

IChO 1989

理论题与解答 · 德意志民主共和国哈雷 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1989/

题目 1: 用碘量法测定碘酸铜(II)的溶度积

为用碘量法测定碘酸铜(II) ($\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$) 的溶度积, 在酸性溶液中 (25°C) 滴定 20.00 cm^3 的 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和水溶液, 需要消耗 30.00 cm^3 浓度为 0.100 mol/L 的硫代硫酸钠溶液。

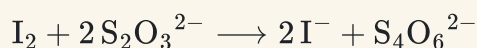
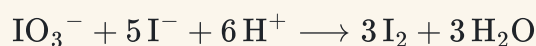
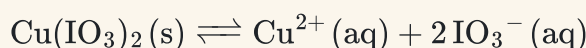
1.1 按顺序写出上述反应的配平方程式。

1.2 计算 Cu^{2+} 的初始浓度和碘酸铜(II)的溶度积。可忽略活度系数。

题目译自官方英文原文。

答案

• 1.1



• 1.2

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}$$

对应的浓度积为 $6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ 。

解答

1.1

碘酸铜(II)溶解时, 每个化学式单位产生一个铜(II)离子和两个碘酸根离子, 如上面的第一个平衡方程式所示。

进行碘量法测定时, 向酸化后的试样中加入过量的碘离子。**两种溶解组分均能析出碘:**

- 碘酸根离子在酸性溶液中将碘离子氧化。每摩尔碘酸根离子生成三摩尔碘。
- 铜(II)离子也能将碘离子氧化。铜(II)被还原为铜(I), 并以碘化亚铜的形式沉淀。每摩尔铜(II)离子生成半摩尔碘。

随后用硫代硫酸根离子滴定析出的碘。碘被还原为碘离子, 而硫代硫酸根离子被氧化为连四硫酸根离子。每摩尔碘消耗两摩尔硫代硫酸根离子。

这些方程式中所涉及物种的名称和 SMILES 如下。盐的表示式将其组成离子表示为彼此不相连的形式；SMILES 并不描述其晶格或在水溶液中的水合情况。

物种	SMILES
碘酸铜(II)	[Cu+2].[O-]I(=O)=O.[O-]I(=O)=O
铜(II)离子	[Cu+2]
碘酸根离子	[O-]I(=O)=O
碘离子	[I-]
氢离子 (质子)	[H+]
碘	II
水	O
碘化亚铜	[Cu+].[I-]
硫代硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[S-]
连四硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
硫代硫酸钠	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[S-]

1.2

设 s 为碘酸铜(II)在原饱和溶液中的摩尔溶解度。由其溶解过程的化学计量关系可得

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = s, \quad [\text{IO}_3^-]_0 = 2s.$$

对于每摩尔已溶解的碘酸铜(II):

- 两个碘酸根离子生成 $2 \times 3 = 6$ 摩尔碘, 消耗 12 摩尔硫代硫酸根离子。
- 铜(II)离子另外生成 $\frac{1}{2}$ 摩尔碘, 消耗 1 摩尔硫代硫酸根离子。

因此,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 13 n(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2).$$

所消耗的硫代硫酸根离子的物质的量为

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(30.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此, 原溶液中移取的 20.00 cm^3 试样所含铜(II)离子的物质的量为

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{3.00 \times 10^{-3}}{13} = 2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

由此, 其初始铜(II)离子浓度为

$$s = \frac{2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.0115385 \text{ mol dm}^{-3},$$

所以

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

使用未舍入的数值,

$$[\text{IO}_3^-]_0 = 2s = 0.0230769 \text{ mol dm}^{-3}.$$

溶解平衡的浓度积为

$$[\text{Cu}^{2+}]_0[\text{IO}_3^-]_0^2 = s(2s)^2 = 4s^3,$$

由此得到

$$4(0.0115385)^3 = \boxed{6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

忽略活度系数，并将各浓度除以标准浓度 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 进行归一化，因此得到无量纲的溶度积

$$\boxed{K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：合成气：压缩功与 CO 变换平衡

烷烃与水蒸气反应，生成主要含有一氧化碳和氢气的混合气体：



2.1 利用方程式 (1) 和 (2)，写出净焓变为零的总反应 (3)。

2.2 由一氧化碳和氢气合成甲醇，可采用以下任一方式进行：

a) 分两步进行，将与方程式 (3) 对应的初始混合物从 $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 压缩至 $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，再将由此生成的产物混合物从 $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ 压缩至 $6 \times 10^6 \text{ Pa}$

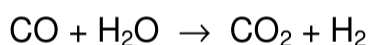
或

b) 一步进行，将与方程式 (3) 对应的产物混合物从 $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 压缩至 $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

对于 100 cm^3 的初始混合物，计算按两步反应进行时的压缩功 W_a ，并计算反应 1 和 2 之间的压缩功之差。

计算时假设反应在恒压下完全进行。温度保持为 500 K ，并假设气体具有理想气体行为。

为制取用于合成氨的氢气，将含有 40.0 mol CO 、 40.0 mol 氢气、 18.0 mol 二氧化碳和 2.0 mol 氮气的混合物与 200.0 mol 水蒸气在反应器中接触，并建立变换平衡。

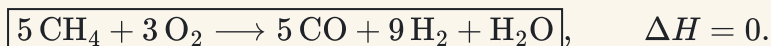


2.3 计算离开反应器的各气体的物质的量。

题目译自官方英文原文。

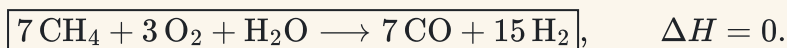
答案

- 2.1 — 严格采用题面所列的焓变：



这是 $6(1) - (2)$ ，需要将反应 (2) 逆向进行。按题面所列的正值，两个反应都沿正方向进行时，不存在焓变为零的非零组合。

如果方程式 (1) 的焓变原本应为 $\Delta H = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$ ：



- 2.2 — 可逆等温压缩，以对气体做功为正：

焓变的解释	W_a	W_b	节省的功, $W_b - W_a$
按题面所列数值	47.0 J	76.8 J	29.8 J
若 $\Delta H_1 = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$	47.9 J	81.9 J	34.0 J

- 2.3 — 无法根据所给数据确定组成的数值：缺少平衡常数或等效数据。若有 $x \text{ mol}$ 发生正向变换，

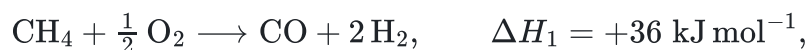
$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= (40.0 - x) \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2} &= (40.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{CO}_2} &= (18.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{N}_2} &= 2.0 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= (200.0 - x) \text{ mol}. \end{aligned}$$

解答

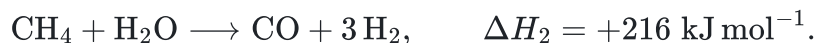
此处使用的分子名称及 SMILES 为：甲烷 c；氧气 o=o；一氧化碳 [C-]#[O+]；氢气 [H][H]；水（包括水蒸气）o；甲醇 co；二氧化碳 o=c=o；氮气 N#N；以及氨 N。

