

IChO 1992

理论题与解答 · 美国匹兹堡 · 9 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1992/

题目 1: 硅藻、鲸与碳循环

硅藻是一类微小生物，是海洋中丰富的食物来源，它们通过光合作用由二氧化碳和水生成碳水化合物：



1.1 蓝鲸在出生后的前五年中以磷虾为食，每天体重增加 75 kg。蓝鲸每天必须摄食相当于这一增重量十倍的磷虾。磷虾每增加 1.0 kg 生物量，必须摄食 10.0 kg 硅藻。假设鲸在出生后最初几年的体重增加来自碳水化合物 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 的摄入，计算硅藻为生产一头蓝鲸在出生后前五年所摄入的碳水化合物，必须利用多少体积的 CO_2 ，体积按标准温度和压力 (STP, 0°C 、101 kPa) 计算。

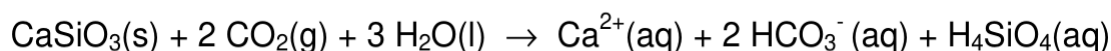
1.2 每升海水中溶解有 0.23 cm^3 的 CO_2 (在 24°C 、101 kPa 下)。

i) 如果硅藻能够完全除去其所处理的水中的二氧化碳，那么，为生产一头蓝鲸在出生后前五年所需的碳水化合物，它们需要处理多少体积的水？

ii) 为供给 1000 头蓝鲸在出生后前五年生长所需的二氧化碳，需要的海水体积占海洋总体积的多大比例？海洋总体积为 $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$ 。

1.3 一头质量为 $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ 的成年鲸，其质量的百分之三为氮。当一头质量为 $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ 的蓝鲸死亡时，最多有多少质量的 NH_4^+ 可供其他海洋生物利用？

1.4 一头质量为 $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ 的鲸，其质量的百分之十八为碳。碳可作为 CO_2 返回大气，随后通过含硅酸钙岩石的风化作用从大气中移除。



1000 头蓝鲸（估计每年死亡的数量）分解产生的二氧化碳最多能使多少克 CaSiO_3 风化？

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1:** 标准温度和压力下的二氧化碳体积为 $1.0 \times 10^7 \text{ m}^3$ ，相当于 $1.0 \times 10^{10} \text{ L}$ 。
- 1.2 i):** 海水体积为 $4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3$ ，相当于 $4.9 \times 10^{13} \text{ L}$ 。
- 1.2 ii):** 占海洋总体积的 3.5×10^{-5} ，即约 0.0035%。
- 1.3:** $3.5 \times 10^3 \text{ kg}$ 铵离子， NH_4^+ 。

- 1.4: $7.9 \times 10^{10} \text{ g}$ 硅酸钙, CaSiO_3 。

解答

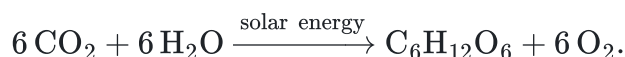
取一年为 365 天, 忽略闰日。使用理想气体状态方程, 其中

$$R = 8.314 \text{ L kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

中间计算值保留较多位数; 最终结果舍入至约两位有效数字。

1.1 — 光合作用所需的二氧化碳

配平后的光合作用方程式为



各物种分别为二氧化碳 ($\text{o}=\text{c}=\text{o}$)、水 (o)、葡萄糖等己糖类碳水化合物 (表示开链连接关系的 SMILES 为 $\text{o}=\text{cc}(\text{o})\text{c}(\text{o})\text{c}(\text{o})\text{c}(\text{o})\text{co}$) 以及氧气 ($\text{o}=\text{o}$)。该碳水化合物的立体化学未作指定, 且不影响本计算。

蓝鲸每天摄食的磷虾质量为

$$10(75 \text{ kg d}^{-1}) = 750 \text{ kg d}^{-1}.$$

生产这些磷虾所需的硅藻质量为

$$750 \text{ kg d}^{-1} \times \frac{10.0 \text{ kg diatoms}}{1.0 \text{ kg krill}} = 7500 \text{ kg diatoms d}^{-1}.$$

因此, 根据题目关于碳水化合物质量核算的假设, 五年内所需的碳水化合物质量为

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (7500 \text{ kg d}^{-1})(5 \times 365 \text{ d}) = 1.36875 \times 10^7 \text{ kg}.$$

取 $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g mol}^{-1}$, 且每摩尔碳水化合物需要六摩尔二氧化碳, 得

$$n(\text{CO}_2) = 6 \left(\frac{1.36875 \times 10^{10} \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 4.5625 \times 10^8 \text{ mol}.$$

在 $T = 273.15 \text{ K}$ 、 $P = 101 \text{ kPa}$ 时,

$$\begin{aligned} V_0(\text{CO}_2) &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(4.5625 \times 10^8)(8.314)(273.15)}{101} \text{ L} \\ &= 1.02587 \times 10^{10} \text{ L}. \end{aligned}$$

因此

$$V_0(\text{CO}_2) \approx 1.0 \times 10^7 \text{ m}^3.$$

1.2 i) — 处理的海水体积

溶解的二氧化碳含量以 24°C 下的气体体积表示, 因此必须先将所需的二氧化碳体积换算到该温度。压力不变时,

$$\frac{V_{24}}{V_0} = \frac{297.15}{273.15}.$$

由此得

$$V_{24} = (1.02587 \times 10^{10} \text{ L}) \frac{297.15}{273.15} = 1.11601 \times 10^{10} \text{ L} = 1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3.$$

每升海水在这些条件下可提供 0.23 cm^3 的二氧化碳。因此，若将其中的二氧化碳完全提取，所需海水体积为

$$\begin{aligned} V_{\text{海水}} &= \frac{1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3}{0.23 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} \\ &= 4.85221 \times 10^{13} \text{ L} \\ &= 4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

因此

$$V_{\text{海水}} \approx 4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3.$$

1.2 ii) — 1000 头鲸所需海水占海洋总体积的比例

使用 i) 部分中未舍入的海水体积，

$$f = \frac{1000(4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3)}{1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = 3.54176 \times 10^{-5}.$$

因此

$$f \approx 3.5 \times 10^{-5},$$

相当于海洋总体积的约 0.0035%。

1.3 — 铵离子的最大质量

铵离子为 NH_4^+ ，其 SMILES 为 [NH4+]。

鲸体内所含氮的质量为

$$m(\text{N}) = 0.03(9.1 \times 10^4 \text{ kg}) = 2.73 \times 10^3 \text{ kg}$$

。

当所有这些氮均转化为铵离子时，铵离子的质量达到最大值。每个铵离子含一个氮原子，因此

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{N}).$$

取 $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$ 及 $M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g mol}^{-1}$ ，得

$$m(\text{NH}_4^+) = (2.73 \times 10^3 \text{ kg}) \frac{18}{14} = 3.510 \times 10^3 \text{ kg}.$$

结合进入铵离子的氢提供了增加的质量。因此

$$m_{\text{max}}(\text{NH}_4^+) \approx 3.5 \times 10^3 \text{ kg}.$$

1.4 — 可风化的硅酸钙的最大质量

配平后的风化反应方程式为



水溶液中的产物为钙(II)离子 ([Ca+2])、碳酸氢根离子 (又称重碳酸根离子, O=C(O)[O-]) 和正硅酸 (O[Si](O)(O)O)。硅酸钙的形式化学式单位 SMILES 为 [Ca+2].[O-][Si](=O)[O-]；它表示的是硅酸钙的组成，而非其延展的晶格或配位几何构型。

1000 头鲸体内的碳质量为

$$\begin{aligned} m(\text{C}) &= 1000(9.1 \times 10^4 \text{ kg})(0.18) \\ &= 1.638 \times 10^7 \text{ kg} = 1.638 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

当鲸体内所有的碳均转化为二氧化碳时，可风化的硅酸钙质量达到最大值。每摩尔碳可提供一摩尔二氧化碳：

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.638 \times 10^{10} \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1.365 \times 10^9 \text{ mol}.$$

根据风化反应方程式，每摩尔硅酸钙消耗两摩尔二氧化碳：

$$n(\text{CaSiO}_3) = \frac{1.365 \times 10^9}{2} = 6.825 \times 10^8 \text{ mol}.$$

由

$$M(\text{CaSiO}_3) = 40 + 28 + 3(16) = 116 \text{ g mol}^{-1},$$

可得可风化的最大质量为

$$\begin{aligned} m(\text{CaSiO}_3) &= (6.825 \times 10^8 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 7.917 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

因此

$$m_{\max}(\text{CaSiO}_3) \approx 7.9 \times 10^{10} \text{ g}.$$

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：酸性矿山排水：黄铁矿的氧化

许多溪流流经煤炭或金属矿石开采区。由于含硫矿石暴露于大气或含氧水体中，这些溪流的水已变为酸性，并含有高浓度的溶解态铁和硫酸根。最常见的含硫矿物是黄铁矿， FeS_2 ，其中铁的氧化态为 +2。当富含铁的溪水与其他水体混合时，溶解态铁以针铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的形式沉淀，覆盖在溪底，而水仍保持酸性。

