

IChO 1991

理论题与解答 · 波兰罗兹 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1991/

题目 1: Ti_2S 和 CuS 在酸中的溶解

1.1 证明 0.1 mol 的 Ti_2S 可溶于任意一种不发生配位作用的一元强酸的 1 M 溶液中。

1.2 证明 0.1 CuS 可溶于 1 M HNO_3 溶液中，但不能溶于 1 M HCl 溶液中。

已知信息：

假设在水溶液中， Cu^{2+} 离子不与氯离子形成稳定的配合物。

$$E^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ V} \quad E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{aq})) = 0.96 \text{ V}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{S}) = 7 \quad pK_a(\text{HS}^-) = 13$$

$$K_{sp}(\text{Ti}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-20} \quad K_{sp}(\text{CuS}) = 1 \times 10^{-35}$$

NO 在水中的溶解度 (298 K) : $2.53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

H_2S 在水中的溶解度 (298 K) : 0.1 mol dm^{-3}

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

题目译自官方英文原文。

答案

由于印刷版题目未给出体积，以下数值论证均采用 1.00 dm^3 初始浓度为 1 M 的各相应酸溶液。

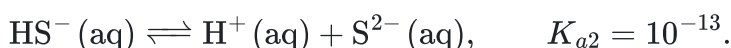
- 1.1: 全部 0.1 mol 的 Ti_2S 均溶解。完全溶解后，其离子积为 6.3×10^{-23} ，低于 $K_{sp} = 10^{-20}$ 。
- 1.2: 全部 0.1 mol 的 CuS 通过硫化物被氧化为硫、硝酸根被还原为一氧化氮而溶于硝酸中。总反应的平衡常数约为 1.4×10^{41} 。在盐酸中，其平衡溶解度仅为 $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

解答

取 $T = 298 \text{ K}$ ，用浓度除以标准浓度 1 mol dm^{-3} 来近似表示活度，并将纯固体和水的活度取为 1。下文代入平衡商的浓度均为以 mol dm^{-3} 为单位的数值。忽略溶液体积的变化。

1.1 — 硫化铊(I)的溶解

酸的解离平衡为

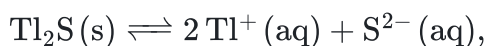


因此，

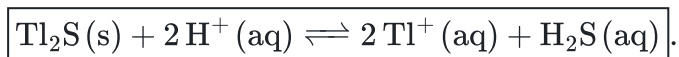
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-20}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

由此可见，强酸会大幅降低游离硫离子的浓度。

将溶解反应



与硫离子的质子化反应合并，得到



其平衡常数为

$$K_{\text{Tl}} = \frac{K_{sp}(\text{Tl}_2\text{S})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-20}}{10^{-20}} = 1.$$

检验 0.1 mol 在 1.00 dm³ 初始浓度为 1 M 的酸溶液中完全溶解的情形。所得浓度近似为

$$[\text{Tl}^+] = 0.20 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}^+] = 1.00 - 2(0.10) = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}.$$

硫化氢的浓度达到题给的溶解度；若有该气体逸出，将进一步有利于溶解。

相应的硫离子浓度为

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-20}(0.10)}{(0.80)^2} = 1.56 \times 10^{-21} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$Q_{sp} = [\text{Tl}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (0.20)^2(1.56 \times 10^{-21}) = 6.25 \times 10^{-23} < 10^{-20}.$$

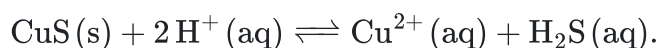
即使全部固体都已溶解，溶液相对于 Tl_2S 仍未饱和。因此，从热力学角度看，完全溶解是有利的。

在上述模型中，不发生配位作用的一元强酸提供所需的氢离子，而其阴离子不参与这一平衡。因此，结论与该阴离子的种类无关。

1.2 — 硫化铜(II)的溶解

在盐酸中

相应的由酸驱动的反应为



其平衡常数为

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-35}}{10^{-20}} = 10^{-15}.$$

设在初始浓度为 1 M 的盐酸中，摩尔溶解度为 s 。溶解的硫化物几乎全部以硫化氢的形式存在，因此

$$[\text{Cu}^{2+}] \simeq [\text{H}_2\text{S}] \simeq s, \quad [\text{H}^+] \simeq 1.$$

于是，

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \simeq s^2,$$

得到

$$s \simeq \sqrt{10^{-15}} = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

在此浓度下，质子的消耗可忽略不计，证实了上述近似的合理性。硫化氢浓度也远低于题给的溶解度。

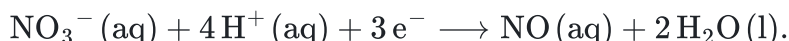
因此，在 1.00 dm^3 中仅有约 $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 溶解。根据题设，不存在稳定的铜-氯配合物，因此配合物的形成不会提供额外的驱动力。题目要求的 0.1 mol 无法在这一体积的盐酸中溶解。

在硝酸中

硝酸根通过将硫化物氧化为单质硫，提供了另一条溶解途径。相关的半反应为



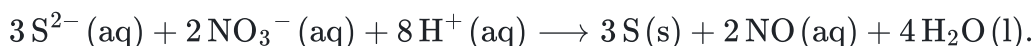
和



标准电池电动势为

$$E_{\text{cell}}^0 = 0.96 - (-0.48) = 1.44 \text{ V}.$$

配平转移的电子数，得到



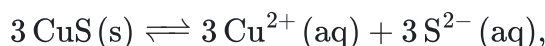
转移的电子数为六，因此

$$\ln K_{\text{redox}} = \frac{6FE_{\text{cell}}^0}{RT},$$

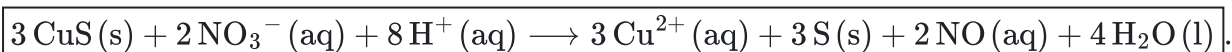
或

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{6(96487)(1.44)}{(8.314)(298) \ln 10} = 146.13.$$

这一氧化过程还必须克服固体溶解度很低所带来的限制。加上三倍的溶解反应，



得到总反应



反应相加时，平衡常数相乘：

$$K_{\text{overall}} = K_{\text{sp}}(\text{CuS})^3 K_{\text{redox}} = (10^{-35})^3 10^{146.13}.$$

因此，

$$K_{\text{overall}} \simeq 1.4 \times 10^{41}.$$

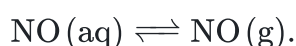
为明确检验完全溶解的情形， 0.1 mol 的 CuS 消耗

$$n(\text{H}^{+}) = \frac{8}{3}(0.1) = 0.267 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_3^{-}) = \frac{2}{3}(0.1) = 0.0667 \text{ mol}.$$

因此，在所选的 1.00 dm^3 体积中，最终浓度将为

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.100, \quad [\text{H}^{+}] = 0.733, \quad [\text{NO}_3^{-}] = 0.933 \text{ mol dm}^{-3}.$$

