

IChO 1987

理论题与解答 · 匈牙利维斯普雷姆和布达佩斯 · 5 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1987/

题目 1: 污水处理厂中碳水化合物的氧化与发酵

在污水处理厂处理污水时，其中 45 % 的碳水化合物 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 被完全氧化，10 % 通过发酵发生厌氧分解（生成两种组分），其余部分留在污泥中。每天产生的气体总体积为 16 m^3 (25°C , 100 kPa)。

1.1 每天留在污泥中的碳水化合物的质量是多少（以 kg 计）？

1.2 利用甲烷的燃烧热 (-882 kJ mol^{-1})，计算燃烧每天生成的甲烷所能产生的能量。

1.3 已知污水中碳水化合物的浓度为 250 mg dm^{-3} ，计算该厂每天处理的污水体积，以每天处理的水的 m^3 数表示。

题目译自官方英文原文。

答案

保留两位有效数字：

- 1.1: 留在污泥中的碳水化合物为 16 kg day^{-1} 。
- 1.2: 甲烷燃烧释放的能量为 52 MJ day^{-1} 。
- 1.3: 该厂处理的污水量为 $1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ 。

解答

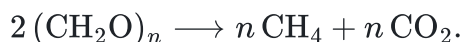
涉及的分子种类有氧气 $\text{O}=\text{O}$ 、二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、水 O 和甲烷 C 。碳水化合物的化学式 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 表示其最简组成，因此无法为其指定唯一的分子结构或 SMILES。这里，“ CH_2O 单元”是用于化学计量的计数单元，并非独立的分子。

1.1 — 留在污泥中的碳水化合物

完全氧化生成二氧化碳和水：



第 1.2 部分指出甲烷是发酵产物之一；另一种气态产物是二氧化碳。碳水化合物中碳的平均氧化数为零。生成甲烷时，碳的氧化数变为 -4 ；生成等物质的量的二氧化碳时，碳的氧化数变为 $+4$ ，两者相互平衡：



因此，每摩尔碳水化合物组成单元生成：

- 经完全氧化： 1 mol 的 CO_2 。

- 经发酵：0.5 mol 的 CH_4 和 0.5 mol 的 CO_2 。

设输入的 CH_2O 单元的物质的量流率为 F ，单位为 mol day^{-1} 。将题给的气体生成量计为二氧化碳与甲烷的总量，则

$$\begin{aligned}\dot{n}(\text{CO}_2) &= (0.45 + 0.10/2)F = 0.50F, \\ \dot{n}(\text{CH}_4) &= (0.10/2)F = 0.05F,\end{aligned}$$

所以

$$\dot{n}_{\text{gas}} = 0.55F.$$

取 $T = 298.15 \text{ K}$ ，利用理想气体状态方程，

$$\dot{n}_{\text{gas}} = \frac{p\dot{V}}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})(16 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 645.5 \text{ mol day}^{-1}.$$

因此，

$$F = \frac{645.5}{0.55} = 1.174 \times 10^3 \text{ mol day}^{-1}.$$

留在污泥中的比例为

$$1 - 0.45 - 0.10 = 0.45.$$

取 $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$ ，

$$\dot{m}_{\text{sludge}} = 0.45F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 15.84 \text{ kg day}^{-1}.$$

因此，

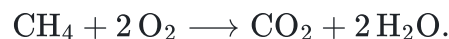
$$\boxed{\dot{m}_{\text{sludge}} \approx 16 \text{ kg day}^{-1}}.$$

1.2 — 甲烷燃烧释放的能量

甲烷的生成速率为

$$\dot{n}(\text{CH}_4) = 0.05F = 58.68 \text{ mol day}^{-1}.$$

其燃烧反应为



利用给定的燃烧焓，每天释放的热量（取正值）为

$$\dot{E} = -\dot{n}(\text{CH}_4)\Delta_c H = (58.68 \text{ mol day}^{-1})(882 \text{ kJ mol}^{-1}) = 5.175 \times 10^4 \text{ kJ day}^{-1}.$$

因此，

$$\boxed{\dot{E} \approx 52 \text{ MJ day}^{-1}}.$$

1.3 — 每天处理的污水体积

输入的碳水化合物总质量流率为

$$\dot{m}_0 = F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 35.21 \text{ kg day}^{-1}.$$

换算给定浓度的单位：

$$250 \text{ mg dm}^{-3} = 250 \text{ g m}^{-3} = 0.250 \text{ kg m}^{-3}.$$

因此，所求的污水体积流量为

$$\dot{V}_{\text{water}} = \frac{\dot{m}_0}{c} = \frac{35.21 \text{ kg day}^{-1}}{0.250 \text{ kg m}^{-3}} = 140.8 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

因此,

$$\dot{V}_{\text{water}} \approx 1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：通过酸碱滴定鉴定含结晶水的磷酸钠盐

将 500 mg 某种含结晶水的磷酸钠盐溶解于 50.0 cm³ 浓度为 0.1 mol/L 的硫酸中。用蒸馏水将此溶液稀释至 100.0 cm³，取其中 20.0 cm³，以百里酚酞为指示剂，用浓度为 0.100 mol/L 的 NaOH 溶液滴定。滴定管读数的平均值为 26.53 cm³。终点时的 pH 为 10.00。

问题：

2.1 计算终点时所有质子化物种 $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ 按物质的量计的百分比分布。

2.2 该盐的化学计量式是什么？

累积质子化常数定义为

$$\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^n}$$

其中 $\log \beta_1 = 11.70$; $\log \beta_2 = 18.6$; $\log \beta_3 = 20.6$ 。

相对原子质量为：Na = 23.0; P = 31.0; H = 1.0; O = 16.0。

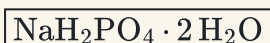
题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 终点时的物种分布（包括未质子化的磷酸根离子）近似为：

物种	名称	SMILES	物质的量百分比
PO_4^{3-}	磷酸根离子	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.95%
HPO_4^{2-}	磷酸氢根离子	<chem>O=P(O)([O-])[O-]</chem>	97.97%
H_2PO_4^-	磷酸二氢根离子	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>	0.078%
H_3PO_4	磷酸	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	$7.8 \times 10^{-10}\%$

