3 + S \longrightarrow K_2S_2O_3$
- (8) $K_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow S + SO_2 + K_2SO_4 + H_2O$
- (9) $S + H_2 \xrightarrow{\Delta} H_2S$
- (10) $H_2S + 2KOH \longrightarrow K_2S + 2H_2O$
- (11) $K_2S + (n - 1)S \longrightarrow K_2S_n$
- (12) $K_2S_n + H_2SO_4 \longrightarrow (n - 1)S + H_2S + K_2SO_4$

d): 与 F 的反应

以下按题中列出的顺序 B、G、H、I、J、K, 将这六个反应编号为 (13)–(18)。

- (13) $SO_2 + K_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

- (14) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (15) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$
- (16) $\text{H}_2\text{S} + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$
- (17) $\text{K}_2\text{S} + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$
- (18)



e): 与碘水的反应

- (19) $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- (20) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- (21) $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{KI}$
- (22) $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S} + 2\text{HI}$
- (23) $\text{K}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S} + 2\text{KI}$
- (24) $\text{K}_2\text{S}_n + \text{I}_2 \longrightarrow n\text{S} + 2\text{KI}$

解答

a)–c): 鉴定 A 及其化合物

结合单质为不溶于水的固体、其氧化物为可溶于水的气体、其氢化物也为可溶于水的气体这几项特征，可以确定 **A 为硫**。其燃烧产物 **B** 为二氧化硫，而其与氢气在加热条件下反应的产物 **I** 为硫化氢。

(1)–(4)。硫燃烧生成二氧化硫。催化氧化使硫的氧化数由 +4 升高到 +6，由此确定 **C 为三氧化硫**。随后与水反应生成 **D**，即**硫酸**。用氢氧化钾完全中和后得到 **E**，即**硫酸钾**。

(5)。电解可使硫酸根离子发生氧化偶联，形成 **F**，即**过二硫酸钾**。在有利于这一阳极反应的条件下，半反应方程式为



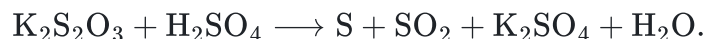
而水在阴极还原的半反应方程式为



这里，硫酸根离子的 SMILES 为 $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ ，过二硫酸根离子的 SMILES 为 $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{OOS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ ，氢氧根离子的 SMILES 为 $[\text{OH}-]$ 。

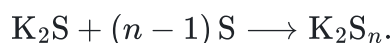
将这些半反应方程式相加，并补回钾离子 $[\text{K}^+]$ ，即可得到方程式 (5)。氢气和氢氧化钾不含硫，因此未在示意图中列出。

(6)–(8)。将二氧化硫完全中和，得到 **G**，即**亚硫酸钾**。亚硫酸盐与单质硫结合，形成 **H**，即**硫代硫酸钾**。它在酸性条件下分解，生成硫和二氧化硫：



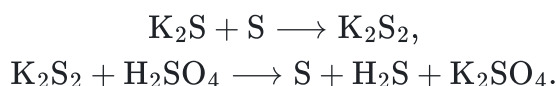
这恰好解释了反应 (8) 中所示的三种含硫产物：**A + B + E**。

(9)–(12)。氢气与硫在加热条件下反应，形成 **I**，即**硫化氢**。完全中和后得到 **J**，即**硫化钾**。进一步结合硫，生成 **K**，即**多硫化钾**：



酸化时释放出一当量的硫化氢，其余 $n - 1$ 个硫当量以单质硫的形式留下。钾则形成硫酸钾。因此，反应 (12) 的产物恰好为 **A + I + E**。

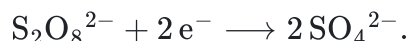
对于最简单的代表物，即 $n = 2$ 时，反应 (11) 和 (12) 变为



所鉴定出的钾盐符合 c) 中所述的固态且可溶于水的性质。

d), (13)–(18): 过二硫酸盐的氧化作用

过二硫酸根含有一个 O–O 键。其中两个过氧氧原子的氧化数为 -1 ，而硫原子的氧化数仍为 $+6$ 。还原时，过氧键断裂，生成硫酸根：



因此，每个 F 化学式单位接受两个电子。反应物中各化合物的所有硫均被氧化为硫酸根，电子守恒关系如下：

反应	反应物	硫的初始氧化数之和	最终氧化数之和	释放的电子数	所需 F 的当量数
(13)	B, SO_2	+4	+6	2	1
(14)	G, K_2SO_3	+4	+6	2	1
(15)	H, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	+4	+12	8	4
(16)	I, H_2S	-2	+6	8	4
(17)	J, K_2S	-2	+6	8	4
(18)	K, K_2S_n	-2	$+6n$	$6n + 2$	$3n + 1$

在硫代硫酸根中，两个硫原子的氧化数分别为 $+5$ 和 -1 。二者的氧化数均升高至 $+6$, $+6$ ，共释放八个电子，这说明了 (15) 中过二硫酸盐的系数为何为 4。

确定氧化剂的系数后，由钾守恒确定 E 的量，由硫守恒确定 D 的量，再由氢、氧守恒确定水的系数。例如，在 (15) 中：

- 一个硫代硫酸钾化学式单位和四个过二硫酸钾化学式单位共提供十个钾原子，因此需要生成五个硫酸钾化学式单位。
- 它们总共提供十个硫原子，余下五个硫原子用于形成五个硫酸分子。
- 五个水分子提供所需的十个氢原子，并使氧也达到平衡。

对于 (18) 中的一般多硫化物，所需氧化剂的量为

$$\frac{6n + 2}{2} = 3n + 1.$$

随后由钾守恒可知，生成 $3n + 2$ 个硫酸钾化学式单位；其余的硫形成 $4n$ 个硫酸分子，因而需要 $4n$ 个水分子。特别地，对于二硫化钾，有



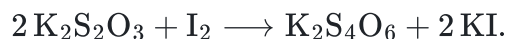
这些配平后的反应在所有情况下均生成 E 和 D，符合题目要求。

e), (19)–(24): 碘的氧化作用

每个碘分子接受两个电子，形成两个碘离子，其 SMILES 为 $[\text{I}^-]$ 。

(19)–(20)。二氧化硫和亚硫酸根中的硫均为 $+4$ 价。氧化为硫酸根后，硫为 $+6$ 价，每个硫原子释放两个电子。因此，二者均各消耗一个碘分子。用水配平氢和氧后，得到方程式 (19) 和 (20)。

(21)。碘将硫代硫酸钾转化为 L，即连四硫酸钾：

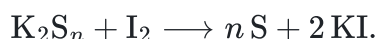


两个硫代硫酸根离子的末端硫原子之间形成一个新的硫—硫键。每个末端硫原子的氧化数均由 -1 变为 0 ，总共释放两个电子。与氧相连的硫原子的氧化数仍为 $+5$ 。

因此，连四硫酸根具有一条由四个硫原子组成的链，链两端的硫原子各与三个氧原子成键。鉴定表中 L 的 SMILES 表示了这种连接关系。

(22)–(23)。碘将硫化氢或硫化钾中氧化数为 -2 的硫氧化为氧化数为 0 的单质硫。每个化学式单位释放两个电子，因此消耗一个碘分子。相应的不含硫产物为碘化氢或碘化钾。