反应生成 0.0667 mol 的一氧化氮。在题给气体溶解度所对应的条件下，该体积的溶液中只能保留 0.0253 mol 的溶解态一氧化氮；多余的气体可以逸出：



以题给的溶解态浓度为上限，

$$Q_{\text{overall}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3[\text{NO}]^2}{[\text{NO}_3^-]^2[\text{H}^+]^8} \leq \frac{(0.100)^3(0.0253)^2}{(0.933)^2(0.733)^8} \simeq 8.8 \times 10^{-6}.$$

由于

$$Q_{\text{overall}} \ll K_{\text{overall}},$$

全部 0.1 mol 的硫化铜(II) 均溶于硝酸中，且仍有充足的酸剩余。

化学物种名称与 SMILES

化学式	名称	SMILES
Tl ₂ S	硫化铊(I)	[Tl+].[Tl+].[S-2]
CuS	硫化铜(II)	[Cu+2].[S-2]
Tl ⁺	铊(I)离子	[Tl+]
Cu ²⁺	铜(II)离子	[Cu+2]
H ⁺	氢离子，质子	[H+]
S ²⁻	硫离子	[S-2]
HS ⁻	硫氢根离子	[SH-]
H ₂ S	硫化氢	S
HNO ₃	硝酸	O=[N+]([O-])O
HCl	氯化氢；水溶液中称为盐酸	Cl
NO ₃ ⁻	硝酸根离子	[O-][N+](=O)[O-]
Cl ⁻	氯离子	[Cl-]
NO	一氧化氮，氧化氮	[N]=O
H ₂ O	水	O
S ₈	环八硫，普通固态硫的分子形式	S1SSSSSSS1

硫化物固体的 SMILES 记录了平衡模型中所用的形式离子组成；它们不描述晶体中的成键或几何结构。酸的 SMILES 表示中性分子，而在计算中强酸是解离的。质子的水合被隐含处理。反应方程式按每个硫原子将单质硫写为 S(s)；S₈ 的 SMILES 指明了环状连接关系，但未指定其冠状构象。

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

题目 2：烃类聚合物及其降解产物的结构

聚合物 X 含有 88.25 % 的 C 和 11.75 % 的 H。在稀溶液中，它能与溴和臭氧反应。X 热降解时生成挥发性液体 Y，产率为 58 %。Y 在 34 ° C 开始沸腾，含有 88.25 % 的 C 和 11.72 % 的 H。X 的裂解以及 Y 的 Diels–Alder 型环化反应都会生成一些沸点较高的产物。Y 的蒸气密度是氢气的 34 倍。

Y 溴化后得到的化合物中，溴的质量分数为 82.5 %。Y 经臭氧分解后再温和还原，得到 A 和 B，摩尔比为 A : B = 2 : 1。只有化合物 B 的碘仿反应呈阳性。

2.1 确定 Y 的分子式和摩尔质量。

2.2 写出化合物 Y、A 和 B 的结构。

2.3 写出 Y 与溴反应的方程式。

13.6 g 的 X 催化加氢时吸收了 0.2 mol 氢气。X 经臭氧分解后再温和还原，得到化合物 Z（含 60.0 % 的 C 和 8.0 % 的 H）。

2.4 写出 Z 的分子式以及 X 的不饱和度。

化合物 Z 与斐林试剂的反应呈阳性。Z 经温和氧化生成酸 C。用 KOH 水溶液滴定酸 C 的溶液（以酚酞为指示剂）。中和 0.116 g 的 C 需要 0.001 mol KOH。

在碘仿反应中，2.90 g 的 C 样品生成了 9.85 g 碘仿。此外，碱性滤液经酸化后得到化合物 D。

2.5 C 的摩尔质量是多少？Z 中含有哪些官能团？

加热时，D 失水生成 E。D 和 E 均能与过量的酸化乙醇反应生成 F (C₈H₁₄O₄)。

2.6 画出 C、D、E、F 和 Z 的结构。

2.7 X 存在立构规整的异构体。画出 X 的两种可能的立体异构体的结构（至少含有 3 个单体单元）。

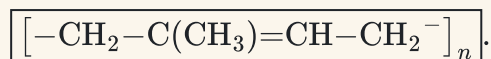
题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1 Y: C_5H_8 ，其摩尔质量为 $M = 68 \text{ g mol}^{-1}$ 。
- 2.2 Y 是异戊二烯（2-甲基-1,3-丁二烯）， $C=C(C)C=C$ 。A 是甲醛（蚁醛）， $C=O$ 。B 是 2-氧代丙醛（甲基乙二醛）， $CC(=O)C=O$ 。
- 2.3
$$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 + 2 Br_2 \longrightarrow BrCH_2-C(Br)(CH_3)-CHBr-CH_2Br$$
产物是 1,2,3,4-四溴-2-甲基丁烷， $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$ ；题给数据未确定其立体化学。
- 2.4 Z: $C_5H_8O_2$ 。X 含有每个 C_5H_8 重复单元含一个 $C=C$ 键。
- 2.5 $M(C) = 116 \text{ g mol}^{-1}$ 。Z 含有一个醛基和一个甲基酮基团。
- 2.6

化合物	名称	SMILES
C	4-氧代戊酸，又称乙酰丙酸	<chem>CC(=O)CCC(=O)O</chem>
D	丁二酸，又称琥珀酸	<chem>O=C(O)CCC(=O)O</chem>
E	琥珀酸酐	<chem>O=C1CCC(=O)O1</chem>
F	丁二酸二乙酯，又称琥珀酸二乙酯	<chem>CCOC(=O)CCC(=O)OCC</chem>
Z	4-氧代戊醛	<chem>CC(=O)CCC=O</chem>

- 2.7 X 是 1,4-聚异戊二烯，其重复单元为



两种立构规整形式的三重复单元片段为：

顺式-1,4-聚异戊二烯： $*\text{C}/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{C}*$

反式-1,4-聚异戊二烯： $*\text{C}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{C}*$

这里的 * 表示聚合物链的延续。在顺式结构中，每个双键上的主链取代基均位于同侧；在反式结构中，它们则位于异侧。

解答

计算采用碳、氢、氧、溴和碘的常用取整相对原子质量，分别为 12, 1, 16, 80, 127。

2.1 — Y 的分子式和摩尔质量

在相同温度和压力下，气体密度与摩尔质量成正比。参照气体是分子态氢，即 H_2 ， $[\text{H}][\text{H}]$ ，因此

$$M(\text{Y}) = 34M(\text{H}_2) = 34(2) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

由元素分析可得

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{88.25}{12} : \frac{11.72}{1} = 7.354 : 11.72 \simeq 5 : 8.$$

因此，实验式为 C_5H_8 ，其相对式量为

$$5(12) + 8(1) = 68.$$

所以它也是分子式：

$$\text{Y} = \text{C}_5\text{H}_8, \quad M(\text{Y}) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

题给百分含量之和为 99.97%；这一微小偏差不影响分子式的确定。

2.2 — Y、A 和 B 的鉴定

Y 的不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

设每摩尔 Y 加成的溴为 x 摩尔。由加成产物中溴的质量分数可得

$$\frac{160x}{68 + 160x} = 0.825,$$

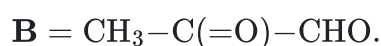
因此 $x \simeq 2$ 。结合其 Diels-Alder 反应特性和臭氧分解反应，可确定 Y 是一种二烯烃。