2.1

所给反应为



以及

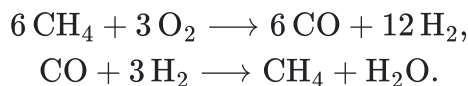


要使线性组合 $a(1) + b(2)$ 的焓变为零，必须满足

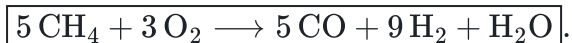
$$36a + 216b = 0.$$

因此 $a = -6b$ ：两个系数必须异号。

取 $a = 6$ 、 $b = -1$ ，将反应 (1) 乘以六，并将反应 (2) 逆向进行：



相加并消去两边相同的项，得到



(3, printed data)

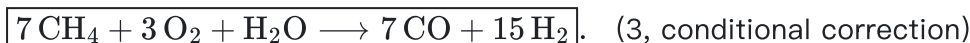
其焓变为

$$\Delta H = 6(36) - 216 = 0.$$

如果第一个焓变原本应为负值，则六次正向部分氧化反应恰好为一次正向水蒸气重整反应提供所需的热量：

$$6(-36) + 216 = 0.$$

此时，6(1) + (2) 得到



2.2

甲醇的生成反应为



压缩功的比较明确涉及反应 (3) 的反应物混合物和产物混合物。因此：

- 路径 (a) 先将反应物压缩至 $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，在该压力下使反应 (3) 完全进行，再将其产物压缩至 $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。
- 路径 (b) 先在初始压力下使反应 (3) 完全进行，再将其产物直接压缩至 $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

两条路径均以相同的初始 100 cm^3 反应物投料进行比较。

对于理想气体的可逆等温压缩，对气体所做的功为

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right).$$

设初始物质的量为 n_0 ，反应 (3) 完全进行时的物质的量之比为 $r = n_{\text{products}}/n_0$ 。由初始状态可得

$$n_0 RT = p_0 V_0 = (0.1 \times 10^6 \text{ Pa})(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 10 \text{ J}.$$

因此，无需另行代入给定的温度。

对于路径 (a)，

$$\begin{aligned} W_a &= n_0 RT \ln \left(\frac{3 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) + r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{3 \times 10^6} \right) \\ &= (10 \text{ J})[\ln 30 + r \ln 2]. \end{aligned}$$

对于路径 (b)，

$$W_b = r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) = (10 \text{ J})r \ln 60.$$

因此，

$$\boxed{W_b - W_a = (10 \text{ J})(r - 1) \ln 30}.$$

路径 (a) 节省功，是因为初次压缩时气体的物质的量较少。

采用题面所列的焓变时，反应 (3) 将 $5 + 3 = 8$ 摩尔反应物转化为 $5 + 9 + 1 = 15$ 摩尔产物，因此

$$r = \frac{15}{8}.$$

于是，

$$W_a = 10 \left[\ln 30 + \frac{15}{8} \ln 2 \right] \text{ J} = \boxed{47.0 \text{ J}},$$

$$W_b = 10 \left(\frac{15}{8} \right) \ln 60 \text{ J} = 76.8 \text{ J},$$

$$\boxed{W_b - W_a = 29.8 \text{ J}}.$$

在假定 ΔH_1 应取负号的条件下，反应 (3) 将 $7 + 3 + 1 = 11$ 摩尔转化为 $7 + 15 = 22$ 摩尔，得到 $r = 2$ 。因此

$$\boxed{W_a = 10[\ln 30 + 2 \ln 2] \text{ J} = 47.9 \text{ J}},$$

$$W_b = 20 \ln 60 \text{ J} = 81.9 \text{ J}, \quad \boxed{W_b - W_a = 34.0 \text{ J}}.$$

这些数值是压缩机所做的功，不包括恒压化学反应过程中的膨胀功。

2.3

水煤气变换平衡为



设有 x mol 沿正方向反应。根据化学计量关系可得：

气体	初始物质的量 / mol	变化量 / mol	出口物质的量 / mol
一氧化碳, CO	40.0	$-x$	$40.0 - x$
氢气, H ₂	40.0	$+x$	$40.0 + x$
二氧化碳, CO ₂	18.0	$+x$	$18.0 + x$
氮气, N ₂	2.0	0	2.0
水蒸气, H ₂ O	200.0	$-x$	$200.0 - x$

氮气的物质的量不变。气体总物质的量保持为 300.0 mol，因为该反应中气态物质的量没有净变化。

对于理想气体，平衡条件为

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(18.0 + x)(40.0 + x)}{(40.0 - x)(200.0 - x)}.$$

总压相消。等价地，

$$(1 - K_p)x^2 + (58.0 + 240.0K_p)x + 720.0 - 8000.0K_p = 0.$$

若给出 K_p 的值，即可确定具有物理意义的根；对于有限的正平衡常数，该根满足

$$-18.0 < x < 40.0$$

负的 x 表示净变换沿逆方向进行。

然而，题目既未给出 K_p ，也未给出可用于计算它的等效数据。初始反应商

$$Q_{p,0} = \frac{18.0 \times 40.0}{40.0 \times 200.0} = 0.0900,$$

不能确定平衡常数。因此，出口物质的量只能以上述含参数的形式表示。2.2 中反应完全进行的假设不能确定此处另行指定的平衡。

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 3：去除发电厂烟气中的二氧化硫

燃煤发电厂废气中的二氧化硫通过用碳酸钙或氢氧化钙的水悬浮液洗涤而除去。生成的残渣予以回收。

3.1 写出所有反应的配平化学方程式。

3.2 若处理 $10000 \text{ m}^3/\text{h}$ 的废气（已折算至 0°C 和标准压力），其中二氧化硫的体积分数为 0.15%，则每天除去其中 95% 的二氧化硫需要消耗多少千克碳酸钙？由此可回收多少千克石膏？

3.3 假设二氧化硫未被除去，而是均匀分布在大气中总体积为 5000 m^3 的液态水中，并全部以雨水的形式返回地面，预计凝结水的 pH 是多少？

3.4 如果用亚硫酸钠溶液吸收，则可回收二氧化硫和亚硫酸钠溶液。写出配平的化学方程式，并指出提高二氧化硫从水溶液中回收程度的可行途径。

注：

二氧化硫在水溶液中的质子转移反应可用亚硫酸的第一级解离来描述。解离常数为 $K_{a,1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-2.25}$ 。

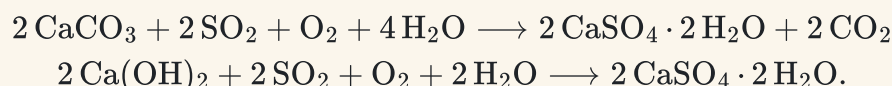
假设气体均为理想气体，温度恒为 0°C ，压力为标准压力。

$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$ ； $M(\text{CaSO}_4) = 172 \text{ g mol}^{-1}$ 。