- 2.2: 二水合磷酸二氢钠,

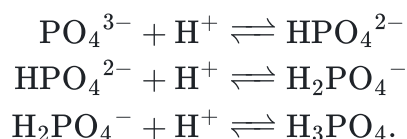


SMILES: [Na+].O=P(O)(O)[O-].O.O。这表示其离子组成以及两个结晶水分子；未指定晶体堆积方式。

解答

2.1 — 磷酸体系的物种分布

逐级质子化平衡为



这里，氢离子（即质子）的 SMILES 为 [H+]。

在 pH 为 10.00 时，

$$h = [\text{H}^+] = 10^{-10.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

取 $\beta_0 = 1$ ，结合了 n 个质子的物种的摩尔分数为

$$\alpha_n = \frac{\beta_n h^n}{D}, \quad D = 1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3.$$

因此，各物种的相对物质的量为

$$\begin{aligned}\text{PO}_4^{3-} &: 1, \\ \text{HPO}_4^{2-} &: 10^{11.70-10.00} = 50.1187, \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- &: 10^{18.6-20.00} = 0.0398107, \\ \text{H}_3\text{PO}_4 &: 10^{20.6-30.00} = 3.98107 \times 10^{-10}.\end{aligned}$$

由此得 $D = 51.1585$ 。将各相对物质的量除以 D ，再乘以 100，即可得到上表所列的百分比。

为进行滴定计算，每个磷酸基团结合的平均质子数为

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 \\ &= 0.979674736 + 2(0.000778183) + 3(7.78183 \times 10^{-12}) \\ &= 0.981231.\end{aligned}$$

2.2 — 含结晶水的盐的鉴定

将该盐写为



分取的 20.0 cm^3 溶液中含有的原盐质量为

$$m = 0.500 \text{ g} \times \frac{20.0}{100.0} = 0.100 \text{ g}$$

以及物质的量为

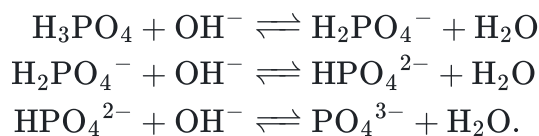
$$n_S = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0500 \text{ L}) \frac{20.0}{100.0} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

的硫酸。

在 pH 为 10 时，硫酸 (O=S(=O)(O)O) 已失去两个酸性质子，形成硫酸根离子 (O=S(=O)([O-])[O-])：



氢氧化钠 ([Na+].[OH-]) 提供氢氧根离子 ([OH-])，后者在中和时生成水 (O)。磷酸体系的中和平衡为



加入的氢氧化钠的物质的量为

$$n_{\text{B}} = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.02653 \text{ L}) = 2.653 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

扣除中和硫酸的两个酸性质子所消耗的碱后，剩余的碱消耗量为

$$n_{\text{B}} - 2n_{\text{S}} = 2.653 \times 10^{-3} - 2.000 \times 10^{-3} = 6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

每个磷酸基团最初带有 $3 - x$ 个酸性质子，在终点时平均保留 $\bar{n} = 0.981231$ 个质子。在终点的物料衡算中忽略游离氢离子和氢氧根离子，因此每摩尔磷酸基团的净耗碱量为

$$(3 - x) - \bar{n} = 2.018769 - x.$$

若 n_{P} 为分取溶液中磷酸基团的物质的量，则

$$6.530 \times 10^{-4} = (2.018769 - x)n_{\text{P}}.$$

因此，该含结晶水的盐的摩尔质量必为

$$M = \frac{0.100 \text{ g}}{n_{\text{P}}} = \frac{(0.100 \text{ g})(2.018769 - x)}{6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

三种可能的钠含量分别给出：

x	推算的摩尔质量	判断
1	156.0 g mol^{-1}	可能
2	2.874 g mol^{-1}	不可能：仅无水盐的摩尔质量就已达 142.0 g mol^{-1}
3	将要求磷酸基团的物质的量为负值	不可能

因此 $x = 1$ 。无水部分的摩尔质量为

$$M_{\text{anhydrous}} = 23.0 + 2(1.0) + 31.0 + 4(16.0) = 120.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

结晶水数为

$$y = \frac{156.0 - 120.0}{18.0} = 2.00.$$

因此，

$$\text{二水合磷酸二氢钠, } \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

作为核验，由此化学式可推算出

$$n_{\text{P}} = \frac{0.100}{156.0} = 6.41026 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

从而

$$V_{\text{B}} = \frac{2.000 \times 10^{-3} + (1.018769)(6.41026 \times 10^{-4})}{0.100} = 0.0265306 \text{ L} = 26.53 \text{ cm}^3,$$

与题目给出的滴定体积一致。

解答已与官方解答核对。

题目 3：用硝酸银电位滴定氯化物与氰化物的混合物

在 25 °C 下，以银电极和配有 KNO₃ 盐桥的当量甘汞半电池，用 0.1000 摩尔浓度的硝酸银标准溶液对 25.00 cm³ 含有氯化钾和氰化钾的中性溶液进行电位滴定。氰离子的质子化可忽略不计。所得电位滴定曲线（电动势 (V) 对滴定管读数（以 cm³ 为单位））如图 1 所示。

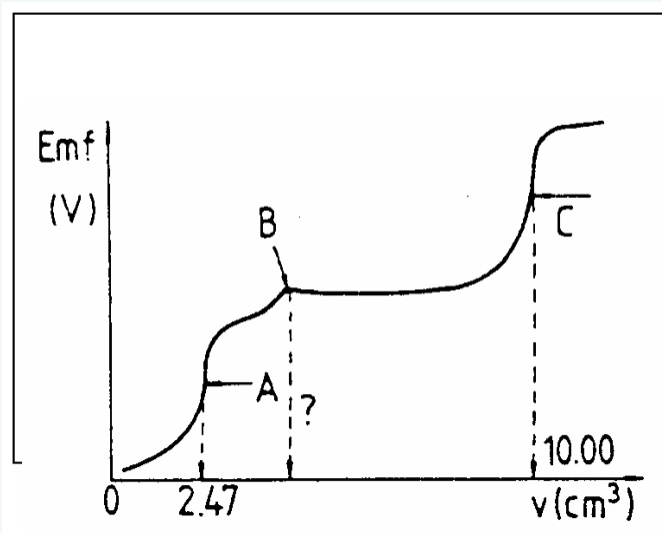


图 1

3.1 滴定过程中各反应的终点以 A、B 和 C 标出。写出每个反应配平后的离子方程式。

3.2 达到 B 点所需的滴定剂体积是多少？

3.3 计算试样溶液中 KCl 和 KCN 的浓度（以 mol dm⁻³ 为单位）。

3.4 计算 A 点和 C 点的电动势读数，以伏特为单位。

3.5 在 C 点，溶液中和沉淀中的 Cl⁻/CN⁻ 摩尔比分别是多少？

数据：

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{甘汞}) = 0.285 \text{ V}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) = 10^{-15.8}$$