2.1 画出表示 S_2^{2-} 离子中成键情况的电子式，标出所有价电子。

2.2 写出配平的化学方程式，说明黄铁矿氧化形成含铁(II)离子和硫酸根离子的溶液时，氢离子 (H^+) 是如何生成的。

2.3 写出配平的方程式，说明铁(II)离子氧化形成矿物针铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ 时，会额外生成多少摩尔氢离子。

2.4 若黄铁矿完全转化为 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和 H^+ 离子，计算使 1.0 dm^3 纯水的 pH 降至 3.0 所需的黄铁矿的物质的量。忽略 HSO_4^- 的形成。

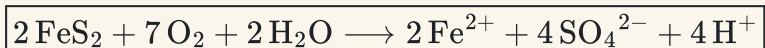
2.5 某溪流中以 $\text{Fe}(\text{II})$ 形式存在的铁的浓度为 0.00835 M 。溪流在一个非常狭窄的位置以每分钟 20.0 l 的流量汇入一个大池塘。溪水与空气充分接触，使其中 75 % 的 $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 。池塘水的 pH 足够高 (> 7)，使铁(III)立即以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式沉淀，该沉淀在陈化过程中变为 Fe_2O_3 。两年内池塘底部会沉积多大质量的 Fe_2O_3 ？

题目译自官方英文原文。

答案

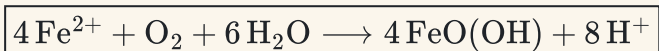
- 2.1 二硫离子 $[S^-][S^-]$ 中，两个硫原子之间有一个单键，且每个硫原子上有三对孤电子对。每个硫原子的形式电荷为 -1 ；共有 **14 个价电子**。

- 2.2



该反应中，每摩尔黄铁矿生成 **2 mol 氢离子**。

- 2.3



该反应中，每摩尔铁(II)额外生成 **2 mol 氢离子**。

- 2.4

$$n(\text{FeS}_2) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- 2.5 约为

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}$$

若取两位有效数字，则为 **11 t**。

解答

下列名称和 SMILES 用于标识下文涉及的物种。对于具有延展结构的固体，含有不相连片段的 SMILES 仅描述离子式单位，并不表示其晶格或铁的配位几何构型。

物种	SMILES
二硫离子, S_2^{2-}	$[S^-][S^-]$
氧气, O_2	$\text{O}=\text{O}$
水, H_2O	O
氢离子 (质子), H^+	$[\text{H}^+]$
铁(II)离子, Fe^{2+}	$[\text{Fe}^{+2}]$
铁(III)离子, Fe^{3+}	$[\text{Fe}^{+3}]$
硫酸根离子, SO_4^{2-}	$[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$
氢氧根离子, OH^-	$[\text{OH}^-]$
黄铁矿, FeS_2	$[\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{S}^-][\text{S}^-]$
针铁矿, $\text{FeO}(\text{OH})$	$[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]$
氢氧化铁, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$
氧化铁, Fe_2O_3	$[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}]$

2.1

每个硫原子提供六个价电子，两个单位的负电荷再提供两个电子：

$$N_{\text{valence}} = 2(6) + 2 = 14.$$

一个单键占用两个电子。其余十二个电子组成六对孤电子对，每个硫原子上各有三对，使两个原子均满足八隅体结构。

每个硫原子的形式电荷为

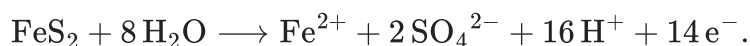
$$FC = 6 - \left(6 + \frac{2}{2} \right) = -1.$$

画电子式时，将两个硫元素符号并排写出，在它们之间用一对圆点表示共用电子对。在每个硫原子周围放置三对孤电子对：上方一对、下方一对、外侧一对。用方括号括住整个结构，并标注 $2-$ 。SMILES 记录了化学键和电荷；孤电子对必须在图中明确画出。

2.2

由于黄铁矿中铁的氧化态为 $+2$ ，两个硫原子的氧化态总和为 -2 ，因此每个硫原子的氧化态为 -1 。在硫酸根中，硫的氧化态为 $+6$ 。因此，每个硫原子失去七个电子，每个黄铁矿式单位释放十四个电子。铁的氧化态仍为 $+2$ 。

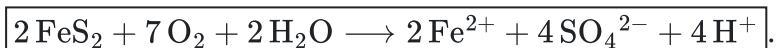
氧化半反应方程式为



氧按下式被还原：



将第一个半反应方程式乘以 2，第二个乘以 7，然后相加并消去两边相同的项，得到



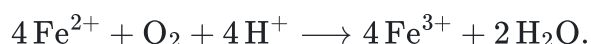
因此，

$$\frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{FeS}_2)} = 2.$$

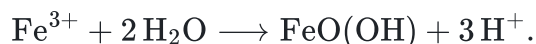
2.3

针铁矿中，每个铁对应一个氧离子和一个氢氧根离子，因此其中铁的氧化态为 $+3$ 。

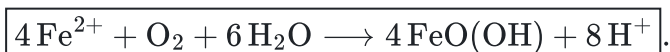
氧气氧化铁(II)的反应为



铁(III)形成针铁矿时释放氢离子：



将第二个方程式乘以 4，再将两式合并，得到



氧化过程中，每个铁消耗一个氢离子，而形成针铁矿时释放三个氢离子。因此，净结果是每个铁额外生成两个氢离子，即每摩尔起始黄铁矿额外生成 2 mol 氢离子。

2.4

将 2.2 和 2.3 中的反应合并，得到总转化反应：



因此，完全转化时，每摩尔黄铁矿生成四摩尔氢离子。

采用稀溶液近似，

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3}.$$

在 1.0 dm^3 水中，所需的物质的量为

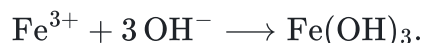
$$n(\text{H}^+) = (10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3})(1.0 \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

在此 pH 下，水的自偶电离可以忽略，并按题意忽略硫酸根的质子化。因此

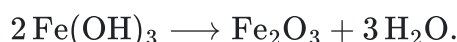
$$n(\text{FeS}_2) = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

2.5

氧化后的铁以氢氧化铁的形式沉淀：



陈化过程中，



因此，每两摩尔沉淀下来的铁生成一摩尔氧化铁。

按一年 365 天计算，经过的时间为

$$t = 2(365)(24)(60) = 1\,051\,200 \text{ min}.$$

进入池塘的铁的物质的量为

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe, in}} &= (0.00835 \text{ mol L}^{-1})(20.0 \text{ L min}^{-1})(1\,051\,200 \text{ min}) \\ &= 175\,550.4 \text{ mol}. \end{aligned}$$

只有 75% 被氧化并沉淀，因此

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0.75}{2} n_{\text{Fe, in}} = 65\,831.4 \text{ mol}.$$

采用铁和氧的标准原子摩尔质量，分别为 55.85 g mol^{-1} 和 16.00 g mol^{-1} ，

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= (65\,831.4 \text{ mol})(159.70 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.051327 \times 10^7 \text{ g} \\ &\approx \boxed{1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}}. \end{aligned}$$

按题给 75% 的两位有效数字取舍，得到 $1.1 \times 10^4 \text{ kg}$ ，即 11 t。

解答已与官方解答核对。

题目 3：松柏醇：结构及其二溴加成产物的立体异构体

松柏醇的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ，可从松树中分离得到。松柏醇不溶于水或 NaHCO_3 水溶液。向松柏醇中加入 Br_2 的 CCl_4 溶液时，溶液褪色，生成 **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$)。松柏醇经还原性臭氧化分解生成香兰素（4-羟基-3-甲氧基苯甲醛）和 **B** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)。松柏醇在碱存在下与苯甲酰氯（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ）反应，生成 **C** ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5$)。该产物能使 KMnO_4 水溶液迅速褪色，且不溶于稀 NaOH 溶液。

松柏醇与冷的 HBr 反应, 生成 **D** ($C_{10}H_{11}O_2Br$)。热的 HI 可将 ArOR 转化为 ArOH 和 RI。松柏醇与过量热的 HI 反应, 生成 **E** ($C_9H_9O_2I$) 和 CH_3I 。在碱性水溶液中, CH_3I 与松柏醇反应生成 **F** ($C_{11}H_{14}O_3$) ; **F** 不溶于强碱溶液, 但能使 Br_2/CCl_4 溶液褪色。

3.1 画出松柏醇及化合物 **A – F** 的结构。

3.2 化合物 **A** 存在若干立体异构体。画出化合物 **A** 的结构。用星号 (*) 标出化合物 **A*** 中的每个手性中心。画出所有立体异构体的费歇尔投影式, 并用适当的 *R* 或 *S* 标记每个手性中心, 注明其绝对构型。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1.** 各结构如下。由于题述实验无法确定烯烃的几何构型, 此处不予指定。