(24)。无论链长如何，多硫化物链中所有硫原子的氧化数之和均为 -2 。因此，将全部 n 个硫原子转化为单质硫时，每个多硫离子仅释放两个电子。所以，一个碘分子可生成 n 个硫当量：



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 2：马来酸的解离与酸碱指示剂的选择

马来酸 (H_2A) 是一种二元弱酸。 H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} 的相对含量：

$$\alpha_0 = \frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c} \quad \alpha_1 = \frac{c(\text{HA}^-)}{c} \quad \alpha_2 = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c}$$

与溶液 pH 值之间的关系表明：

a) 当 $\text{pH} = 1.92$ 时， $\alpha_0 = \alpha_1$

b) 当 $\text{pH} = 6.22$ 时， $\alpha_1 = \alpha_2$

求：

2.1 马来酸的一级 (K_1) 和二级 (K_2) 解离常数的值。

2.2 $\text{pH} = 1.92$ 和 $\text{pH} = 6.22$ 时， α_0 、 α_1 和 α_2 的值。

2.3 当 α_1 达到最大值时， pH 为多少？求 α 的最大值。

2.4 用 0.1 M NaOH 滴定 0.1 M 马来酸溶液（分别将其作为一元酸和二元酸）时，表中的哪些酸碱指示剂适用？

将正确答案填入表 1。

所有活度系数均视为等于 1。

指示剂	pH 范围
甲基绿	0.1 – 2.0
橙黄 00	1.4 – 3.2
β -二硝基苯酚	2.4 – 4.0
溴酚蓝	3.0 – 4.6
刚果红	3.0 – 5.2
甲基红	4.4 – 6.2
溴酚红	5.0 – 6.8

指示剂	pH 范围
溴百里酚蓝	6.0 — 7.6
酚红	6.8 — 8.0
甲酚红	7.2 — 8.8
百里酚蓝	8.0 — 9.6
酚酞	8.2 — 10.0
茜素黄	10.1 — 12.1
橙黄 0	11.0 — 13.0
1,3,5-三硝基苯	12.2 — 14.0

表 1

2.1		$K_1 =$
		$K_2 =$
2.2	pH = 1.92	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
	pH = 6.22	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
2.3		pH =
		$\alpha_1 =$
2.4	第一等当点及其指示剂	pH =
		1. 2. 3. 4.
	第二等当点及其指示剂	pH =
		1. 2. 3. 4.

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: $K_1 = 1.2 \times 10^{-2}, \quad K_2 = 6.0 \times 10^{-7}$ 。

• 2.2:

pH	α_0	α_1	α_2
1.92	0.49999	0.49999	2.5×10^{-5}
6.22	2.5×10^{-5}	0.49999	0.49999

• 2.3: $\text{pH} = 4.07, \alpha_{1,\max} = 0.986 (98.6\%)$ 。

• 2.4: 根据所列的变色范围:

• 第一等当点: $\text{pH} \approx 4.12$; 溴酚蓝和刚果红。常用的两性电解质简化近似给出 pH 为 4.07。

• 第二等当点: $\text{pH} \approx 9.37$; 百里酚蓝和酚酞。

这些指示剂的 SMILES 标识列于解答 2.4 中。

解答

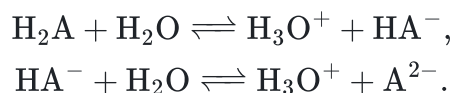
2.1 — 解离常数

该酸及其共轭碱如下:

符号	名称	SMILES
H_2A	马来酸, (<i>Z</i>)-2-丁烯二酸	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
HA^-	马来酸氢根离子	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)[O-]</chem>
A^{2-}	马来酸根离子	<chem>O=C([O-])/C=C\C(=O)[O-]</chem>

这些 SMILES 表示烯烃的 *Z* 构型; 它们并未指定羧基的特定构象。下文用到的其他物种为水 O 、水合氢离子 $[\text{OH}_3^+]$ 、氢氧根离子 $[\text{OH}^-]$ 和氢氧化钠 $[\text{Na}^+].[\text{OH}^-]$, 其中钠离子 $[\text{Na}^+]$ 为旁观离子。

逐级解离反应为



记 $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ 。下列平衡表达式使用物质的量浓度, 并隐含以 1 mol L^{-1} 为标准态。于是

$$K_1 = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = h \frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad K_2 = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = h \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

当 $\alpha_0 = \alpha_1$ 时, $K_1 = h$ 。因此,

$$\text{p}K_1 = 1.92, \quad K_1 = 10^{-1.92} = 1.2023 \times 10^{-2} \approx 1.2 \times 10^{-2}.$$

同理, $\alpha_1 = \alpha_2$ 意味着 $K_2 = h$, 得到

$$\text{p}K_2 = 6.22, \quad K_2 = 10^{-6.22} = 6.0256 \times 10^{-7} \approx 6.0 \times 10^{-7}.$$

2.2 — 分布分数

分析浓度为

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}], \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

由平衡浓度比可得

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_1}{h} [\text{H}_2\text{A}], \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{h^2} [\text{H}_2\text{A}].$$

因此, 定义 $D = h^2 + K_1 h + K_1 K_2$, 则

$$\alpha_0 = \frac{h^2}{D}, \quad \alpha_1 = \frac{K_1 h}{D}, \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{D}.$$

令

$$r = \frac{K_2}{K_1} = 10^{-4.30} = 5.0119 \times 10^{-5}.$$

在 pH 为 1.92 时, $h = K_1$, 所以

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(1, 1, r)}{2 + r}.$$

于是

$$\alpha_0 = \alpha_1 = 0.49998747, \quad \alpha_2 = 2.50587 \times 10^{-5}.$$

在 pH 为 6.22 时, $h = K_2$, 所以

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(r, 1, 1)}{2 + r}.$$

于是

$$\alpha_0 = 2.50587 \times 10^{-5}, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = 0.49998747.$$

2.3 一 马来酸氢根的最大分布分数

将 α_1 的表达式改写为

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + h/K_1 + K_2/h}.$$

对于正数 h , 由算术平均数与几何平均数不等式可得

$$\frac{h}{K_1} + \frac{K_2}{h} \geq 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}},$$

等号成立当且仅当

$$\frac{h}{K_1} = \frac{K_2}{h}, \quad h = \sqrt{K_1 K_2}.$$

此时分母达到最小值, 因此得到全局最大值:

$$\text{pH}_{\max} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1.92 + 6.22}{2} = 4.07.$$

最大分布分数为

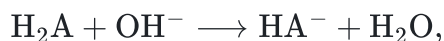
$$\alpha_{1,\max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_2/K_1}} = \frac{1}{1 + 2(10^{-2.15})} = 0.98603876 \approx 0.986.$$

在此 pH 下, 其余两种形态的分布分数相等:

$$\alpha_0 = \alpha_2 = \frac{1 - \alpha_{1,\max}}{2} \approx 0.00698.$$

2.4 一等当点与指示剂

两个中和阶段为



设酸溶液的初始体积为 V_0 。由于酸和滴定剂的浓度均为 0.1 mol L^{-1} ，达到第一和第二等当点所需的滴定剂体积分别为 V_0 和 $2V_0$ 。