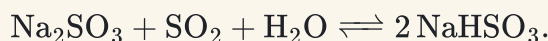
题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 吸收过程生成亚硫酸钙，随后被氧化并以石膏的形式回收。总反应方程式为



- 3.2 碳酸钙消耗量：约为每天 $1.53 \times 10^3 \text{ kg}$ 。石膏回收量：约为每天 $2.63 \times 10^3 \text{ kg}$ 。
- 3.3 对于一小时未经处理的排放量， $\text{pH} \approx 3.88$ 。
- 3.4



吸收反应向右进行；再生反应向左进行。加热和降低二氧化硫分压有利于回收。酸化也可释放二氧化硫，但随后需要中和才能恢复吸收剂。

解答

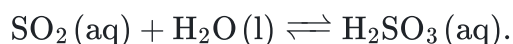
下文所用物种的名称及 SMILES 如下。对于盐，SMILES 中彼此断开的组分表示组成，并不描述晶格或石膏中水的配位方式。亚硫酸是题目解离模型中采用的形式上的水溶液物种。

物种	名称	SMILES
SO_2	二氧化硫	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$
H_2O	水	O

物种	名称	SMILES
H ₂ SO ₃	亚硫酸	OS(=O)O
CaCO ₃	碳酸钙	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Ca(OH) ₂	氢氧化钙	[Ca+2].[OH-].[OH-]
CaSO ₃	亚硫酸钙	[Ca+2].[O-]S(=O)[O-]
CO ₂	二氧化碳	O=C=O
O ₂	氧气	O=O
CaSO ₄	硫酸钙	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	石膏；二水合硫酸钙	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O
H ₃ O ⁺	水合氢离子	[OH3+]
HSO ₃ ⁻	亚硫酸氢根离子；重亚硫酸根离子	OS(=O)[O-]
Na ₂ SO ₃	亚硫酸钠	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)[O-]
NaHSO ₃	亚硫酸氢钠；重亚硫酸钠	[Na+].OS(=O)[O-]

3.1 — 吸收与石膏的生成

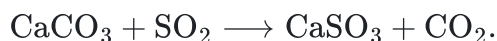
溶解的二氧化硫表现出酸性，在形式上可表示为



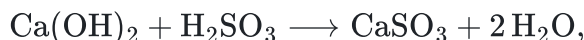
用碳酸钙中和会释放二氧化碳：



将此反应与形式上的水合步骤合并，得到



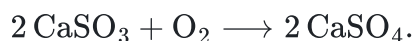
用氢氧化钙中和，得到



或与水合步骤合并后，得到



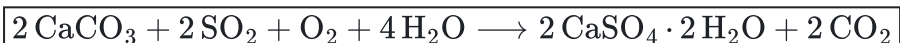
烟气或通入的空气中的氧气将亚硫酸钙氧化为硫酸钙：



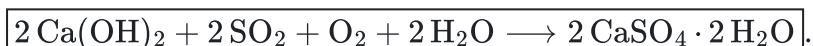
硫的氧化态由 +4 升高至 +6。回收的水合固体为石膏：



因此，总反应方程式为



和



3.2 — 每日碳酸钙消耗量与石膏回收量

在 0 °C 和通常采用的标准压力下，理想气体的摩尔体积为

$$V_m \approx 22.4 \text{ L mol}^{-1} = 22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}.$$

每小时进入的二氧化硫体积为

$$\dot{V}_{\text{SO}_2} = (10000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(0.0015) = 15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}.$$

因此，每天捕集的体积为

$$V_{\text{captured}} = (15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(24 \text{ h day}^{-1})(0.95) = 342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

其物质的量为

$$n_{\text{captured}} = \frac{342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}}{22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}} = 15.27 \text{ kmol day}^{-1}.$$

总反应表明，每捕集一摩尔二氧化硫，就消耗一摩尔碳酸钙并生成一摩尔石膏。因此

$$m_{\text{CaCO}_3} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(100 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx \boxed{1.53 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}}.$$

石膏为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；所给的摩尔质量 172 g mol^{-1} 适用于这种二水合物。因此

$$m_{\text{gypsum}} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(172 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx \boxed{2.63 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}}.$$

3.3 — 雨水的 pH

以一小时未经处理的排放量为基准，全部 15.0 m^3 二氧化硫进入水中：

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{15.0 \text{ m}^3}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 669.6 \text{ mol}.$$

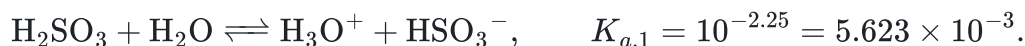
水的体积为

$$5000 \text{ m}^3 = 5.000 \times 10^6 \text{ L}.$$

因此，以亚硫酸表示的溶解二氧化硫的分析浓度为

$$C = \frac{669.6 \text{ mol}}{5.000 \times 10^6 \text{ L}} = 1.339 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

题目指定的解离平衡为



忽略水的自电离，并仅考虑题目规定的第一级解离，令

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-], \quad [\text{H}_2\text{SO}_3] = C - x.$$

采用以 mol L^{-1} 为单位的浓度数值，

$$K_{a,1} = \frac{x^2}{C - x}.$$

具有物理意义的根为

$$x = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}^2 + 4K_{a,1}C}}{2} = 1.309 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

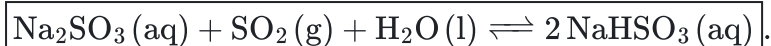
因此

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}}\right) = 3.88}.$$

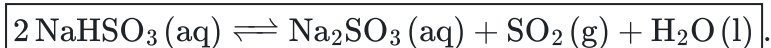
约有 97.7% 发生第一级解离。因此，通常的弱酸近似 $x \ll C$ 在此不适用；需要求解二次方程。

3.4 — 亚硫酸钠中的可逆吸收

亚硫酸钠吸收酸性的二氧化硫，生成亚硫酸氢钠：



加热并移走逸出的气体可使吸收反应逆向进行，使亚硫酸钠再生：



硫始终保持 +4 氧化态，因此可以通过这一可逆吸收过程实现回收。

以下变化可增加二氧化硫的释放：

- **升高温度。** 加热可降低气体溶解度，并促进亚硫酸氢钠的再生反应。
- **降低溶液上方的二氧化硫分压。** 真空操作或用蒸汽或惰性气体连续带走二氧化硫，可促进解吸，并使再生平衡向生成物方向移动。
- **使溶液酸化。** 质子化使亚硫酸氢根转化为溶解的二氧化硫，后者可逸出：