化合物	名称	SMILES
松柏醇	3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙-2-烯-1-醇	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
A	2,3-二溴-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙-1-醇	<chem>OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
B	2-羟基乙醛, 也称乙醇醛	<chem>O=CCO</chem>
C	松柏醇二苯甲酸酯: 苯甲酸-3-[4-(苯甲酰氧基)-3-甲氧基苯基]丙-2-烯-1-基酯	<chem>O=C(OCC=Cc1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1</chem>
D	4-(3-溴丙-1-烯-1-基)-2-甲氧基苯酚	<chem>BrCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
E	4-(3-碘丙-1-烯-1-基)苯-1,2-二酚	<chem>ICC=Cc1cc(O)c(O)cc1</chem>
F	3-(3,4-二甲氧基苯基)丙-2-烯-1-醇	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(OC)cc1</chem>

- 3.2.** 从醇端开始对侧链编号: C1 为羟甲基的碳原子, C2 为中间的碳原子, C3 与芳环相连。**C2 和 C3 是两个手性中心。共有四种立体异构体, 不存在内消旋体。**

下表准确规定了各异构体的费歇尔投影式。将 **4-羟基-3-甲氧基苯基** 置于最上方, 其下依次为 **C3**、**C2**, 最下方为 CH_2OH 。水平键指向观察者, 竖直键背向观察者。

A 的立体异构体	C3: 左 / 右	C2: 左 / 右	异构 SMILES
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	Br / H	H / Br	<chem>OC[C@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	H / Br	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	H / Br	H / Br	<chem>OC[C@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	Br / H	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>

解答

3.1. 松柏醇及 A-F 的结构确定

松柏醇的不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 12}{2} = 5.$$

一个苯环占四个不饱和度，剩余的一个不饱和度对应另一个双键。

香兰素是 **4-羟基-3-甲氧基苯甲醛**，O=Cc1cc(OC)c(O)cc1。还原性臭氧化分解生成香兰素，表明分子中存在一个芳香片段，相对于侧链，其 4 位和 3 位分别带有羟基和甲氧基。因此，原侧链含有一个 $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-$ 单元，其中 Ar 表示 4-羟基-3-甲氧基苯基。

苯甲酰化反应提供了另一个关键限制条件。用苯甲酰基取代 $\text{O}-\text{H}$ 中的氢原子，净增加的组成为 $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$ 。观察到的分子式变化为

$$\Delta = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 = 2 \times \text{C}_7\text{H}_4\text{O}.$$

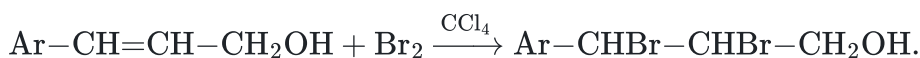
因此，**有两个羟基发生了苯甲酰化**。其中一个是通过香兰素确定的酚羟基；另一个必然是醇羟基。结合含两个碳原子的臭氧化分解片段，可确定母体结构为：



不溶于碳酸氢盐溶液的现象与酚的性质相符，因为酚的酸性不足以发生羧酸通常与碳酸氢盐发生的反应。

A 的生成：溴加成。

溴在侧链双键上发生加成：



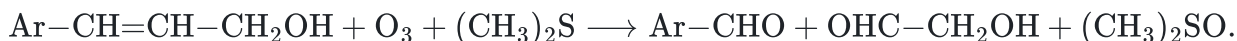
由此生成 **A**，保留全部十二个氢原子，并增加两个溴原子，与 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$ 的要求完全一致。

B 的生成：还原性臭氧化分解。

双键断裂后，芳环端生成香兰素，醇端生成乙醇醛：



为写出明确配平的总反应方程式，可选用二甲硫醚（csc）作为还原性后处理试剂；其氧化产物为二甲亚砷（ $\text{CS}(\text{c})=\text{O}$ ）：



因此，第二种有机产物是 **B**，即乙醇醛， $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

C 的生成：两个羟基的苯甲酰化。

酚羟基和伯醇羟基均形成苯甲酸酯。以氢氧化钠为碱，配平的反应方程式为



在 **C** 中，环上的取代基 $-\text{OH}$ 变为 $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$ ，侧链末端的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 变为 $-\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5$ 。甲氧基和烯键保持不变。

由于不存在游离酚羟基，该化合物不溶于稀氢氧化钠溶液。保留的烯键则解释了高锰酸盐迅速褪色的现象。在通常的温和碱性检验条件下，一个具有代表性的配平反应为

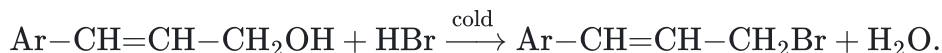


此处的有机产物为**苯甲酸-2,3-二羟基-3-[4-(苯甲酰氧基)-3-甲氧基苯基]丙酯**,

O=C(OCC(O)C(O)c1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1。题目仅给出了褪色现象, 因此, 确定 **C** 的结构不需要指定某种分离得到的氧化产物。

D 的生成: 醇羟基被溴取代。

分子式的变化对应于失去 OH 并引入 Br:



因此, **D** 是烯丙基型溴化物。若仅发生溴化氢对烯键的加成, 则会保留全部三个氧原子, 与题给分子式不符。

E 的生成: 醚键断裂及醇的取代反应。

过量热的碘化氢引起两种转化:

1. 芳环上的甲氧基转变为羟基, 释放出**碘甲烷 (甲基碘)**, CI。
2. 侧链上的醇羟基被碘取代。

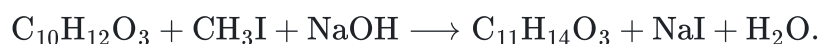
配平的总反应方程式为



因此, **E** 具有相邻的两个酚羟基以及侧链 -CH=CH-CH_2I。其分子式要求保留烯键。

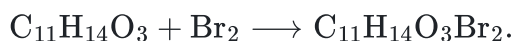
F 的生成: 酚羟基的甲基化。

在碱性水溶液中, 酚羟基优先去质子化并发生甲基化。配平的净反应方程式为



因此, 产物 **F** 的芳环上有两个甲氧基, 并保留其伯醇基团。由于没有游离酚羟基, 它无法像通常的酚那样通过形成酚盐而溶于强碱水溶液。

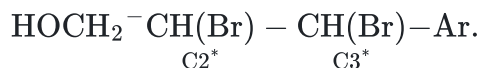
其保留的双键会消耗溴:



加成产物为 **2,3-二溴-3-(3,4-二甲氧基苯基)丙-1-醇**, OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(OC)cc1。

3.2. 手性中心、费歇尔投影式及绝对构型

A 中以星号标出的碳原子如下:



每个碳原子均连接四个不同的取代基。羟甲基的碳原子连接两个氢原子, 因此不是手性中心。

按照卡恩-英戈尔德-普雷洛格规则, 优先次序为:

- 在 **C2** 处:



两个以碳原子相连的基团可通过下一层所连接的原子加以区分: (Br, C, H) 的优先次序高于 (O, H, H)。

- 在 **C3** 处:



侧链碳原子的下一层比较原子中含有溴, 因此其优先次序高于芳环碳原子。

根据这些优先次序，即可得到答案表中规定的费歇尔投影式。在所列的每个投影式中，氢都位于水平键上，指向观察者，因此必须将表观的顺时针或逆时针 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 顺序反转。

构型立体异构体共有

$$2^2 = \boxed{4}$$

种。两端分别为不同的芳基和羟甲基，因此不存在能使分子成为内消旋体的内部对称要素。对映异构体对为



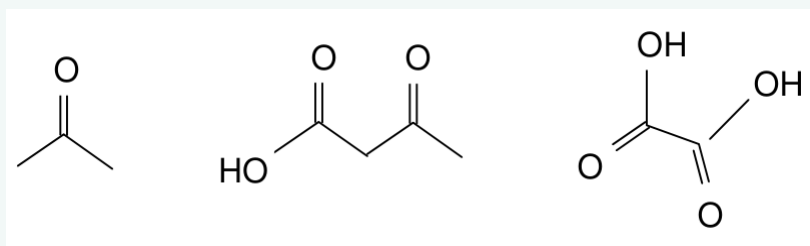
不同对中的成员互为非对映异构体。单一烯烃几何异构体的溴反式加成通常生成一对对映异构体；本题要求列出该二溴加成产物的所有立体异构体。

解答已与官方解答核对。

题目 4：玫瑰油中的香叶醇

玫瑰油是将玫瑰植物材料进行水蒸气蒸馏得到的一种精油。它含有多种萜类化合物，其中一种是香叶醇， $C_{10}H_{18}O$ (A)。香叶醇氧化时，可以生成含十个碳原子的醛或含十个碳原子的羧酸。与两摩尔溴反应时，生成四溴化物 ($C_{10}H_{18}OBr_4$) (B)。香叶醇与 HBr 反应，生成两种分子式为 $C_{10}H_{17}Br$ 的溴代物。