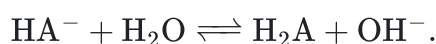
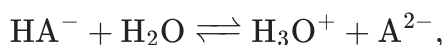
采用 25°C 时的常用值 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

第一等当点。

考虑稀释后得到

$$C_1 = \frac{0.1V_0}{2V_0} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}.$$

溶液中主要含有既能给出质子又能接受质子的马来酸氢根离子。其酸式和碱式反应为



常用的两性电解质近似为

$$h \approx \sqrt{K_1 K_2}, \quad \text{pH} \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.07.$$

对于题给浓度，由于 $K_1/C_1 \approx 0.24$ ，有必要作小幅修正。在此等当点， $[\text{Na}^+] = C_1$ ，因此电荷平衡要求

$$h + C_1 = \frac{K_w}{h} + C_1\alpha_1 + 2C_1\alpha_2.$$

利用分布分数，

$$h - \frac{K_w}{h} = C_1(\alpha_2 - \alpha_0) = C_1 \frac{K_1 K_2 - h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}.$$

解此方程得

$$\boxed{\text{pH}_{\text{eq},1} = 4.1174 \approx 4.12.}$$

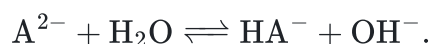
4.07 和 4.12 均落在所列的**溴酚蓝**和**刚果红**的变色范围内。

第二等当点。

此时马来酸根的分析浓度为

$$C_2 = \frac{0.1V_0}{3V_0} = \frac{0.1}{3} = 0.0333 \text{ mol L}^{-1}.$$

马来酸根发生水解：



其碱解离常数为

$$K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{6.0256 \times 10^{-7}} = 1.6596 \times 10^{-8}.$$

记 $x = [\text{OH}^-]$ ，由弱碱近似得到

$$K_b = \frac{x^2}{C_2 - x} \approx \frac{x^2}{C_2},$$

$$x \approx \sqrt{K_b C_2} = \sqrt{(1.6596 \times 10^{-8})(0.03333)} = 2.3520 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

这里 $x/C_2 \approx 7.1 \times 10^{-4}$ ，证实了该近似的合理性。因此

$$\text{pOH} = 4.6286, \quad \boxed{\text{pH}_{\text{eq},2} = 14.00 - 4.6286 \approx 9.37.}$$

该值落在百里酚蓝和酚酞的变色范围内。

因此，表 1 中的指示剂条目为：

等当点	pH	指示剂	所列变色范围
第一	4.12, 或在简化近似下为 4.07	溴酚蓝	3.0–4.6
第一	同上	刚果红	3.0–5.2
第二	9.37	百里酚蓝	8.0–9.6
第二	同上	酚酞	8.2–10.0

这些指示剂在每个方框中各占两行；其余行可留空。

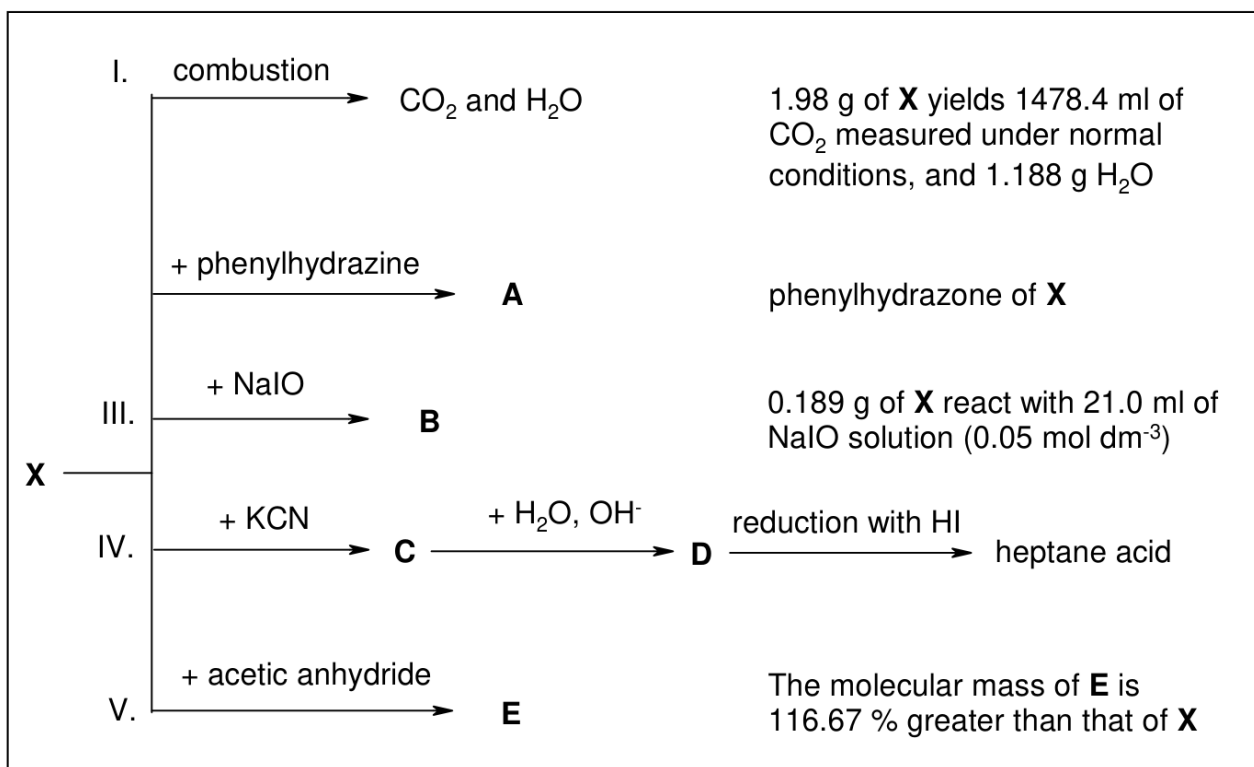
以下 SMILES 用于标识所选化合物。对于三种酞类 / 磺酞类指示剂，所示的是中性闭环参照形式；刚果红则以其常见的二钠盐形式表示。它们在溶液中的形态随 pH 变化。

指示剂	SMILES
溴酚蓝 (溴苯酚蓝)	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)c2ccccc21</chem>
刚果红	<chem>[Na+].[Na+].Nc1c(/N=N/c2ccc(-c3ccc(/N=N/c4cc(S(=O)(=O)[O-])c5ccccc5c4N)cc3)cc2)cc(S(=O)(=O)[O-])c2ccccc12</chem>
百里酚蓝	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)c2ccccc21</chem>
酚酞	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>

