

IChO 1990

理论题与解答 · 法国巴黎 · 7 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1990/

题目 1：磷酸

磷元素在自然界中以磷酸盐的形式存在于成分复杂的矿物磷灰石中。这种矿物除磷酸盐外，还含有二氧化硅和下列离子： Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 和 F^- 。

假设这种矿物是磷酸三钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、硫酸钙、氟化钙、碳酸钙和二氧化硅的混合物。

为了用作肥料，人们制备了可溶于水的磷酸二氢钙 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。为此，用磷酸和硫酸的混合液处理磷灰石。这一操作同时除去了大部分杂质。

对一种磷灰石进行元素分析，得到以下结果；除氟以外，各元素的含量均按其以氧化物形式存在进行折算：

	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	SO ₃	CO ₂
质量百分数	47.3	28.4	3.4	3.4	3.5	6.1

操作 1 – 取质量为 m_0 的该矿物样品，用 50.0 cm^3 含有 $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ 磷酸和 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸的溶液处理。将混合物加热至约 70°C ，使其完全脱水，同时避免温度升至 90°C 以上。由于会释放有毒气体，此操作在通风橱中进行。将干燥残渣研磨并称量；所得残渣的质量为 m_1 。

在这些条件下，磷酸盐只生成磷酸二氢钙 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ，而二氧化硅和硅酸盐不发生反应。

操作 2 – 取 1.00 g 该残渣，在 40°C 下用 50.0 cm^3 水处理，然后过滤、干燥并称量。所得残渣的质量为 m_2 。这一新残渣主要含有石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其溶解度在 20°C 至 50°C 之间可视为恒定，等于 2.3 g dm^{-3} 。

1.1 写出所涉及反应的配平方程式。

1.2 如果所有反应均按化学计量关系进行，应取多少质量的磷灰石作为起始原料？

以 m_0 的所取磷灰石为起始原料，得到 $m_1 = 5.49 \text{ g}$ 残渣。

1.3 理论上应得到多少质量的残渣？

1.4 这一结果是由于残渣中存在原本预计不会出现的产物。请给出其中两种在这些实验条件下能合理解释数据的产物。

工业上通常以氧化物的百分含量表示分析结果和产率。磷含量按其以 P_2O_5 形式存在进行折算。

若 n_2 为所得可溶性产物的物质的量， n_1 为以酸的形式加入的物质的量， n_0 为加入的磷灰石的物质的量，则产率为：

$$r_{\text{exp}} = \frac{n_2}{n_1 + n_0} 100$$

在滤器上得到 $m_2 = 0.144 \text{ g}$ 残渣。

1.5 计算 r_{exp} 。

1.6 实验产率超过 100%。计算一个更接近实际产率的 r 值。

相对原子质量：P: 31; Ca: 40; O: 16; H: 1; F: 19; C: 12; Si: 28; S: 32。

pK 值:

$$\frac{\text{HSO}_4^-}{\text{SO}_4^{2-}} = 2 \quad \frac{\text{HF}}{\text{F}^-} = 3 \quad \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 2 \quad \frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{\text{HPO}_4^{2-}} = 7 \quad \frac{\text{HPO}_4^{2-}}{\text{PO}_4^{3-}} = 12$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 酸处理生成磷酸二氢钙、硫酸钙、氟化氢和二氧化碳。水洗使磷酸二氢钙溶解，并使石膏部分溶解。配平的方程式和 SMILES 见解答 1.1。
- 1.2 由酸当量平衡得 $m_0 = 2.79 \text{ g}$ 。
- 1.3 由总质量平衡得 $m_{1,\text{theor}} = 5.39 \text{ g}$ ，其中将矿物中未明确归属的物质作为非挥发性物质保留。
- 1.4 两种合理的产物是石膏， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $[\text{Ca}+2].\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])[\text{O}-].\text{O}.\text{O}$ ，以及一水合磷酸二氢钙， $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $[\text{Ca}+2].\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}-].\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}-].\text{O}$ 。
- 1.5 $r_{\text{exp}} \approx 111.1\%$ 。
- 1.6 直接扣除已溶解的石膏质量，可得近似校正值 $r \approx 96.2\%$ 。若操作 1 中的超额质量全部为残留水，明确计入水合物中的水后，得到约 99% 。下文解释两者的区别以及题面所给数据的局限性。

解答

1.1 — 反应

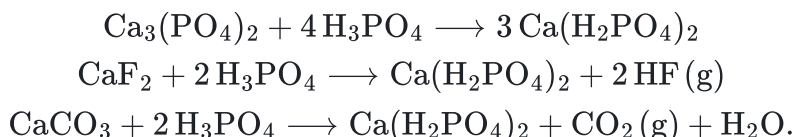
下列表示方法明确了下文使用的分子种类和离子化合物的化学式单元。对于晶态盐，用点分隔的 SMILES 并不描述晶格或配位几何构型。

物质	SMILES
磷酸， H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
硫酸， H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
磷酸三钙， $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	<chem>[Ca+2].[Ca+2].[Ca+2].O=P([O-])([O-])[O-].O=P([O-])([O-])[O-]</chem>
磷酸二氢钙， $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	<chem>[Ca+2].O=P(O)(O)[O-].O=P(O)(O)[O-]</chem>
硫酸钙， CaSO_4	<chem>[Ca+2].O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
氟化钙， CaF_2	<chem>[Ca+2].[F-].[F-]</chem>
碳酸钙， CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>
氟化氢，HF	<chem>[H]F</chem>
二氧化碳， CO_2	<chem>O=C=O</chem>
水， H_2O	<chem>O</chem>

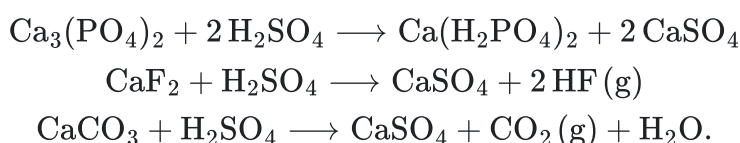
物质	SMILES
钙离子, Ca^{2+}	[Ca+2]
磷酸二氢根离子, H_2PO_4^-	O=P(O)(O)[O-]
硫酸根离子, SO_4^{2-}	O=S(=O)([O-])[O-]

二氧化硅是具有延展网络结构的固体；单个分子的 SMILES 无法表示其结构。这里的 P_2O_5 是报告分析结果时使用的折算形式，并非反应生成的分子产物。

与磷酸反应的配平方程式为



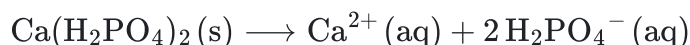
与硫酸的相应反应为



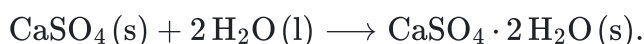
这些方程式给出了各组分与混酸反应时可能发生的、符合配平关系的反应；每种组分并非必须只与一种酸反应。

根据所给的 pK 值，在这些转化中，可按每个磷酸分子提供一个酸性质子、每个硫酸分子提供两个酸性质子来计算。磷酸根转化为磷酸二氢根，氟离子转化为氟化氢，碳酸根释放出二氧化碳和水。挥发性产物的逸出有助于转化的进行。在题目给定的模型中，氟化氢是有害气态产物。

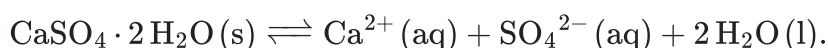
在操作 2 中，



而硫酸钙发生水合：



石膏发生有限程度的溶解：



按照题目规定，二氧化硅和硅酸盐不发生反应。

1.2 所需磷灰石的质量

加入的酸的物质的量为

$$\begin{aligned}n(\text{H}_3\text{PO}_4) &= (0.0500 \text{ dm}^3)(0.500 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0250 \text{ mol}, \\ n(\text{H}_2\text{SO}_4) &= (0.0500 \text{ dm}^3)(0.100 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.00500 \text{ mol}.\end{aligned}$$

因此，可供反应的酸当量总量为

$$N_{\text{acid}} = 0.0250 + 2(0.00500) = 0.0350 \text{ mol}.$$

所需酸量可直接由磷酸盐、氟化物和碳酸盐的分析结果求得：

组分	每克矿物中的物质的量	每摩尔所需的酸当量
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\frac{0.284}{142} = 0.002000 \text{ mol g}^{-1}$	4

组分	每克矿物中的物质的量	每摩尔所需的酸当量
CaF ₂	$\frac{0.034}{38} = 0.00089474 \text{ mol g}^{-1}$	2
CaCO ₃	$\frac{0.061}{44} = 0.00138636 \text{ mol g}^{-1}$	2

一摩尔磷酸三钙所含的磷相当于一摩尔 P₂O₅ 中的磷。在此模型中，硫酸钙和二氧化硅不消耗酸。

因此，

$$m_0 \left[4 \frac{0.284}{142} + 2 \frac{0.034}{38} + 2 \frac{0.061}{44} \right] = 0.0350.$$

方括号内的表达式等于 0.0125622 mol g⁻¹，由此得到

$$\boxed{m_0 = 2.78614 \text{ g} \approx 2.79 \text{ g}}.$$

题面所给的分析结果与五组分组成并不完全一致。在后续计算中，将矿物中未明确归属的质量作为非挥发性物质处理。

1.3 — 理论残渣质量

加入的酸溶质总质量为

$$m_{\text{acids}} = (0.0250)(98) + (0.00500)(98) = 2.940 \text{ g}.$$

完全转化时释放出氟化氢、二氧化碳以及碳酸盐反应生成的水：

$$n(\text{HF}) = \frac{0.034m_0}{19} = 0.00498572 \text{ mol},$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = \frac{0.061m_0}{44} = 0.00386260 \text{ mol}.$$

它们的质量为

$$m(\text{HF}) = 0.0997143 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.169954 \text{ g},$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = 0.0695268 \text{ g}.$$

作为溶剂的水也会蒸发，不计入最终的干燥质量。因此，

$$\begin{aligned} m_{1,\text{theor}} &= m_0 + m_{\text{acids}} - m(\text{HF}) - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} \\ &= 2.78614 + 2.940 - 0.0997143 - 0.169954 - 0.0695268 \\ &= \boxed{5.38694 \text{ g} \approx 5.39 \text{ g}}. \end{aligned}$$

实测残渣质量比理论值大

$$\Delta m = 5.49 - 5.38694 = 0.10306 \text{ g}.$$

1.4 — 两种合理的非预期产物

加热至约 70 °C 可以除去游离水，但可能保留结晶水。两种合理的产物是答案中指出的水合物：



以及



它们保留的水使实测质量大于按无水物计算的质量。

若全部超额质量均为水，则其物质的量仅为

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{retained}} = \frac{0.10306}{18} = 5.73 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

硫酸钙和磷酸二氢钙各自的量都足够多，其中任一种发生部分水合即可解释这一超额质量。仅凭称量，无法确定存在的是哪一种水合物，或何种水合物混合物。

1.5 — 表观实验产率

按最初的重量分析解释，将 1.00 g 样品中减少的全部质量都归于磷酸二氢钙：

$$m_{\text{soluble, sample}} = 1.00 - 0.144 = 0.856 \text{ g.}$$

对于整批 5.49 g 物料，

$$m_{\text{soluble, batch}} = \frac{5.49}{1.00}(0.856) = 4.69944 \text{ g.}$$

相关的摩尔质量为

$$M(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 234 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{P}_2\text{O}_5) = 142 \text{ g mol}^{-1}.$$

每摩尔磷酸二氢钙的含磷量相当于一摩尔 P_2O_5 。因此，以氧化物质量表示的表观回收量为

$$m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{apparent}} = 4.69944 \frac{142}{234} = 2.85180 \text{ g.}$$

投入的磷总量包括矿物中的磷和加入的磷酸中的磷：

$$\begin{aligned} m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{input}} &= 0.284m_0 + \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2}(142) \\ &= (0.284)(2.78614) + \frac{0.0250}{2}(142) \\ &= 2.56626 \text{ g.} \end{aligned}$$

因此

$$r_{\text{exp}} = \frac{2.85180}{2.56626} 100 = 111.13\% \approx 111.1\%.$$

这是表观产率，因为溶解的物质并非全部都是磷酸二氢钙。

1.6 — 对石膏溶解的校正

根据石膏的溶解度，在 50.0 cm^3 水中溶解的石膏质量为

$$m_{\text{gypsum, dissolved}} = (2.3 \text{ g dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.115 \text{ g.}$$

样品中有足够的硫酸盐，可使溶解量达到这一数值：整批物料含有

$$n_{\text{sulphate, total}} = 0.00500 + \frac{0.035m_0}{80} = 0.00621893 \text{ mol,}$$