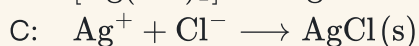
$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.75}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21.1}$$

题目译自官方英文原文。

答案

• 3.1



- 3.2 $V_B = 4.94 \text{ cm}^3$ 。

- 3.3 计算所得浓度为

$$c(\text{KCl}) = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{KCN}) = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}.$$

- 3.4

$$E_A = 0.0467 \text{ V} \approx 0.047 \text{ V}, \quad E_C = 0.2287 \text{ V} \approx 0.229 \text{ V}.$$

- 3.5 在 C 点：

- 溶液中游离离子的比值： $[\text{Cl}^-]/[\text{CN}^-] = 1.12 \times 10^6$ 。

- 包括配合态氰化物在内的总溶解态氯化物与氰化物之比： 2.81 。

- 沉淀中氯化物与氰化物之比： $\approx 1.024 \approx 1.02$ 。

解答

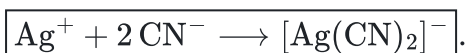
下文所用化学物种的名称和 SMILES 如下：

物种	名称	SMILES
Ag^+	银(I)离子	[Ag+]
Cl^-	氯离子	[Cl-]
CN^-	氰离子	[C-]#N
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	二氰合银(I)离子	N#[C-]>[Ag+]<[C-]#N
AgCN	氰化银	[Ag+].[C-]#N
AgCl	氯化银	[Ag+].[Cl-]
KCN	氰化钾	[K+].[C-]#N
KCl	氯化钾	[K+].[Cl-]
AgNO_3	硝酸银	[Ag+].[O-][N+](=O)[O-]
KNO_3	硝酸钾	[K+].[O-][N+](=O)[O-]

配离子的 SMILES 用箭头表示配位键；其中两个氰根配体通过碳原子配位，使银的配位构型呈直线形。盐的 SMILES 中各离子以点号分隔，表示的是离子式量单位，而非晶格。电极材料为银，[Ag]，以及甘汞（氯化汞(II)），[Cl-].[Hg+][Hg+].[Cl-]；这些表示法同样不描述其延展的固体结构。

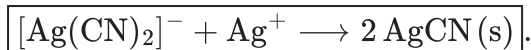
3.1 — 反应的确定

二氰合银(I)离子的生成常数很大，这意味着只要还有氰离子，加入的银离子就会牢固地结合在可溶性配离子中：



按照本题预期采用的化学计量解释，A 表示初始氰离子已全部转化为该配离子。此时，每两摩尔初始氰离子对应加入了一摩尔银离子。

继续加入银离子会使配离子转化为难溶的氰化银：

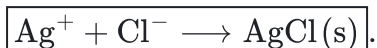


该反应的平衡常数为

$$K = \frac{1}{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} = \frac{1}{10^{21.1}(10^{-15.8})^2} = 10^{10.5},$$

因此极有利于沉淀生成。**B** 是该反应的化学计量终点：将所有初始氰离子均计为氰化银。

其余银离子使氯离子沉淀：



C 表示这一最后的沉淀反应完成。

3.2 — B 点的体积

设初始氰离子的物质的量为 $n_{\text{CN},0}$ ，滴定剂浓度为 c_t 。在 A 点，

$$c_t V_A = \frac{n_{\text{CN},0}}{2}.$$

第二个反应还需要等量的银离子。因此，

$$V_B = 2V_A = 2(2.47) = 4.94 \text{ cm}^3.$$

3.3 — 初始浓度

由 A 点可得，

$$n_{\text{CN},0} = 2c_t V_A = 2(0.1000)(2.47 \times 10^{-3}) = 4.94 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

在 C 点，每摩尔初始氰离子或氯离子均已消耗一摩尔银离子：

$$n_{\text{CN},0} + n_{\text{Cl},0} = c_t V_C = (0.1000)(10.00 \times 10^{-3}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此，

$$n_{\text{Cl},0} = 1.000 \times 10^{-3} - 4.94 \times 10^{-4} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

除以原试样体积，得到

$$c(\text{KCl}) = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

以及

$$c(\text{KCN}) = \frac{4.94 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.4 — 电动势

在 25 °C 下，以浓度作为理想情况下的活度，

$$E_{\text{cell}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{calomel}} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

因此，

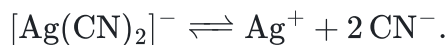
$$E_{\text{cell}} = 0.515 \text{ V} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

在 A 点。

在对滴定曲线的理想化处理中，假设 A 点无沉淀。配离子浓度取为加入银离子的物质的量除以总体积：

$$D_A = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]_A \approx \frac{(0.1000)(2.47 \times 10^{-3})}{(25.00 + 2.47) \times 10^{-3}} = 8.9916 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

解离反应如下：



令 $s_A = [\text{Ag}^+]_A$ ，由化学计量守恒关系可得

$$[\text{CN}^-]_A = 2s_A.$$

因此，

$$\beta_2 = \frac{D_A}{s_A(2s_A)^2} = \frac{D_A}{4s_A^3},$$

从而

$$s_A = \left(\frac{8.9916 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{21.1}} \right)^{1/3} = 1.2132 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

代入能斯特方程，得到

$$E_A = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.2132 \times 10^{-8}) = 0.0467 \text{ V}.$$