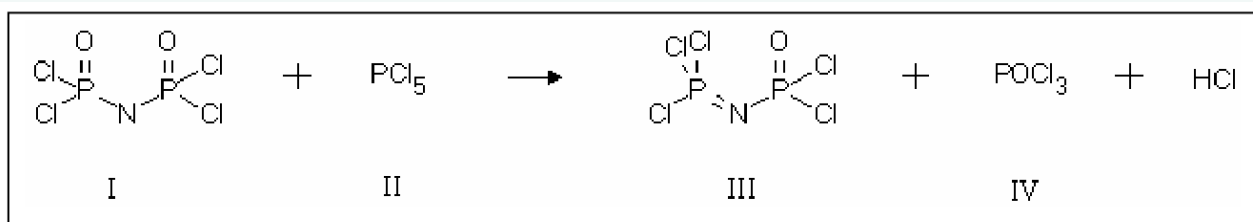


这会消耗吸收剂的碱度，因此亚硫酸钠再次使用前需要额外进行中和。

解答已与官方解答核对。

题目 4：³²P 标记的 PCl_5 ：反应机理与 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 的溶解度

用 ^{32}P 标记的五氯化磷（半衰期 $t_{1/2} = 14.3$ 天）研究 PCl_4^+ 阳离子对氮或氧的亲电进攻。



反应在 CCl_4 中进行，随后蒸出溶剂和产物 IV。分别取 III（留在蒸馏烧瓶中）、IV（在馏出液中）和起始原料 II 的样品，与浓氢氧化钠溶液一起加热，使其水解。生成的磷酸根离子以磷酸铵镁的形式沉淀。随后用已知体积的水溶解这三种沉淀的纯化样品，并测量其放射性活度。

4.1 写出由红磷生成 PCl_5 的配平反应方程式。

4.2 写出化合物 II 和 III 用氢氧化钠完全水解的反应方程式。

4.3 放射性活度降低到初始值的 10^{-3} 需要多长时间？

4.4 写出标记的 PCl_4^+ 与 I 的阴离子反应的两种可能机理。

4.5 水解后沉淀得到的磷酸铵镁具有如下放射性活度：

II. 128 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 的活度为 2380 Bq

III. 153 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 的活度为 28 Bq

IV. 142 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 的活度为 2627 Bq

利用这些数据，对于受到 PCl_4^+ 进攻的亲核中心，你能得出什么结论？

数据：对于 H_3PO_4 ： $pK_1 = 2.2$ ； $pK_2 = 7.2$ ； $pK_3 = 12.4$

Mg(NH₄)PO₄ 的溶度积: $pK_s = 12.6$

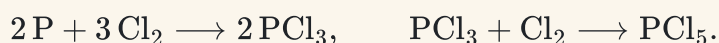
平衡浓度: $\text{NH}_4^+ = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

4.6 在理想化条件下 (可忽略活度系数), 计算 pH 等于 10 时 Mg(NH₄)PO₄ 的溶解度。

题目译自官方英文原文。

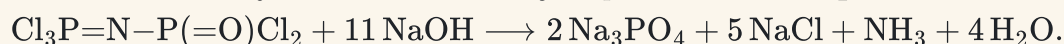
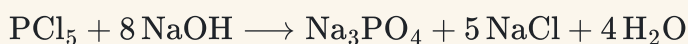
答案

- 4.1



总反应: $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{PCl}_5$, 其中单质反应物为红磷。

- 4.2



- 4.3 $t = 142.5 \text{ days} \approx \boxed{143 \text{ days}}$.

- 4.4 对氮的进攻使引入的 ³²P 进入 III; 对氧的进攻使其进入 IV, 即三氯氧磷。两种可能机理的具体过程见下文。

- 4.5 测量结果表明, 氧是主要受到进攻的亲核中心。

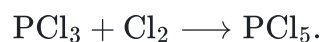
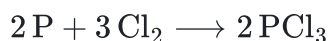
- 4.6 摩尔溶解度为

$$s \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

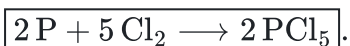
解答

4.1 — 五氯化磷的生成

氯化首先生成三氯化磷; 进一步氯化生成五氯化磷:



将第二个方程式乘以二, 再将两式相加, 得到



所涉及的化学物种如下:

化学物种	名称	SMILES
Cl ₂	氯气	ClCl
PCl ₃	三氯化磷	ClP(Cl)Cl
PCl ₅	五氯化磷	ClP(Cl)(Cl)(Cl)Cl
³² PCl ₅	磷-32 标记的五氯化磷	Cl[³² P](Cl)(Cl)(Cl)Cl

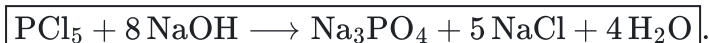
红磷是一种具有延展共价结构的同素异形体, 因此没有唯一的有限分子 SMILES。[P] 仅表示用于化学计量核算的单个磷原子。中性五氯化磷分子具有三角双锥构型, 其 SMILES 并未指定这一构型。

4.2 — 完全碱性水解

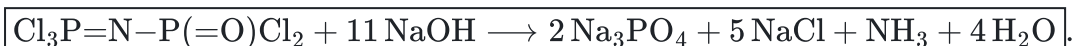
化合物 III 为 N-(二氯磷酰基)三氯磷腈, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$, SMILES 为 O=P(Cl)(Cl)N=P(Cl)(Cl)Cl。

完全水解使每个磷原子转化为正磷酸根, 每个氯原子转化为氯离子。在强碱性溶液中, III 中的氮转化为氨。

对于 II:



对于 III:



第二个方程式两边均有两个磷原子、五个氯原子、一个氮原子、十二个氧原子和十一个氢原子, 因而配平。

另外涉及的化学物种如下:

化学物种	名称	SMILES
NaOH	氢氧化钠	<chem>[Na+].[OH-]</chem>
Na_3PO_4	正磷酸三钠	<chem>[Na+].[Na+].[Na+].[O-]P(=O)([O-])[O-]</chem>
NaCl	氯化钠	<chem>[Na+].[Cl-]</chem>
NH_3	氨	<chem>N</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>

这些以不相连片段表示的离子 SMILES 描述的是组成离子, 而非其晶格。

4.3 — 放射性衰变

活度与尚未衰变的放射性原子核数目成正比:

$$\frac{A(t)}{A_0} = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

因此,

$$10^{-3} = 2^{-t/(14.3 \text{ days})},$$

并且

$$t = (14.3 \text{ days}) \frac{\ln(10^3)}{\ln 2} = 142.5 \text{ days}.$$

因此需要约十个半衰期:

$$t \approx 143 \text{ days}.$$

4.4 — 两种可能机理与同位素位置

与题目开头的说明一致, 这里将参与反应的亲电试剂视为 PCl_4^+ 。

化合物 I 为双(二氯磷酰基)胺, $\text{HN}[\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2]_2$, SMILES 为 O=P(Cl)(Cl)NP(=O)(Cl)Cl。其 N—H 上的氢在反应图式中未显式画出, 它是副产物氯化氢中氢的来源。