相当于每 1.00 g 样品中约有 0.195 g 石膏。

一种简单的直接质量校正就是从表观可溶物中扣除已溶解的石膏：

$$m_{\text{phosphate, sample}} \approx 0.856 - 0.115 = 0.741 \text{ g.}$$

由此得到

$$r \approx \frac{(5.49)(0.741)(142/234)}{2.56626} 100 = 96.20\% \approx 96.2\%.$$

这一校正消除了产率超过 100% 的主要原因，但由于存在水合物中的水，它只是近似的重量分析校正。

若明确核算，0.115 g 已溶解的石膏仅相当于

$$0.115 \frac{136}{172} = 0.0909302 \text{ g}$$

无水硫酸钙。仅扣除这一质量，得到 99.32%。

更完整的质量平衡还可以纳入 1.4 中关于水合物的解释。假设：

- 操作 1 中的超额质量 0.10306 g 全部为残留水；
- 留在滤器上的硫酸盐为石膏；
- 其他非磷酸盐物质均不溶。

对于整批物料，已溶解的硫酸盐的物质的量为

$$n_{\text{sulphate,dissolved}} = \frac{5.49}{1.00} \frac{0.115}{172} = 0.00367064 \text{ mol.}$$

因此，已溶解的无水硫酸钙质量为

$$m_{\text{sulphate,dissolved}} = (136)(0.00367064) = 0.499207 \text{ g.}$$

最终石膏滤饼中保留的水的质量为

$$\begin{aligned} m_{\text{water,filter}} &= 36 (0.00621893 - 0.00367064) \\ &= 0.0917386 \text{ g.} \end{aligned}$$

因此，质量损失包括已溶解的磷酸盐、已溶解的无水硫酸盐以及水合物中水的净损失。解得无水磷酸盐的质量为

$$\begin{aligned} m_{\text{phosphate,dissolved}} &= 4.69944 - 0.499207 - 0.103059 + 0.0917386 \\ &= 4.18891 \text{ g.} \end{aligned}$$

因此，在这些附加假设下，

$$r = \frac{4.18891(142/234)}{2.56626} 100 = 99.05\% \approx 99.1\%.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：离子溶液——铜盐的水溶液

本部分讨论水合 Cu^{2+} 离子的酸性及氢氧化物的沉淀。

考虑浓度为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 的硝酸铜(II)溶液。该溶液的 pH 为 4.65。

2.1 写出水合 Cu^{2+} 离子形成其共轭碱的反应方程式。

2.2 计算相应共轭酸碱对的 pK_a 。

氢氧化铜(II)的溶度积为 $K_{sp} = 1 \times 10^{-20}$ 。

2.3 在所讨论的溶液中，氢氧化物 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在什么 pH 值下开始沉淀？通过说明该水合 Cu^{2+} 离子的共轭碱含量可忽略不计，论证你的计算是合理的。

铜(I)离子的歧化

Cu^+ 离子涉及两个氧化还原电对：



标准电极电势 $E_1^0 = +0.52 \text{ V}$



标准电极电势 $E_2^0 = +0.16 \text{ V}$

2.4 写出铜(I)离子歧化的反应方程式，并计算相应的平衡常数。

2.5 将 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 的铜(I)溶于 1.0 dm^3 水中，计算所得溶液的组成（以 mol dm^{-3} 表示）。

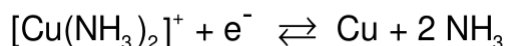
2.6 除 Cu^+ 离子外，列举两种也能在水溶液中发生歧化的化学物种；写出反应方程式，并描述可观察到歧化反应的实验条件。

考虑氧化铜(II) Cu_2O 与浓度为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 Cu^{2+} 离子溶液接触时的稳定性。氧化铜(II)的溶度积为 $K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-15}$

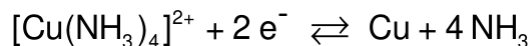
2.7 计算 Cu_2O 开始稳定存在时的 pH 值。举出一个可以观察到 Cu_2O 沉淀生成的简单实验。

涉及 Cu^+ 和 Cu^{2+} 离子的配合物形成

2.8 配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的解离常数为 $K_D = 1 \times 10^{-11}$ 。计算下列电对的标准电极电势：



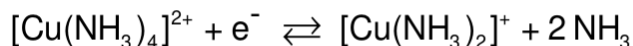
2.9 下列电对的标准电极电势为



$E_3^0 = -0.02 \text{ V}$ 。

计算配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的解离常数。

2.10 由此推导下列电对的标准电极电势：



阳离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 是否发生歧化？

题目译自官方英文原文。

答案

主要数值答案采用常用的室温近似值 $pK_w = 14.00$ 和 $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ 。采用 0.05916 V 得到的结果也列于解答中的表格内。名称和 SMILES 也汇总于解答中。

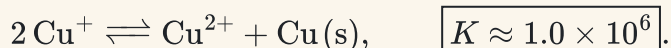
• 2.1



• 2.2 $pK_a = 7.30$ 。

• 2.3 $\text{pH} = 5.00$ 。共轭碱约占溶解态铜(II)的 0.50%。

• 2.4

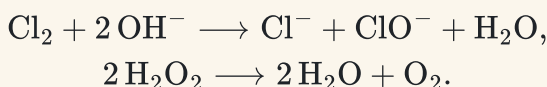


• 2.5 在仅考虑歧化的模型中,

$$[\text{Cu}^+] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

约有 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的金属铜析出。

• 2.6 两个例子是氯气在冷的稀碱水溶液中的反应, 以及过氧化氢受热时的反应:

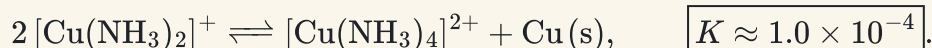


• 2.7 $\text{pH} = 3.00$; 高于这一界限时, 氧化铜(I)对歧化反应而言是稳定的。在碱性水溶液中, 将新制的氢氧化铜(II)沉淀与乙醛一起温热, 可生成砖红色的氧化铜(I)。

• 2.8 $E^\circ = -0.14 \text{ V}$ 。

• 2.9 $K_D = 1.0 \times 10^{-12}$ 。

• 2.10 $E^\circ = +0.10 \text{ V}$ 。歧化反应受到强烈抑制:

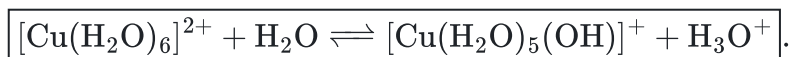


解答

以相对于 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 的浓度近似表示活度; 纯固体和水的活度为 1。因此, 代入下列平衡表达式的浓度均为以 mol dm^{-3} 为单位时的数值。使用简单的铜离子化学式时, 默认其处于水合状态。

2.1 — 共轭碱的形成

按惯例将水合铜(II)离子写成六水合配离子,



一个配位水分子失去一个质子。其氧原子仍以羟基配体的形式参与配位, 因此配离子的电荷由 +2 降为 +1。铜的氧化态仍为 +2。

因此, 共轭碱为五水合羟基合铜(II)离子。

2.2 — 酸解离常数

令 $C = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 。由测得的 pH 得

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.65} = 2.2387 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

每发生一次水解, 就生成一个共轭碱离子和一个水合氢离子。水的自电离仅贡献

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{h} = 4.47 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3},$$

因此，共轭碱的浓度实际上可取为 h ，剩余酸的浓度为 $C - h$ 。于是，

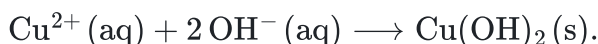
$$K_a \simeq \frac{h^2}{C - h} = \frac{(2.2387 \times 10^{-5})^2}{1.00 \times 10^{-2} - 2.2387 \times 10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-8}.$$

因此，

$$\boxed{pK_a = -\log_{10} K_a = 7.30}.$$

2.3 — 氢氧化铜(II)的沉淀

沉淀反应为



在开始沉淀时，

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = K_{sp}.$$

先将游离铜(II)的浓度取为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ，

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$\text{pOH} = 9.00, \quad \boxed{\text{pH} = 5.00}.$$

为检验这一近似，由酸碱平衡得

$$\frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.02 \times 10^{-8}}{10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-3}.$$

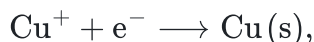
因此，共轭碱所占的分数为

$$\frac{5.02 \times 10^{-3}}{1 + 5.02 \times 10^{-3}} \approx 0.0050 = 0.50\%.$$

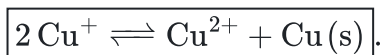
在沉淀计算中，其浓度可忽略不计。将其计入后，计算得到的起始沉淀 pH 仅变为约 5.001。

2.4 — 铜(I)的歧化

按歧化反应方向写出的两个相关半反应为



两者相加得



标准电池电势为

$$E_{\text{disp}}^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = 0.52 - 0.16 = 0.36 \text{ V}.$$

按所写反应式，每次反应转移一个电子，因此 $n = 1$ 。利用

$$\log_{10} K = \frac{nE_{\text{disp}}^{\circ}}{0.060},$$

可得

$$\log_{10} K = 6.00, \quad \boxed{K = 1.0 \times 10^6}.$$

平衡表达式为

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}^2}.$$

这一较大的数值解释了为什么水溶液中未形成配合物的铜(I)会发生大幅度歧化。

2.5 — 歧化后的组成

采用本小节引入的歧化平衡，铜(I)的初始浓度为

$$C_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

若生成 $x \text{ mol dm}^{-3}$ 的铜(II)，则生成等量的金属铜，同时消耗 $2x$ 的铜(I)：

$$[\text{Cu}^{2+}] = x, \quad [\text{Cu}^+] = C_0 - 2x.$$

因此，

$$10^6 = \frac{x}{(0.0100 - 2x)^2}.$$

解得

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^+] &= 7.046 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 4.965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

因此，保留适当的精度，

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^+] &\approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{Cu}^{2+}] &\approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

在 1.0 dm^3 中，约有 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的金属铜析出。

单独考虑铜(II)的水解，仅约有 0.3% 的溶解态铜(II)受到影响，因此此处忽略水解。本计算不考虑氧化物沉淀。

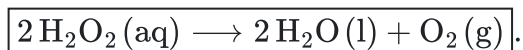
2.6 — 其他歧化反应

氯气。 将氯气通入冷的稀碱水溶液中：



氯的氧化态由 0 分别变为氯离子中的 -1 和次氯酸根离子中的 +1。低温、稀溶液条件有利于生成次氯酸根作为氧化产物。

过氧化氢。 温热过氧化氢水溶液：



氧的氧化态由过氧化物中的 -1 变为水中的 -2 和氧气中的 0。氧气的放出是可观察到的分解证据。

2.7 — 氧化铜(I)的稳定性及沉淀

在歧化与稳定存在的界限处，铜(I)的浓度满足

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}.$$

当 $[\text{Cu}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 时，

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^6}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

题目明确将该氧化物的溶度积定义为

$$[\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}.$$

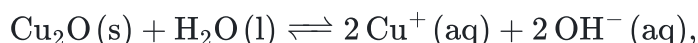
因此,

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-15}}{10^{-4}} = 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

且

$$\boxed{\text{pH} = 14.00 - 11.00 = 3.00}.$$

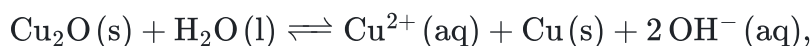
也可以由完整反应确定稳定区域的方向。氧化物的溶解反应为



其平衡常数为所给溶度积的平方:

$$K_{\text{diss}} = (10^{-15})^2 = 10^{-30}.$$

加上铜(I)的歧化反应, 得

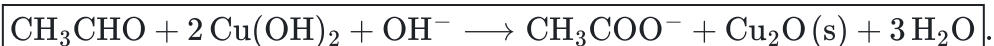


其平衡常数为

$$K_{\text{overall}} = 10^{-30} \times 10^6 = 10^{-24}.$$

当 pH 高于 3 时, 氢氧根离子浓度增大, 有利于平衡向左移动。因此, 氧化铜(I)对于这种分解是稳定的。

实验时, 可在碱性水溶液中, 将新制的蓝色氢氧化铜(II)沉淀与**乙醛**一起温热。乙醛提供将铜(II)还原为铜(I)所需的电子, 生成砖红色的氧化铜(I):



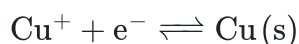
2.8 — 二氨合铜(I)的还原电势

该配合物按下式解离

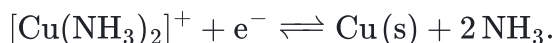


$$K_{D,I} = \frac{a_{\text{Cu}^+} a_{\text{NH}_3}^2}{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}} = 10^{-11}.$$

将此解离反应与



相加, 得到所需的半反应:



将标准吉布斯能相加, 得

$$-FE_8^\circ = -RT \ln K_{D,I} - FE_1^\circ.$$

因此,

$$E_8^\circ = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{D,I} = 0.52 + 0.060 \log_{10}(10^{-11}),$$

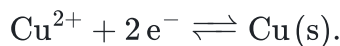
所以

$$E_8^\circ = -0.14 \text{ V}.$$

配合作用使铜(I)稳定, 从而使其还原为金属的过程变得较不利。

2.9 — 四氨合铜(II)的解离常数

首先求出下列反应的标准电势



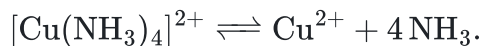
两个连续的单电子还原反应的电势分别为 0.16 和 0.52 V。将其吉布斯能相加, 得

$$-2FE^\circ = -F(0.16) - F(0.52),$$

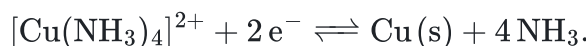
因此

$$E^\circ = \frac{0.16 + 0.52}{2} = 0.34 \text{ V}.$$

配合物的解离反应为



将其与双电子还原反应相加, 得



于是,

$$E_3^\circ = 0.34 + \frac{0.060}{2} \log_{10} K_{D,\text{II}}.$$

代入 $E_3^\circ = -0.02 \text{ V}$, 得

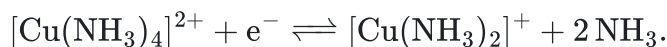
$$\log_{10} K_{D,\text{II}} = \frac{2(-0.02 - 0.34)}{0.060} = -12.$$

因此,

$$K_{D,\text{II}} = 1.0 \times 10^{-12}.$$

2.10 — 配合物之间的电势与歧化

所求的半反应为



将其与 2.8 中的半反应相加, 得到 2.9 中的双电子半反应。因此,

$$-2FE_3^\circ = -FE_{10}^\circ - FE_8^\circ,$$

所以

$$E_{10}^\circ = 2E_3^\circ - E_8^\circ = 2(-0.02) - (-0.14).$$

因此,

$$E_{10}^\circ = +0.10 \text{ V}.$$

铜(I)配合物的歧化反应应为



其标准电池电势为

$$E_{\text{disp,amm}}^{\circ} = E_8^{\circ} - E_{10}^{\circ} = -0.14 - 0.10 = -0.24 \text{ V},$$

由此得

$$\log_{10} K_{\text{disp,amm}} = \frac{-0.24}{0.060} = -4,$$

$$K_{\text{disp,amm}} = 10^{-4}.$$

因此，预计在标准条件下不会发生显著的歧化。这意味着歧化受到强烈抑制，并不要求平衡时产物浓度严格等于零。

作为独立核验，

$$K_{\text{disp,amm}} = K_{\text{disp}} \frac{K_{D,\text{I}}^2}{K_{D,\text{II}}} = 10^6 \frac{(10^{-11})^2}{10^{-12}} = 10^{-4}.$$

采用更精确的能斯特系数的影响

在 25°C 下统一采用 $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$ ，得到以下数值。化学结论不变。

小题	采用 0.05916 V 时的结果
2.4	$K = 1.2 \times 10^6$
2.5	$[\text{Cu}^+] = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
2.7	$\text{pH} = 3.04$
2.8	$E_8^{\circ} \approx -0.13 \text{ V}$
2.9	$K_{D,\text{II}} = 6.8 \times 10^{-13}$
2.10	$E_{10}^{\circ} \approx +0.09 \text{ V}$, $K_{\text{disp,amm}} = 1.8 \times 10^{-4}$

化学名称和 SMILES

下表对每种物种各列示一次。配合物 SMILES 中的箭头是 SMILES 的配位键扩展表示。

化学式	名称	SMILES
H_2O	水	O
H_3O^+	水合氢离子	[OH3+]
OH^-	氢氧根离子	[OH-]
NO_3^-	硝酸根离子	[O-][N+](=O)[O-]
Cu^+	铜(I)离子	[Cu+]
Cu^{2+}	铜(II)离子	[Cu+2]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	六水合铜(II)离子	[OH2]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	五水合羟基合铜(II)离子	[OH-]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
Cl_2	氯气	ClCl
Cl^-	氯离子	[Cl-]
ClO^-	次氯酸根离子	[O-]Cl
H_2O_2	过氧化氢	OO
O_2	氧气	O=O

化学式	名称	SMILES
CH_3CHO	乙醛	<chem>CC=O</chem>
CH_3COO^-	乙酸根（亦称醋酸根）离子	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
NH_3	氨	<chem>N</chem>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	二氨合铜(I)离子	<chem>[NH3]->[Cu+]<-[NH3]</chem>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	四氨合铜(II)离子	<chem>[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
Cu(s)	金属铜	<chem>[Cu]</chem>
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$	氢氧化铜(II)	<chem>[Cu+2].[OH-].[OH-]</chem>
$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	氧化铜(I)	<chem>[Cu+].[Cu+].[O-2]</chem>

固体的表示给出的是一个原子或形式上的离子化学式单元，并不描述晶格。裸离子的 SMILES 省略了水合。

显式写出的水合配离子采用六配位的畸变八面体模型。二氨合铜(I)近似呈直线形。在水溶液中的四氨合铜(II)中，四个氨配体的配位原子通常在赤道平面内近似呈正方形排列，轴向还有水分子配位。这些几何构型并未由 SMILES 指定。同样，oo 并不确定过氧化氢的扭转角，而 o=o 也不编码氧气的三重态自旋状态。

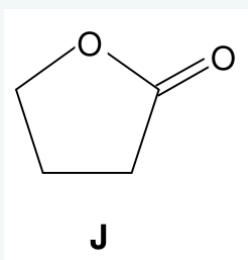
解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 3：有机合成——氟哌啶醇的合成

氟哌啶醇是一种强效抗精神病药，用于精神运动障碍及各种精神病的治疗。现提出该化合物的一条合成路线。

3.1 以苯和所有必需的无机物为原料，给出制备4-氯苯甲酸甲酯的合成方案。合成中必须使用重氮甲烷 (H2CN2)。

γ -丁内酯 (**J**) 是一种环状酯，其结构如下所示。



3.2 如何将 γ -丁内酯 **J** 转化为4-羟基丁酸 (**K**)？

3.3 将 **K** 转化为4-氯丁酰氯 (**L**)。

下述反应与氟哌啶醇工业合成中采用的反应不同，后者的合成路线相当复杂。

在无水乙醚中，用过量的乙烯基溴化镁处理4-氯苯甲酸甲酯，水解后得到 **M**。在无水条件下，在过氧化苯甲酰存在时，用过量的溴化氢处理 **M**，得到 **N**。**N** 与氨反应，生成4-(4-氯苯基)-4-羟基哌啶 (**O**)。

3.4 写出 **M**、**N** 和 **O** 的结构，并说明生成 **M** 的反应机理。

在适量的氯化铝存在下，L 与氟苯反应，主要生成酮 P (C₁₀H₁₀OFCl)。

3.5 画出 P 的结构，并说明反应机理。

3.6 各给出一种鉴定羰基的化学方法和物理方法。如何确定该羰基不属于醛基？

P 与 O 在碱性介质中按1：1的摩尔比反应，得到 H，其中仅含一个位于芳环上的氯原子。

3.7 给出 H，即氟哌啶醇的结构。

3.8 指出 K 的 ¹H NMR谱中各共振信号的多重性。假设相邻碳原子上质子之间的所有耦合常数均相同。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 将苯氯化；硝化并分离出对位异构体；还原硝基；重氮化；用氰基取代重氮基；水解腈；用重氮甲烷进行甲基化。产物为4-氯苯甲酸甲酯，COC(=O)c1ccc(Cl)cc1。
- 3.2 用氢氧化钠水溶液水解 J，然后酸化，得到 K，即4-羟基丁酸，O=C(O)CCCO。
- 3.3 用过量的五氯化磷处理 K，得到 L，即4-氯丁酰氯，O=C(Cl)CCCCl。
- 3.4
- M：3-(4-氯苯基)戊-1,4-二烯-3-醇，C=CC(O)(c1ccc(Cl)cc1)C=C。
- N：1,5-二溴-3-(4-氯苯基)戊-3-醇，OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr。
- O：4-(4-氯苯基)哌啶-4-醇，OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1。
- M 的生成涉及连续两次格氏加成，第一次加成后消去甲氧基负离子，最后进行质子化。
- 3.5 P 是4-氯-1-(4-氟苯基)丁-1-酮，O=C(CCCCl)c1ccc(F)cc1，由对位傅-克酰基化反应生成。
- 3.6 2,4-二硝基苯肼试验呈阳性，表明存在醛或酮的羰基；红外光谱在 1700 cm⁻¹ 附近出现强羰基吸收。托伦斯试验呈阴性，结合 ¹H NMR谱中无醛基质子信号，可确定该羰基为酮羰基。
- 3.7 H，即氟哌啶醇，是4-[4-(4-氯苯基)-4-羟基哌啶-1-基]-1-(4-氟苯基)丁-1-酮，O=C(CCCN1CCC(O)(c2ccc(Cl)cc2)CC1)c1ccc(F)cc1。
- 3.8 将 K 写为 HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-OH，三个亚甲基的共振信号依次为三重峰、五重峰、三重峰。假设质子交换迅速，醇羟基质子和羧酸质子通常给出两个宽单峰。

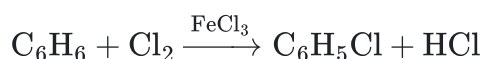
解答

3.1 — 4-氯苯甲酸甲酯的制备

经由芳香腈的路线可利用无机氰化物提供羧基碳。酯的甲基来自题目要求使用的重氮甲烷。

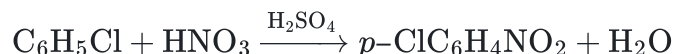
1. 苯的氯化。

以氯化铁为催化剂，苯 c1ccccc1 与氯气 Cl2 反应，生成氯苯 Clc1ccccc1：



2. 硝化并分离对位异构体。

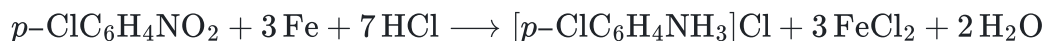
氯使苯环钝化，但将亲电取代定位于邻位和对位。因此，硝化生成混合物，从中分离出**1-氯-4-硝基苯**， $O=[N+](O)c1ccc(Cl)cc1$ ：



分离步骤必不可少：该方程式表示所需的对位反应分支，而不是只生成对位产物的选择性反应。

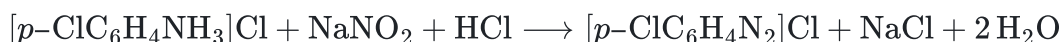
3. 硝基的还原。

铁和盐酸将硝基还原。在酸性介质中，产物为**4-氯苯胺盐酸盐**， $[NH_3+]c1ccc(Cl)cc1.[Cl-]$ ：



4. 重氮化。

在约 0–5 °C 下，用亚硝酸钠和盐酸反应，得到**氯化4-氯苯重氮盐**， $N#[N+]c1ccc(Cl)cc1.[Cl-]$ ：



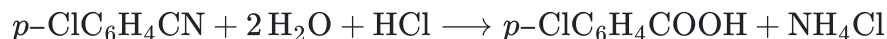
5. 桑德迈尔氰化反应。

氰化亚铜 $[Cu+].[C-]\#N$ 将重氮基替换为氰基，得到**4-氯苯甲腈**， $N\#Cc1ccc(Cl)cc1$ ：



6. 腈的水解。

在酸性水溶液中加热，得到**4-氯苯甲酸**， $O=C(O)c1ccc(Cl)cc1$ ：



7. 用重氮甲烷酯化。

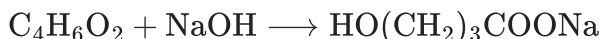
重氮甲烷 $C=[N+]=[N-]$ 将该酸转化为**4-氯苯甲酸甲酯**， $COC(=O)c1ccc(Cl)cc1$ ，同时放出氮气：



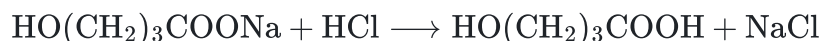
这条路线中，除明确要求使用的重氮甲烷外，所有加入的试剂均为无机物。

3.2 — 内酯的开环

J，即 γ -丁内酯，又名四氢呋喃-2-酮， $O=C1CCC(=O)O1$ ，是一种环状酯。氢氧化钠水溶液 $[Na+].[OH-]$ 通过酯的皂化反应使其开环：