解答已与官方解答核对。

题目 3：根据反应推断天然化合物 X 的结构

从一种中性产物中分离出了化合物 X。为确定 X 的结构，使用了不同的试剂，得到如下结果：



3.1 根据上述各反应所得的数据，可以对 **X** 的组成和结构得出哪些结论？结论应尽可能简明、清晰。填写下表，无须说明得出结论的过程。

I.	
II.	
III.	
IV.	
V.	

3.2 根据第 1 问所得的组成和结构信息，写出物质 **X** 的结构式。

3.3 写出物质 **A**、**B**、**C**、**D** 和 **E** 的结构式，以及庚酸的结构式。

3.4 这一结构可能对应哪些天然物质？写出物质的名称，并画出最能描述其结构特征的结构式。

3.5 列举该化合物的三种与第 2 问所得结构不相符的性质。

题目译自官方英文原文。

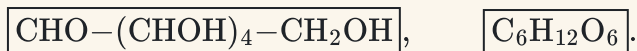
答案

• 3.1

反应	结论
I	最简式： CH_2O 。
II	X 含有一个具有反应活性的羰基。
III	X 含有一个醛基；其摩尔质量为 180 g mol^{-1} ，由此得到分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。
IV	X 具有无支链的六碳骨架，羰基位于链端。

反应	结论
V	X 含有五个可乙酰化的羟基。

- 3.2 开链结构为一种己醛糖，即 2,3,4,5,6-五羟基己醛：



SMILES: O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO。这些实验不能确定其构型。

- 3.3 产物如下。B 和 D 以相应的中性酸形式表示；在碱性条件下，它们以羧酸根形式存在。数据未明确的立体化学信息在此有意省略。

产物	名称和分子式	SMILES
A	己醛糖苯腙, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	<chem>OCC(O)C(O)C(O)C(O)C=NNc1ccccc1</chem>
B	2,3,4,5,6-五羟基己酸, 一种醛糖酸, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
C	己醛糖氰醇, 即 2,3,4,5,6,7-六羟基庚腈, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_6$	<chem>N#CC(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
D	2,3,4,5,6,7-六羟基庚酸, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
E	五-O-乙酰基衍生物, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; 此处以 1,2,3,4,6-五-O-乙酰基-D-吡喃葡萄糖表示, 未指定其异头体	<chem>CC(=O)OC[C@H]1OC(OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@@H](OC(C)=O)[C@@H]1OC(C)=O</chem>
“庚酸”	庚酸, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	<chem>CCCCCCC(=O)O</chem>

E 的暂定开链结构式将在解答中讨论。

- 3.4 与该开链连接方式相符的天然化合物包括：

化合物	表示开链立体化学的 SMILES
D-葡萄糖	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-甘露糖	<chem>O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-半乳糖	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>

以 D-葡萄糖为代表，其主要结构为环状半缩醛：

- α -D-吡喃葡萄糖: OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- β -D-吡喃葡萄糖: OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

在常规的霍沃思式中，C2、C3 和 C4 上的羟基分别向下、向上和向下；C5 上的羟甲基向上。异头碳 C1 上的羟基在 α 异头体中向下，在 β 异头体中向上。

- 3.5 仅凭开链结构式无法解释的三种性质是：1. 存在不同的 α 和 β 异头体。2. 在水溶液中发生变旋现象。3. 葡萄糖五乙酸酯不能与羟胺 NO 反应生成肟，表明其不含游离醛基。

解答

3.1 — 由各反应得出的结论

采用标准状况下的常用值 $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$, 以及碳、氢、氧的原子量 12, 1, 16。

I. 燃烧分析

二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 和水 O 的物质的量分别为

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.4784 \text{ L}}{22.4 \text{ L mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol},$$
$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.188 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol}.$$

因此,

$$n(\text{C}) = 0.0660 \text{ mol}, \quad n(\text{H}) = 2(0.0660) = 0.132 \text{ mol}.$$

它们的质量分别为

$$m_{\text{C}} = 0.792 \text{ g}, \quad m_{\text{H}} = 0.132 \text{ g}.$$

将剩余质量归于氧, 得到

$$m_{\text{O}} = 1.980 - 0.792 - 0.132 = 1.056 \text{ g},$$
$$n(\text{O}) = \frac{1.056}{16.0} = 0.0660 \text{ mol}.$$

于是

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 1 : 2 : 1,$$

得到最简式 $\boxed{\text{CH}_2\text{O}}$ 。碳、氢、氧的质量分数分别为 40.0%、6.67% 和 53.3%。

II. 苯腈的生成

苯腈 NNc1ccccc1 与醛或酮的羰基发生缩合, 以苯腈基团取代羰基氧, 并脱去水。

因此, 该实验证明存在具有反应活性的羰基, 但仅凭此实验不能区分醛和酮。

III. 次碘酸钠氧化

所用试剂为次碘酸钠 $[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{I}$, NaIO 。在题目所涉及的醛氧化反应中, 一摩尔次碘酸根将一摩尔醛基氧化为羧基。

$$n(\text{NaIO}) = (0.05 \text{ mol L}^{-1})(21.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

若每个分子含有一个醛基, 则

$$M_X = \frac{0.189 \text{ g}}{1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 180 \text{ g mol}^{-1}.$$

由于最简式对应的摩尔质量为 30 g mol^{-1} ,

$$\frac{180}{30} = 6, \quad \boxed{X : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}.$$

IV 中碳链增长后仍无支链的结果, 也独立支持链端存在醛基这一判断。

IV. 氰根加成、水解和还原

氰根加成在原羰基碳处引入一个额外的碳原子。水解将腈基碳转化为羧基碳。随后的还原除去醇羟基中的氧原子, 而不改变碳骨架。

最终产物是无支链的七碳庚酸。因此，**X** 具有无支链的六碳骨架，且羰基位于链端。若为链内酮羰基，经过这一系列反应后将得到具有支链碳骨架的羧酸。

V. 乙酰化

每以一个乙酰基取代一个羟基氢，摩尔质量增加

$$\Delta M_{\text{每个 OH}} = 43 - 1 = 42 \text{ g mol}^{-1}.$$

题给增幅为 116.67%，因此

$$M_E = 2.1667 M_X \approx 390 \text{ g mol}^{-1}.$$

所以，被乙酰化的羟基数为

$$N_{\text{OH}} = \frac{390 - 180}{42} = \boxed{5}.$$

因此，试剂**乙酸酐** $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$ 将 **X** 转化为五乙酸酯。

3.2 — **X** 的结构

综合上述证据可知：

- 六个碳原子构成无支链碳链。
- 链端有一个醛基。
- 含有五个羟基。
- 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。

相应的常规多羟基醛结构为



这是己醛糖的开链连接方式。这些实验不能确定其四个立体中心的构型。

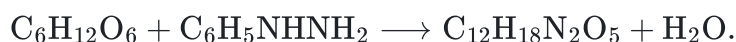
与**氧气** $\text{O}=\text{O}$ 反应的配平燃烧方程式为



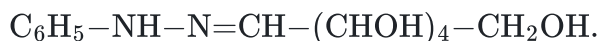
3.3 — 产物及配平的反应方程式

A: 苯腙

缩合发生在醛基处：



产物的连接方式为



题目明确指出产物为苯腙，无须考虑与过量苯肼进一步反应。

B: 醛糖酸或醛糖酸盐

只有醛基被氧化：



以中性酸为产物写出的配平方程式为



其中**碘化钠**为 $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$ 。

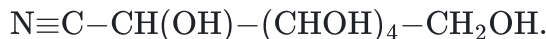
若溶液保持碱性，则产物为**醛糖酸根离子** $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$ ，配平的离子方程式为