臭氧分解生成两个 A 分子和一个 B 分子，总共含有五个碳原子。由于碘仿反应呈阳性的羰基化合物至少需要含有两个碳原子，因此 A 必须含一个碳原子，而 B 含三个碳原子。

因此，含一个碳原子的羰基产物是**甲醛**， $\text{C}=\text{O}$ ：



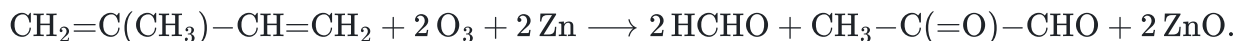
两个双键断裂共生成四个羰基氧原子。扣除两个甲醛分子后，剩余产物的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ 。其碘仿反应呈阳性，表明存在甲基酮基团。因此，B 是**2-氧代丙醛**， $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{O}$ ：



将其每个羰基碳分别与一个末端亚甲基重新连接,即可重构出**异戊二烯**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}=\text{C}$:



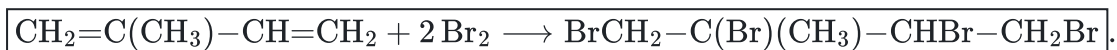
选用锌作为温和还原剂,配平后的臭氧分解总反应方程式为



这恰好给出实验观察到的比例 $\text{A} : \text{B} = 2 : 1$ 。

2.3 — Y 的溴化

过量的溴, BrBr , 与两个双键均发生加成反应:



产物是 **1,2,3,4-四溴-2-甲基丁烷**, $\text{BrCC}(\text{Br})(\text{C})\text{C}(\text{Br})\text{CBr}$, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ 。其溴含量为

$$w(\text{Br}) = \frac{4(80)}{68 + 4(80)} \times 100\% = 82.47\% \simeq 82.5\%.$$

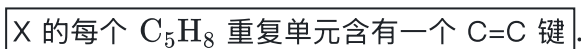
因此,题述产物对应于两个当量溴的完全加成。

2.4 — Z 的分子式和 X 的不饱和度

X 的组成对应于 C_5H_8 重复单元,每个重复单元的摩尔质量为 68 g mol^{-1} 。因此,13.6 g 中含有

$$n(\text{重复单元}) = \frac{13.6 \text{ g}}{68 \text{ g mol}^{-1}} = 0.200 \text{ mol}.$$

这些重复单元吸收 0.2 mol 氢气。由于每个碳碳双键消耗一个氢分子,



对于 **Z**, 氧的百分含量为

$$100.0 - 60.0 - 8.0 = 32.0\%.$$

其原子数之比为

$$\frac{60.0}{12} : \frac{8.0}{1} : \frac{32.0}{16} = 5 : 8 : 2,$$

由此得到实验式 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ 。

相邻主链双键的断裂产生两端均为羰基的片段。每个五碳重复区间有一个这样的双键,因此该片段含有一个实验式单元:



上述聚合物计算忽略端基。测得的不饱和度是以每个重复单元计的量;整条链的总不饱和度 DBE 则需要根据链长和端基结构确定。

2.5 — C 的摩尔质量和 Z 中的官能团

还原性臭氧分解生成羰基。斐林反应呈阳性,说明 **Z** 的两个羰基中至少有一个属于醛基。

设被氧化为羧基的醛基数目为 q 。每次氧化增加一个氧原子,碳、氢原子数不变,因此

$$M(\text{C}) = 100 + 16q.$$

滴定给出该酸的当量质量:

$$\frac{M(\mathbf{C})}{q} = \frac{0.116 \text{ g}}{0.001 \text{ mol}} = 116 \text{ g mol}^{-1}$$

该数值以每摩尔被中和的羧基计。因此,

$$100 + 16q = 116q, \quad q = 1.$$

所以 **Z** 含有一个醛基和一个酮基, 并且

$$\boxed{M(\mathbf{C}) = 116 \text{ g mol}^{-1}}, \quad \mathbf{C} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3.$$

碘仿, 又称**三碘甲烷**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$, 其摩尔质量为

$$M(\text{CHI}_3) = 12 + 1 + 3(127) = 394 \text{ g mol}^{-1}.$$

实验中的物质的量为

$$n(\mathbf{C}) = \frac{2.90}{116} = 0.0250 \text{ mol},$$

$$n(\text{CHI}_3) = \frac{9.85}{394} = 0.0250 \text{ mol}.$$

因此, 每个 **C** 分子生成一个碘仿分子, 证实其中含有一个甲基酮基团。温和氧化保留了这一酮基, 因此 **Z** 含有

$$\boxed{\text{一个 } -\text{CHO} \text{ 基团和一个 } -\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \text{ 基团}}.$$

2.6 — **C**、**D**、**E**、**F** 和 **Z** 的结构

卤仿反应将 **C** 的甲基酮基团转化为羧基, 同时使其中的甲基碳以碘仿的形式脱除。因此, 酸化后得到的 **D** 是一种四碳二羧酸。

生成二乙酯 **F** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$) 与下式一致:



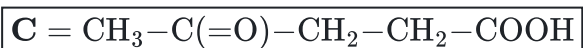
因为用乙基取代两个酸性氢, 净增加的组成为 C_4H_8 。

加热失水这一性质可确定 **D** 为**琥珀酸**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$:

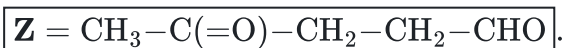


它的两个羧基形成稳定的五元环状酸酐。另一种可能的四碳二羧酸是**甲基丙二酸**, $\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, 其特征是在加热时发生脱羧。

由琥珀酸逆推可得:

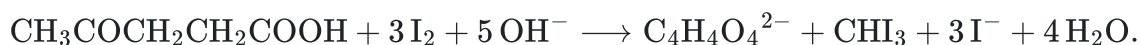


以及



因此, **C** 是**乙酰丙酸**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, 而 **Z** 是**4-氧代戊醛**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$ 。

碱性溶液中配平后的卤仿反应方程式为



产物 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ 是**琥珀酸根离子**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}-]$ 。酸化得到 **D**:

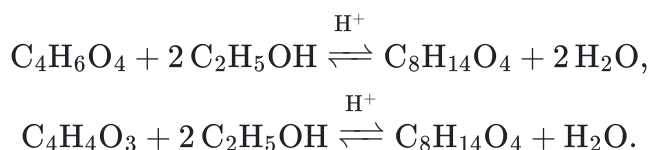


加热生成**琥珀酸酐 E**, $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{O}1$:

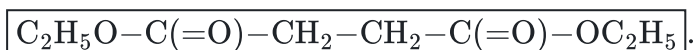


画 **E** 的结构时，画一个五元环，环上依次为一个氧原子、一个羰基碳、两个亚甲基碳和第二个羰基碳，最后连回环上的氧原子。

D 和 **E** 均与过量的酸化乙醇， CCO ，反应生成琥珀酸二乙酯 **F**， $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{OCC}$ ：