产物为**4-羟基丁酸钠**， $[Na+].O=C([O-])CCC(=O)O$ 。酸化后得到 **K**，即**4-羟基丁酸**， $O=C(O)CCC(=O)O$ ：



从机理上看，氢氧根进攻酯的羰基碳。四面体中间体分解，使酰基碳与环上氧原子之间的键断裂；质子转移生成羟基羧酸根。

碱性水解通过形成羧酸根推动开环。酸化条件应温和，因为游离的羟基酸可重新环化为内酯，尤其是在加热时。

3.3 — 双官能团氯化物的制备

使用过量的**五氯化磷**， $ClP(Cl)(Cl)(Cl)Cl$ 。它将醇羟基和羧基中的羟基都替换为氯：

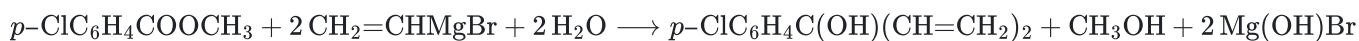


因此, L 为4-氯丁酰氯, $O=C(Cl)CCCCl$ 。含磷产物为三氯氧磷, $O=P(Cl)(Cl)Cl$ 。

两个氯原子的作用不同: 一个属于酰氯官能团, 另一个连接在末端的伯碳原子上。

3.4 — M、N 和 O 的结构及生成 M 的机理

M 的生成。 乙烯基溴化镁 $C=C[Mg]Br$ 提供碳原子具有亲核性的乙烯基。每个酯分子加成两当量:



该方程式表示加成及随后的水处理过程。其他产物为**甲醇** CO 和羟基溴化镁, 后者以离子形式表示为 $[Mg+2] \cdot [OH-] \cdot [Br-]$ 。

机理如下; 中间体的SMILES中省略了镁反离子。

1. 与镁相连的碳原子进攻酯的羰基碳, 同时羰基的 π 电子移向氧原子。生成的**四面体醇盐中间体**为 $C=CC([O-])(OC)Clccc(Cl)cc1$ 。
2. 氧原子的孤对电子重新形成羰基键, 与甲氧基氧原子相连的键断裂, 脱去**甲氧基负离子** $C[O-]$ 。酮中间体为**1-(4-氯苯基)丙-2-烯-1-酮**, $C=CC(=O)Clccc(Cl)cc1$ 。
3. 第二个乙烯基溴化镁分子进攻该酮的羰基碳, 生成**3-(4-氯苯基)戊-1,4-二烯-3-醇负离子**, $C=CC([O-])(Clccc(Cl)cc1)C=C$ 。
4. 水处理使醇盐质子化, 得到 **M**, 即**3-(4-氯苯基)戊-1,4-二烯-3-醇**, $C=CC(O)(Clccc(Cl)cc1)C=C$ 。

因此, **M** 的中心碳原子连接着一个羟基、一个对氯苯基和两个乙烯基。

N 的生成。 在过氧化苯甲酰 $O=C(Clcccc1)OOC(=O)Clcccc1$ 存在下, 溴化氢 Br 与每个乙烯基发生自由基反马尔科夫尼科夫加成:

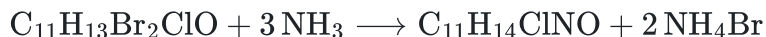


溴自由基加成到每个双键的末端碳原子上, 留下取代程度更高的碳自由基。该碳自由基从另一个溴化氢分子中夺取氢, 完成加成并再生溴自由基。

因此, 预期产物 **N** 为**1,5-二溴-3-(4-氯苯基)戊-3-醇**, $OC(Clccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr$ 。

O 的生成。 氨 N 取代一个末端溴原子。随后, 生成的氨基在分子内进攻另一个末端碳原子, 闭合形成六元环。去质子化后得到仲胺。

过量的氨还中和生成的酸, 配平后的方程式为:



该盐为**溴化铵**, $[NH_4+] \cdot [Br-]$ 。

O 为**4-(4-氯苯基)哌啶-4-醇**, $OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1$ 。绘制时, 先画一个含有一个带氢氮原子的饱和六元环; 与氮相对的碳原子上同时连接羟基和对氯苯基。

3.5 — 傅-克酰基化反应

在**氯化铝** $Cl[Al](Cl)Cl$ 存在下, **L** 使**氟苯** $Fc1ccccc1$ 发生酰基化:



氟通过诱导效应使芳环钝化, 但通过孤对电子的给电子作用将亲电取代定位于邻位和对位。位阻较小的对位产物占优势。

因此, **P** 为**4-氯-1-(4-氟苯基)丁-1-酮**, $O=C(CCCCl)Clccc(F)cc1$ 。

绘制 **P** 时，画一个苯环，在其对位分别连接氟和 $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 。其分子式为：

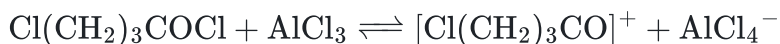


与题目给出的分子式一致。

该机理包含三个主要步骤。

1. 酰基亲电试剂的生成。

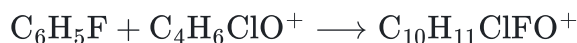
氯化铝接受酰氯的氯离子：



4-氯丁酰正离子的共振式可表示为 $\text{O}=[\text{C}^+]\text{CCCCl}$ 和 $\text{ClCCCC}#[\text{O}^+]$ 。反离子为四氯合铝酸根， $[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ 。

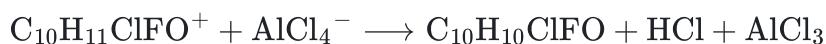
2. 芳环的进攻。

芳环的 π 电子从氟的对位进攻酰基正离子的碳原子，形成一个非芳香性的芳鎓离子；其一个共振式为 $\text{O}=\text{C}(\text{CCCCl})\text{ClC}=\text{C}[\text{C}^+](\text{F})\text{C}=\text{Cl}$ 。



3. 芳香性的恢复。

四氯合铝酸根从发生取代的碳原子上移去质子。碳-氢键的电子恢复芳香性 π 体系：



酮的氧原子可与氯化铝配位；水处理使 **P** 从该配合物中释放出来。

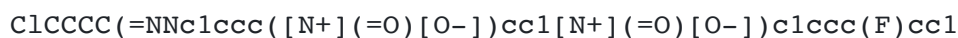
3.6 羰基的鉴定

化学检验：2,4-二硝基苯肼。

2,4-二硝基苯肼 $\text{NNc1ccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ 与醛或酮反应，生成通常为黄色或橙色的腙沉淀：



产物为 **P** 的2,4-二硝基苯腙：



该定性试验不要求腙具有特定的 E/Z 构型。

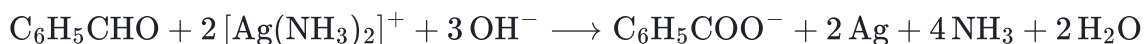
物理检验：红外光谱法。

预计在 1700 cm^{-1} 附近出现强烈的羰基伸缩振动吸收；对于这种与芳环共轭的酮，约在 $1685\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ 。

排除醛基：托伦斯试验。

醛将托伦斯试剂还原为金属银；**P** 应呈阴性。参与反应的配离子为二氨合银(I)离子， $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{NH}_3]$ ；该SMILES中的箭头表示氮向银的配位。

例如，苯甲醛 $\text{O}=\text{Cc1ccccc1}$ 生成苯甲酸根 $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{c1ccccc1}$ 和银：



有效的醛阳性对照应有银析出，而 **P** 不应析出银。通常位于 $\delta 9-10$ ppm 附近的醛基质子共振信号的缺失，可提供额外的光谱验证。

3.7 — 氟哌啶醇的生成

O 的仲胺氮原子通过 S_N2 反应，进攻 **P** 中连接氯的末端伯碳原子。碱移去氮上的质子，得到叔胺。

以氢氧化钠代表所用的碱，总反应的配平方程式为：



产物 **H**，即**氟哌啶醇**，为：

4-[4-(4-氯苯基)-4-羟基哌啶-1-基]-1-(4-氟苯基)丁-1-酮

O=C(CCCN1CCC(O)(c2ccc(Cl)cc2)CC1)c1ccc(F)cc1

绘制时，以哌啶结构 **O** 为起点，将氮上的氢替换为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$ ，其中氟位于该苯环上羰基连接位置的对位。哌啶4位碳原子上的羟基和对氯苯基取代基均保留。

P 中原先位于末端碳原子上的氯被取代。**H** 中仅剩芳环上的氯，符合题目要求。

3.8 — K 的氢核磁共振峰多重性

将 **K** 写为：



采用通常的一级谱处理，并假设羟基质子快速交换：

质子组	积分值	与其耦合的相邻碳上质子	多重性
<i>a</i> ：与羧基相邻的亚甲基	2	<i>b</i> 的两个质子	三重峰，1 : 2 : 1
<i>b</i> ：中间的亚甲基	2	<i>a</i> 的两个质子和 <i>c</i> 的两个质子	五重峰，1 : 4 : 6 : 4 : 1
<i>c</i> ：与羟基相邻的亚甲基	2	<i>b</i> 的两个质子	三重峰，1 : 2 : 1
醇羟基质子	1	耦合通常因交换而被平均化消除	宽单峰
羧酸质子	1	通常无可分辨的耦合	宽单峰

中间亚甲基的信号通常会分别受到两个相邻亚甲基的裂分。这里规定它们的耦合常数相同，因此谱线重合，形成五重峰：

$$(1+x)^2(1+x)^2 = (1+x)^4 = 1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4.$$

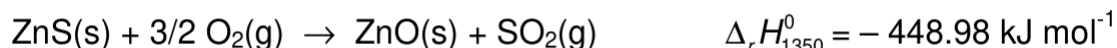
总积分对应 $2 + 2 + 2 + 1 + 1 = 8$ 个质子，与 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ 一致。

解答已与官方解答核对。

题目 4：化学热力学

由硫化锌生产锌分为两个阶段：在空气中焙烧硫化锌，以及用一氧化碳还原所生成的氧化锌。本题将讨论硫化锌的焙烧。

这一操作是在空气中燃烧硫化锌。所发生反应的方程式如下：



工业上在 1350 K 下进行这一反应。

4.1 证明该反应能够自持，即反应产生的热量足以使反应物从环境温度升至反应温度。

假设含锌矿物中仅含硫化锌，ZnS。

4.2 从 298 K 下由一摩尔纯闪锌矿与所需量的空气组成的化学计量混合物出发，计算在标准压力下于 1350 K 焙烧矿物时释放的热量可使该混合物升至的温度。该反应能否自持？将空气视为氧气和氮气按 1 : 4 的体积比组成的混合物。

实际上，闪锌矿从来都不是纯净的，总是混有脉石，可假定脉石完全由二氧化硅 SiO₂ 组成。

4.3 假设脉石在焙烧过程中不参与反应，计算在存在二氧化硅的情况下，反应仍能在 1350 K 下自持时矿物中所需的最低 ZnS 含量。以每百克闪锌矿中 ZnS 的克数表示答案。

数据：

在所考虑温度范围内取平均值的标准摩尔热容（单位为 J K⁻¹ mol⁻¹）：

ZnS（固态）：	58.05	ZnO（固态）：	51.64
SO ₂ （气态）：	51.10	O ₂ （气态）：	34.24
N ₂ （气态）：	30.65	SiO ₂ （固态）：	72.50

摩尔质量（单位为 g mol⁻¹）：

ZnS	SiO ₂
97.5	60.1

题目译自官方英文原文。

答案

- **4.1:** 能。将化学计量配比的进料从 298 K 加热至 1350 K，**每摩尔 ZnS 需要 308.56 kJ** 的热量，而焙烧释放的热量为 **448.98 kJ**。
- **4.2:** 将给定的反应热用于加热初始反应物混合物，得到的温度为 **1829 K**，因此反应能够自持。如果所求温度指的是**反应后产物的绝热终温**，则为 **1840 K**。
- **4.3:** 在理想热量衡算条件下，最低含量为**每 100 g 矿物中含 46.8 g ZnS**。

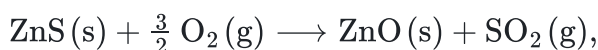
解答

将所给的平均热容视为常数，取环境温度为 298 K，并忽略热损失和相变。

涉及的分子型气体为氧气，O₂，o=o；氮气，N₂，N#N；以及二氧化硫，SO₂，o=s=o。硫化锌、氧化锌和二氧化硅都是具有延展结构的固体，因此单个分子的 SMILES 不能描述它们的体相结构。

4.1

配平后的焙烧反应为



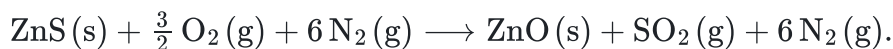
其反应焓为

$$\Delta_r H_{1350}^\circ = -448.98 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