香叶醇经强烈氧化后，得到三种产物：



4.1 写出香叶醇 A 的结构。

4.2 写出化合物 B 的结构。

4.3 写出两种分子式为 $C_{10}H_{17}Br$ 的溴代物的结构。

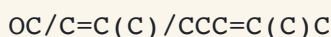
4.4 指出这两种溴代物中哪一种的生成比例较大。

题目译自官方英文原文。

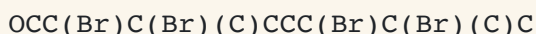
答案

以下是本题关于香叶醇的预期答案。中间的氧化产物结构图存在碳原子数不符的问题，下文将予以说明。

- 4.1 香叶醇，(2E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇：



- 4.2 B, 2,3,6,7-四溴-3,7-二甲基-1-辛醇:



这一连接方式表示的是立体异构体的混合物。



- 4.3 两种互为构造异构体的取代产物为:
- 溴代香叶基, (2*E*)-1-溴-3,7-二甲基-2,6-辛二烯:
 $\text{BrC}/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$
- 溴代芳樟基, 外消旋的 3-溴-3,7-二甲基-1,6-辛二烯:
 $\text{C}=\text{CC}(\text{Br})(\text{C})\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$
- 4.4 根据本题所采用的烯丙基碳正离子模型, 预期的主要产物为**溴代芳樟基**。

解答

4.1 — 香叶醇的结构确定

不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2.$$

能够加成两当量的溴, 说明分子中有两个碳碳双键, 恰好占据全部两个不饱和度。

氧化时既可生成醛, 也可生成羧酸, 且保留全部十个碳原子, 说明它是**伯醇**, 含有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

题目印出的降解产物图存在一个问题:

图中位置	实际画出的产物	SMILES	碳原子数
左侧	2-丙酮, 即丙酮	$\text{CC}(=\text{O})\text{C}$	3
中间	3-氧代丁酸, 即乙酰乙酸	$\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$	4
右侧	乙二酸, 即草酸	$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$	2

这些片段共含有 $3 + 4 + 2 = 9$ 个碳原子。对于含十个碳原子的香叶醇的常规氧化断裂, 中间的产物应当是 **4-氧代戊酸, 即乙酰丙酸**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$ 。其结构比图示产物多一个 CH_2 基团。

采用上述明确的修正后, 可利用这些片段重建分子结构:

- **丙酮**表明烯烃的一端具有 $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 的形式: 不带氢的烯碳原子氧化后生成酮。
- **草酸**表明含醇基的一端为 $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{}$ 。伯醇基团转变为一个羧基, 而带氢的烯碳原子经氧化断裂后形成另一个羧基。
- **乙酰丙酸**, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 表明中间部分为 $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ 。

将这些片段连接起来, 得到

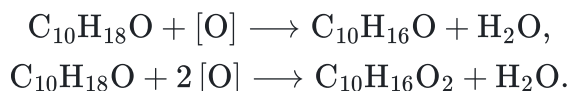


香叶醇这一名称规定 $\text{C}_2=\text{C}_3$ 双键为 *E* 构型。因此, CH_2OH 基团与其余碳链位于该双键的两侧。 $\text{C}_6=\text{C}_7$ 双键不存在 *E/Z* 构型, 因为 C_7 上连接着两个相同的甲基。

温和氧化的产物为:

- 香叶醛, (2*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛:
O=C/C=C(C)/CCC=C(C)C
- 香叶酸, (2*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸:
O=C(O)/C=C(C)/CCC=C(C)C

用 [O] 表示由未指明的氧化剂提供的一个氧原子当量, 则配平后的方程式为



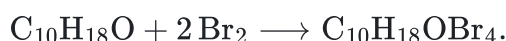
这里, 水的 SMILES 为 o。

采用修正后的中间产物, 配平后的强烈氧化反应方程式为

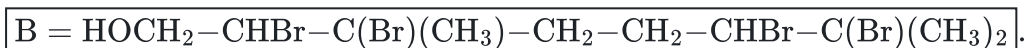


4.2 一 四溴化物的生成

溴, BrBr, 分别与每个双键发生加成, 使原先构成双键的每个碳原子上各连接一个溴原子:

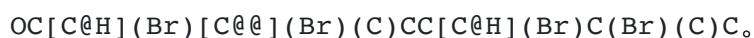


因此,



常规的亲电溴化反应先形成溴鎓离子, 随后溴离子 [Br⁻] 从相反的一面进攻。因此, 加成为**反式加成**。

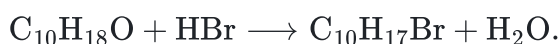
产物在 C2、C3 和 C6 处具有立体中心; C7 不是立体中心, 因为它连接着两个甲基。B 的一种可能的立体异构体可表示为



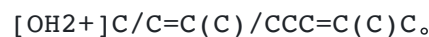
该异构体及其镜像, 再加上相应的 C6 差向异构体, 共构成四种可能的立体异构体, 分为两对对映异构体。题目未指明它们的相对比例。

4.3 一 两种溴代物的生成

产物的分子式表明, 羟基被溴取代, 同时脱去水。对于任一种构造异构产物, 与溴化氢 [H]Br 反应的配平总反应方程式均为



质子化后得到**质子化的香叶醇**,



随后, C-O 成键电子对随水一同离去, 生成烯丙基碳正离子。它的两个共振贡献式可表示为:

- 香叶基正离子贡献式, 电荷位于 C1:
[CH2+]/C=C(C)/CCC=C(C)C
- 芳樟基正离子贡献式, 电荷位于 C3:
C=C[C+](C)CCC=C(C)C

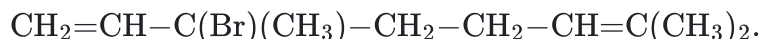
它们是同一个离域离子的两种表示方式。将 C2=C3 的 π 电子对移向 C1, 即形成 C1=C2, 并使正电荷转移至 C3。

溴离子上的一对孤电子可以进攻该烯丙基体系的任意一端:

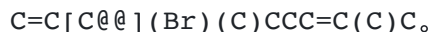
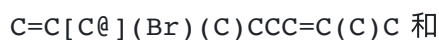
1. 进攻 C1 生成溴代香叶基:



2. 进攻 C3 生成溴代芳樟基，第一个双键移至 C1=C2:



对平面型 C3 中心的进攻可从任意一面发生。因此，在非手性介质中，溴代芳樟基为外消旋体；其两个对映异构体的 SMILES 分别为



4.4 — 主要溴代物

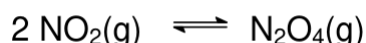
正电荷位于 C3 的贡献式中，电荷处于一个叔碳原子上；在 C1 贡献式中，电荷则处于一个伯碳原子上。周围的烷基使叔碳正离子贡献式得到更好的稳定。

因此，题目预期的定性推理预测，溴离子优先在 C3 处被捕获，从而使溴代芳樟基成为主要产物。根据所给信息，无法求得产物比例的数值。

解答已与官方解答核对。

题目 5：二氧化氮与四氧化二氮的平衡及反应动力学

二氧化氮 NO_2 是大气中存在的多种氮氧化物之一。它可以发生二聚反应，生成 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ：

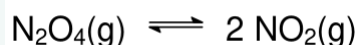


5.1 用图表示 $\text{NO}_2(\text{g})$ 中的化学键，必要时使用共振概念。二氧化氮 NO_2 具有顺磁性。

5.2 用成键示意图表示两个 $\text{NO}_2(\text{g})$ 分子如何结合，生成一个不具有顺磁性的 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 分子。

5.3 在 298 K 时， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的标准生成吉布斯能 ΔG° 为 98.28 kJ，而 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的为 51.84 kJ。从 1.0 atm、298 K 下的一摩尔 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 出发，若总压恒定保持在 1.0 atm，温度保持在 298 K，计算其分解的比例。

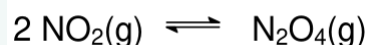
5.4 若反应



的 ΔH° 为 58.03 kJ，在什么温度下， N_2O_4 的分解比例将为第 5.3 问计算值的两倍？

5.5 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 解离生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ 是一级过程，其在 298 K 时的反应速率常数为 $5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。若初始浓度为 0.10 M，原有 N_2O_4 的 20 % 分解需要多少秒？

5.6 $\text{NO}_2(\text{g})$ 缔合生成 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 是二级过程，其在 298 K 时的反应速率常数为 $9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。计算下列反应在 298 K 时的浓度平衡常数 K_c ：