F 的结构为

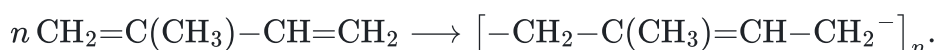


2.7 — **X** 的两种立构规整结构

臭氧分解产物

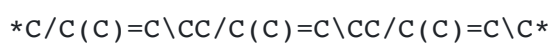


表明 **X** 中相邻双键之间隔着两个亚甲基。一个烯键碳上连有氢，另一个烯键碳上连有甲基。因此，将相邻的羰基末端重新连接，便得到 **1,4-聚异戊二烯**：



它的两种立构规整形式为：

- **顺式-1,4-聚异戊二烯**，天然橡胶的主要聚合物成分：



在每个双键处，将两个主链亚甲基取代基画在**同侧**。在延续的聚合物链中，这些双键均为 *Z* 构型。

- **反式-1,4-聚异戊二烯**，古塔胶的主要聚合物成分：



在每个双键处，将两个主链亚甲基取代基画在**异侧**。这些双键均为 *E* 构型。

每个 SMILES 均含有三个完整的五碳重复单元。星号表示链的延续；这些 SMILES 指定了双键构型，但不限定链的具体三维构象。

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：银/氯化银电极和甘汞电极

第二类电极由表面覆盖有该金属难溶盐的金属构成，浸入含有该难溶盐阴离子的可溶性盐溶液中。银/氯化银电极 (Ag , AgCl/Cl^-) 和甘汞电极 (Hg , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) 就是这类电极的例子。由这两种电极组成的电池 $(-)\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^- \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}(+)$ 在 $T = 298 \text{ K}$ 时的标准电动势为 $E^0 = 0.0455 \text{ V}$ 。该电池的温度系数为 $dE^0/dT = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$ 。

3.1 写出电池两极上发生的反应以及电池总反应的方程式。

3.2 计算该电池在 298 K 时所发生过程的吉布斯自由能变 (ΔG^0)。其符号意味着什么？

3.3 计算该过程在 298 K 时的焓变。

$$\Delta S = n F \Delta E / \Delta T.$$

3.4 已知 Ag/Ag^+ 电极的标准电势为 $E^0 = 0.799 \text{ V}$, AgCl 的溶度积为 $K_{sp} = 1.73 \times 10^{-10}$, 计算银/氯化银电极的标准电极电势。推导表示 $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ 与 $E^0(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$ 之间关系的表达式。

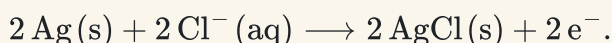
3.5 已知甘汞电极的标准电势为 $E^0 = 0.798 \text{ V}$, 计算 Hg_2Cl_2 的溶度积。

$$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T = 298 \text{ K}$$

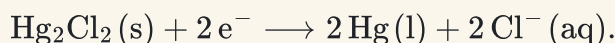
题目译自官方英文原文。

答案

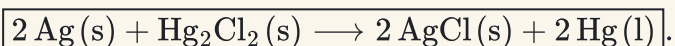
- 3.1 负极, 氧化反应:



正极, 还原反应:



总反应:



- 3.2 $\Delta G^\circ = -8.78 \text{ kJ mol}^{-1}$. 在 298 K 的标准条件下, 正向反应在热力学上是自发的。
- 3.3 $\Delta H^\circ = +10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. 该反应为吸热反应。
- 3.4

$$E_{\text{AgCl}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}) = 0.222 \text{ V}.$$

- 3.5 题目印出的电势与前面的数据不一致。若 0.798 V 表示 $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ$, 则结果为

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.12 \times 10^{-18}.$$

解答

以下所有电极电势均采用还原电势的约定。热力学变化量均以 3.1 中所写总反应进行一摩尔为基准。溶度积用无量纲活度表示。

各物种及其 SMILES 表示如下:

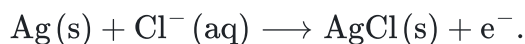
物种	SMILES
银, Ag	[Ag]
汞, Hg	[Hg]
氯离子, Cl^-	[Cl-]
银(I)离子, Ag^+	[Ag+]
汞(I)二聚离子, Hg_2^{2+}	[Hg+][Hg+]
氯化银, AgCl	[Ag+].[Cl-]

物种	SMILES
氯化亚汞（甘汞）， Hg_2Cl_2	<chem>Cl[Hg][Hg]Cl</chem>

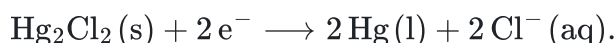
这些 SMILES 表示原子、离子或化学式单元的连接关系，而非宏观金属或晶体结构。甘汞的表示未编码其 $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$ 单元的直线形几何构型。

3.1 电极反应和总反应

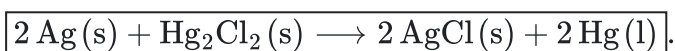
该原电池的负极是阳极，在此发生氧化反应。银的氧化态由 0 变为 +1，生成难溶的氯化银：



在正极，即阴极，甘汞中的汞(II)被还原为单质汞。每个化学式单元含有两个汞原子，每个汞原子均需得到一个电子：



将银的半反应乘以二，再将两个半反应相加，电子和氯离子均被消去：



因此，该反应的电子转移数为 $n = 2$ 。

3.2 吉布斯自由能变

对于可逆电化学电池，

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ.$$

因此，

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -2(96487 \text{ C mol}^{-1})(0.0455 \text{ V}) \\ &= -8780.317 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-8.78 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

负号表示在 298 K 的标准条件下，所写方向的反应在热力学意义上自发进行，并能对外做电功。

3.3 焓变

利用给定的温度系数，

$$\Delta S^\circ = nF \frac{dE_{\text{cell}}^\circ}{dT}.$$

于是，

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 2(96487)(3.38 \times 10^{-4}) \\ &= 65.2252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

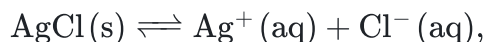
由于 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \\ &= -8780.317 + (298)(65.2252) \\ &= 10656.8 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+10.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

该反应为吸热反应。其熵变为正，使 $T\Delta S^\circ$ 足够大，从而使 ΔG° 为负。

3.4 银/氯化银电极的标准电极电势

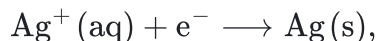
溶解平衡为



其溶度积为

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

对于还原反应



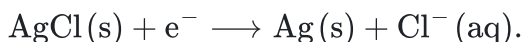
能斯特方程为

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

代入 $a_{\text{Ag}^+} = K_{sp}/a_{\text{Cl}^-}$, 得

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

银/氯化银电极的还原反应为



其标准电势由 $a_{\text{Cl}^-} = 1$ 时的电势得到。因此, 采用题目中的记号,

$$E^0(\text{Ag, AgCl/Cl}^-) = E^0(\text{Ag/Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}).$$