对于一摩尔 ZnS ，按化学计量关系所需的氧气为 1.5 mol。由于氧气与氮气的体积比为 1 : 4，随之带入的氮气为

$$n(\text{N}_2) = 4(1.5) = 6.0 \text{ mol}.$$

因此，计入惰性氮气后，



这份进料的总热容为

$$\begin{aligned} C_R &= (1)(58.05) + (1.5)(34.24) + (6)(30.65) \\ &= 293.31 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

将其从 298 K 加热至 1350 K 所需的热量为

$$\begin{aligned} Q_{\text{preheat}} &= C_R(1350 - 298) \\ &= (293.31)(1052) \\ &= 308\,562.12 \text{ J} \\ &= 308.56 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

因此，

$$Q_{\text{released}} - Q_{\text{preheat}} = 448.98 - 308.56212 = 140.42 \text{ kJ} > 0.$$

反应释放的热量足以将新加入的反应物（包括空气中的氮气）加热至 1350 K。一旦引发，理想的焙烧过程就能够自持。

4.2

若将题意理解为对进料加热，则在 1350 K 下焙烧一摩尔硫化锌所释放的热量，将初始的化学计量混合物从 298 K 加热至 T_{heat} ：

$$C_R(T_{\text{heat}} - 298) = 448\,980 \text{ J}.$$

于是，

$$T_{\text{heat}} = 298 + \frac{448\,980}{293.31} = \boxed{1828.74 \text{ K} \approx 1829 \text{ K}}.$$

由于该温度高于 1350 K，反应能够自持。

如果题目所问的是**完全绝热反应**后的最终温度，则情况有所不同。最终物料由各一摩尔的 ZnO 和 SO_2 ，以及六摩尔的 N_2 组成。其热容为

$$\begin{aligned} C_P &= 51.64 + 51.10 + 6(30.65) \\ &= 286.64 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

选取如下焓变路径：先将反应物加热至 1350 K，在 1350 K 下进行反应，再将产物加热至 T_{ad} 。对于绝热恒压过程，

$$308\,562.12 - 448\,980 + 286.64(T_{\text{ad}} - 1350) = 0.$$

因此，

$$\begin{aligned} T_{\text{ad}} &= 1350 + \frac{448\,980 - 308\,562.12}{286.64} \\ &= \boxed{1839.88 \text{ K} \approx 1840 \text{ K}}. \end{aligned}$$

这两种计算描述的是不同的量：1829 K 是将给定反应热用于加热进料时对应的温度；1840 K 是最终产物的绝热温度。

4.3

以一摩尔 ZnS 为计算基准，同时含有与其成化学计量配比的空气以及 n 摩尔惰性二氧化硅。

在最低 ZnS 含量下，全部可用的反应热恰好足以将进料和脉石从 298 K 加热至 1350 K。因此，可用于加热二氧化硅的热量为

$$Q_{\text{silica,max}} = 448\,980 - 308\,562.12 = 140\,417.88 \text{ J.}$$

由此，

$$n_{\text{max}} = \frac{140\,417.88 \text{ J}}{(72.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1052 \text{ K})} = 1.84106 \text{ mol.}$$

对应的二氧化硅质量为

$$m(\text{SiO}_2) = (1.84106)(60.1) = 110.648 \text{ g.}$$

一摩尔 ZnS 的质量为 97.5 g，因此在这一极限条件下，矿物的总质量为

$$97.5 + 110.648 = 208.148 \text{ g}$$

其中 ZnS 的最低质量百分数为

$$100 \frac{97.5}{208.148} = 46.8417.$$

因此，

$$\boxed{46.8 \text{ g of ZnS per 100 g of mineral}}.$$

若 ZnS 含量更低，所提供的热量将不足以把化学计量配比的进料及其二氧化硅脉石加热至 1350 K。

解答已与官方解答核对。

题目 5：化学动力学

硝酰胺 NO_2NH_2 在水溶液中按下列反应缓慢分解：



实验测得的速率方程如下：

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

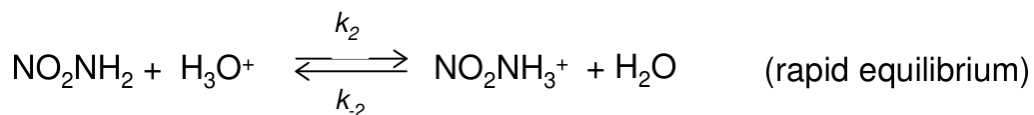
5.1 在缓冲溶液中，该反应的表现反应级数是多少？

5.2 下列哪种机理最适合解释这一速率方程？请说明理由。

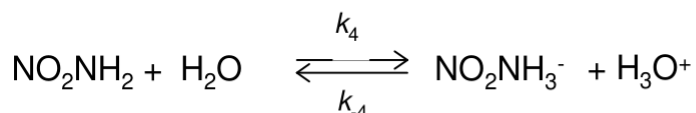
Mechanism 1:



Mechanism 2:



Mechanism 3:



5.3 推导实验测得的速率常数与所选机理中各速率常数之间的关系。

5.4 证明氢氧根离子能催化硝酰胺的分解。

在恒温下，对体积恒定为 V 的缓冲溶液中的分解反应进行研究，方法是测量溶液上方气体 N_2O 的分压。假定该气体不溶于水，其所占体积也恒定为 V 。得到以下结果：

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	25
$p(\text{Pa})$	0	6800	12400	17200	20800	24000

经过足够长的时间后，压力稳定在 40000 Pa。

5.5 将压力 p 表示为时间和常数 k' 的函数，其中

$$k' = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

5.6 用作图法验证这些实验结果符合该速率方程。

5.7 计算 k' ，并给出其单位。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: 一级反应，其表观速率系数 $k' = k/[\text{H}_3\text{O}^+]$ 为常数。
- 5.2: 机理 3，涉及硝酰胺负离子 $[\text{NH}_2^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ 。
- 5.3: 按所写反应式采用基元反应的质量作用定律速率常数，有

$$k = \frac{k_4 k_5}{k_{-4}} [\text{H}_2\text{O}]$$

若将水的浓度并入 $\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}]$ ，则 $k = \tilde{k}_4 k_5 / k_{-4}$ 。

- 5.4: 氢氧根离子 $[\text{OH}^-]$ 加快反应并得到再生:

$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

- 5.5:

$$p(t) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't}).$$

- 5.6: 将 $\ln[p_\infty/(p_\infty - p)]$ 对时间作图, 得到一条近似通过原点的直线, 与预测一致。
- 5.7:

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

解答

下文所用物种的名称和 SMILES 如下。不涉及立体化学。

化学式	名称	SMILES
NO_2NH_2	硝酰胺	<chem>N[N+](=O)[O-]</chem>
NO_2NH^-	硝酰胺负离子, 即硝酰胺的共轭碱	<chem>[NH-][N+](=O)[O-]</chem>
NO_2NH_3^+	N-质子化硝酰胺	<chem>[NH3+][N+](=O)[O-]</chem>
N_2O	氧化亚氮, 又称一氧化二氮	<chem>N#[N+][O-]</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
H_3O^+	水合氢离子	<chem>[OH3+]</chem>
OH^-	氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>

5.1 — 表观反应级数

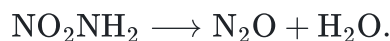
缓冲溶液使 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 保持近似恒定。因此,

$$v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \underbrace{\frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}_{k'} [\text{NO}_2\text{NH}_2].$$

反应速率与硝酰胺浓度的一次方成正比。因此, 该反应为**表观一级反应**, 或称准一级反应, 其速率系数为 k' 。

5.2 — 机理的选择

对于**机理 1**, 唯一的基元步骤为

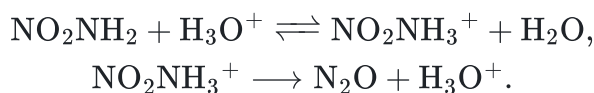


由此预测

$$v = k_1 [\text{NO}_2\text{NH}_2],$$

这无法解释实验观察到的速率与 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 成反比的关系。

对于**机理 2**, 各步骤为



第一步为快速平衡。在水的浓度恒定时,

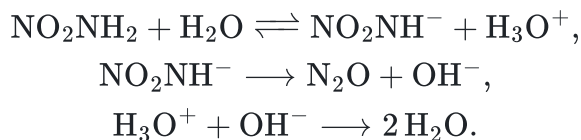
$$[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+].$$

因此, 由缓慢的第二步可得

$$v = k_3[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+],$$

这预测了速率对水合氢离子浓度呈正一级依赖关系, 与观察到的反比关系相矛盾。

对于**机理 3**, 配平后的各步骤为



此处已将第一个平衡修正为含有 NO_2NH^- 的形式。

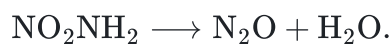
在水的浓度恒定时, 由快速酸碱平衡可得

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^]}.$$

由于该阴离子的分解是决速步骤,

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^]}.$$

因此, **机理 3** 能够给出与实验一致的速率方程。将其三个步骤相加并消去中间体, 也可得到正确的总反应:



5.3 — 速率常数之间的关系

对机理 3 的第一步应用快速平衡近似,

$$k_4[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] = k_{-4}[\text{NO}_2\text{NH}^-][\text{H}_3\text{O}^+].$$

因此,

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^]}.$$

代入慢步骤的速率表达式可得

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4k_5[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^]}.$$

与实验速率方程比较可得

$$k = \frac{k_4k_5[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}}.$$

水是溶剂, 因此其浓度可视为恒定。若已将其并入正向速率系数, 并定义

$$\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}],$$

则同一结果可写为

$$k = \frac{\tilde{k}_4k_5}{k_{-4}}.$$

快速中和反应的速率常数 k_6 不出现在速率方程中。

5.4 — 氢氧根离子的催化作用

在恒温下，采用水的离子积的浓度形式，

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

因此

$$\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_w},$$

实验速率方程变为

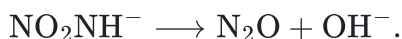
$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

因此，增大氢氧根离子浓度会使反应速率增大。

催化循环可表示为

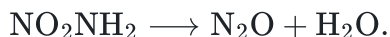


随后发生



在第一步中，氢氧根离子从硝酰胺的氨基氮原子上接受一个质子；断裂的 N—H 键的电子对留在氮原子上。生成的硝酰胺负离子在慢步骤中分解，使氢氧根离子再生。仅凭 SMILES 并不能表示这些质子转移和再生过程。

消去氢氧根离子和硝酰胺负离子可得



氢氧根离子加快反应的同时又得到再生，这证明了其催化作用。

5.5 — 压力随时间的变化关系

设 $a(t)$ 为未分解的硝酰胺的浓度， a_0 为其初始值。在缓冲溶液中，

$$-\frac{da}{dt} = k'a,$$

所以

$$a(t) = a_0 e^{-k't}.$$

一摩尔硝酰胺生成一摩尔氧化亚氮。利用理想气体状态方程，且液体和气体的体积均为 V ，可得

$$\frac{p(t)V}{RT} = V(a_0 - a(t)).$$

完全分解时，

$$\frac{p_\infty V}{RT} = Va_0.$$

两式相除可得

$$\frac{p(t)}{p_\infty} = 1 - \frac{a(t)}{a_0} = 1 - e^{-k't}.$$

因此，

$$p(t) = p_{\infty} (1 - e^{-k't}) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't}).$$

t 的单位必须与 k' 所采用的单位相对应。

5.6 — 作图验证

将压力方程变形可得

$$\frac{p_{\infty} - p}{p_{\infty}} = e^{-k't},$$

从而

$$y = \ln\left(\frac{p_{\infty}}{p_{\infty} - p}\right) = k't.$$

对数的真数是无量纲的。根据测量值可得：

t / min	$p_{\infty} - p / \text{Pa}$	$y = \ln[p_{\infty}/(p_{\infty} - p)]$
0	40000	0.00000
5	33200	0.18633
10	27600	0.37106
15	22800	0.56212
20	19200	0.73397
25	16000	0.91629

作图时，以时间（单位为分钟）为横轴，以 y 为纵轴。六个点非常接近一条从原点上升至约 (25, 0.916) 的直线。

无约束最小二乘拟合给出

$$y = 0.00338 + (0.03666 \text{ min}^{-1})t, \quad R^2 = 0.9998.$$

截距很小，且数据近似呈线性关系，说明在测量精度范围内，实验结果支持所预测的一级反应速率方程。

5.7 — k' 的数值

图线的斜率为 k' 。利用初始和最终测量值，

$$k' = \frac{\ln\left(\frac{40000}{40000 - 24000}\right)}{25 \text{ min}} = \frac{\ln(2.5)}{25 \text{ min}} = 0.03665 \text{ min}^{-1}.$$