化合物 IV 为三氯氧磷, POCl_3 , SMILES 为 O=P(Cl)(Cl)Cl。氯化氢的 SMILES 为 [H]Cl; 溶剂四氯化碳的 SMILES 为 ClC(Cl)(Cl)Cl。

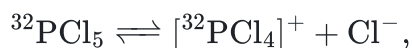
失去 N—H 上的质子得到双(二氯磷酰基)氨基负离子。其电荷可表示在氮上，也可表示在两个等价氧原子中的任一个上：



这些是同一离子的共振极限结构：

- 以 N 为负电荷中心的极限结构：O=P(Cl)(Cl)[N-]P(=O)(Cl)Cl。
- 以 O 为负电荷中心的极限结构：[O-]P(Cl)(Cl)=NP(=O)(Cl)Cl。

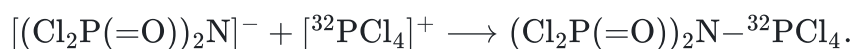
标记的四氯磷阳离子为 $[\text{}^{32}\text{PCl}_4]^+$ ，SMILES 为 [32P+](Cl)(Cl)(Cl)Cl。它呈四面体构型，形式上由下列过程提供：



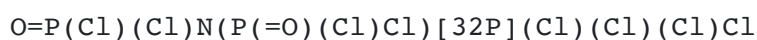
其中氯离子的 SMILES 为 [Cl-]。

可能机理 1：在氮处发生进攻。

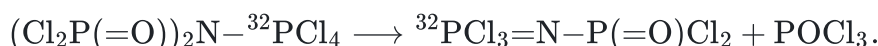
氮上的电子对进攻标记的磷：



通过 N 键合形成的中性加合物为四氯[双(二氯磷酰基)氨基]正磷，标记位于其四氯正磷部分的磷原子上：

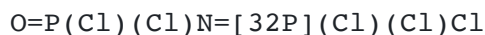


它可按如下方式分解：



在这一形式上的消除过程中，一个氯配体从标记的磷转移到原有的一个二氯磷酰基磷原子上。该原有磷—氮键的断裂伴随着 $\text{N}=\text{}^{32}\text{P}$ 双键的形成。

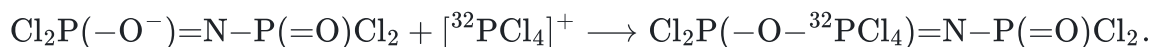
因此，引入的标记出现在 III 中，位于其三氯磷腈部分的磷原子上：



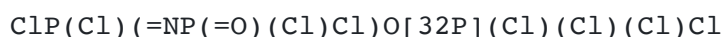
IV 中的磷来自 I，未被标记。

可能机理 2：在氧处发生进攻。

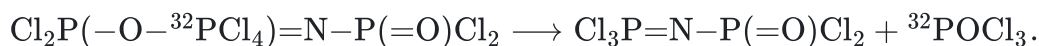
以 O 为负电荷中心的共振极限结构进攻标记的磷：



通过 O 键合形成的加合物为二氯[(二氯磷酰基)亚氨基][(四氯正磷基)氧基]正磷，标记位于其四氯正磷基部分的磷原子上：

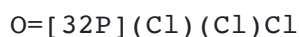


它可按下式分解：



在此过程中，氯从标记的磷转移到与桥联氧键合的原有磷原子上。原有磷—氧键的断裂伴随着 $\text{O}=\text{}^{32}\text{P}$ 双键的形成。

因此，III 保留了两个原有的、未标记的磷原子，而引入的标记出现在 IV 中，即磷-32 标记的三氯氧磷：



这些图式给出了形式上的电子流向与原子对应关系的两种可能情况。其 SMILES 编码了连接关系和同位素位置，但不包含电子对转移箭头或过渡态几何构型。

4.5 — 确定受到进攻的中心

沉淀的每个化学式单位都含有一个磷原子。由于三种沉淀的组成相同，比较单位沉淀质量的活度，就可以直接比较每个磷原子的活度。

定义 $a_i = A_i/m_i$:

来源	比活度 a_i , Bq mg ⁻¹	相对于 II 的比值
II	2380/128 = 18.6	1
III	28/153 = 0.183	0.00984
IV	2627/142 = 18.5	0.995

两种机理预言的同位素分布不同:

- **在氮处进攻:** 每个 III 分子中进入一个引入的磷原子，而该分子含有两个磷原子。因此，其磷酸盐沉淀的比活度应约为来自 II 的沉淀的一半。IV 应不带标记。
- **在氧处进攻:** 引入的磷原子进入 IV，因此其比活度应等于 II 的比活度。III 的活度应可忽略不计。

观测到的分布与第二种预言高度吻合:

$$a_{IV} \approx a_{II}, \quad a_{III} \ll a_{II}.$$

因此,

亲电试剂主要在氧处发生进攻。

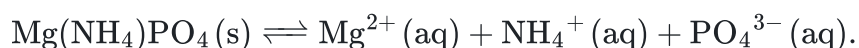
仅凭 III 中少量的残余活度，不能确定存在占比很小的氮进攻途径。

4.6 — pH 为 10 时的溶解度

磷酸铵镁可用如下离子 SMILES 表示:

[Mg+2] . [NH4+] . [O-]P(=O)([O-])[O-]。

其溶解平衡为



所涉及的离子及磷酸的各级质子化形态如下:

化学物种	名称	SMILES
Mg ²⁺	镁离子	[Mg+2]
NH ₄ ⁺	铵离子	[NH4+]
H ⁺	氢离子	[H+]
H ₃ PO ₄	磷酸	O=P(O)(O)O
H ₂ PO ₄ ⁻	磷酸二氢根离子	O=P(O)(O)[O-]
HPO ₄ ²⁻	磷酸氢根离子	O=P(O)([O-])[O-]
PO ₄ ³⁻	正磷酸根离子	O=P([O-])([O-])[O-]

设 s 为摩尔溶解度。根据给定的平衡,

$$[\text{Mg}^{2+}] = s,$$

而溶解的磷酸盐总浓度为

$$c_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = s.$$

这些磷酸盐中仅有比例为 α_3 的部分以 PO_4^{3-} 形式存在。由三级酸解离平衡可得，

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{c_P} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3}}.$$

在 pH 为 10 时，代入给定的 pK_i 值，得到

$$\alpha_3 = \frac{1}{1 + 10^{2.4} + 10^{-0.4} + 10^{-8.2}} = 3.959 \times 10^{-3}.$$

因此，溶解的磷酸盐中仅约 0.396% 为游离的正磷酸根；大部分为磷酸氢根。

溶度积为

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}].$$

直接使用给定的铵离子平衡浓度，并以 mol dm^{-3} 为单位代入浓度数值，

$$10^{-12.6} = s(0.1)(\alpha_3 s).$$

因此，

$$s = \sqrt{\frac{10^{-12.6}}{0.1(3.959 \times 10^{-3})}} = 2.519 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