代入数值,

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}}^\circ &= 0.799 + \frac{(8.314)(298)}{96487} \ln(1.73 \times 10^{-10}) \\ &= 0.2218218 \text{ V} \\ &= \boxed{0.222 \text{ V}}. \end{aligned}$$

3.5 甘汞的溶度积

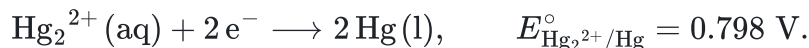
首先, 由给定的电池电动势可确定甘汞电极的电势:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{AgCl}}^\circ.$$

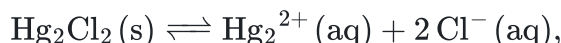
因此,

$$E_{\text{calomel}}^\circ = 0.0455 + 0.2218218 = 0.2673218 \text{ V}.$$

这与 3.5 中明确称为甘汞电势的 0.798 V 相矛盾。如果该数值实际对应的是下列反应, 则可以进行自治的计算:



按照这一解释, 甘汞按下式溶解:



因此

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2.$$

将该溶解反应与汞(l)的还原反应相加, 即得到甘汞电极反应。因此, 相应的标准吉布斯自由能满足

$$-2FE_{\text{calomel}}^\circ = -RT \ln K_{sp} - 2FE_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ.$$

整理得,

$$K_{sp} = \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_{\text{calomel}}^{\circ} - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ}) \right].$$

使用未舍入的中间电势值,

$$\begin{aligned} K_{sp} &= \exp \left[\frac{2(96487)}{(8.314)(298)} (0.2673218 - 0.798) \right] \\ &= \boxed{1.12 \times 10^{-18}}. \end{aligned}$$

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

题目 4: 氢原子能级、莱曼系与光电效应

氢原子各定态的能量由下式给出: $E_n = -2.18 \times 10^{-18}/n^2$ [J]

其中, n 表示主量子数。

4.1 计算 $n = 2$ (第一激发态) 与 $n = 1$ (基态) 之间以及 $n = 7$ 与 $n = 1$ 之间的能量差。

4.2 莱曼系位于哪个光谱区域?

4.3 莱曼系第一条和/或第六条谱线所发射的单个光子能否使下列原子电离:

a) 另一个处于基态的氢原子?

b) Cu 晶体中的一个铜原子?

Cu 的电子逸出功为 $\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19}$ J。

4.4 计算铜晶体受到莱曼系第一条和第六条谱线的光子照射时, 所发射电子的德布罗意波长。

$h = 6.6256 \times 10^{-34}$ J s; $m_e = 9.1091 \times 10^{-31}$ kg; $c = 2.99792 \times 10^8$ m s⁻¹

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1 $E_2 - E_1 = \boxed{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}}$; $E_7 - E_1 = \boxed{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}}$ 。
- 4.2 紫外区, 具体为真空紫外区: 约为 91.1–121 nm, 其中 91.1 nm 为谱系限。
- 4.3(a) 两种光子均不能使基态氢原子电离。
- 4.3(b) 两种光子均能使铜晶体逸出一个电子。
- 4.4 第一条谱线: $\lambda_e = 5.20 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.520 \text{ nm}$ 。第六条谱线: $\lambda_e = 4.16 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.416 \text{ nm}$ 。这些波长对应于能量最大的光电子。

解答

4.1 — 能量差

对于激发能级 n , 其高于基态的能量为

$$\Delta E_{n,1} = E_n - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \text{ J}.$$

因此,

$$\Delta E_{2,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

以及

$$\Delta E_{7,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{49}\right) = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

这些正的能量差等于向低能级跃迁时所发射光子的能量。发射过程中原子的能量变化与之符号相反。

4.2 — 莱曼系的光谱范围

莱曼系由从 $n = 2, 3, \dots$ 到 $n = 1$ 的跃迁组成。因此, 其第一条谱线为 $2 \rightarrow 1$, 第六条谱线为 $7 \rightarrow 1$ 。

利用 $E_\gamma = hc/\lambda_\gamma$, 可知波长最长的是第一条谱线:

$$\lambda_{\gamma,1} = \frac{(6.6256 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{1.635 \times 10^{-18}} = 1.21486 \dots \times 10^{-7} \text{ m} \approx 121 \text{ nm}.$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时, 光子能量趋于 $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$, 由此得到短波长极限:

$$\lambda_{\text{limit}} = \frac{hc}{2.18 \times 10^{-18}} = 9.11148 \dots \times 10^{-8} \text{ m} \approx 91.1 \text{ nm}.$$

因此, 整个谱系均位于紫外区, 具体为真空紫外区。

4.3 — 这些光子能否引起电离?

(a) 基态氢原子

电离需要将电子从 $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ 提升至能量为零的连续态。因此, 所需能量为

$$E_{\text{ion}} = 0 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

两种光子的能量均小于此值:

$$\begin{aligned} E_{\gamma,1} &= 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}, \\ E_{\gamma,6} &= 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}. \end{aligned}$$

所以, 两种光子均不能使基态氢原子电离。它们可以将氢原子激发至相应的束缚能级。

(b) 铜晶体

对于铜晶体的电子发射, 相关的阈值是逸出功:

$$\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

由于

$$E_{\gamma,1} > \Phi_{\text{Cu}} \quad \text{且} \quad E_{\gamma,6} > \Phi_{\text{Cu}},$$

两种光子均能通过光电效应使电子逸出。题目给出的逸出功描述的是从固体中移出电子所需的能量。

4.4 — 发射电子的德布罗意波长

光电效应方程给出最大动能:

$$K_{\text{max}} = E_\gamma - \Phi_{\text{Cu}}.$$

对于非相对论性电子,

$$K = \frac{p^2}{2m_e}, \quad \lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e K}}.$$

在莱曼系第一条谱线的光照射下,

$$K_{\max,1} = 1.635 \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 8.91 \times 10^{-19} \text{ J},$$

所以

$$\lambda_{e,1} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(8.91 \times 10^{-19})}} = \boxed{5.20 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

在莱曼系第六条谱线的光照射下, 保留未经舍入的中间值,

$$K_{\max,6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 1.391510 \dots \times 10^{-18} \text{ J},$$

以及

$$\lambda_{e,6} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(1.391510 \dots \times 10^{-18})}} = \boxed{4.16 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

这些是对应于最大动能的最小德布罗意波长。发射时动能较小的光电子具有更长的波长。

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

题目 5: 烃的卤代衍生物

将 0.25 mol 烃 **A** 通入铁管, 使其通过加热的浮石 (950 K) 后, 得到产率为 80 % 的化合物 **B** (即 15.4 g) 和 2.4 dm³ 氢气 (295 K, 102 kPa)。

B 和氢气是仅有的产物。在 Lewis 酸存在下, **B** 与一种卤素反应, 生成卤代衍生物 **C**、**D**、**E**、**F** 和 **G** 的混合物。从 **C** 到 **G**, 每一种化合物均比前一种多含一个卤素原子。对于化合物 **C** 至 **F**, 各自都只生成一种可能的异构体。化合物 **G** 则没有这种选择性, 混合物中存在其三种异构体 **G**₁、**G**₂ 和 **G**₃。化合物 **C** 至 **F** 容易发生外消旋化, 因此不表现出旋光异构现象。然而, **G**₁、**G**₂, 尤其是 **G**₃, 难以发生外消旋化。在 **E** 的质谱中仅观察到三个同位素峰, 其相对强度为 1: 1: 0.3。