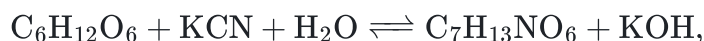
这里，次碘酸根、氢氧根和碘离子的 SMILES 分别为 $[\text{O}-]\text{I}$ 、 $[\text{OH}-]$ 和 $[\text{I}-]$ 。

C: 氰醇

氰根离子 $[\text{C}-]\#\text{N}$ 进攻羰基碳；质子化后得到



对于**氰化钾** $[\text{K}+].[\text{C}-]\#\text{N}$ 水溶液，可以用如下配平的方程式表示：



其中**氢氧化钾**为 $[\text{K}+].[\text{OH}-]$ 。

加成在原醛基碳处产生一个新的立体中心。数据未指明其构型，因此可能生成两种互为差向异构体的氰醇。

D: 碳链增长的羟基酸

腈在碱性条件下水解，生成 **2,3,4,5,6,7-六羟基庚酸根离子** $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$ 和氨 N ：



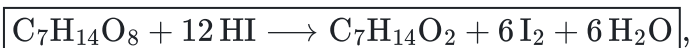
相应的中性酸为



用**碘化氢** I 处理时，羧酸根首先被质子化：

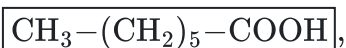


强烈还原使全部六个醇羟基被氢取代：



其中**碘**为 I_2 。

因此，产物为



即庚酸。这同时解释了多出的一个碳原子和无支链的碳骨架。

E: 五乙酸酯

配平的乙酰化反应方程式为



同时生成**乙酸** $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ 。

若机械地对暂定开链结构式中的羟基进行乙酰化，会得到**开链五-O-乙酰基己醛糖**：



SMILES: $\text{O}=\text{CC}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{COC}(=\text{O})\text{C}$ 。

然而，实际的葡萄糖通常生成**环状吡喃葡萄糖五乙酸酯**，如答案表中所示。两种结构式的分子式均为 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ；因此，仅凭质量增幅不能区分二者。

3.4 — 天然化合物及适当的结构式

这些反应确定了己醛糖的连接方式，与 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-半乳糖及其他己醛糖相符，但不能确定某一种特定构型。

以 **D-葡萄糖** 为代表，在其开链费歇尔投影式中，醛基位于顶端，C2—C5 上的羟基依次位于**右、左、右、右侧**。

其主要分子结构为六元环状半缩醛。C5 羟基的氧原子在分子内加成到 C1 醛基碳上：

- C5 上的氧原子成为环氧原子。
- 原羰基氧成为 C1 羟基中的氧。
- C1 成为新的立体中心，产生 α 和 β 异头体。
- 半缩醛形成过程中不脱去水。

绘制所要求的结构式时，将环氧原子置于霍沃思六边形的右上方，沿顺时针方向依次为 C1、C2、C3、C4 和 C5。按下表绘制：

位置	取代基方向
C1	α 异头体的羟基向下； β 异头体的羟基向上
C2	羟基向下
C3	羟基向上
C4	羟基向下
C5	羟甲基向上

各位置的氢原子指向相反方向。

两种异头体均主要采取 ${}^4C_1$ 椅式构象。在 β -D-吡喃葡萄糖中，所有羟基和羟甲基取代基均处于平伏键位置；在 α -D-吡喃葡萄糖中，异头羟基处于直立键位置。SMILES 指定了构型，但其本身并不指定这一优势椅式构象。

3.5 — 需要用环状结构解释的三种性质

1. 两种异头体形式。

α 和 β 形式在 C2—C5 处的构型相同，但在 C1 处不同。开链醛基碳为平面结构，无法提供这一额外的立体中心，而半缩醛的形成可以产生该立体中心。

2. 变旋现象。

由任一种纯异头体配制的溶液，其旋光度会随异头体经由平衡体系中少量存在的开链形式相互转化而改变：



达到平衡时，旋光度变为恒定值。

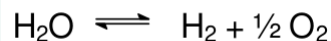
3. 五乙酸酯不能与羟胺反应生成肟。

若按开链模型将五个羟基乙酰化，仍会留下一个可形成肟的醛基。在实际的环状五乙酸酯中，异头碳是缩醛碳，不存在游离醛基。这解释了该反应的阴性结果。

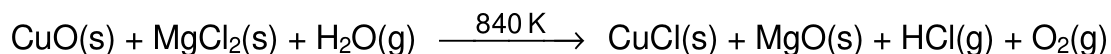
解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 4：在中等温度下分解水的热化学循环

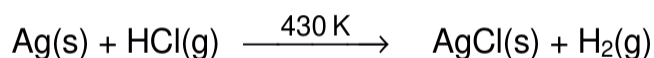
水的热分解



在高于 1700 K 的温度下可被检测到 ($\alpha = 10^{-3}$)。通过在一个循环中依次进行各个阶段，这一过程也可以在 800 – 900 K 的温度下实现。根据下列反应提出这样一个过程：



以及



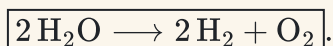
并满足以下要求：

- a) 过程中应只消耗水。
- b) 过程的最终产物应只有氧气和氢气。
- c) 除上述物质外，该循环还需要 25 % 的氨水。
- d) 循环中每一步的温度均不得超过 840 K。

题目译自官方英文原文。

答案

- a) 利用下述循环再生氧化铜、氯化镁、银和氨。其净反应为



- b) 净产物只有氢气 H_2 和氧气 O_2 ，两者的物质的量之比为 2 : 1。
- c) 氨水 NH_3 使氯化亚铜能够将氯化银还原为银，同时形成铜(II)氨配合物。在氧化镁存在的条件下除去氨，可再生氧化铜和氯化镁。
- d) 第一个给定反应采用 840 K，第二个采用 430 K。配合物的形成及各项再生操作均可在低于 840 K 的温度下进行。

其余物种的名称和 SMILES 汇总于解答中。

解答

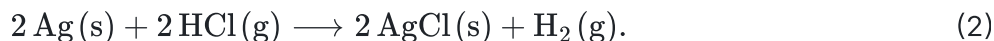
a) 构建闭合循环

首先配平给定的产氧反应：



这一步在 840 K 下进行。四个铜中心的氧化态从 +2 变为 +1，共接受四个电子。氧化态为 -2 的氧形成一个氧分子时释放四个电子。

将氯化氢与氧气分离，并将其用于第二个给定反应，反应温度为 430 K：

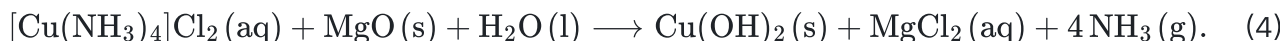


为使循环闭合，必须由氯化亚铜和氯化银再生铜(II)和金属银。它们在氨水中的反应可实现这一目的：

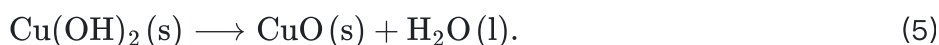


在此，铜(I)提供还原银(I)所需的电子；氨使生成的铜(II)配合物稳定。

接着加入反应 (1) 中生成的氧化镁，并通过温热除去氨。随着氨配合物解离，氧化镁提供使氢氧化铜沉淀所需的碱性条件。总反应式为

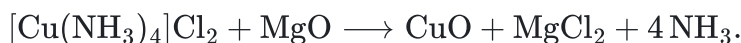


用循环使用的水吸收氨，以恢复氨水。温热时，氢氧化铜生成氧化铜：

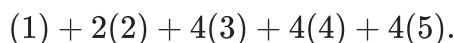


过滤分离氧化铜，并从溶液中回收氯化镁。为使氯化镁以无水固体形式返回循环，脱水时应使用循环氯化氢气氛，以抑制水解。氯化氢本来就是循环中的中间产物，可回收再用。

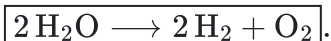
因此，将反应 (4) 和 (5) 合并，即可再生使循环闭合所需的氧化物和氯化物：