题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 二氧化氮 $[\text{O}-][\text{N}^+]=\text{O}$ 是具有一个未成对电子的折线形自由基。两个等价的共振贡献式使两个 $\text{N}-\text{O}$ 键等价，形式平均键级为 1.5。
- 5.2 四氧化二氮 $[\text{O}-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}-]$ 通过两个自由基的未成对电子配对，形成一个 $\text{N}-\text{N}$ 单键。所有电子均成对，因此它具有抗磁性。
- 5.3 分解比例为 0.166 ，约为 16.6% 。
- 5.4 $T \approx 318 \text{ K}$ ，压力保持在 1.0 atm 。
- 5.5 $t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}$ ，采用一级解离反应速率定律，并忽略重新缔合。
- 5.6 保留两位有效数字， $K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ；计算值为 $184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。

解答

5.1

二氧化氮具有

$$5 + 2(6) = 17$$

个价电子。电子数为奇数，必然存在一个未成对电子，这解释了它的顺磁性。

两个主要的路易斯共振贡献式为



准确绘制它们的方法如下：

- 画出折线形的 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 骨架。
- 在第一个贡献式中，画出一个 $\text{N}=\text{O}$ 双键和一个 $\text{N}-\text{O}^-$ 单键。在氮原子上标出一个正形式电荷和一个表示未成对电子的点。
- 在以双键连接的氧原子上画出两对孤电子对，在以单键连接的氧原子上画出三对孤电子对。
- 在第二个贡献式中，将单键和双键以及相应氧原子的形式电荷互换。

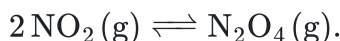
实际分子是共振杂化体：它的两个 $\text{N}-\text{O}$ 键等价，形式平均键级为

$$\frac{2+1}{2} = 1.5.$$

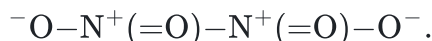
SMILES $[\text{O}-][\text{N}^+]=\text{O}$ 表示一个电荷分离的成键贡献式。它并未描绘折线形几何构型，也未描绘因共振而离域的电子分布。

5.2

配平后的二聚反应为



每个自由基各提供其未成对电子，形成一个新的双电子 $\text{N}-\text{N}$ σ 键。产物的一个路易斯贡献式为



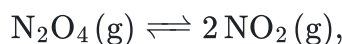
绘制成键示意图时，先画出中央的 $\text{N}-\text{N}$ 单键。在每个氮原子上连接两个氧原子，其中一个通过双键连接，另一个通过单键连接。每个氮原子的形式电荷为 $+1$ ，每个以单键连接的氧原子的形式电荷为 -1 。此时每个氮原子均满足八隅体结构。

将任一基团内的 N—O 单键和双键互换，共可得到四个共振贡献式。所有电子均成对，因此产物具有抗磁性。

四氧化二氮的平衡结构为平面结构，每个氮原子周围的配位构型近似为平面三角形。其 SMILES [O-][N+](=O)[N+](=O)[O-] 并未指定这一构象。

5.3

对于解离反应



标准反应吉布斯能为

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= 2\Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{NO}_2) - \Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) \\ &= 2(51.84) - 98.28 \\ &= 5.40 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

取 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5400}{8.314(298)}\right) = 0.11309.$$

设 α 为初始一摩尔物质中发生解离的比例。平衡时，

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - \alpha) \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 2\alpha \text{ mol},$$

因此

$$n_{\text{tot}} = (1 + \alpha) \text{ mol}.$$

总压为 P 时，

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}P, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}P.$$

取标准压力为 $p^{\circ} = 1 \text{ atm}$,

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^{\circ})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^{\circ}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{p^{\circ}}.$$

此处 $P/p^{\circ} = 1$ ，因此

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}} = \sqrt{\frac{0.11309}{4.11309}} = 0.16582.$$

所以

$$\boxed{\alpha \approx 0.166, \quad 16.6\% \text{ 分解}.}$$

5.4

假设总压保持为 1.0 atm ，且 $\Delta_{\text{r}}H^{\circ}$ 在该温度区间内为常数。

所需的解离比例为

$$\alpha_2 = 2\alpha_1 = 0.33164.$$

因此，所需的平衡常数为

$$K_{p,2} = \frac{4\alpha_2^2}{1 - \alpha_2^2} = \frac{4(0.33164)^2}{1 - (0.33164)^2} = 0.49429.$$

由范特霍夫方程的积分形式可得

$$\ln \left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

代入数值得

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298} - \frac{8.314}{58030} \ln \left(\frac{0.49429}{0.11309} \right),$$

因此

$$T_2 = 318.03 \text{ K} \approx 318 \text{ K}.$$

所需温度升高，与解离为吸热过程相符。

5.5

对于题设的一级解离反应计算，

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k_d[\text{N}_2\text{O}_4],$$

其积分形式为

$$\ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}{[\text{N}_2\text{O}_4]_t} \right) = k_d t.$$

分解 20% 后，

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_t = 0.80(0.10) = 0.080 \text{ mol dm}^{-3}.$$

所以

$$t = \frac{\ln(0.10/0.080)}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} = 4.2103 \times 10^{-6} \text{ s}.$$

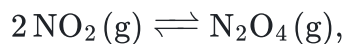
因此，

$$t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s} = 4.2 \mu\text{s}.$$

初始浓度在计算中约去，因为一级过程中达到固定转化比例所需的时间仅取决于 k_d 。

5.6

对于缔合反应



采用反应速率

$$r_a = k_a[\text{NO}_2]^2, \quad r_d = k_d[\text{N}_2\text{O}_4].$$

平衡时，二聚体的生成与解离速率相等：

$$k_a[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 = k_d[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}.$$

因此，

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2} \\
 &= \frac{k_a}{k_d} \\
 &= \frac{9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} \\
 &= 184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

所以，保留两位有效数字，

$$K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

不需要额外的因子 2： r_a 表示二聚体的生成速率。相应的单体消耗速率为 $2r_a$ 。

解答已与官方解答核对。

题目 6：大气和水中的二氧化碳

本世纪以来，大气中二氧化碳的浓度已大幅增加，预计还将继续增加。预计到2020年， $[\text{CO}_2]$ 将约为440 ppm ($440 \times 10^{-6} \text{ atm}$)。

6.1 计算2020年与大气达到平衡的蒸馏水中溶解的 CO_2 的浓度（以 mol dm^{-3} 为单位）。

6.2 计算6.1中溶液的 pH 值。

6.3 计算 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 与 H_2O 反应的反应焓。

6.4 如果升高已达到平衡的 CO_2 溶液的温度，同时保持溶解的二氧化碳浓度不变，溶液的 pH 可能发生变化。预测 pH 将升高还是降低。

数据：

298 K时 CO_2 的亨利定律常数： $0.0343 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

298 K时的热力学数据如下，单位为kJ/mol：

	$\Delta_f G^0$	$\Delta_f H^0$
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-386.2	-412.9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.2	-285.8
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-587.1	-691.2
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.00	0.00

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1:** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (298 K时)。
- **6.2:** $pH = 5.59$ 。

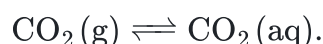
- 6.3: $\Delta_r H^\circ = +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, 对应的反应为
 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$; 该反应为吸热反应。
- 6.4: pH 降低。

解答

涉及的物种有二氧化碳, CO_2 , $\text{o}=\text{c}=\text{o}$; 水, H_2O , o ; 碳酸氢根 (重碳酸根), HCO_3^- , $\text{o}=\text{c}(\text{o})$ $[\text{o}-]$; 以及氢离子, H^+ , $[\text{H}^+]$ 。在水中, 氢离子处于溶剂化状态; $[\text{H}^+]$ 并未表示其水合情况。

6.1

溶解平衡为



由亨利定律可得

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = k_H p_{\text{CO}_2}.$$

在此方程中, 将所给常数的数值理解为 $k_H = 0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ 。因此,

$$\begin{aligned} &= (0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1})(440 \times 10^{-6} \text{ atm}) \\ &= 1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

这是以分子形式溶解的二氧化碳的浓度。当部分溶解的二氧化碳与水反应时, 与大气保持平衡使这一浓度维持不变。

6.2

所给热力学数据描述的是酸解离的总反应:



其标准吉布斯能变为

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \sum \Delta_f G^\circ(\text{产物}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{反应物}) \\ &= [0.00 + (-587.1)] - [(-386.2) + (-237.2)] \\ &= +36.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

利用 $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, 其中 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$K = \exp\left(-\frac{36.3 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 4.33 \times 10^{-7}.$$

取水的活度为1, 并将溶液视为理想溶液,

$$K \simeq \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

忽略水的自偶电离以及碳酸氢根的进一步解离, 由电中性条件可得

$$[\text{H}^+] \simeq [\text{HCO}_3^-] = x.$$

因此,

$$\begin{aligned}
 x &= \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ} \\
 &= \sqrt{(4.33 \times 10^{-7})(1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(1 \text{ mol dm}^{-3})} \\
 &= 2.56 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