保留合理的有效数字，

$$s = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：环丁烷二羧酸的异构体

羧酸是一类在化学和生物学上具有重要意义的有机化合物。

5.1 画出所有互为异构体的环丁烷二羧酸的构造（结构）式，并给出这些化合物的系统名称。

5.2 环丁烷-1,2-二羧酸有三种立体异构体 I、II 和 III。画出 I、II 和 III 的透视式或立体结构式，标明各分子的相对构型。

5.3 在立体异构体 I、II 和 III 中，哪些对互为非对映异构体，哪些对互为对映异构体？

5.4 可以用什么反应确定非对映异构体的相对构型？

5.5 如何分离环丁烷-1,2-二羧酸的对映异构体？

5.6 使用 Cahn-Ingold-Prelog 规则 (R, S 体系)，在立体异构体 I、II 和 III 的结构上标明每个不对称中心的绝对构型。

题目译自官方英文原文。

答案

题目并未为 I–III 指定具体的结构；以下全文均采用下列对应关系。

- 5.1 三种构造异构体为：
 - 环丁烷-1,1-二羧酸： O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1
 - 环丁烷-1,2-二羧酸： O=C(O)C1C(C(=O)O)CC1
 - 环丁烷-1,3-二羧酸： O=C(O)C1CC(C(=O)O)C1
- 5.2 环丁烷-1,2-二羧酸的三种立体异构体为：
 - I： 顺式，内消旋，(1*R*, 2*S*)； O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
 - II： 反式，(1*R*, 2*R*)； O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1
 - III： 反式，(1*S*, 2*S*)； O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
- 5.3 II 和 III 互为对映异构体。I 和 II 以及 I 和 III 互为非对映异构体。
- 5.4 采用分子内脱水生成环状酸酐的反应。I 易于生成顺式环丁烷-1,2-二羧酸酐，
O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12。II 和 III 在保持其构型的情况下不能生成这种酸酐。
- 5.5 用合适的对映纯碱，例如 (*S*)-1-苯基乙-1-胺，C[C@H](N)c1ccccc1，形成非对映异构的盐。通过分步结晶分离这些盐，然后将各部分分别酸化，回收各自的酸对映异构体。
- 5.6 I： 1*R*, 2*S*，等价于 1*S*, 2*R*； II： 1*R*, 2*R*； III： 1*S*, 2*S*。

解答

5.1 — 构造异构体

将一个羧基固定在环丁烷环的 1 号碳原子上。第二个羧基可以位于：

1. 同一个碳原子上： 环丁烷-1,1-二羧酸。
2. 相邻的碳原子上： 环丁烷-1,2-二羧酸。
3. 相对的碳原子上： 环丁烷-1,3-二羧酸。

将环的编号方向反转后，4 位与 2 位等价，因此不会产生额外的构造异构体。

绘制结构时，画一个正方形表示四碳环，并分别将两个 —C(=O)OH 基团连接在同一个顶点、两个相邻顶点或两个相对顶点上。表示原子连接关系的 SMILES 已在答案中给出。这三种化合物的分子式均为 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ 。

5.2 — 立体异构体及其画法

采用正方形投影式，其中 C1 位于左上方，C2 位于右上方，C3 位于右下方，C4 位于左下方。将连接羧基的键向外画出：从 C1 指向左上方，从 C2 指向右上方。

实楔形键指向读者；虚楔形键背向读者。每个立体中心上连接氢原子的键应采用与连接羧基的键相反的楔形类型。

异构体	C1 上连接羧基的键	C2 上连接羧基的键	相对构型
I	实楔形键	实楔形键	顺式： 两个基团位于同一面
II	实楔形键	虚楔形键	反式： 两个基团位于相反的两面

异构体	C1 上连接羧基的键	C2 上连接羧基的键	相对构型
III	虚楔形键	实楔形键	反式：两个基团位于相反的两面

这些描述与答案中的立体化学 SMILES 相对应。实际的环丁烷环可以呈折叠状；正方形投影式指定了构型，但并未指定某一种具体的折叠构象。

分子中有两个立体生成中心，因此可能的构型组合为

$$(R, R), (S, S), (R, S), (S, R).$$

这两个中心所处的位置在对称性上等价。因此，顺式构型 (R, S) 和 (S, R) 描述的是同一种内消旋化合物 I。所以，将两个连接羧基的键均画成虚楔形键，得到的也是 I 的另一种表示方式。

反式构型 (R, R) 和 (S, S) 描述的是两种不同的手性化合物 II 和 III。因此，共有三种构型立体异构体。

5.3 — 立体化学关系

镜面反射使两个立体中心的构型均反转：



因此，II 和 III 是不能重合的镜像，即对映异构体。

I 的取代基呈顺式排列，而 II 和 III 的取代基呈反式排列。I 不是任何一种反式异构体的镜像。因此：

- I/II：非对映异构体。
- I/III：非对映异构体。

5.4 — 用化学方法确定相对构型

采用在保持立体中心构型的脱水条件下形成环状酸酐的反应。

在顺式酸 I 中，两个羧基位于同一面，可以发生分子内脱水。生成的五元酸酐环由环丁烷中两个相邻的碳原子、两个羧基碳原子和桥连氧原子组成。

产物为顺式环丁烷-1,2-二羧酸酐，也称为顺式-3-氧杂双环[3.2.0]庚烷-2,4-二酮，其 SMILES 为 O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12。

配平后的脱水反应方程式为



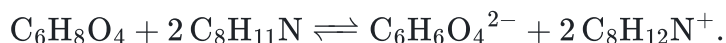
脱去的分子为水， H_2O 。

反式酸的羧基位于相反的两面。在保持两个立体中心构型的情况下，它们不能通过相应的直接闭环反应生成这种顺式稠合酸酐。因此，是否易于形成环状酸酐可用于区分顺式 I 与反式 II 和 III。必须避免引起差向异构化的条件，因为差向异构化后形成酸酐并不能确定起始物的构型。

5.5 — 分离对映异构体

II 和 III 在非手性环境中具有相同的物理性质，包括在非手性溶剂中的溶解度。要拆分它们，需要引入一种对映纯试剂，将它们转化为非对映异构的盐。

例如，可使用 (S) -1-苯基乙-1-胺，C[C@H](N)c1ccccc1，作为拆分用的碱。每当量二羧酸使用两当量碱时，适用于任一酸对映异构体的配平质子转移反应方程式为

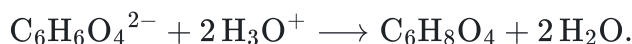


盐的组成离子为：

离子	立体化学 SMILES
(<i>S</i>)-1-苯基乙基铵离子	<chem>C[C@H]([NH3+])c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)-环丁烷-1,2-二羧酸根离子	<chem>O=C([O-])[C@H]1[C@H](C(=O)[O-])CC1</chem>
(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)-环丁烷-1,2-二羧酸根离子	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@@H](C(=O)[O-])CC1</chem>