这与由全部六个测量值求得的斜率一致。换算为以秒为时间单位，

$$k' = \frac{0.03665}{60} \text{ s}^{-1} = 6.109 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

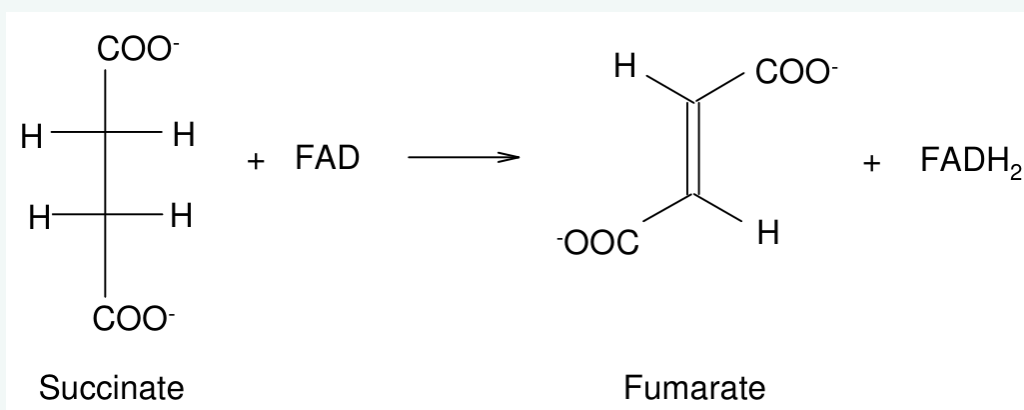
保留合理的有效数字，

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

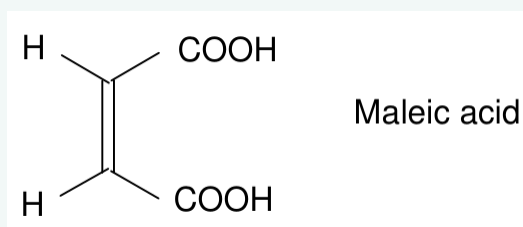
解答已与官方解答核对。

题目 6：生物有机化学

琥珀酸根脱氢生成富马酸根的反应是 Krebs 三羧酸循环中的一个步骤，由琥珀酸脱氢酶催化。黄素腺嘌呤二核苷酸 FAD 起辅酶作用。该过程的反应式为：



人们已经研究了琥珀酸根脱氢生成富马酸根的立体化学。考虑与下列酸相对应的，或由富马酸和马来酸经催化氘化（在钨炭存在下）得到的 2,3-二氘代琥珀酸根的酶促反应。



6.1 用 Fischer 投影式写出马来酸和富马酸经催化氘化得到的所有可能立体异构体的结构。共有多少种异构体？指出其中具有旋光性的异构体。确定它们之间的立体化学关系（将异构体两两比较）。用 Newman 投影式表示每一种异构体的最稳定构象。

将上述各 2,3-二氘代琥珀酸根进行酶促反应时，所得二氘代富马酸根的比例在以富马酸为起始分子的情况下为 4%，而在以马来酸为起始分子的情况下为 48.5%。

假定在活性位点，琥珀酸根以 6.1 中提出的最稳定构象发生酶促脱氢。脱氢的立体化学方式可以是顺式 (*syn*) 或反式 (*anti*)。

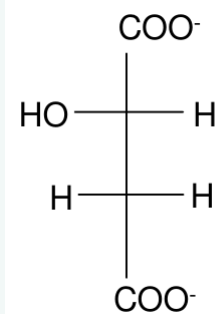
6.2 根据各异构体最稳定构象的 Newman 投影式及上述事实，确定经顺式和反式脱氢形成的二氘代富马酸根的百分比。

（假定二氘代富马酸根的百分比分别为 0 或 50%。）

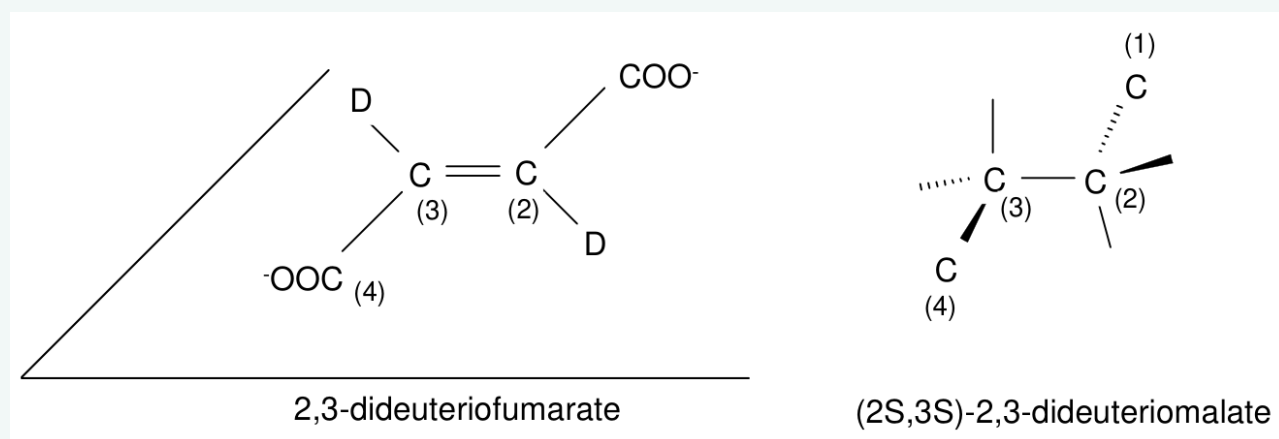
6.3 表示酶促脱氢的立体化学过程。

在 Krebs 循环的下一步中，富马酸根在富马酸酶存在下加成一个水分子，生成 (*S*)-苹果酸根（也称为 L-苹果酸根）。

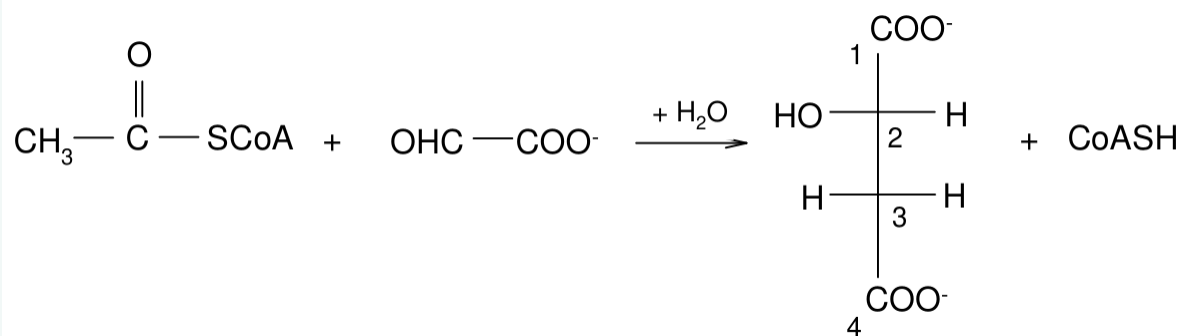
(*S*)-苹果酸根的 Fischer 投影式：



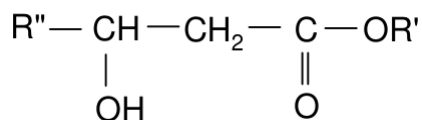
6.4 2,3-二氘代富马酸根在富马酸酶作用下反应（通过加成水），生成 $(2S, 3S)$ -2,3-二氘代苹果酸根。表示该反应的立体化学途径。用下面的示意图回答此问题。



乙酰辅酶 A, CH_3COSCoA , 在苹果酸合酶存在下与乙醛酸根 $\text{OHC}-\text{CO}_2^-$ 反应, 生成 (S) -苹果酸根。



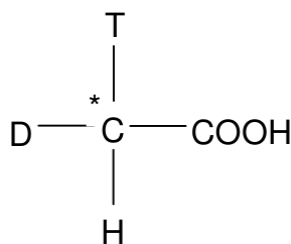
在 $\text{R}'-\text{O}^-$ 离子存在下, 酯 $\text{CH}_3\text{COOR}'$ (类似于硫酯 CH_3COSCoA) 与醛 $\text{R}''\text{CHO}$ (类似于乙醛酸根) 之间可以发生类似的反应, 生成 β -羟基酯。



($\text{R}'-\text{O}^-$ 在反应中作为碱, 使酯生成碳负离子中间体)

6.5 写出反应机理的各个步骤。

酶促反应使用的乙酰辅酶 A 由具有 R 构型的乙酸 CHDTCOOH 制得。



(氙 $T = {}^3_1\text{H}$, 氙 $D = {}^2_1\text{H}$)

生成的 (*S*)-苹果酸根经酶促反应脱水 (问题 6.4 的逆反应)。

6.6 可以使用哪种酶?

主要产物为单氙代富马酸根 (79%), 另有 21 % 不含氙的富马酸根。

6.7 写出由带有 *R* 构型标记乙酰基的乙酰辅酶 A 生成的主要产物 (*S*)-苹果酸根的两可能结构的 Fischer 投影式。

6.8 如果起始物质带有 *S* 构型的标记乙酰基, 会得到什么产物?

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1:** 共有三种立体异构体: 内消旋-(*2R, 3S*)、(*2R, 3R*) 和 (*2S, 3S*)。马来酸生成内消旋化合物; 富马酸生成另外两种异构体的外消旋混合物。后两者是各自具有旋光性的对映异构体; 每一种都与内消旋化合物互为非对映异构体。最稳定构象为交叉式, 两个羧基处于对位。
- **6.2:** 以马来酸为起始物: 顺式脱氢生成 0% 的二氙代富马酸根, 反式脱氢生成 50%。以富马酸为起始物: 顺式脱氢生成 50%, 反式脱氢生成 0%。
- **6.3:** 琥珀酸脱氢酶催化反式脱氢。
- **6.4:** 富马酸酶使羟基和氢以反式方式加成, 生成 (*2S, 3S*)-2,3-二氙代苹果酸根。在其竖直的 Fischer 投影式中, 上方中心的羟基在左、氙在右, 下方中心的氢在左、氙在右。
- **6.5:** 反应机理为形成酯的烯醇负离子 → 进攻醛 → 所得烷氧负离子质子化。
- **6.6:** 富马酸酶, 也称为富马酸水合酶。
- **6.7:** 保留氙的两可能产物为 (*2S, 3S*)-3-氙代苹果酸根和 (*2S, 3S*)-3-氙代-3-氙代苹果酸根。在 C2 上羟基位于左侧的 Fischer 投影式中, 氙位于 C3 的右侧, 与氢或氙相对。
- **6.8:** 相应的主要苹果酸根产物具有 (*2S, 3R*) 构型: 氙位于 C3 的左侧, 并被富马酸酶脱去。按照题目所设定的立体专一性比较, 富马酸根的比例反转为 79% 不含氙, 21% 为单氙代产物。

解答

下文所有 SMILES 中, [2H] 表示氙, [3H] 表示氙。在 Fischer 投影式中, 水平键指向观察者, 竖直键背向观察者。下文明确写出的辅因子 SMILES 采用质子化的磷酸基团。

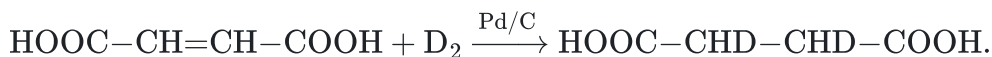
6.1 — 催化氙化的产物

起始化合物为:

- 马来酸，即 *Z* 异构体： $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。
- 富马酸，即 *E* 异构体： $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。
- 氘分子： $[\text{2H}][\text{2H}]$ 。

钯催化的加成是**顺式加成**：两个氘原子从双键的同一侧加成。

配平的加成反应式为



由于 D 和 H 可以区分，每种产物的 C2 和 C3 都是立体中心。其 CIP 优先次序为

羧基碳 > 相邻次甲基碳 > D > H.