故,

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = 5.59.$$

6.3

对于同一配平反应,



由盖斯定律可得

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \sum \Delta_f H^\circ(\text{产物}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{反应物}) \\
 &= [0.00 + (-691.2)] - [(-412.9) + (-285.8)] \\
 &= +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

因此, 由溶解的二氧化碳与水生成氢离子和碳酸氢根的反应是**吸热反应**。

6.4

由范特霍夫方程可得

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0.$$

因此, 升高温度会使这一吸热反应的平衡常数增大。由于溶解的二氧化碳浓度保持不变,

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ}$$

随 K 的增大而增大。因此, **pH降低**。

解答已与官方解答核对。

题目 7: 切萨皮克湾水中氯离子的测定

春季大雨过后, 流入切萨皮克湾的淡水河流发生洪水, 海湾中淡水量的增加导致牡蛎生长区域的盐度下降。牡蛎养殖区中维持牡蛎正常生长所需的最低氯离子浓度为 8 ppm (8 mg dm^{-3})。

连续一周大雨后, 对海湾水样进行如下分析。向 50.00 cm^3 的海湾水样中加入几滴 K_2CrO_4 溶液。随后用 0.00164 M 的 AgNO_3 溶液滴定水样, 消耗体积为 16.16 cm^3 。向水样中加入 AgNO_3 溶液后, 生成鲜艳的橙红色沉淀。

7.1 水样中氯离子的物质的量浓度是多少?

7.2 水中是否含有足够的氯离子以维持牡蛎的正常生长? 写出计算过程。

7.3 写出待测组分与滴定剂反应的配平方程式。

7.4 写出描述滴定终点时引起颜色变化的反应的配平净离子方程式。哪种化合物产生砖红色?

7.5 终点时铬酸根的浓度为 0.020 M。计算红色沉淀形成时溶液中氯离子的浓度。

7.6 为使该滴定最有效地进行，被滴定溶液必须呈中性或弱碱性。写出在酸性介质中会发生并影响该滴定所观察到的终点的竞争反应的配平方程式。

如果原始水样呈酸性，通常向被滴定溶液中加入缓冲溶液以控制 pH。假设海湾水样的 pH 为 5.10，其酸性过强，无法准确进行分析。

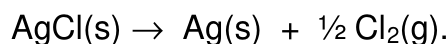
7.7 从下表中选择一种缓冲体系，使水溶液的 pH 能够达到并维持在 7.20。写出作出选择所依据的计算过程。

	缓冲体系	弱酸的 K_a
1.	0.10 M 乳酸 / 0.10 M 乳酸钠	1.4×10^{-4}
2.	0.10 M 乙酸 / 0.10 M 乙酸钠	1.8×10^{-5}
3.	0.10 M 磷酸二氢钠 / / 0.10 M 磷酸氢二钠	6.2×10^{-8}
4.	0.10 M 氯化铵 / 0.10 M 氨	5.6×10^{-10}

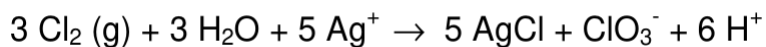
7.8 使用所选缓冲体系，计算配制 500 cm³、pH 为 7.2 的缓冲储备液时，需要溶于蒸馏水中的弱酸和共轭碱各自的质量（以 g 为单位）。

7.9 用 Volhard 法测定另一份 50.00 cm³ 海湾水样中的氯离子浓度。在此方法中，向水样中加入过量的 AgNO₃。用已标定的 KSCN 溶液滴定过量的 Ag⁺，生成 AgSCN 沉淀。当 Ag⁺ 耗尽时，形成红棕色的 FeSCN²⁺ 配合物，以此指示终点。若向水样中加入 50.00 cm³ 的 0.00129 M AgNO₃ 后，滴定过量的 Ag⁺ 需要 27.46 cm³ 的 1.41×10^{-3} M KSCN，计算该海湾水样中的氯离子浓度。

对于 Cl⁻ 浓度高得多的天然水，可将 Cl⁻ 沉淀为 AgCl，用重量分析法测定 Cl⁻。该方法的一个复杂因素是 AgCl 容易发生光分解，如下列反应所示：



此外，如果此光分解在过量 Ag⁺ 存在的条件下发生，还会发生下列反应：



若一份含有过量 Ag⁺ 杂质的 3.000 g AgCl 样品中，有 0.010 g 按上述方程式发生光分解

7.10 AgCl 的表观质量会偏高还是偏低？解释你的答案，并计算两个数值相差多少克。

数据：

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.78 \times 10^{-10}$$
$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.00 \times 10^{-12}$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1 $[\text{Cl}^-] = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ，采用通常将终点视为化学计量点的近似。

- 7.2 是。氯离子浓度为 18.8 mg dm^{-3} ，高于 8 mg dm^{-3} 。
- 7.3 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ 。
- 7.4 $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ 。铬酸银产生砖红色。
- 7.5 $[\text{Cl}^-] \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- 7.6 $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。
- 7.7 缓冲体系 3，即磷酸二氢根/磷酸氢根共轭酸碱对：

$$pK_a = 7.208, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0.983.$$

- 7.8 对于无水盐，将酸组分浓度固定为 0.100 M ，使用约 $6.00 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $6.97 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ ，稀释至 500 cm^3 。两组分均为标称浓度 0.10 M 的配方分别使用 6.00 g 和 7.10 g ，所得 pH 为 $7.208 \approx 7.2$ 。
- 7.9 $[\text{Cl}^-] = 5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ，相当于 18.3 mg dm^{-3} 。
- 7.10 表观质量偏高，偏高量为 0.0059 g ；称得的固体质量约为 3.006 g 。

解答

下文中以点号分隔的 SMILES 表示盐的离子组成。这些字符串并不表示其晶格。含氧酸根的 SMILES 给出一种形式上的成键及电荷表示；实际成键包含共振离域。

7.1

氯离子 $[\text{Cl}^-]$ 与银(I)离子 $[\text{Ag}^+]$ 以 $1:1$ 的物质的量之比反应。采用通常将所观察到的终点视为化学计量点的近似，

$$\begin{aligned} n(\text{Cl}^-) &= n(\text{Ag}^+) \\ &= (0.00164 \text{ mol dm}^{-3})(16.16 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 2.65024 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

原始水样体积为 $50.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ ，因此

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.65024 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

7.2

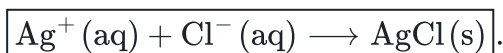
使用 $M(\text{Cl}) = 35.45 \text{ g mol}^{-1}$ ，

$$\begin{aligned} \rho(\text{Cl}^-) &= (5.30048 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(35.45 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 0.0187902 \text{ g dm}^{-3} \\ &= 18.8 \text{ mg dm}^{-3}. \end{aligned}$$

由于 $18.8 > 8$ ，按照题目给出的标准，该水样含有足够的氯离子，可维持牡蛎正常生长。

7.3

待测组分为氯离子，滴定剂中参与反应的物种为银(I)离子。二者生成难溶的氯化银 $[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$ ：

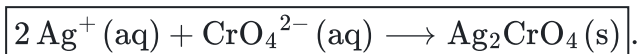


无论水样中最初与氯离子相伴的反离子是什么，该净离子方程式均适用。

7.4

指示剂提供铬酸根离子 $[O-][Cr](=O)(=O)[O-]$ 。铬酸根中，铬周围的氧原子呈近似四面体排列。

随着游离银(I)离子浓度升高，铬酸银沉淀析出：



砖红色固体是**铬酸银** $[Ag+].[Ag+].[O-][Cr](=O)(=O)[O-]$ 。

7.5

在铬酸银刚开始沉淀时，

$$K_{sp}(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}].$$

因此，

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-12}}{0.020}} = 7.071 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

此时也存在固体氯化银，因此其溶解平衡要求

$$K_{sp}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-].$$

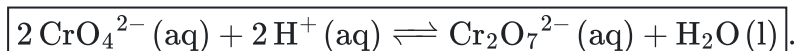
于是，

$$\begin{aligned} &= \frac{1.78 \times 10^{-10}}{7.071 \times 10^{-6}} \\ &= 2.517 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

这是红色沉淀刚形成时滴定混合液中溶解态氯离子的浓度。

7.6

酸使铬酸根转化为重铬酸根：



这里引入的物种为氢离子（质子） $[H+]$ 、水 O 和重铬酸根离子 $[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]$ 。重铬酸根由两个共用一个氧原子的铬氧四面体组成。

酸性增强使该平衡向右移动，降低铬酸根浓度。由于沉淀生成要求

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}}.$$

铬酸根浓度越低，生成指示剂沉淀所需的银(I)离子浓度就越高。因此，终点会延迟出现。

7.7

当酸及其共轭碱的浓度相近时，缓冲体系最为有效，因此其 pK_a 应接近目标 pH。

由 $pK_a = -\log_{10} K_a$ 得：

缓冲体系编号	pK_a	pH 7.20 时所需的碱/酸浓度比
1	3.854	2.22×10^3

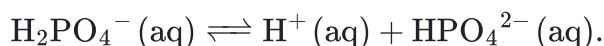
缓冲体系编号	pK_a	pH 7.20 时所需的碱/酸浓度比
2	4.745	2.85×10^2
3	7.208	0.983
4	9.252	8.88×10^{-3}