按以下比例将各反应相加



在回收氨并完成溶剂回收和物相恢复操作后，所有辅助物质均相互抵消：



只消耗水。

b) 确定最终产物

反应 (1) 释放氧气；反应 (2) 释放氢气。分别收集这两股气流，并将氯化氢和氨保留在工艺循环中。

每消耗 2 mol 水，

$$n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}.$$

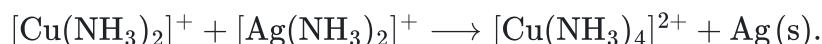
银、铜化合物、镁化合物、氯离子和氨均在循环内循环使用。

c) 解释 25 % 氨水的作用

氨通过形成氨配合物，使难溶的氯化亚铜和氯化银溶解：



溶解的配合物发生电子转移反应



铜中心的氧化态从 +1 变为 +2，而银中心的氧化态从 +1 变为 0。配体重新分配，使铜(II)周围具有四个氨配体。将两个溶解反应式相加，即得反应 (3)。

因此，氨使银得以再生，并稳定铜(II)中间产物。随后，氨在反应 (4) 中释放，被吸收并再次使用。

d) 满足温度限制

操作	温度或适宜条件
析出氧气，反应 (1)	840 K，如题目所给
析出氢气，反应 (2)	430 K，如题目所给
形成氨配合物并回收银，反应 (3)	常温
除去氨并沉淀氢氧化物，反应 (4)	温热水相混合物
氢氧化铜分解，反应 (5)	缓慢加热，在低于 840 K 时即可容易地进行
回收氯化镁	在低于 840 K 时蒸发、脱水，利用循环使用的氯化氢抑制水解

通过冷却和吸收回收氨和水蒸气。没有任何一步需要高于规定上限的温度。

以下 SMILES 用于标识所用物种。对于离子固体，以断开的离子表示的 SMILES 描述的是组成和形式电荷，而非晶格。

物种	名称	SMILES
H ₂ O	水	O
H ₂	氢气	[H][H]
O ₂	氧气	O=O
HCl	氯化氢	Cl
NH ₃	氨	N
CuO	氧化铜	[Cu+2].[O-2]
CuCl	氯化亚铜	[Cu+].[Cl-]
MgO	氧化镁	[Mg+2].[O-2]
MgCl ₂	氯化镁	[Mg+2].[Cl-].[Cl-]
Ag	银	[Ag]
AgCl	氯化银	[Ag+].[Cl-]
Cu(OH) ₂	氢氧化铜	[Cu+2].[OH-].[OH-]
Cl ⁻	氯离子	[Cl-]
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	二氨合铜(I)离子	[NH3]->[Cu+]<-[NH3]
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	二氨合银(I)离子	[NH3]->[Ag+]<-[NH3]
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	四氨合铜(II)离子	[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]
[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂	氯化四氨合铜(II)	[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[Cl-].[Cl-]

二配位的铜(I)和银(I)氨配合物近似呈直线形。在铜(II)水溶液中，四个氨配体大致占据赤道位置，简式中省略了轴向配位的水分子。这些 SMILES 未指明上述配位几何构型，也未指明氧气的三重态电子基态。

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 5：烃 A 的氯化：尼龙和氯丁橡胶的中间体

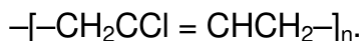
化合物 B 和 C 是构造异构体。它们可由烃 A 与氯气反应制得。烃 A 是工业有机合成中的一种基础产品。它能与臭氧反应，生成臭氧化物。

异构体 **B** 可用于工业生产化合物 **D** 和 **E**，这两种化合物是生产尼龙纤维的起始原料：



化合物 **D** 溶于碱，**E** 溶于酸。

异构体 **C** 与碱的醇溶液反应，生成用于生产氯丁橡胶 (neoprene) 的单体 **F**



此方法已有工业应用。

5.1 写出 **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** 的结构式及其 IUPAC 名称。

5.2 写出炔 **A** 与氯气反应的机理。按反应机理分类，这属于哪一类反应？在通常条件下，两种异构体中哪一种的生成量较大？

5.3 写出下列反应的方程式：

- 由异构体 **B** 制备 **D** 和 **E**,
- 由异构体 **C** 制备单体 **F**,
- 炔 **A** 的臭氧分解及臭氧化物的水解。

5.4 写出以天然气主要成分的炔为原料，工业生产炔 **A** 的化学反应流程。

5.5 对于氯丁橡胶，写出其重复单元可能的立体形式的结构式。

题目译自官方英文原文。

答案

• 5.1

标号	结构式	IUPAC 名称	SMILES
A	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-丁二烯	<chem>C=CC=C</chem>
B	$\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,4-二氯-2-丁烯	<chem>ClCC=CCl</chem>
C	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,4-二氯-1-丁烯	<chem>C=CC(Cl)CCl</chem>
D	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	己二酸 (肥酸)	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>
E	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1,6-己二胺	<chem>NCCCCCN</chem>
F	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-氯-1,3-丁二烯 (氯丁二烯)	<chem>C=C(Cl)C=C</chem>

- **5.2** 亲电加成经由离域的烯丙基中间体进行，通过 1,4-加成生成 **B**，通过 1,2-加成生成 **C**。**B** 是热力学上有利的产物，也是本题在通常条件下所预期的主要产物，但需注意下文所述的限定条件。
- **5.3** 先用氰化物进行取代，再氢化，将 **B** 转化为己二腈，N#CCCCCN。水解生成 **D**；还原生成 **E**。醇溶液中的碱使 **C** 消去氯化氢，转化为 **F**。完全臭氧分解生成两分子甲醛，C=O，和一分子乙二醛，O=CC=O；臭氧化物的形式水解还生成过氧化氢，OO。

- 5.4 一条工业合成路线为甲烷 (c) → 乙炔 (c#C) → 乙醛 (CC=O) → 乙醇 (CCO) → A, 最后一步为列别捷夫法。
- 5.5 所给的 1,4-重复单元有两种构型:
- 顺式-1,4, 主链上的亚甲基位于同侧: *C/C(Cl)=C\C*, 对应于 E。
- 反式-1,4, 这些基团位于异侧: *C/C(Cl)=C/C*, 对应于 Z。