在 C 点。

两种沉淀均存在，因此两个溶度积关系均适用。定义

$$s = [\text{Ag}^+], \quad \ell = [\text{Cl}^-], \quad c = [\text{CN}^-], \quad d = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-].$$

则

$$\ell = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{s}, \quad c = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})}{s},$$

并且

$$d = \beta_2 s c^2 = \frac{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2}{s}.$$

在总反应的化学计量终点，旁观离子的电荷相互抵消。因此，电中性条件要求

$$s = \ell + c + d.$$

注意，尽管配离子含有两个氰根配体，但它仅贡献一个负电荷。代入可得

$$s^2 = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) + K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + \beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2.$$

代入数值，

$$s = \sqrt{10^{-9.75} + 10^{-15.8} + 10^{21.1-31.6}} = 1.4472 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$E_C = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.4472 \times 10^{-5}) = 0.2287 \text{ V}.$$

3.5 — C 点的氯化物与氰化物之比

对于游离离子，将两个溶度积方程相除即可消去银离子浓度：

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})} = 10^{-9.75+15.8} = 10^{6.05} = 1.12 \times 10^6.$$

然而，大部分溶解态氰化物以配合态存在。由上述计算得到的浓度为

$$\begin{aligned} &= 1.2287 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{CN}^-] &= 1.0951 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] &= 2.1850 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

如果所求的溶液中比值计入**所有溶解态氰化物**，则每个配离子必须计入两个氰根单元：

$$\begin{aligned} R_{\text{dissolved}} &= \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-] + 2[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} \\ &= \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + 2\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} \\ &= \boxed{2.81}. \end{aligned}$$

在**沉淀中**，每个氯化银式量单位含有一个氯离子，每个氰化银式量单位含有一个氰离子。按照本题预期采用的化学计量处理方法，忽略少量溶解的部分，

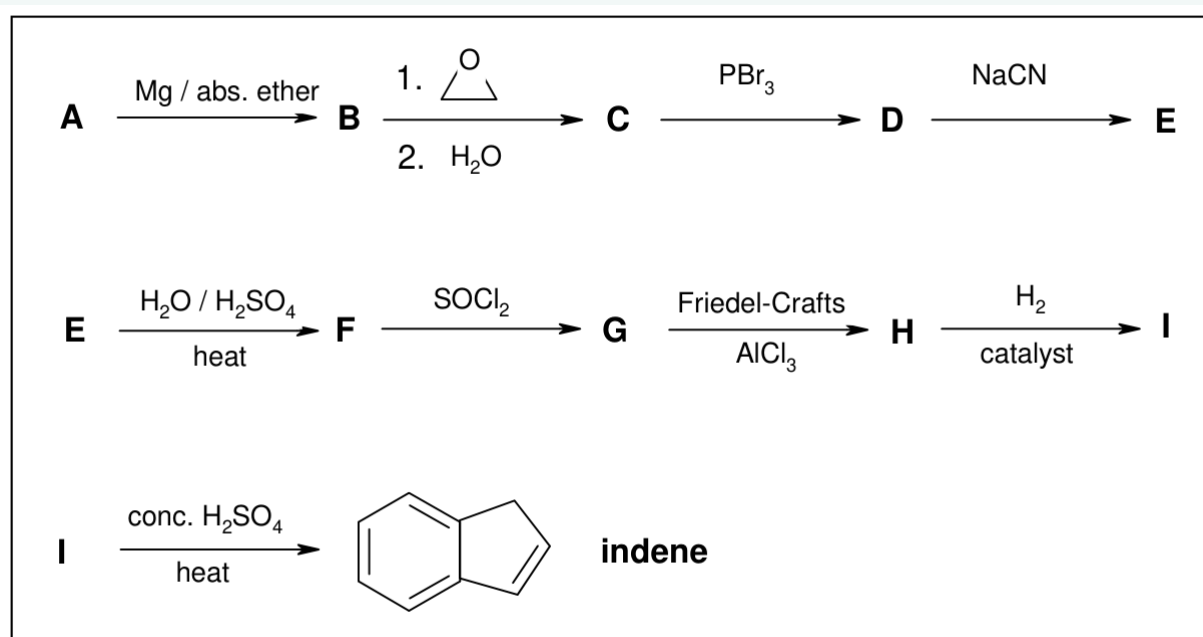
$$R_{\text{precipitate}} \approx \frac{n_{\text{Cl},0}}{n_{\text{CN},0}} = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{4.94 \times 10^{-4}} = 1.0243 \approx 1.02.$$

扣除计算得到的溶解量后，比值为 1.02374，舍入后得到相同结果。

解答已与官方解答核对。

题目 4：制备茚的反应序列（化合物 A-I）

写出下列反应序列中化合物 A 至 I 的结构式。



题目译自官方英文原文。

答案

题目 4 — 化合物 A–I。以溴苯作为起始卤代物：

- A: 溴苯, C_6H_5Br 。SMILES: BrC1CCCCC1。
- B: 苯基溴化镁, C_6H_5MgBr 。SMILES: Br[Mg]C1CCCCC1。
- C: 2-苯基乙-1-醇, $C_6H_5CH_2CH_2OH$ 。SMILES: OCCc1ccccc1。
- D: (2-溴乙基)苯, $C_6H_5CH_2CH_2Br$ 。SMILES: BrCCc1ccccc1。
- E: 3-苯基丙腈, $C_6H_5CH_2CH_2CN$ 。SMILES: N#CCCc1ccccc1。
- F: 3-苯基丙酸, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ 。SMILES: O=C(O)CCc1ccccc1。
- G: 3-苯基丙酰氯, $C_6H_5CH_2CH_2COCl$ 。SMILES: O=C(Cl)CCc1ccccc1。
- H: 茚满-1-酮, C_9H_8O 。SMILES: O=C1CCc2ccccc21。
- I: 茚满-1-醇, $C_9H_{10}O$ 。未指定立体化学的 SMILES: OC1CCc2ccccc21。使用非手性氢化催化剂时, 所得产物为 O[C@H]1CCc2ccccc21 和 O[C@@H]1CCc2ccccc21 的外消旋混合物。