每种盐均含有两个由拆分碱形成的阳离子和一个酸的二价阴离子。这两种盐互为非对映异构体，因为碱的构型保持不变，而酸的两个立体中心的构型均反转。

选择一种使两种盐的溶解度具有足够大差异的溶剂，通过**分步结晶**将它们分离。将每种纯化后的盐分别酸化，即可重新得到其对应的酸对映异构体。使用**水合氢离子**， $[\text{OH}_3^+]$ ，时，配平后的净离子方程式为



这样即可分别回收 II 和 III，且不改变其立体中心的构型。

5.6 — 根据 CIP 规则确定绝对构型

在任一立体中心上，直接连接的原子均为三个碳原子和一个氢原子。因此，氢的优先次序最低。比较与各个待比较碳原子相连的原子，并按照 CIP 规则的复制原子约定处理双键：

相连基团或沿环的方向	下一层级比较的原子	优先次序
羧基碳原子	(O, O, O)	1
经由另一个带取代基碳原子的环路径	(C, C, H)	2
经由相邻亚甲基碳原子的环路径	(C, H, H)	3
氢	—	4

因此，优先次序为：

- 在 **C1** 处：—COOH > 经由 C2 的路径 > 经由 C4 的路径 > H。
- 在 **C2** 处：—COOH > 经由 C1 的路径 > 经由 C3 的路径 > H。

当优先次序为 4 的基团背向读者时， $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 的顺序若为顺时针，则构型为 *R*；若为逆时针，则构型为 *S*。如果优先次序为 4 的基团指向读者，则将判定结果反转。

将此规则应用于 5.2 中指定的结构图：

异构体	C1	C2	完整构型标记
I	<i>R</i>	<i>S</i>	顺式-(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)，内消旋
II	<i>R</i>	<i>R</i>	反式-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
III	<i>S</i>	<i>S</i>	反式-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)

解答已与官方解答核对。

题目 6：脂肪、脂肪酸和磷脂

脂肪（脂质）含有非极性（疏水性）基团和极性（亲水性）基团。不溶于水的脂质具有重要的生物学功能。

6.1 画出 Z-十八碳-9-烯酸（油酸）、十八烷酸（硬脂酸）和十六烷酸（棕榈酸）的结构。

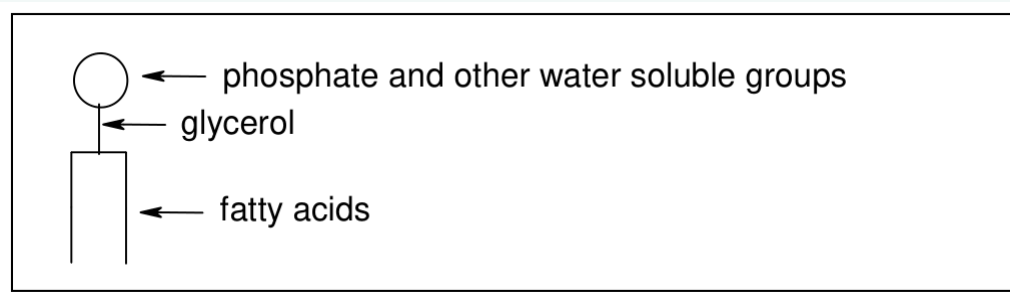
6.2 使用第 6.1 部分中的这三种脂肪酸，画出一一种可能的三酰甘油结构。

6.3 写出第 6.2 部分中所画三酰甘油在 NaOH 水溶液中发生水解反应的方程式。给出从该甘油酯中水解出其中一种脂肪酸的反应机理。

6.4 下列脂肪酸中， $C_{21}H_{43}COOH$ 、 $C_{17}H_{35}COOH$ 和 $C_5H_{11}COOH$ ，哪一种在水中的溶解度最小？

6.5 磷脂是一类重要的生物有机化合物。画出由第 6.2 部分中所画三酰甘油衍生的磷脂酸的结构。

6.6 磷脂常用下图表示：



i) 临摹上图，并在图中标出亲水基团和疏水基团。

ii) 使用上述图示，画出六个相同磷脂分子在水中缔合的两种可能形式。

iii) 生物膜由磷脂双分子层构成。使用上述图示画出这种膜模型。

iv) 这样的模型 (iii) 并不完整。这类生物膜中还含有哪些其他生物大分子？

题目译自官方英文原文。

答案

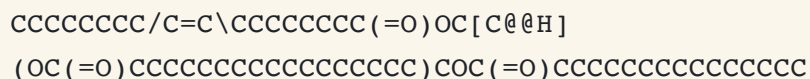
• 6.1

• 油酸，(9Z)-十八碳-9-烯酸： CCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)O

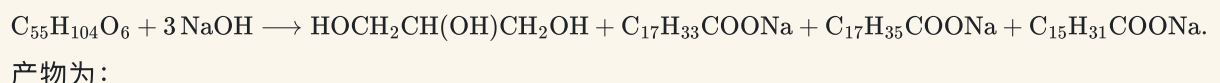
• 硬脂酸，十八烷酸： CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O

• 棕榈酸，十六烷酸： CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O

• 6.2 一种可能的结构是 1-油酰基-2-硬脂酰基-3-棕榈酰基-sn-甘油：



• 6.3 完全碱性水解的反应为：



• 甘油： OCC(O)CO

• 油酸钠： CCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]

• 硬脂酸钠： CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]

• 棕榈酸钠： CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]

反应机理为：氢氧根离子加成到酯羰基上，四面体中间体解离并脱去由甘油衍生的醇盐离子，随后通过质子转移生成羧酸根离子。

- **6.4 二十二烷酸（山嵛酸）**， $C_{21}H_{43}COOH$ ，溶解度最小：
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O
- **6.5 保留油酰基和硬脂酰基**，可得到 **1-油酰基-2-硬脂酰基-sn-甘油-3-磷酸**，这是一种磷脂酸：
CCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COP(=O)(O)O
- **6.6(i)** 极性头部具有**亲水性**；两条烃链尾部具有**疏水性**。
- **6.6(ii)** 两种示意排列分别为**类胶束聚集体**，其中六个头部朝外、尾部朝内，以及**双分子层片段**，其中相对的两个单分子层各含三个分子。
- **6.6(iii)** 膜双分子层的极性头部朝向两侧的水性介质，烃链尾部则紧密排列在内部。
- **6.6(iv)** **蛋白质**是主要的其他生物大分子。膜还带有连接在蛋白质和脂质上的糖链。

解答

6.1

对每种脂肪酸，从羧基碳原子开始编号，该碳原子为 C1。

脂肪酸	结构简式	结构说明
油酸	$HOOC-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$	含十八个碳原子，C9 与 C10 之间有一个 <i>Z</i> 构型双键。
硬脂酸	$HOOC-(CH_2)_{16}-CH_3$	含十八个碳原子，无碳碳双键。
棕榈酸	$HOOC-(CH_2)_{14}-CH_3$	含十六个碳原子，无碳碳双键。