这些比值由 Henderson—Hasselbalch 方程求得,

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{弱酸}]}.$$

因此, 选择**缓冲体系 3**。其弱酸为磷酸二氢根离子 $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$, 共轭碱为磷酸氢根离子 $\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$ 。二者在磷周围均呈近似四面体配位构型。

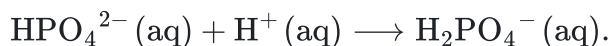
它们的平衡为



在 pH 7.20 时,

$$\begin{aligned} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-7.20}} \\ &= \boxed{0.9826 \approx 0.983}. \end{aligned}$$

二者用量几乎相等, 可提供有效的缓冲作用。碱组分通过下列反应中和加入的酸:



7.8

假定使用无水盐:

- 磷酸二氢钠, NaH_2PO_4 , $[\text{Na}^+]\cdot\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$, 其 $M = 119.98 \text{ g mol}^{-1}$ 。
- 磷酸氢二钠, Na_2HPO_4 , $[\text{Na}^+]\cdot[\text{Na}^+]\cdot\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$, 其 $M = 141.96 \text{ g mol}^{-1}$ 。

按照表中的标称浓度, 取酸浓度为 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 。对于 $500 \text{ cm}^3 = 0.500 \text{ dm}^3$,

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0.100)(0.500) = 0.0500 \text{ mol}.$$

所需碱的物质的量为

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.9826(0.0500) = 0.04913 \text{ mol}.$$

因此,

$$\begin{aligned} m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) &= (0.0500)(119.98) \approx \boxed{6.00 \text{ g}}, \\ m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) &= (0.04913)(141.96) \approx \boxed{6.97 \text{ g}}. \end{aligned}$$

将两种盐溶于蒸馏水, 并稀释至**最终溶液体积**为 500 cm^3 。

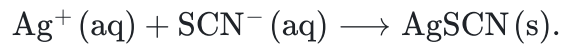
若直接采用表中 0.10 M/0.10 M 的组成, 则每种组分均需 0.0500 mol。对应的质量分别为 6.00 g 和 7.10 g, 且

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} 1 = 7.208 \approx 7.2.$$

因此, 这一标称配方也满足 7.8 中保留一位小数的 pH 要求。

7.9

硫氰酸根离子 $[S-]C\#N$ 将过量的银(I)离子沉淀为硫氰酸银 $[Ag+].[S-]C\#N$:



氯离子沉淀反应和该返滴定反应的化学计量比均为 1 : 1。因此,

$$n(Cl^-) = n(\text{加入的银}) - n(\text{剩余的银}).$$

加入的银的物质的量为

$$n_{\text{added}} = (50.00 \times 10^{-3})(0.00129) = 6.450 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

硫氰酸根滴定测得

$$n_{\text{remaining}} = (27.46 \times 10^{-3})(1.41 \times 10^{-3}) = 3.87186 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

因此,

$$n(Cl^-) = 6.450 \times 10^{-5} - 3.87186 \times 10^{-5} = 2.57814 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

使用原始水样体积,

$$[Cl^-] = \frac{2.57814 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = \boxed{5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

相应的质量浓度为

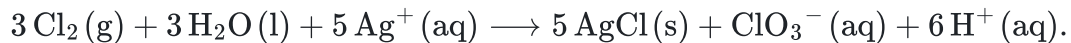
$$(5.15628 \times 10^{-4})(35.45)(10^3) = \boxed{18.3 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

7.10

光分解生成金属银 (以原子形式表示为 $[Ag]$) 和氯气 Cl_2 :



随后, 氯气与过量的银(I)离子反应:



可溶的含氯产物为氯酸根离子 $[O-][Cl](=O)=O$ 。

每六摩尔氯化银发生光分解, 会生成三摩尔氯气。这些氯气生成五摩尔新的氯化银。合并后的物料衡算方程式为



金属银和新沉淀的氯化银均保留在被称量的固体中。

使用

$$M(AgCl) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

最初发生光分解的物质的量为

$$n_{\text{decomp}} = \frac{0.010}{143.32} = 6.98 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

保留下来的金属银的质量为

$$m(Ag) = \frac{0.010}{143.32}(107.87) = 0.00753 \text{ g}.$$

新生成的氯化银的质量为

$$m(\text{AgCl})_{\text{new}} = \frac{5}{6} \left(\frac{0.010}{143.32} \right) (143.32) = 0.00833 \text{ g}.$$

因此，质量变化为

$$\begin{aligned} \Delta m &= m(\text{Ag}) + m(\text{AgCl})_{\text{new}} - m(\text{AgCl})_{\text{decomposed}} \\ &= 0.007526 + 0.008333 - 0.010 \\ &= +0.00586 \text{ g}. \end{aligned}$$

因此，表观质量偏高约 0.0059 g:

$$m_{\text{apparent}} = 3.000 + 0.00586 = 3.00586 \text{ g} \approx \boxed{3.006 \text{ g}}.$$

质量增加是因为溶液中额外的银进入了所收集的固体。

解答已与官方解答核对。

题目 8: 水、氮和锰的 Pourbaix 图

水、氮和锰的 Pourbaix 图如图 1 所示。

8.1 写出下列条件下占优势的氮物种的化学式

- i) 在富含 O_2 、 $\text{pH} \approx 6$ 的湖泊中,
- ii) 在 O_2 严重匮乏且受酸雨严重污染 ($\text{pH} \approx 3$) 的湖泊中,

8.2 下列条件下哪种锰物种占优势

- i) 在富含 O_2 、 $\text{pH} \approx 6$ 的湖泊中,
- ii) 在 O_2 严重匮乏且受碱严重污染 ($\text{pH} \approx 12$) 的湖泊中?

8.3 人们常发现，从井中抽出的清澈、微酸性 ($\text{pH} \approx 5$) 水在抽水马桶内静置后，会析出一种含锰的黑色固体。

- i) 写出这种黑色固体的化学式。
- ii) 写出井水尚在地下时其中所含锰物种的化学式。

8.4 根据 Pourbaix 图，两种氮物种应能将 Mn(s) 氧化为 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 。

- i) 写出这两种氮物种的化学式。
- ii) 这两种氮物种中的哪一种在室温下（实际上）不能氧化 Mn(s) ?

8.5 根据 Pourbaix 图，锰的某些化学形态应能将 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 或 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 氧化为 $\text{N}_2(\text{g})$ 。

从以下列表中选出应能实现上述氧化的 Mn 的形态:



8.6 高锰酸铵 NH_4MnO_4 是一种广为人知的盐，而锰酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ 则是一种鲜为人知的盐。

- i) 预计 NH_4MnO_4 在热力学上稳定吗？（是或否）
- ii) 预计 $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ 在热力学上稳定吗？（是或否）
- iii) 写出 NH_4MnO_4 分解生成 MnO_2 和 N_2 的反应方程式，并配平。
- iv) 写出 $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ 分解生成 Mn 和 N_2 的反应方程式，并配平。