起始卤代物中的卤素并未被唯一确定；选择溴代物可以得到一套前后一致的完整反应序列。

解答

题目 4

最终产物为茚, SMILES 为 C1C=Cc2ccccc21。其五元环除与芳环共用的两个碳原子外, 还含有三个碳原子。因此, 图示的傅里德尔-克拉夫茨环化反应要求芳环上连有 $-CH_2CH_2COCl$ 链。环氧乙烷参与的反应提供侧链中的两个碳原子, 氰化物提供第三个碳原子。

A → B: 格氏试剂的生成

在无水乙醚中, 镁插入溴苯的碳-溴键:

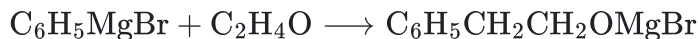


因此, A 为溴苯, B 为苯基溴化镁。

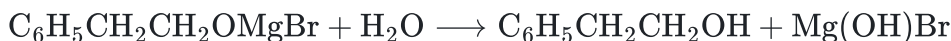
B 的 SMILES 表示形式上的连接关系。在乙醚中, 镁中心与溶剂配位, 该试剂可以缔合物的形式存在。

B → C: 利用环氧乙烷引入两个碳原子

该含氧三元环为环氧乙烷 (氧杂环丙烷), SMILES 为 c1co1。苯基进攻环上的一个碳原子, 使环打开并生成醇镁盐:



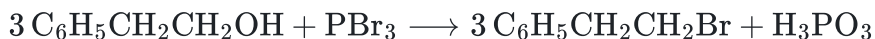
中间体为 2-苯基乙氧基溴化镁, 其形式上的 SMILES 表示为 Br[Mg]OCCc1ccccc1。水使其氧原子质子化:



因此, C 为 2-苯基乙-1-醇。环氧乙烷中两个等价的碳原子成为苯基与羟基之间的两个亚甲基。

C → D: 用溴取代羟基

三溴化磷将伯醇转化为相应的溴代物:



因此, D 为 (2-溴乙基)苯。

D → E: 氰根的取代反应

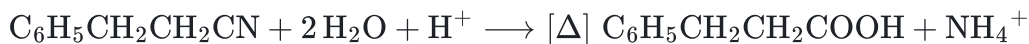
氰根通过碳原子进攻，经 S_N2 反应置换出溴离子：



这使侧链增加一个碳原子。因此，E 为 3-苯基丙腈。

E → F: 腈的酸性水解

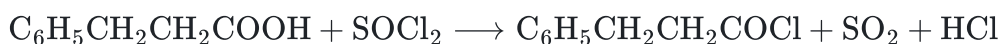
与硫酸水溶液一起加热，使腈水解为羧酸。配平后的净离子方程式为：



腈基的碳原子成为羧基的碳原子，而氮在酸性溶液中转化为铵离子，SMILES 为 $[\text{NH}_4^+]$ 。因此，F 为 3-苯基丙酸。

F → G: 酰氯的生成

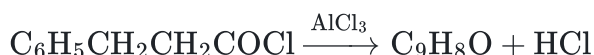
氯化亚砷将羧酸转化为相应的酰氯：



因此，G 为 3-苯基丙酰氯。

G → H: 分子内傅里德尔-克拉夫茨酰基化反应

氯化铝活化酰氯。芳环在已有侧链的邻位与酰基碳原子形成化学键，闭合成五元环：

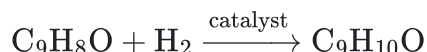


新形成的环由羰基碳原子、两个亚甲基碳原子和两个相邻的芳环碳原子组成。其羰基碳原子与芳环的一个稠合碳原子直接相邻，由此确定 H 为茚满-1-酮。

两个可反应的邻位等价，生成相同的产物。

H → I: 酮的还原

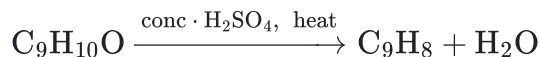
催化氢化将羰基还原为仲醇：



因此，I 为茚满-1-醇。连接羟基的碳原子是手性中心。使用非手性催化剂时，从羰基的两面进行氢化会生成等量的两种对映异构体。

I → 茚: 脱水

将茚满-1-醇与浓硫酸一起加热，消去水：



从 1 号碳原子上脱去羟基，同时从相邻的亚甲基碳原子上脱去一个氢原子，在 1 号与 2 号碳原子之间形成双键。由此生成题目所示的茚结构。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 5：有机化学问题：氯化、醇、己醛糖、C₄H₈ 异构体、卵磷脂、柠

柠檬酸循环、NAD⁺

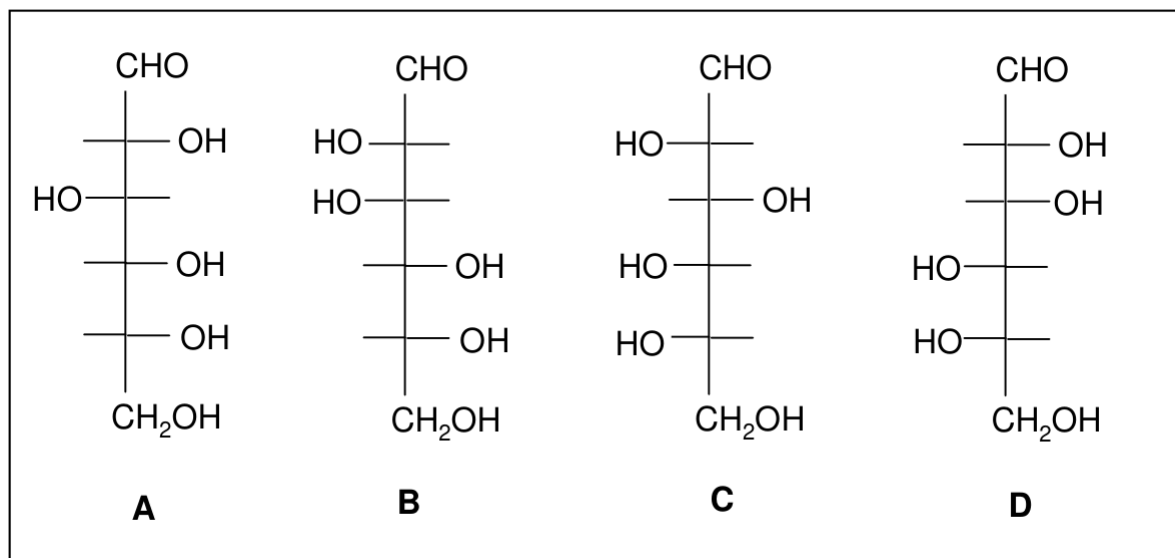
5.1 从统计角度看，甲基丁烷高温氯化时，预计生成的伯 / 仲 / 叔产物的比例是多少？假设所有 C-H 键的取代反应速率相同。