在形式上的四种构型中，(2*R*, 3*S*) 和 (2*S*, 3*R*) 表示同一种内消旋化合物。因此共有**三种立体异构体**。

绘制所要求的 Fischer 投影式时，将 C1 放在顶部，C4 放在底部，两端各有一个末端 COOH 基团：

产物	异构 SMILES	C2: 左, 右	C3: 左, 右
内消旋-(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)-2,3-二氘代琥珀酸	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	H, D
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,3-二氘代琥珀酸	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	D, H
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-2,3-二氘代琥珀酸	<chem>O=C(O)[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	D, H	H, D

因此：

- 马来酸 + 顺式加成生成内消旋化合物。
- 富马酸 + 顺式加成生成等量的 *RR* 和 *SS* 化合物，因为在非手性催化剂上，其两个面是等价的。

RR 和 *SS* 化合物互为对映异构体，各自具有旋光性。它们的外消旋混合物不具有旋光性。内消旋化合物是非手性的，不具有旋光性；它与这对对映异构体中的每一个都互为非对映异构体。

绘制 Newman 投影式时，沿 **C2 指向 C3** 的方向观察。将前方的羧基放在 **12 点钟方向**，后方的羧基放在 **6 点钟方向**。下列钟面位置确定了全部三个投影式：

异构体	前方 C2 的取代基	后方 C3 的取代基
内消旋-(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	D 在 4 点钟方向；H 在 8 点钟方向	D 在 10 点钟方向；H 在 2 点钟方向
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	D 在 4 点钟方向；H 在 8 点钟方向	D 在 2 点钟方向；H 在 10 点钟方向
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	D 在 8 点钟方向；H 在 4 点钟方向	D 在 10 点钟方向；H 在 2 点钟方向

这些构象均为交叉式，羧基-羧基二面角为 180°。它们使两个体积较大的羧基之间的相互作用最小；对于二价阴离子，这些构象还使负电荷彼此远离。

相应的酶促反应底物为：

- 内消旋-(2*R*, 3*S*)-2,3-二氘代琥珀酸根： $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C@H}]([\text{2H}])[\text{C@H}]([\text{2H}])\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。
- (2*R*, 3*R*)-2,3-二氘代琥珀酸根： $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C@H}]([\text{2H}])[\text{C@@H}]([\text{2H}])\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。
- (2*S*, 3*S*)-2,3-二氘代琥珀酸根： $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C@@H}]([\text{2H}])[\text{C@H}]([\text{2H}])\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。

6.2 — 预测的二氘代富马酸根百分比

可能的富马酸根产物为：

- 未标记的富马酸根： $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。
- 单氘代富马酸根： $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}([\text{2H}])=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。
- 2,3-二氘代富马酸根： $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}([\text{2H}])=\text{C}([\text{2H}])/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。

只有当**两个普通氢原子都被脱去**、两个氘原子都保留在烯烃中时，才会得到二氘代富马酸根。

对于内消旋底物，Newman 投影式显示一对处于反式位置的 H/H 和一对处于反式位置的 D/D。因此，反式消除可以保留两个氘，也可以一个氘都不保留。按照规定的理想化假设，这两种途径产生 50% 的二氘代产物。顺式消除脱去一个氢和一个氘，生成单氘代富马酸根。

对于 *RR/SS* 底物，处于反式位置的原子对包含一个氢和一个氘。因此，反式消除不生成二氘代富马酸根。形式上的另一种顺式消除途径给出互补的 50% 结果。

起始酸	得到的氘代琥珀酸根	顺式消除生成的二氘代富马酸根	反式消除生成的二氘代富马酸根
马来酸	内消旋体	0%	50%
富马酸	外消旋 <i>RR + SS</i>	50%	0%

这些百分比采用题目规定的 0/50% 近似。

6.3 — 琥珀酸脱氢酶的立体化学

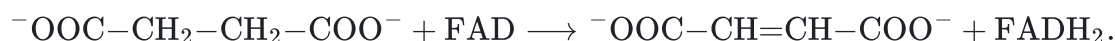
实验结果为

由马来酸制得的底物： 48.5% $\approx$ 50%，
由富马酸制得的底物： 4% $\approx$ 0%。

这与**反式**—列相符。

在上文指定的内消旋体 Newman 投影式中，表示脱去前方 **8 点钟方向**的氢和后方 **2 点钟方向**的氢。它们的二面角为 180°；两个氘都保留在生成的富马酸根中。

对于未标记的琥珀酸根 $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ，配平的总反应为



辅因子的结构为：

- 黄素腺嘌呤二核苷酸，FAD：CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3=NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O。
- 还原型黄素腺嘌呤二核苷酸，FADH₂：CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O。

6.4 — 富马酸酶催化水合的立体化学

水 o 按下式加成到 2,3-二氘代富马酸根上



指定的产物为 (2*S*, 3*S*)-**2,3-二氘代苹果酸根**：



作为比较，普通的 (*S*)-苹果酸根为：



产物的 Fischer 投影式具有竖直的 C1—C2—C3—C4 链：

中心	左侧取代基	右侧取代基
C2	OH	D
C3	H	D

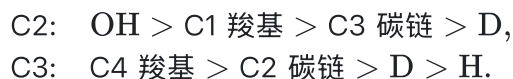
两端的基团均为 COO^- 。

填写题目给出的特定楔线式图时：

- 在 **C3** 处，将 D 放在指向上方的普通键上，将 H 放在指向左侧的虚楔键上。
- 在 **C2** 处，将 OH 放在指向右侧的实楔键上，将 D 放在指向下方的普通键上。
- 保持图中已标出的 C1 和 C4 键不变。

新引入的氢位于绘图平面后方，而新引入的羟基位于前方。因此，水合为**反式加成**。

构型的判定依据如下：



两个中心均为 *S*，符合要求。

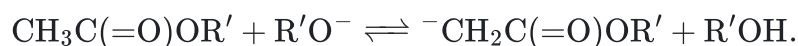
6.5 一 酯与醛反应的机理

这是**酯的烯醇负离子对醛的羟醛型加成反应**。

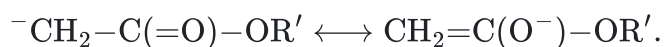
在下列通式 SMILES 中，[*:1] 表示 R' ，[*:2] 表示 R'' 。

物种	名称或说明	SMILES
$\text{CH}_3\text{COOR}'$	乙酸酯	<chem>CC(=O)O[*:1]</chem>
$\text{R}'\text{O}^-$	烷氧负离子碱	<chem>[O-][*:1]</chem>
$\text{R}'\text{OH}$	相应的醇	<chem>O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CHO}$	醛	<chem>O=C[*:2]</chem>
$^-\text{CH}_2\text{COOR}'$	负电荷位于碳上的烯醇负离子共振式	<chem>[CH2-]C(=O)O[*:1]</chem>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)\text{OR}'$	负电荷位于氧上的烯醇负离子共振式	<chem>C=C([O-])O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CH}(\text{O}^-)\text{CH}_2\text{COOR}'$	加成产物烷氧负离子	<chem>[*:2]C([O-])CC(=O)O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOR}'$	β -羟基酯	<chem>[*:2]C(O)CC(=O)O[*:1]</chem>

步骤 1：脱去一个 α -氢。



碱的氧原子孤电子对进攻一个 α -氢，C—H 键的电子留在酯的烯醇负离子体系中：



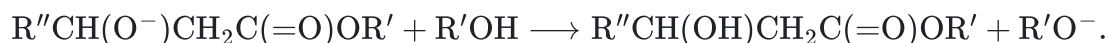
这是同一个中间体的两个共振式。

步骤 2：形成碳—碳键。



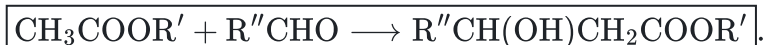
烯醇负离子的碳原子进攻醛的羰基碳原子。醛的羰基 π 电子移向氧原子。

步骤 3: 质子化。



产物烷氧负离子从醇中夺取一个质子，使碱再生。

配平的净反应为



这一通用反应并未指定唯一的产物构型。在相应的酶促反应中，苹果酸合酶控制新形成的带羟基中心，使其具有 *S* 构型。

6.6 — 用于脱水的酶

使用**富马酸酶**，即 6.4 中催化水合反应的同一种酶。其反应是可逆的：

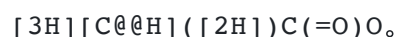


微观可逆性要求脱水沿相反的立体化学途径进行。

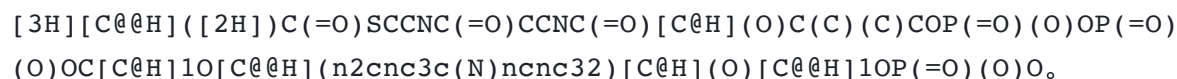
在 C2 羟基位于**左侧**的 Fischer 投影取向中，富马酸酶脱去该羟基以及 **C3 左侧**的氢同位素。这是解答 6.7 和 6.8 的关键判定。

6.7 — 由 *R* 构型标记乙酰基生成的苹果酸根

明确指定的起始酸为 (*R*)-[2-氘代,2-氘代]乙酸：



与其对应的带有 *R* 构型标记乙酰基的乙酰辅酶 A 为：



另一种含碳底物是**乙醛酸根**， $O=CC(=O)[O^-]$ 。其羧基碳和醛基碳分别成为苹果酸根的 C1 和 C2。乙酰基的甲基碳成为 C3，乙酰基的羰基碳成为 C4。

形成 C—C 键需要从标记的甲基上夺取一个氢同位素：

- 夺取 H 后，苹果酸根 C3 上留下 D 和 T。
- 夺取 D 后，苹果酸根 C3 上留下 H 和 T。

主要的富马酸根产物保留氘。由于富马酸酶脱去 **C3 左侧**的同位素，生成该富马酸根的苹果酸根必定具有**位于右侧**的氘。

因此，所要求的两个 Fischer 投影式两端均为 COO^- 基团，C2 上羟基在左、氢在右，C3 上的取代基如下：

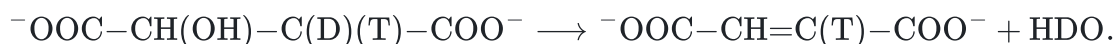
保留氘的苹果酸根	C3 左侧	C3 右侧	异构 SMILES
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-氘代苹果酸根	H	T	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@H]([3H])C(=O)[O-]</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-氘代-3-氘代苹果酸根	D	T	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@]([2H])([3H])C(=O)[O-]</chem>

在 C3 处，优先次序为羧基碳 > C2 碳 > T > H 或 D，两种情况下均得到 3*S* 构型。

形式上同位素配平的脱水反应式为



和

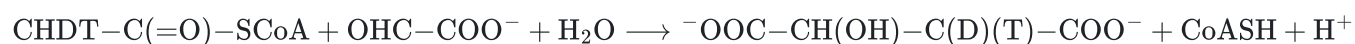


其中：

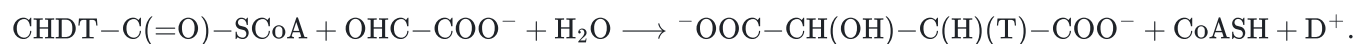
- 单氘代富马酸根为 $\text{O}=\text{C}([\text{O}^{-}])/\text{C}([\text{3H}])=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^{-}]$ 。
- 单氘代水 HDO 为 $[\text{2H}]\text{O}$ 。

因此，这两种苹果酸根生成相同的含氘富马酸根。给出的 79% 氘保留比例确定了所保留氘的位置，但不能确定这两种苹果酸根同位素体各自的含量。

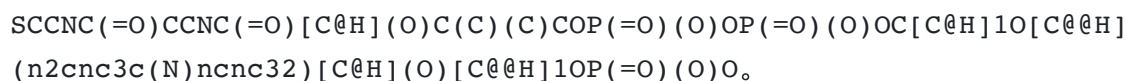
为完整起见，采用上文的羧酸根离子形式，配平的合成反应式可写为



或

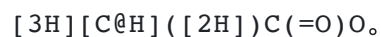


质子和氘核分别为 $[\text{H}^{+}]$ 和 $[\text{2H}^{+}]$ 。辅酶 A，CoASH，为：

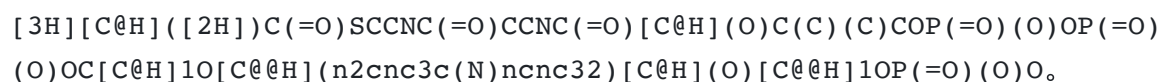


6.8 — 由 *S* 构型标记乙酰基生成的产物

构型相反的起始酸 (*S*)-[2-氘代,2-氘代]乙酸为：



相应的带有 *S* 构型标记乙酰基的乙酰辅酶 A 为：

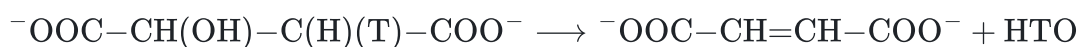


在题目所设定的立体专一性比较中，将乙酰基构型反转会使 C3 上的同位素位置反转。酶仍使 C2 上带羟基的中心形成 *S* 构型。

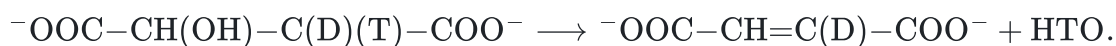
因此，相应的主要苹果酸根产物是 **C3 差向异构体**，其 C2 上羟基在左、氢在右，并具有以下取代基：