画油酸结构时，将两个碳链取代基置于双键的**同侧**；因此，连接在双键碳原子上的两个氢原子位于另一侧。其 SMILES 中的 /C=C\ 记号指定了这种 *Z* 几何构型。它并不规定其余单键的构象。

6.2

三酰甘油中，甘油的三个羟基全部被酯化。每种酸各取一个残基：

甘油位置	连接的酰基
C1	油酰基
C2	硬脂酰基
C3	棕榈酰基

画所选结构时，将甘油碳链竖直放置，C1 位于 C2 上方，C3 位于其下方。甘油的每个氧原子都通过酯键 $-O-C(=O)-$ 与相应的脂肪酸残基相连。

为明确表示答案中编码的立体异构体，采用 Fischer 投影式，将中央碳原子上的氢置于右侧，硬脂酰氧基取代基置于左侧。水平键朝向观察者，竖直键背向观察者。保持油酰基中的双键为 *Z* 构型。

所得分子的分子式为 $C_{55}H_{104}O_6$ 。三个酰基的其他排列方式也可以接受。

6.3

在水 O 中，氢氧化钠 $[\text{Na}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ 提供发起进攻的**氢氧根离子** $[\text{OH}^-]$ 。每个酯基消耗一个氢氧根离子，因此完全水解消耗三个当量。

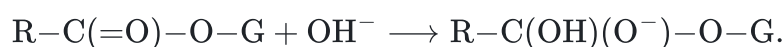
“答案”部分中的配平方程式生成甘油和三种**羧酸钠盐**。在碱性水溶液中，游离脂肪酸不会作为最终产物保留下来。

考虑**甘油 C3 位的棕榈酰酯**的断裂。为说明机理，令：

- R 表示棕榈酰基中的烃链，即 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}^-$ 。
- G-OH 表示 **1-油酰基-2-硬脂酰基-sn-甘油**，即脱去 C3 位酰基后的产物：
CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)CO

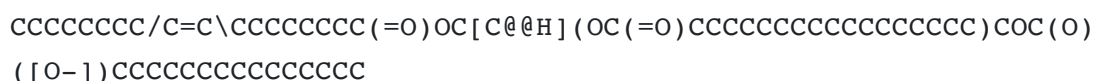
于是，参与反应的酯可写为 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{G}$ 。

1. 亲核加成



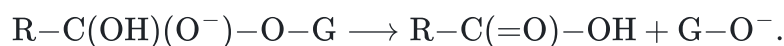
画一条电子流向箭头，从氢氧根离子氧原子上的一对孤电子指向羰基碳原子；再画一条箭头，从羰基的 π 键指向其氧原子。

所得的**四面体氧负离子中间体**为：



羰基的任一面都可受到进攻；这里不指定这一暂时形成的四面体中心的构型。

2. 四面体中间体的解离

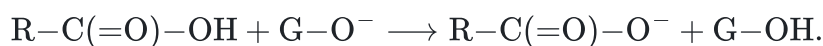


画一条箭头，从带负电的氧原子上的一对孤电子指向羰基碳原子，以恢复羰基键。同时，将酰基碳原子与甘油氧原子之间的键电子移向离去的氧原子。

这一步生成棕榈酸，其 SMILES 已列于 6.1 中，并生成 **1-油酰基-2-硬脂酰基-sn-甘油**的 **C3 位醇盐离子**：



3. 质子转移



醇盐离子的氧原子接受羧酸的质子；羧酸中氧氢键的电子保留在其氧原子上。

这次断裂的产物是上文定义的二酰甘油和**棕榈酸根离子**：



生成由共振稳定的羧酸根离子，使皂化反应在这些条件下实际上不可逆。其余两个酯基发生类似的断裂，最终生成甘油、油酸根离子和硬脂酸根离子。**钠离子** $[\text{Na}^+]$ 充当反离子。

6.4

包括羧基碳原子在内，这三种酸分别含有 22、18 和 6 个碳原子。它们分别是二十二烷酸、硬脂酸和**己酸** CCCCC(=O)O。

它们都具有相同的极性羧基，但非极性烃链的长度差别很大。链长增加会使水合更不利。因此，链最长的酸，即二十二烷酸， $C_{21}H_{43}COOH$ ，在水中的溶解度最小。

6.5

磷脂酸的甘油骨架上含有两个脂肪酸酯基和一个磷酸单酯基。

以所选的三酰甘油为起点：

- 保留 C1 位的油酰酯。
- 保留 C2 位的硬脂酰酯。
- 将 C3 位的棕榈酰酯替换为磷酸酯，使末端基团变为 $-CH_2-O-P(=O)(OH)_2$ 。

采用与 6.2 中相同的甘油立体化学排列，并保持油酰基中的双键为 *Z* 构型。这样便得到“答案”部分中以 SMILES 表示的磷脂酸。

该 SMILES 表示完全质子化的酸。其磷酸头部可在水溶液中电离。

6.6(i)

在给定的符号上：

- 将代表磷酸基团和其他极性头部基团的**圆圈**标为**亲水性**。
- 将代表脂肪酸残基中烃链部分的**两条长尾线**标为**疏水性**。

甘油和酯基区域构成极性头部与烃链尾部之间的界面。

6.6(ii)

两幅图的画法如下：

1. **胶束排列：** 沿一个圆周等间隔放置六个代表头部的圆圈。从每个头部引出两条尾部，均朝内指向共同的中央区域。这样，六个极性头部都朝向周围的水，而尾部在内部聚集。
2. **双分子层片段：** 在上方的水平行中放置三个代表头部的圆圈，尾部朝下。在下方一行再放置三个代表头部的圆圈，尾部朝上。两组尾部在中间相接；上下两侧的头部分别与两侧的水接触。

这些是缔合方式的示意图。双尾磷脂通常更倾向于形成双分子层，而非小型球状胶束。

6.6(iii)

将第二种排列延伸为两个连续且相对的单分子层。从上到下，图中应依次表示：

1. 水性介质。
2. 一排极性头部。
3. 朝下的尾部。
4. 来自相对单分子层的朝上的尾部，在疏水内部与第一组尾部相接。
5. 第二排极性头部。
6. 另一侧的水性介质。

因此，膜以亲水表面朝向两侧的水性区室，并将烃链包埋在双分子层内部。

6.6(iv)

模型中缺少的主要生物大分子是**蛋白质**。整合膜蛋白嵌入双分子层中，其中一些完全贯穿双分子层；外周膜蛋白则与膜表面结合。

糖链也作为糖蛋白和糖脂的组成部分存在，通常位于非胞质侧表面。这些名称描述的是物质类别，而非确定的分子结构，因此，在不知道其序列和连接方式的情况下，无法指定唯一的 SMILES。

解答已与官方解答核对。