已知信息:

- 在化合物 **B** 中, $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ 。
- 环上第一个卤素的影响: $k_{\text{para}} > k_{\text{ortho}}$ 。
- 化合物 **D** 和 **F** 各有一种构象具有对称中心。
- 碳和氢的同位素对 **E** 的质谱的贡献可忽略不计。
- 卤素同位素的天然丰度:

$$^{19}\text{F} = 100 \%;$$

$$^{35}\text{Cl} = 75.53 \%; \quad ^{37}\text{Cl} = 24.47 \%;$$

$$^{79}\text{Br} = 50.54 \%; \quad ^{81}\text{Br} = 49.46 \%;$$

$$^{127}\text{I} = 100 \%.$$

5.1 给出 **A**、**B**、**C**、**D**、**E**、**F**、**G**₁、**G**₂ 和 **G**₃ 的结构。

5.2 说明你选择该卤素的理由。

5.3 画出并标注 **D** 在 $\Phi = 0, \pi/2, \pi$, 和 $3\pi/2$ 时的旋转异构体的立体结构式, 其中 Φ 表示以弧度为单位的二面角或扭转角, $\vartheta = 0$ 表示能量最高的构型。

5.4 画出化合物 **C** 和 **D** 的能量随绕 C—C 键旋转角度变化的曲线。

5.5 将 G_1 、 G_2 、 G_3 按外消旋化难度递增的顺序排列。解释你的答案。

5.6 画出 G_3 的对映异构体的立体结构式。

5.7 提出一种可用于销毁这类化合物的化学反应或生物方法。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 结构如下。从形成两环间连接键的原子 1 和 1' 开始, 分别对联苯的两个环编号。将第五个氯分别加到 **F** 的 3, 4, 6 位, 所得化合物依次定义为 G_1 、 G_2 、 G_3 。

化合物	名称	SMILES
A	苯	<chem>c1ccccc1</chem>
B	联苯	<chem>c1(-c2ccccc2)ccccc1</chem>
C	2-氯联苯	<chem>c1(-c2ccccc2)c(Cl)cccc1</chem>
D	2,2'-二氯联苯	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)cccc1</chem>
E	2,2',5-三氯联苯	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
F	2,2',5,5'-四氯联苯	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
G_1	2,2',3,5,5'-五氯联苯	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)c(Cl)cc(Cl)c1</chem>
G_2	2,2',4,5,5'-五氯联苯	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1</chem>
G_3	2,2',5,5',6-五氯联苯, 等价名称为 2,2',3,5',6-五氯联苯	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl</chem>

- 5.2 该卤素是氯。三个氯原子给出的同位素峰强度比为

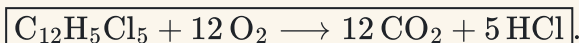
$$1 : 0.972 : 0.315 : 0.0340.$$

前三个峰与题给的 1 : 1 : 0.3 相符; 预计还应有一个较弱的第四峰。

- 5.3 对于 **D**: 0, 两环共面, 两个邻位氯位于同侧, 能量最高; $\pi/2$, 一种扭转的对映构象; π , 两环共面, 氯位于异侧, 具有反演中心; $3\pi/2$, 与前一种扭转构象互为镜像的对映构象。
- 5.4 **C** 在 0, π , 2π 处具有等高的共面势垒。**D** 在 0, 2π 处的势垒较高, 在 π 处的共面势垒较低。两者在这些势垒之间均存在两环不共面的较低能量区域。
- 5.5 按上述标记, 外消旋化难度递增的顺序为

$$G_2 < G_1 < G_3.$$

- **5.6 G₃** 有两个轴手性对映异构体。固定前环，使后环分别取 $+\pi/2$ 和 $-\pi/2$ 的垂直取向，即得到一对明确的镜像结构，具体描述见下文。它们表示普通连接关系的 SMILES 与上表中 **G₃** 的 SMILES 相同。
- **5.7** 受控完全焚烧可销毁这些化合物。对于五氯联苯：



解答

5.1 — 烃及其取代模式的确定

氢气 [H][H] 的物质的量为

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(102 \text{ kPa})(2.4 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(295 \text{ K})} = 0.0998 \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

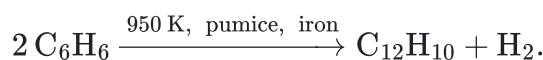
产率为 80 % 时，转化为上述产物的 **A** 的物质的量为

$$n_{\text{converted}}(\text{A}) = 0.80(0.25 \text{ mol}) = 0.20 \text{ mol}.$$

氢气的质量约为 0.20 g。由于 **B** 和氢气是仅有的产物，由质量守恒得

$$M(\text{A}) = \frac{15.4 \text{ g} + 0.20 \text{ g}}{0.20 \text{ mol}} \approx 78 \text{ g mol}^{-1}.$$

这与苯 C_6H_6 相符。根据芳香取代反应以及绕连接两个环的键的旋转，可确定 **B** 为联苯，由脱氢偶联生成：



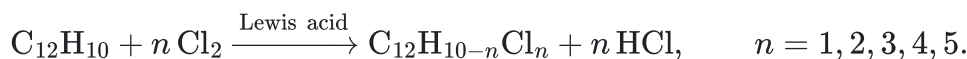
预计生成的联苯的物质的量和质量为

$$n(\text{B}) = \frac{0.80(0.25)}{2} = 0.10 \text{ mol},$$

$$m(\text{B}) = (0.10 \text{ mol})(154 \text{ g mol}^{-1}) = 15.4 \text{ g}.$$

因此，**B** 的质量和氢气的体积均与所提出的反应相符。

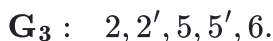
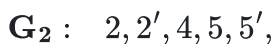
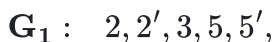
如 5.2 中所确定的，取代基为氯。氯气 Cl_2 在 Lewis 酸存在下依次发生芳香亲电取代反应，生成氯化氢 HCl 。对于各取代程度，配平的总反应方程式为



由定位效应和对称性信息可推得以下取代顺序：

1. **C**：在联苯中，题给的 $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ 表明取代发生在 2 位。因此，**C** 是 **2-氯联苯**。
2. **D**：位于两环间连接键中点的反演中心必须使取代方式相同的两个环相互交换。因此，第二个氯占据另一环上等价的邻位，得到 **2,2'-二氯联苯**。其两环共面、氯位于异侧的构象具有所要求的反演中心。
3. **E**：此时每个环上均有一个氯。下一个氯进入已有氯的对位，即 5 位，它位于 2 位的对位。在此次取代前两个环是等价的，因此 **E** 是 **2,2',5-三氯联苯**。
4. **F**：反演中心这一条件要求两个环具有相同的取代模式。因此，第四个氯进入 5' 位，得到 **2,2',5,5'-四氯联苯**。