解答

5.1 — A–F 的鉴定

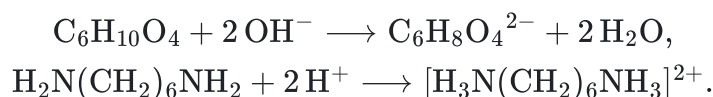
尼龙-6,6 的重复单元可表示为 *NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*, 其中含有一个六碳二胺片段和一个六碳二羧酸片段。此处及下文中的 * 表示聚合物链的延续。

断开酰胺连接处, 即可确定两种单体:



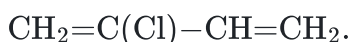
该酸为 D, 即己二酸, 因为它可通过成盐而溶于碱。该二胺为 E, 即 1,6-己二胺, 因为其氨基可被酸质子化。

例如,



此处涉及的物种为氢氧根离子, [OH-]; 水, O; 氢离子, [H+]; 己二酸根离子, O=C([O-])CCCC(=O)[O-]; 以及 1,6-己二铵离子, [NH3+]CCCCC[NH3+]。

图示的氯丁橡胶重复单元由 F, 即 2-氯-1,3-丁二烯, 经 1,4-聚合生成:



由于 F 是由 C 消去氯化氢得到的, 因此适宜的前体为



即 3,4-二氯-1-丁烯。

这是氯气与 A, 即 1,3-丁二烯, 发生 1,2-加成的产物。相应的 1,4-加成产物为 B, 即 1,4-二氯-2-丁烯。用氰基取代 B 两端的氯原子, 可引入两个额外的碳原子, 从而得到两种尼龙单体所需的六碳骨架。

全部六种化合物的名称、结构简式和 SMILES 均列于答案表中。

5.2 — 氯化机理与优势产物

氯气, ClCl, 与共轭二烯发生亲电加成。

将 A 的碳原子依次编号为 1 至 4。按照通常的离子机理表示方式:

1. C1=C2 键的 π 电子进攻极化的氯分子的亲电端。
2. 氯-氯键发生异裂, 生成氯离子, [Cl-]。
3. 所生成的含氯烯丙基碳正离子有两个主要的共振贡献式:



这两个贡献式分别为正电荷位于 C2 的 ClC[CH+]C=C 和正电荷位于 C4 的 ClCC=C[CH2+], 它们表示同一个离域的烯丙基碳正离子。绘制共振电子转移箭头时, 将 C3=C4 的 π 电子对移至 C2-C3 键。

氯离子进攻 C2, 生成 **1,2-加成产物 C**:



氯离子进攻 C4, 生成 **1,4-加成产物 B**:



B 中位于链内的二取代双键比 **C** 中位于链端的单取代双键更稳定。因此, 在热力学控制下有利于生成 **B**, 本文据此预测其为通常条件下的主要产物。动力学控制条件可能有利于生成 **C**; 温度、介质和反应的可逆性均会影响实际产物比例。

5.3 所需的反应方程式

由 **B** 制备 **D** 和 **E**

首先, 用氰基取代两端的氯原子:



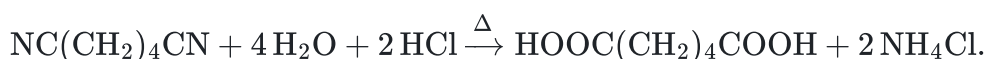
有机产物为 **3-己烯二腈**, N#CCC=CCC#N。氰化钾为 [K+].[C-]#N, 氯化钾为 [K+].[Cl-]。

其碳碳双键经催化氢化, 生成**己二腈**, 也称**己二酸二腈**, N#CCCCC#N:



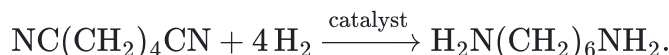
氢气的 SMILES 为 [H][H]。

两个腈基在酸性条件下水解, 生成 **D**:



氯化氢为 [H]Cl, 氯化铵为 [NH4+].[Cl-]。在方程式中明确写出酸, 可说明含氮产物以铵离子而非游离氨的形式存在。

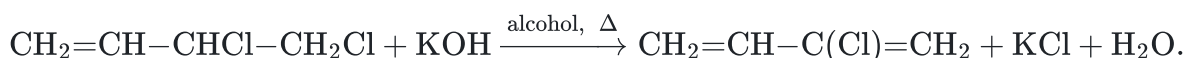
另一条路线是将两个腈基氢化, 生成 **E**:



每个腈基的碳原子均变为链端的亚甲基碳原子, 因此该二胺含有六个亚甲基。

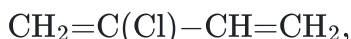
由 **C** 制备 **F**

使用氢氧化钾, [K+].[OH-], 的乙醇 (cco) 溶液:



这是碱诱导的**脱氯化氢反应**。按 **C** 的编号, 碱从 C3 上夺取氢, 同时氯从 C4 上离去; 新形成的 C3=C4 键使共轭二烯结构得以形成。

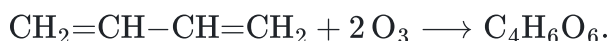
从另一端开始书写, 产物为



即 **F**, 氯丁二烯。

A 的臭氧分解及臭氧化物的水解

完全臭氧分解消耗两当量的臭氧, [O-][O+]=O:



丁二烯双臭氧化物的一种形式结构表示为 o1OC(C2OOC2)OC1。每个原有双键均并入一个五元的 1,2,4-三氧杂环戊烷环, 原有的中央碳碳键连接这两个环。该表示不指定臭氧化物的任何特定立体异构体。

形式上的水解反应为



产物为：

- 甲醛（蚁醛）， $\text{C}=\text{O}$ ：每个链端亚甲基各生成一分子。
- 乙二醛（草醛）， $\text{O}=\text{CC}=\text{O}$ ：中央的两个碳原子保持相连。
- 过氧化氢， OO 。

这些是断裂后最初形成的羰基产物。还原性后处理可除去过氧化物并保留醛；氧化性后处理则可使这些醛进一步氧化。

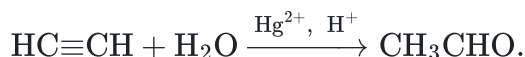
5.4 — 由甲烷工业合成 A

天然气中的主要烃为**甲烷**， C 。经由乙醇的路线采用以下配平的反应。

首先，高温裂解生成**乙炔（电石气）**， $\text{C}\equiv\text{C}$ ：



乙炔水合生成**乙醛（醋醛）**， $\text{CC}=\text{O}$ ：

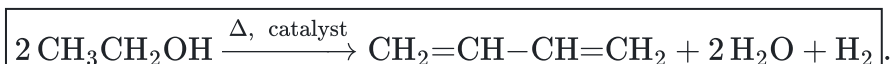


催化剂符号表示酸性溶液中的汞(II)离子， $[\text{Hg}+2]$ 。

氢化生成**乙醇**， CCO ：

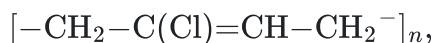


最后，工业上的**列别捷夫法**在加热的氧化物催化剂作用下，将乙醇转化为 **A**，即 1,3-丁二烯：



5.5 — 氯丁橡胶重复单元的立体形式

对于所给的 1,4-重复单元，



其中保留的双键使其存在两种几何构型。

形式	精确的绘图说明	重复片段的 SMILES	CIP 构型
顺式-1,4	将双键水平画出，使主链上的两个亚甲基均位于其下方。此时氯和氢均位于其上方。	*C/C(Cl)=C\C*	E
反式-1,4	将主链上的一个亚甲基画在双键下方，另一个画在上方。氯与第一个亚甲基位于相反侧；氢与第二个亚甲基位于相反侧。	*C/C(Cl)=C/C*	Z