5.2 下列醇中，哪些能与下面列出的各试剂反应：1-戊醇、2-戊醇和 2-甲基-2-丁醇？

1) 冷的浓硫酸；2) $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ；3) $\text{ZnCl}_2 / \text{HCl}$ ；4) I_2 / NaOH

5.3 下列己醛糖结构中，哪些是：

1) 成对的对映异构体，2) 成对的非对映异构体？



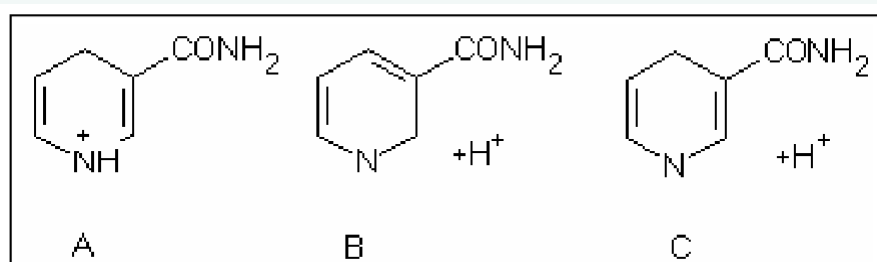
5.4 两种分子式同为 C_4H_8 的烃类化合物，在铂催化剂存在下均容易与氢气反应。两者臭氧分解时都只生成乙醛。这两种化合物的 ^1H -NMR 谱均显示两类质子，其比例为 3 比 1。画出上述化合物的结构。

5.5 从下列物质中选出卵磷脂（一种磷脂）完全水解时可得到的组分：丝氨酸、磷酸、鞘氨醇、胆碱、甘油、肌醇、磷脂酸和脂肪酸）。

5.6 下列羧酸中，哪些可以在三羧酸循环（Krebs 柠檬酸循环）中形成：

马来酸（顺丁烯二酸）、扁桃酸（ α -羟基苯乙酸）、苹果酸（2-羟基丁二酸）、丙三羧酸（丙烷-1,2,3-三羧酸）、草酰乙酸（2-氧代丁二酸）、酮戊二酸（2-氧代戊二酸）、富马酸（反丁烯二酸）和乙酰乙酸（3-氧代丁酸）。

5.7 NAD^+ 摄取氢形成 NADH 时，其烟酰胺部分转化为哪一种结构（A、B 或 C）？



题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: 伯 : 仲 : 叔一氯取代产物 = $\boxed{9 : 2 : 1}$, 分别对应于 75.0%、16.7% 和 8.33%。
- 5.2: 结果如下:

醇	1) 冷的浓 H_2SO_4	2) $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	3) ZnCl_2/HCl , 常规室温卢卡斯试验	4) I_2/NaOH
1-戊醇 CCCCCO	反应	反应	在通常的试验时间内无可观察到的反应; 加热时反应	阴性
2-戊醇 CC(O)CCC	反应	反应	反应较慢	阳性
2-甲基-2-丁醇 CC(O)(C)CC	反应	不发生通常的氧化反应	迅速反应	阴性

- 5.3: 对映异构体对: **A-C 和 B-D**。非对映异构体对: **A-B、A-D、B-C 和 C-D**。
- 5.4: 顺-(Z)-2-丁烯 $\text{C/C=C}\backslash\text{C}$ 和 反-(E)-2-丁烯 C/C=C/C 。
- 5.5: 磷酸 OP(=O)(O)O 、胆碱 C[N+](C)(C)CCO 、甘油 OCC(O)CO 和脂肪酸 $[\text{*}]\text{C(=O)O}$ 。这里的 $[\text{*}]$ 表示未指定的脂肪酸烃基残基。
- 5.6: L-(S)-苹果酸 $\text{O=C(O)[C@H](O)CC(=O)O}$ 、草酰乙酸 $\text{O=C(O)C(=O)CC(=O)O}$ 、2-氧代戊二酸 $\text{O=C(O)C(=O)CCC(=O)O}$ 和富马酸 O=C(O)/C=C/C(=O)O 。
- 5.7: **C**, 即 NADH 的 1,4-二氢烟酰胺部分, $[\text{*}]\text{N1C=C(C(=O)N)CC=C1}$ 。这里的 $[\text{*}]$ 表示将环上氮原子连接到辅因子其余部分的、保持不变的取代基。

解答

5.1 一氯化反应的统计分析

甲基丁烷即 2-甲基丁烷, CC(C)CC , 其结构简式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 。

当每个 C-H 键的取代速率相同时, 在某一类碳原子上发生取代的概率与该类碳原子所连接的氢原子数成正比。

碳原子的化学环境	所连接的氢原子数	产物类别
三个甲基	$3 \times 3 = 9$	伯
一个亚甲基	2	仲
一个次甲基	1	叔
总计	12	

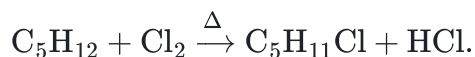
因此,

$$\boxed{n(1^\circ) : n(2^\circ) : n(3^\circ) = 9 : 2 : 1}.$$

相应的比例为

$$\frac{9}{12} = 75.0\%, \quad \frac{2}{12} = 16.7\%, \quad \frac{1}{12} = 8.33\%.$$