5. **G**: 在 **F** 中, 任一环上剩余的位置均为 3, 4, 6。交换两个环不会产生额外的构造异构体。因此恰有三种可能:



这些就是答案中列出的结构及 SMILES。

5.2 根据同位素峰型确定卤素

E 含有三个卤素原子。在题给的丰度数据中, 氟和碘各只有一种同位素, 因此二者均不能产生所观察到的由卤素引起的同位素峰簇。

对于氯, 令

$$p = 0.7553, \quad q = 0.2447.$$

含有零个、一个、两个或三个 ^{37}Cl 原子的概率分别为下式展开后的各项:

$$(p + q)^3 = p^3 + 3p^2q + 3pq^2 + q^3.$$

因此,

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} : I_{M+6} = p^3 : 3p^2q : 3pq^2 : q^3.$$

以第一个峰为基准归一化, 得

$$1 : 3\frac{q}{p} : 3\left(\frac{q}{p}\right)^2 : \left(\frac{q}{p}\right)^3 = \boxed{1 : 0.9719 : 0.3149 : 0.03401}.$$

对于 **E** ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$), 这些峰对应的分子离子标称质量为 256, 258, 260, 262。

前三个峰的强度经取整后为题给的 1 : 1 : 0.3。第四个峰小得多, 但在数学上并不为零。

相比之下, 采用题给的丰度, 三个溴原子给出的强度比约为

$$1 : 2.936 : 2.873 : 0.937,$$

这与题给数据不符。因此, 题目所指的卤素是氯。

5.3 D 的旋转异构体

采用以下明确的沿轴观察约定:

- 沿两环间的连接键, 从不带撇号的 $C1$ 朝带撇号的 $C1'$ 观察。
- 保持前环固定, 使其 $C2$ 上的氯位于 12 点钟方向, $C6$ 上的氢位于 6 点钟方向。
- 将后环 $C2'$ 上的氯也处于 12 点钟方向时定义为 $\Phi = 0$ 。
- 在此视图中, 后环顺时针旋转时, Φ 增大。

所要求的图应具有以下特征:

Φ	后环 $C2'$ 上的 氯	后环 $C6'$ 上的 氢	构象及立体化学标注
0	12 点钟方向	6 点钟方向	两环共面; 氯位于轴的同侧; 非手性; 空间拥挤程度最大, 能量最高
$\pi/2$	3 点钟方向	9 点钟方向	两环平面相互垂直; 手性构象 I
π	6 点钟方向	12 点钟方向	两环共面; 氯位于异侧; 非手性; 两环间连接键的中点为反演中心

Φ	后环 $C2'$ 上的 氯	后环 $C6'$ 上的 氢	构象及立体化学标注
$3\pi/2$	9 点钟方向	3 点钟方向	两环平面相互垂直；手性构象 II，与 I 互为镜像

在 $\Phi = 0$ 时，邻位氯原子直接相互靠近。在 $\Phi = \pi$ 时，每个邻位氯所接近的则是一个邻位氢。因此，经由后一种共面构象的旋转路径具有较低的空间位阻势垒。

D 的 SMILES 指定了连接关系；这些角度描述则指定了其构象。

5.4 — C 和 D 的扭转能量曲线

采用 5.3 中的约定，以能量为纵轴，以从 0 到 2π 的 Φ 为横轴作图。

对于 C，未取代环的两个邻位等价。将该环旋转 π 后得到等价的排列，因此

$$E_C(\Phi + \pi) = E_C(\Phi).$$

在 $0, \pi, 2\pi$ 处的共面排列具有相同的空间位阻相互作用，因此势垒高度相等。在相邻的共面势垒之间，画出等价的、能量较低的非共面区域。

对于 D，两种共面排列不同：

- 在 0 和 2π 处，一个邻位氯正对另一个邻位氯：势垒较高。
- 在 π 处，两对近距离接触均为氯—氢接触：势垒较低。
- 这些共面排列之间存在两个互为镜像的非共面势阱。

因此，反映空间位阻的定性示意图具有以下模式：

角度	0	$\pi/2$ 附近	π	$3\pi/2$ 附近	2π
C	高	低	同样高	同样低	高
D	最高	低	较低的局部极大值	同样低	最高

对于 D，镜像对称性要求

$$E_D(\Phi) = E_D(2\pi - \Phi).$$

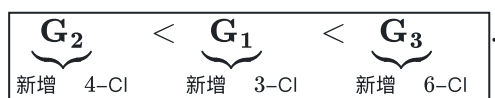
这些是定性曲线。共轭作用有利于共面，而空间排斥作用有利于扭转，因此能量极小值对应的角度不一定恰好为 $\pi/2$ 和 $3\pi/2$ ；题给信息无法确定能量的数值或曲线的精细细节。

5.5 — 外消旋化难度递增的顺序

对于这些具有轴手性的联苯，对映异构体之间的相互转化需要旋转并经过共面排列。因此，应比较的是经由最容易通过的共面构象所需克服的空间位阻。

- G_2 的新增氯位于 4 位，仍然只有两个氯处于两环间连接键的邻位。新增氯距离该键较远。
- G_1 的新增氯位于 3 位，也有两个邻位氯，但 3 位氯会挤迫相邻的 2 位氯。这种**支撑效应**增大了旋转的空间位阻。
- G_3 的新增氯位于 6 位，具有三个邻位氯。此时一个环在两环间连接键的两侧都带有氯。因此，无论经由哪一种共面构象，一个环上的邻位氯都会与另一环上的邻位氯相对接近。

因此，预期按空间位阻排列的顺序为



5.6 — G₃ 的对映异构体

沿用上述统一编号：不带撇号的环在 2, 5, 6 位带有氯，带撇号的环在 2', 5' 位带有氯。

2,2',5,5',6-五氯联苯（等价名称为 **2,2',3,5',6-五氯联苯**）的两个轴手性对映异构体具有如下表示连接关系的 SMILES：

c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl。

普通 SMILES 无法区分这里被冻结的轴手性构型。以下沿轴观察的描述明确指定了一对对映异构体。

从不带撇号的 C1 朝带撇号的 C1' 观察。将前环固定在竖直方向，使 C2 位于 12 点钟方向，C6 位于 6 点钟方向。其 C5 上的氯位于 C6 一侧。

特征	对映异构体 I	对映异构体 II
前环	按上述描述固定	相同的固定取向
后环带有氯的 C2'	3 点钟方向	9 点钟方向
后环带有氢的 C6'	9 点钟方向	3 点钟方向
后环带有氯的 C5'	位于 C6' 一侧，朝左	位于 C6' 一侧，朝右
环平面扭转角	$+\pi/2$	$-\pi/2$

以前环平面为镜面进行反射，可将 I 转变为 II。二者是不能重合的镜像，即轴手性的 R_a/S_a 对映体对。

虽然前环的两个邻位都带有氯，但沿环的两条路径不同：经过 C6 的路径在 C5 处遇到氯，而经过 C2 的路径在 C3 处遇到氢。带撇号的环上，经过 C2' 和 C6' 的路径同样不等价。因此，这种取代模式能够产生轴手性。