苹果酸根	C3 左侧	C3 右侧	异构 SMILES
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-3-氘代苹果酸根	T	H	$\text{O}=\text{C}([\text{O}^{-}])[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^{-}]$
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-3-氘代-3-氘代苹果酸根	T	D	$\text{O}=\text{C}([\text{O}^{-}])[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^{-}]$

此时富马酸酶脱去氘：



或



单氘代水 HTO 为 $[\text{3H}]\text{O}$ 。因此，富马酸根产物分别为未标记的富马酸根或单氘代富马酸根；两者均不含氘。

在各分支比例不变的情况下，保留氘和失去氘的途径互换：

$$f_{\text{T retained}}(S) = 1 - f_{\text{T retained}}(R) = 1 - 0.79 = 0.21.$$

因此，预期的富马酸根分布为

79% 不含氘的富马酸根,	21% 单氘代富马酸根.
---------------	--------------

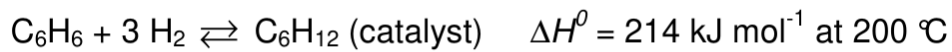
题目未说明不含氘的部分中，未标记富马酸根和单氘代富马酸根各占多少。

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：连续反应器中的苯加氢

本题请在答题纸表格中相应的方框内打勾。

苯加氢生成环己烷的反应在连续反应器中进行。反应如下：



现考察两种基本类型的连续反应器：连续平推流反应器和连续搅拌反应器。

连续平推流反应器（图 1）

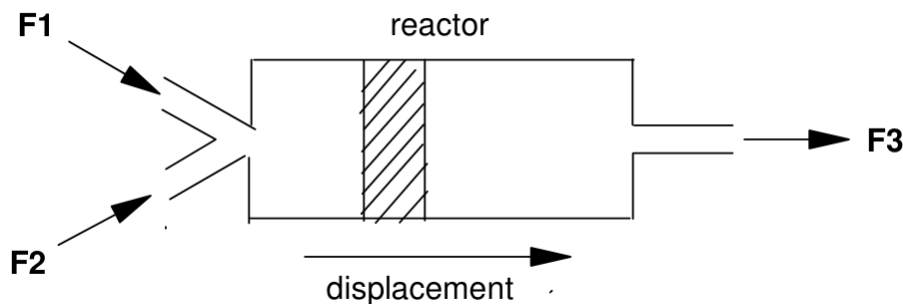


图 1

反应物在反应器入口处加入并混合（物流 F1 和 F2）。反应介质的每一薄层（图中的标记区域）沿平推流反应器内部移动，不与其他薄层混合，最后流出反应器（物流 F3）。当流动达到稳定状态时，浓度和条件不随时间变化，但随反应器内的位置而变化。

连续搅拌反应器（图 2）

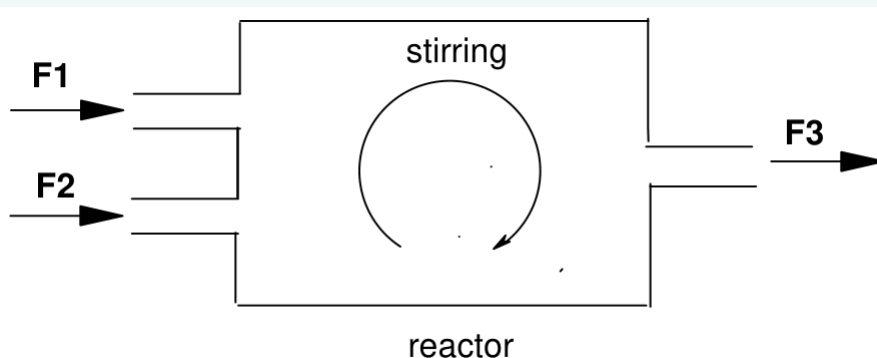


图 2

反应物加入反应器（物流 F1 和 F2）。它们在反应器内通过搅拌瞬间完全混合。当流动达到稳定状态时，浓度和条件不随时间变化，且在反应器内各处均相同。

加氢反应的微分收率（ Y ）由下式给出：

$$Y = -\frac{d([C_6H_{12}])}{d([C_6H_6])}.$$

已加氢的苯所占的比例由下式给出：

$$p = \frac{[C_6H_{12}]}{[C_6H_{12}] + [C_6H_6]}.$$

p 与 Y 的关系如图 3 所示。

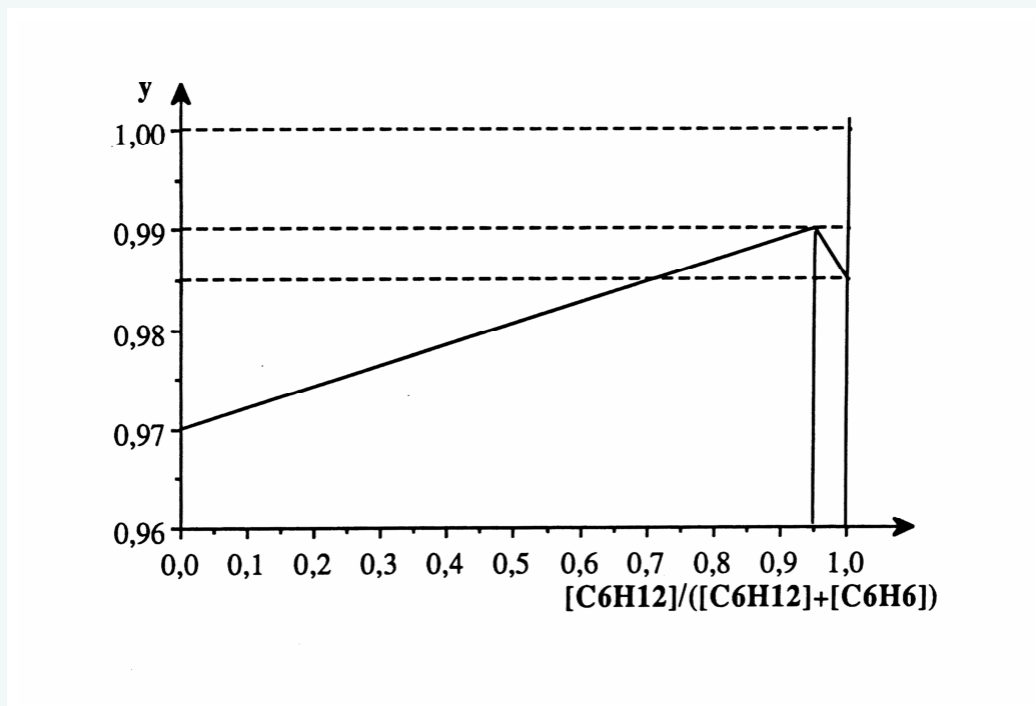


图 3

目标是使几乎所有的苯加氢，即 $0.9 \leq p \leq 1$ ，同时获得最高的平均收率：

$$Y = -\frac{\Delta[C_6H_{12}]}{\Delta[C_6H_6]}.$$

7.1 在连续搅拌反应器中，使加氢反应的平均收率达到最大时， p 的值是多少？ Y 的最大值是多少？

7.2 对于连续平推流反应器，给出 $0.9 \leq p \leq 1$ 时 Y 的近似值：

$Y = 0.97, 0.98, 0.99$ 或 1.00 ？

7.3 在图（图 3）中用灰色阴影表示装置 P（平推流反应器）和装置 MP（搅拌反应器 + 平推流反应器）中苯的损失量。

7.4 假设苯的年消耗量为 100 000 吨，给出装置 P 和 MP 中苯的年损失量。

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1: $p \approx 0.95$; 最大平均收率 $Y_{\max} \approx 0.99$, 即 **99%**。
- 7.2: $Y \approx 0.98$, 即 **98%**。
- 7.3: 对于 **P**, 在 $0 \leq p \leq 1$ 范围内, 将 $Y = 1$ 与图中曲线之间的区域涂上阴影。对于 **MP**, 在 $0 \leq p \leq 0.95$ 范围内, 将 $Y = 1$ 与 $Y = 0.99$ 之间的区域涂上阴影, 然后在 $0.95 \leq p \leq 1$ 范围内, 将 $Y = 1$ 与图中下降曲线之间的区域涂上阴影。
- 7.4: 苯的年损失量约为 **P** 中 2.0×10^3 吨和 **MP** 中 1.0×10^3 吨。

解答

目标反应为



各物种分别为苯 `c1ccccc1`、氢气 `[H][H]` 和环己烷 `C1CCCCC1`。在目标反应中, 一摩尔苯生成一摩尔环己烷。因此, 微分收率小于一意味着部分已消耗的苯未转化为环己烷。

我们用 $\bar{Y}$ 表示**平均收率**, 以区别于微分收率 $Y(p)$ 。

7.1

在完全混合的搅拌反应器中, 各处组成均匀。因此, 所有反应都在相同的 p 下发生, 具有相同的微分收率。因而,

$$\bar{Y}_{\text{stirred}} = Y(p).$$

图中曲线的最大值大致出现在

$$p = 0.95, \quad \bar{Y}_{\max} = 0.99.$$

7.2

在平推流反应器中, 每一薄层物料依次经历从入口值 $p = 0$ 到出口值的各种组成。因此, 其平均收率是沿该路径所经历微分收率的平均值。

更准确地说, 若 X 为入口苯被消耗的比例, 则

$$\bar{Y}_P = \frac{1}{X_f} \int_0^{X_f} Y(p(X)) \, dX.$$

由于收率接近一, 采用 $p \approx X$ 足以满足题目要求的图解估算。在主要的上升段, 平均收率约为

$$\bar{Y}_P \approx \frac{0.97 + 0.99}{2} = 0.98.$$

在 $0.9 \leq p \leq 1$ 范围内改变出口值, 只会使这一结果发生轻微变化。因此, 恰当的选项为

$$\bar{Y}_P \approx 0.98.$$

7.3

$1 - Y$ 表示在所消耗苯的一个增量中, 未生成环己烷的部分所占的比例。采用 $p \approx X$, 其积分即为苯损失量的图解估算值。

为进行比较, 取两套装置的终点均为 $p = 1$, 并使 **MP** 的搅拌反应阶段在最佳值 $p = 0.95$ 下运行。

- **装置 P:** 将从 $p = 0$ 到 $p = 1$ 的整个区间内, 水平线 $Y = 1$ 下方、原收率曲线上的区域涂上阴影。其下边界从 $(0, 0.97)$ 上升至 $(0.95, 0.99)$, 然后下降至 $(1, 0.985)$ 。
- **装置 MP:** 搅拌反应阶段的反应在 $Y = 0.99$ 下进行, 因此将由 $p = 0$ 、 $p = 0.95$ 、 $Y = 0.99$ 和 $Y = 1$ 围成的矩形涂上阴影。对于随后的平推流阶段, 再将从 $p = 0.95$ 到 $p = 1$ 的区间内, $Y = 1$ 与下降曲线之间的区域涂上阴影。

等价地, MP 的阴影区域由横跨整个区间 $0 \leq p \leq 1$ 、高度为 0.01 的条带, 以及在 $0.95 \leq p \leq 1$ 范围内位于该条带下方的一个小三角形组成。

7.4

从图中读得

$$Y(0) \approx 0.970, \quad Y(0.95) \approx 0.990, \quad Y(1) \approx 0.985.$$

对于 **P**, 阴影区域由两个梯形组成:

$$\begin{aligned} A_P &= \frac{(1 - 0.970) + (1 - 0.990)}{2} (0.95) \\ &\quad + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.019 + 0.000625 \\ &= 0.019625. \end{aligned}$$

因此, 年损失量的图解估算值为

$$m_{\text{loss,P}} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.019625 = 1962.5 \text{ t yr}^{-1}.$$

按照该图所能支持的精度,

$$m_{\text{loss,P}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

对于 **MP**, 阴影区域由一个矩形及其后相同的末段梯形组成:

$$\begin{aligned} A_{\text{MP}} &= (1 - 0.990)(0.95) + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.0095 + 0.000625 \\ &= 0.010125. \end{aligned}$$

因此,

$$m_{\text{loss,MP}} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.010125 = 1012.5 \text{ t yr}^{-1},$$

或经适当舍入后,

$$m_{\text{loss,MP}} \approx 1.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

这些是**损失的苯**的质量, 因此无需根据苯与环己烷的摩尔质量进行换算。

阴影面积法是一种适用于损失较小时的近似方法: 严格地说, p 不包含转化为其他产物而损失的物料, 因此与实际的苯转化率 X 略有差异。这一区别不影响所给出的舍入后答案。

解答已与官方解答核对。