配平的一氯取代反应方程式为



氯气的 SMILES 为 c1c1；氯化氢的 SMILES 为 cl。

一氯取代产物共有四种构造异构体：

产物	SMILES	统计权重
外消旋 1-氯-2-甲基丁烷	<chem>c1c[c@H](C)CC</chem> 和 <chem>c1c[c@@H](C)CC</chem>	6
1-氯-3-甲基丁烷	<chem>c1ccc(C)c</chem>	3
外消旋 2-氯-3-甲基丁烷	<chem>c[c@H](Cl)C(C)C</chem> 和 <chem>c[c@@H](Cl)C(C)C</chem>	2
2-氯-2-甲基丁烷	<chem>cc(Cl)(C)CC</chem>	1

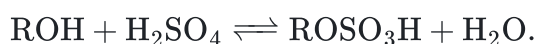
两种伯产物合计对应于 $6 + 3 = 9$ 个氢原子。每种外消旋产物中的两个对映异构体具有相同的统计产率。

5.2 醇的反应

这三种醇依次为伯醇、仲醇和叔醇。它们在氧化反应和取代反应中的不同行为取决于连接羟基的碳原子的取代情况。

1) 冷的浓硫酸

三种醇均与硫酸 OS(=O)(=O)O 反应。可发生质子化并形成硫酸氢烷基酯：

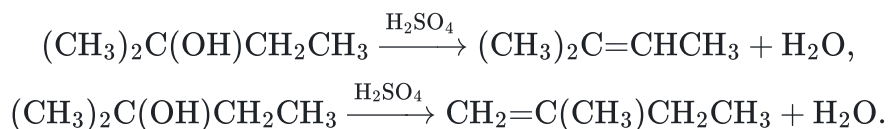


水的 SMILES 为 o。

这三种醇所对应的硫酸酯结构如下：

由醇形成的硫酸酯	SMILES
硫酸氢正戊酯	<chem>CCCCCOS(=O)(=O)O</chem>
硫酸氢戊-2-基酯	<chem>CC(OS(=O)(=O)O)CCC</chem>
硫酸氢-2-甲基丁-2-基酯	<chem>CC(C)(OS(=O)(=O)O)CC</chem>

这些结构并不意味着在所有酸浓度和温度条件下，都只生成单一的硫酸酯。特别是，叔醇还容易发生酸催化脱水：

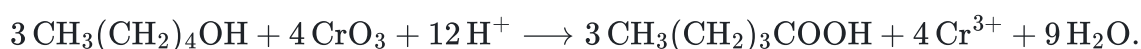


生成的烯烃为 **2-甲基-2-丁烯** CC(C)=CC 和 **2-甲基-1-丁烯** C=C(C)CC。因此，定性判断为三种醇均可反应。

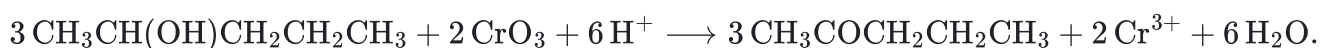
2) 硫酸中的三氧化铬

三氧化铬 O=[Cr](=O)=O 在通常的酸性水溶液条件下可氧化伯醇和仲醇。

1-戊醇经**戊醛** CCCC=O 氧化为**戊酸** CCCC(=O)O。配平的总离子方程式为



2-戊醇被氧化为 **2-戊酮** CC(=O)CCC：

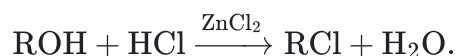


这里氢离子为 $[\text{H}^+]$ ，铬(III)离子为 $[\text{Cr}^{3+}]$ ；旁观离子硫酸根已省略。

叔醇连接羟基的碳原子上没有氢。因此，在不断裂碳—碳键的情况下，它不能发生通常的由醇生成羰基化合物的氧化反应。

3) 氯化锌和盐酸：卢卡斯试剂

氯化锌 $[Zn^{+2}] \cdot [Cl^-] \cdot [Cl^-]$ 促进氯离子取代羟基：



相应的氯代产物为：

起始醇	氯代产物	SMILES
1-戊醇	1-氯戊烷	CCCCC1
2-戊醇	2-氯戊烷	CC(Cl)CCC
2-甲基-2-丁醇	2-氯-2-甲基丁烷	CC(Cl)(C)CC

叔醇反应迅速，因为形成叔碳正离子相对有利。仲醇反应较慢。伯醇在通常的室温卢卡斯试验中不呈阳性；其取代反应慢得多，加热时可以实现。

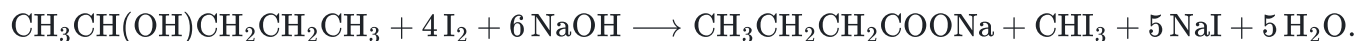
题目未指定 2-戊醇的构型，因此其衍生物的 SMILES 也不指定该处的立体化学。

4) 碘和氢氧化钠：碘仿反应

碘 I_2 和氢氧化钠 $[Na^+] \cdot [OH^-]$ 与甲基酮或能被氧化为甲基酮的醇发生阳性的碘仿反应。

只有 2-戊醇具有所需的 $CH_3CH(OH)-$ 基团。它首先形成 2-戊酮，随后经碘化和断裂生成**碘仿** $IC(I)I$ 和**丁酸钠** $CCCC(=O)[O^-] \cdot [Na^+]$ 。

配平的总反应方程式为



碘化钠的 SMILES 为 $[Na^+] \cdot [I^-]$ 。

阳性现象是生成黄色碘仿沉淀。1-戊醇不具有所需的碳骨架，而叔醇不能发生生成甲基酮所必需的氧化反应。

5.3 一对映异构体与非对映异构体

从醛基端开始读取各 Fischer 投影式，记录 C2、C3、C4 和 C5 上羟基的位置。Fischer 投影式中的水平键指向观察者，竖直键背向观察者。

结构	C2 至 C5 的羟基位置	名称	开链形式的立体化学 SMILES
A	右、左、右、右	D-葡萄糖	$O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$
B	左、左、右、右	D-甘露糖	$O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$
C	左、右、左、左	L-葡萄糖	$O=C[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO$
D	右、右、左、左	L-甘露糖	$O=C[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO$