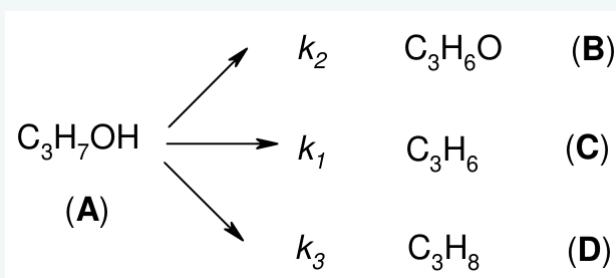
顺式/反式与 E/Z 之间这种表面上的对应颠倒源于优先次序规则。在连有氯的烯烃碳原子上，氯的优先次序高于主链碳原子。在另一个烯烃碳原子上，主链碳原子的优先次序高于氢。

因此，主链基团为顺式时对应 E，而主链基团为反式时对应 Z。这些 SMILES 编码了上述双键构型；它们并不指定聚合物链的整体构象。

解答已与官方解答核对。

题目 6：异丙醇在 V₂O₅ 上催化分解的动力学

异丙醇在 V₂O₅ 催化剂表面催化分解，生成反应示意图所示的产物，该反应遵循一级反应动力学方程。



在 590 K 下，反应开始五秒后，反应混合物中各组分的浓度为：

$$c_A = 28.2 \text{ mmol dm}^{-3}$$

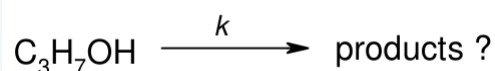
$$c_B = 7.8 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$c_C = 8.3 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$c_D = 1.8 \text{ mmol dm}^{-3}$$

6.1 体系中 C₃H₇OH 的初始浓度 c_0 是多少？

6.2 下列过程的速率常数 k 是多少？



6.3 C₃H₇OH 的浓度达到 $c = c_0/2$ 所需的时间 ($\tau_{1/2}$) 是多少？

6.4 速率常数 k_1 、 k_2 和 k_3 的值分别是多少？

6.5 在 $t = \tau_{1/2}$ 时，浓度 c_B 、 c_C 、 c_D 的值分别是多少？

对于一级反应，描述 A 的浓度随时间 t 变化的方程形式如下：

$$c_A = c_0 \exp(-kt)$$

或

$$\log(c_0/c_A) = 0.4343 kt$$

或

$$\ln(c_0/c_A) = kt$$

将所得答案填入表中。

1	$c_0 =$
2	$k =$
3	$\tau_{1/2}$
4	$k_1 =$
	$k_2 =$
	$k_3 =$
5	$c_B =$

$c_C =$
$c_D =$

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1: $c_0 = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}$ 。
- 6.2: $k = 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。
- 6.3: $\tau_{1/2} = 7.05 \text{ s}$ ，从反应开始时计时。
- 6.4: $k_1 = 4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = 4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_3 = 9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。
- 6.5: 在 $t = \tau_{1/2}$ 时， $c_B = 10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、 $c_C = 10.7 \text{ mmol dm}^{-3}$ 和 $c_D = 2.32 \text{ mmol dm}^{-3}$ 。

解答

6.1 — 初始浓度

底物 A 是异丙醇 (2-丙醇)， CC(O)C 。这种仲醇脱氢生成酮 B ，即丙酮 (2-丙酮)， CC(=O)C ；脱水生成烯烃 C ，即丙烯， C=CC 。饱和产物 D ， C_3H_8 ，是丙烷， CCC 。

题给动力学反应示意图包含三条平行的不可逆反应途径。初始时不存在产物。每消耗一个 A 分子，就生成一个 B 、 C 或 D 分子，且保留全部三个碳原子。因此，在体积恒定时，

$$c_0 = c_A + c_B + c_C + c_D.$$

代入 $t = 5 \text{ s}$ 时的浓度，

$$c_0 = (28.2 + 7.8 + 8.3 + 1.8) \text{ mmol dm}^{-3} = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

6.2 — 总速率常数

三条反应途径对 A 消耗速率的贡献相加：

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)c_A = kc_A.$$

因此，

$$k = k_1 + k_2 + k_3.$$

由一级反应的积分速率方程可得

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c_A} \right).$$

所以，在 590 K 下，

$$k = \frac{1}{5 \text{ s}} \ln \left(\frac{46.1}{28.2} \right) = 0.0982982 \text{ s}^{-1} \approx 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

6.3 — 半衰期

经过一个半衰期时， $c_A = c_0/2$ ，因此

$$\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-k\tau_{1/2}}.$$

由此可得,

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693147}{0.0982982 \text{ s}^{-1}} = \boxed{7.05 \text{ s}}.$$

这是从反应开始时起所经过的时间。

6.4 — 各反应途径的速率常数

图中, 生成 B 的速率常数为 k_2 , 生成 C 的速率常数为 k_1 , 生成 D 的速率常数为 k_3 。因此, 它们的生成速率为

$$\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_A, \quad \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A, \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_A.$$

例如, 在初始条件 $c_B(0) = 0$ 下对第一个方程积分, 得到

$$c_B(t) = k_2 \int_0^t c_0 e^{-kt'} dt' = \frac{k_2}{k} c_0 (1 - e^{-kt}) = \frac{k_2}{k} (c_0 - c_A).$$

类似地,

$$c_C = \frac{k_1}{k} (c_0 - c_A), \quad c_D = \frac{k_3}{k} (c_0 - c_A).$$

五秒后, 已消耗的 A 所对应的浓度为

$$c_0 - c_A = 46.1 - 28.2 = 17.9 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

因此,

$$k_1 = k \frac{c_C}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{8.3}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_2 = k \frac{c_B}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{7.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_3 = k \frac{c_D}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{1.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$

未经舍入的数值满足 $k_1 + k_2 + k_3 = k$ 。

6.5 — 半衰期时的产物浓度

在 $t = \tau_{1/2}$ 时, 已消耗的 A 所对应的浓度为

$$c_0 - c_A = \frac{c_0}{2} = 23.05 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

由于三种产物均通过一级反应途径由同一反应物直接生成, 它们的比例保持不变:

$$c_B : c_C : c_D = k_2 : k_1 : k_3 = 7.8 : 8.3 : 1.8.$$

因此,

$$c_B(\tau_{1/2}) = \frac{7.8}{17.9} (23.05) = 10.0441 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.0 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_C(\tau_{1/2}) = \frac{8.3}{17.9} (23.05) = 10.6880 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.7 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_D(\tau_{1/2}) = \frac{1.8}{17.9} (23.05) = 2.31788 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{2.32 \text{ mmol dm}^{-3}}.$$

未经舍入的产物浓度之和为 $23.05 \text{ mmol dm}^{-3} = c_0/2$ ，符合要求。

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。