5.7 — 销毁

一种合适的化学方法是在过量氧气中进行受控高温焚烧，确保有足够的停留时间以实现完全氧化，并捕集生成的氯化氢。

对于任一种五氯联苯异构体：



反应物是上文列出的一种五氯联苯；其他分子物种为氧气 o=o、二氧化碳 o=c=o 和氯化氢 c1。

该方程式中所有原子均已配平：十二个碳原子形成十二个二氧化碳分子，而五个氢原子和五个氯原子形成五个氯化氢分子。

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 6：硫酸和发烟硫酸的生产

硫酸的生产过程为：将 SO2 催化氧化为 SO3，用浓硫酸吸收 SO3，形成发烟硫酸（其中 SO3 的质量分数为 20 %），随后进行适当稀释。离开催化反应室的气体含有氮气、氧气、微量的 SO2 和体积分数为 10 % 的 SO3。三氧化硫 SO3 被转化为硫酸（质量分数为 98 %）和/或发烟硫酸。

6.1 假设唯一的产物是发烟硫酸，计算处理离开催化反应室的 1000 m³ 气体（273 K，101.3 kPa）所需水的质量。

6.2 假设只生产 98 % 硫酸，计算所需水的质量以及由此得到的产物质量。

6.3 工业生产中同时生产发烟硫酸和 98 % 硫酸，两者的质量比为 $x = m_1/m_2$ ，其中 m_1 表示发烟硫酸的质量， m_2 表示 98 % 硫酸的质量。求出表达式 $y = f(x)$ ，描述处理 1000 m^3 气体所消耗水的质量（记为 y ）与 x 值之间的关系。说明 6.1) 和 6.2) 的结果与你得到的数学表达式相符。

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1:** 所需水的质量: 61.5 kg 。
- **6.2:** 所需水的质量: 89.3 kg ；生成的 98 % 硫酸的质量: 446 kg 。
- **6.3:** 对于 $x = m_1/m_2 \geq 0$,

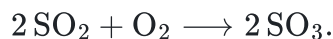
$$y \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

只生产 98 % 硫酸时，对应于 $x = 0$ ，得到 $y = 89.3 \text{ kg}$ 。只生产发烟硫酸时，对应于 $x \rightarrow \infty$ ，得到 $y \rightarrow 61.5 \text{ kg}$ 。

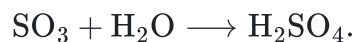
解答

反应涉及的物质为二氧化硫 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$)、氧气 ($\text{O}=\text{O}$)、三氧化硫 ($\text{O}=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$)、硫酸 ($\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$) 和水 (O)。

催化氧化生成三氧化硫：



制酸过程中消耗水的总反应为



采用以下摩尔质量

$$M(\text{SO}_3) = 80.0, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0, \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ kg kmol}^{-1}.$$

我们对整个过程进行物料衡算，因此循环使用的硫酸在输入和输出物流中相互抵消。题目所给的发烟硫酸组成是指，按分析组成的质量计，其中含有 20 % 的过量 SO_3 和 80 % 的 H_2SO_4 。发烟硫酸和硫酸水溶液均为混合物，因此不存在代表它们的单一分子 SMILES。

6.1

将气体视为理想气体，则 SO_3 的体积分数等于其摩尔分数。采用

$$R = 8.314 \text{ kPa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

可供利用的三氧化硫的物质的量为

$$n(\text{SO}_3) = \frac{0.10 pV}{RT} = \frac{0.10(101.3)(1000)}{8.314(273)} = 4.4631 \text{ kmol}.$$

因此，其质量记为 S ，为

$$S = 4.4631(80.0) = 357.048 \text{ kg}.$$

设所需水的质量为 y_1 ，生成的发烟硫酸的质量为 m_1 。加入的水全部参与反应，生成 $(98/18)y_1$ 千克硫酸。由于发烟硫酸中含有 80 % 的硫酸，

$$\frac{98}{18}y_1 = 0.80m_1.$$

总质量衡算为

$$m_1 = S + y_1.$$

联立这些方程，得

$$98y_1 = 14.4(S + y_1),$$

因此

$$y_1 = \frac{14.4}{83.6}S = \frac{36}{209}(357.048) = 61.501 \text{ kg}.$$

所以,

$$m_{\text{水}} = 61.5 \text{ kg}.$$

6.2

此时，全部三氧化硫均反应生成硫酸。生成的纯硫酸的质量为

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.4631(98.0) = 437.384 \text{ kg}.$$

由于其占产物质量的 98 %，

$$m_2 = \frac{437.384}{0.98} = 446.310 \text{ kg}.$$

所需的水包括两部分：反应生成硫酸所消耗的水，以及留在 98 % 溶液中的水：

$$\begin{aligned} y_2 &= n(\text{SO}_3)M(\text{H}_2\text{O}) + 0.02m_2 \\ &= 4.4631(18.0) + 0.02(446.310) \\ &= 80.336 + 8.926 \\ &= 89.262 \text{ kg}. \end{aligned}$$

因此,

$$m_{\text{水}} = 89.3 \text{ kg}, \quad m_{98\% \text{ 硫酸}} = 446 \text{ kg}.$$

6.3

对于质量为 m_1 的发烟硫酸，输入的三氧化硫既提供质量为 $0.20m_1$ 的过量 SO_3 ，也提供生成质量为 $0.80m_1$ 的硫酸所需的 SO_3 。因此，所需三氧化硫的总质量为

$$\left(0.20 + 0.80\frac{80}{98}\right)m_1 = \frac{209}{245}m_1.$$

对于质量为 m_2 的 98 % 硫酸，所需三氧化硫的质量为

$$0.98\frac{80}{98}m_2 = \frac{4}{5}m_2.$$

因此，三氧化硫的物料衡算为

$$S = \frac{209}{245}m_1 + \frac{4}{5}m_2.$$

由总质量衡算得到水的输入量：

$$y = m_1 + m_2 - S = \frac{36}{245}m_1 + \frac{1}{5}m_2.$$

代入 $m_1 = xm_2$,

$$S = \left(\frac{209}{245}x + \frac{4}{5} \right) m_2, \quad y = \left(\frac{36}{245}x + \frac{1}{5} \right) m_2.$$

消去 m_2 , 得

$$y = S \frac{36x + 49}{209x + 196} \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

以下极限情形可重现前面得到的答案:

- **只生产 98 % 硫酸:** $m_1 = 0$, 因此 $x = 0$:

$$y(0) = S \frac{49}{196} = \frac{S}{4} = 89.3 \text{ kg}.$$

产物质量为 $m_2 = S + y = 446 \text{ kg}$, 与 6.2 一致。

- **只生产发烟硫酸:** $m_2 \rightarrow 0$, 因此 $x \rightarrow \infty$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = S \frac{36}{209} = 61.5 \text{ kg},$$

与 6.1 一致。

解答已与官方解答核对。