对映异构体在**每一个**立体中心上的构型均相反。因此，

对映异构体：A—C 和 B—D。

非对映异构体在部分而非全部立体中心上的构型不同：

非对映异构体：A—B, \ A—D, \ B—C, \ C—D。

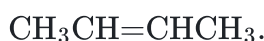
更具体地说，A-B 和 C-D 仅在 C2 上不同，属于 **C2 差向异构体**。A-D 和 B-C 则在 C3、C4 和 C5 上不同。

5.4 两种烃的鉴定

由分子式可得不饱和度为 1:

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

氢化反应和臭氧分解反应表明，该不饱和结构为碳-碳双键。由于臭氧分解只生成**乙醛** CC=O ，每个双键碳原子必定连接一个甲基和一个氢原子。因此，其连接方式为

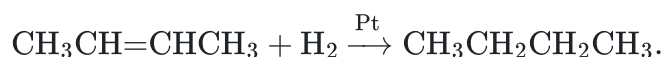


这种连接方式具有两种几何异构体：

- **顺-(Z)-2-丁烯**， $\text{C/C=C}\backslash\text{C}$ ：将两个甲基画在双键的**同侧**。
- **反-(E)-2-丁烯**， C/C=C/C ：将两个甲基画在双键的**两侧**。

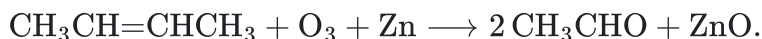
在每幅结构图中，每个烯碳原子还连接一个氢原子。

两种化合物均可氢化生成**丁烷** CCCC ：



氢气的 SMILES 为 $[\text{H}][\text{H}]$ ；铂以 $[\text{Pt}]$ 表示。

例如，采用锌还原后处理时，它们的臭氧分解反应可写为：



其中另外几种物质为臭氧 $[\text{O-}][\text{O+}]=\text{O}$ 、锌 $[\text{Zn}]$ 和氧化锌 $[\text{Zn+2}].[\text{O-2}]$ 。

在任一异构体中，对称性使两个甲基等价，也使两个烯氢等价。因此，积分所对应的质子数之比为

$$6 : 2 = \boxed{3 : 1},$$

符合题目要求。

5.5 卵磷脂的完全水解

这里的卵磷脂指**磷脂酰胆碱**。它含有甘油骨架、两个脂肪酸酯基，以及连接甘油与胆碱的磷酸二酯基。

表示其一般连接方式的 SMILES 为 $\text{C}[\text{N+}](\text{C})(\text{C})\text{CCOP}(=\text{O})([\text{O-}])\text{OCC}(\text{OC}(=\text{O})[*:2])\text{COC}(=\text{O})[*:1]$ 。

带映射编号的通配符表示两个未指定的烃基残基。甘油部分的立体化学不影响完全水解产物的确定。

完全水解会断裂两个羧酸酯键和两个磷酸酯键。因此，一摩尔卵磷脂生成：

组分	每摩尔卵磷脂生成的物质的量
甘油	1 mol
脂肪酸	2 mol
磷酸	1 mol
胆碱	1 mol

将呈电中性的两性离子形式的磷脂酰胆碱记为 PC，则配平的酸性水解方程式为



当含磷产物写成中性磷酸时，左侧的质子用于平衡胆碱阳离子的电荷。

磷脂酸的中性酸形式的一般 SMILES 为 O=P(O)(O)OCC(OC(=O)[*:2])COC(=O)[*:1]，它可在部分水解过程中生成。它仍含有酯键，因此不是完全水解的最终产物。

5.6 属于柠檬酸循环的酸

所列酸中，有四种对应于该循环的中间体：

选出的酸	原因
L-(S)-苹果酸	其共轭碱 L-苹果酸根由富马酸根经立体专一性水合形成。
草酰乙酸	草酰乙酸根由苹果酸根氧化形成，并在循环结束时再生。
2-氧代戊二酸	又称 α -酮戊二酸；它是该循环中含五个碳原子的 2-氧代二羧酸中间体。
富马酸	其共轭碱富马酸根是该循环中的反式不饱和二羧酸根。

例如，用酸的形式表示其碳骨架，水合反应为



其中底物为反式，产物具有 L-(S) 构型。

随后的氧化反应为



其他选项排除如下：

排除的酸	SMILES	原因
马来酸	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>	它具有顺式构型；循环中存在的是反式的富马酸根。
扁桃酸	<chem>O=C(O)C(O)c1ccccc1</chem>	这种芳香族羟基酸不是循环中间体。
丙三羧酸	<chem>O=C(O)CC(CC(=O)O)C(=O)O</chem>	它不是循环中间体；与柠檬酸相比，它缺少羟基。
乙酰乙酸	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	它属于酮体代谢途径，而非该循环本身的中间体。

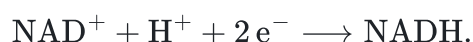
作为比较，柠檬酸的 SMILES 为 O=C(O)CC(O)(CC(=O)O)C(=O)O。

5.7 烟酰胺环的还原

正确结构为 **C**。

将烟酰胺环上的氮原子编号为 1 位。还原过程中，一个氢负离子当量——即一个氢原子核连同两个电子——转移到 **C4**，也就是与氮原子相对的碳原子上。

配平的还原半反应方程式为



等价地，按氢负离子转移进行形式上的计量可写为



其中氢负离子的 SMILES 为 [H-]；这一记法并不意味着水溶液中存在游离的氢负离子。

相关的环结构如下：

状态	烟酰胺部分的 SMILES
NAD^+ 的氧化态吡啶鎓部分	<chem>[*][n+]1cc(C(=O)N)ccc1</chem>
NADH 的还原态 1,4-二氢烟酰胺部分	<chem>[*]N1C=C(C(=O)N)CC=C1</chem>

这里的 [*] 表示与辅因子其余部分相连的、保持不变的核糖基连接部分。

氢负离子的加成及环上 π 电子的重排使氮原子变为电中性。C4 变为亚甲基碳原子，剩余的双键为 C2=C3 和 C5=C6。这些特征正是 **C** 所示的特征。

在底物脱氢反应中，例如上述苹果酸根的氧化，第二个氢以 H^+ 的形式释放到介质中，这解释了为何在 **C** 旁边画有一个质子。相比之下，结构 **A** 显示的是质子化的带正电荷的氮；**B** 的双键排列则不正确。

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。