8.7 根据 Pourbaix 图，用研钵和研杵将下列物质一起研磨是否危险

i) 硝酸钾和金属锰，

ii) 硝酸钾和二氧化锰？

8.8 MnO_4^- 还原为 MnO_2 的标准还原电势 E^0 为 1.692 V。应用能斯特方程，计算 $\text{pH} = 4.0$ 时 0.00100 M 的 MnO_4^- 溶液发生该还原反应的还原电势 E 。

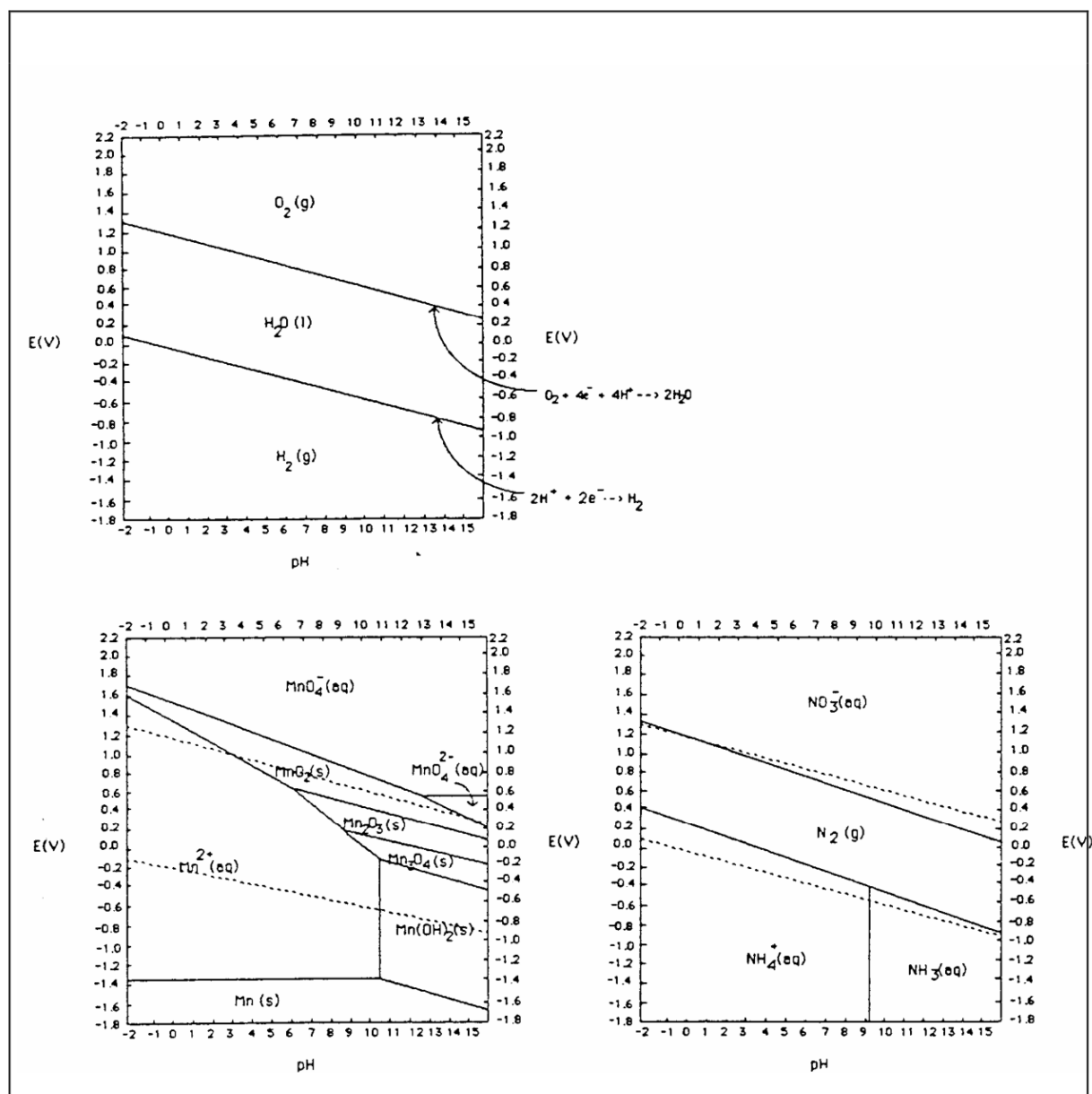


图 1

题目译自官方英文原文。

答案

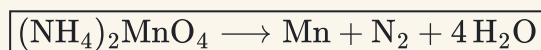
各物种首次出现时给出名称和 SMILES。锰的氧化物、氢氧化物以及金属锰均为具有延展结构的固体，因此不存在可表示其固态结构的独立分子 SMILES。

- 8.1(i): 硝酸根离子, NO_3^- , $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)[\text{O}^-]$ 。

- 8.1(ii): 铵离子, NH_4^+ , $[\text{NH}_4^+]$ 。
- 8.2(i): 氧化锰(IV) (二氧化锰), $\text{MnO}_2(\text{s})$ 。
- 8.2(ii): 氢氧化锰(II), $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 。
- 8.3(i): 二氧化锰, $\text{MnO}_2(\text{s})$ 。
- 8.3(ii): 锰(II)离子, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $[\text{Mn}^{2+}]$ 。
- 8.4(i): 硝酸根离子, NO_3^- , 和氮气, N_2 , $N \neq N$ 。
- 8.4(ii): 氮气, N_2 。
- 8.5: 氧化锰(II,III), Mn_3O_4 ; 氧化锰(III), Mn_2O_3 ; 二氧化锰, MnO_2 ; 锰酸(VI)根离子, MnO_4^{2-} , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; 以及高锰酸根离子, MnO_4^- , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 。
- 8.6(i): 否。
- 8.6(ii): 否。
- 8.6(iii):



- 8.6(iv):



- 8.7(i): 是。
- 8.7(ii): 根据图中的氧化还原判据, 否。
- 8.8: 假设温度为 25°C , 相对于标准氢电极, $E \approx 1.32 \text{ V}$ 。

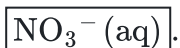
解答

Pourbaix 图表示在不同 pH 和还原电势下, 热力学上占优势的物种。较高的电势有利于氧化态物种; 较低的电势有利于还原态物种。对于有关湖泊的问题, 富氧条件应在水稳定区的上边界附近读取, 而严重缺氧条件则理解为接近下边界的强还原性条件。

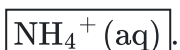
水为 H_2O , SMILES 为 o; 氧气为 O_2 , SMILES 为 o=o。上文中锰的含氧阴离子的 SMILES 表示形式上的连接关系和电荷; 这两种含氧阴离子中的氧原子均呈四面体排列, 而这些字符串并未描绘其空间构型。

8.1

i) 在 $\text{pH} \approx 6$ 时, 氧气/水边界位于氮的 Pourbaix 图中的硝酸根区域。因此, 富氧条件下占优势的氮物种为

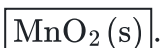


ii) 在 $\text{pH} \approx 3$ 时, 强还原性条件位于氮气与铵离子之间的边界下方。酸性溶液也更有利于铵离子而非氮的存在。因此,



8.2

i) 在 $\text{pH} \approx 6$ 时, 富氧水对应的电势落在二氧化锰的稳定区内:



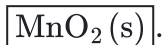
ii) 在 $\text{pH} \approx 12$ 时, 水稳定区中强还原性的部分落在氢氧化锰(II)的区域内:



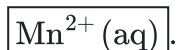
虽然金属锰在更低的电势下稳定，但其区域位于水稳定区下边界的下方。

8.3

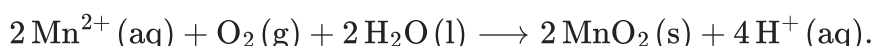
i) 当井水暴露于空气中静置时，溶解氧使其氧化还原电势升高。在 $\text{pH} \approx 5$ 时，这有利于生成难溶的黑色二氧化锰：



ii) 在地下，水中缺氧，氧化还原电势较低。在此 pH 下，溶解态锰主要为



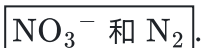
通气时发生的沉淀反应可表示为



这里， H^+ 为氢离子，SMILES 为 $[\text{H}^+]$ ；在水中，它表示溶剂化质子。

8.4

i) 当一种物种的还原电势高于相同 pH 下的 Mn^{2+}/Mn 边界时，从热力学上看，该物种能够氧化金属锰。硝酸根和氮气都满足这一条件：



硝酸根可通过还原为氮处于较低氧化态的物种而接受电子。氮气可通过还原为铵离子而接受电子；例如，与锰发生的相应热力学反应为



ii) 在室温下不能显著氧化锰的物种是

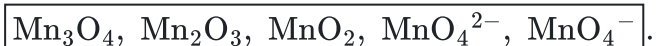


氮气的还原需要活化其牢固的三键，存在很高的动力学能垒。Pourbaix 图预测的是热力学上的有利性，而非反应速率。

8.5

在氨 (NH_3 , SMILES 为 n) 和铵离子中，氮的氧化态均为 -3 。转化为氮的氧化态为 0 的 N_2 时，每个氮原子释放三个电子。

因此，锰物种必须能在高于氮气/氨或氮气/铵离子边界的电势下接受电子。比较各图，可选出



这些物种中的锰至少有一部分处于高于 $+2$ 的氧化态：

物种	锰的氧化态
Mn_3O_4	每个化学式单位含一个 $\text{Mn}(\text{II})$ 和两个 $\text{Mn}(\text{III})$
Mn_2O_3	$+3$
MnO_2	$+4$
MnO_4^{2-}	$+6$
MnO_4^-	$+7$

它们相关的还原边界位于氮气/ $N(-III)$ 边界的上方。

其余候选物种不符合条件。金属锰是还原态，而将 Mn^{2+} 或 $Mn(OH)_2$ 还原为金属所需的电势低于氮气/氨-铵离子边界。

8.6

高锰酸铵的组成离子的 SMILES 为 $[NH_4^+].[O-][Mn](=O)(=O)=O$ 。锰酸铵的组成离子的 SMILES 为 $[NH_4^+].[NH_4^+].[O-][Mn](=O)(=O)[O-]$ 。这些由不相连片段组成的 SMILES 描述的是离子组成，而非晶体堆积方式。

i) 否。铵离子和高锰酸根的稳定区没有重叠。铵离子可被氧化，同时高锰酸根被还原，因此内部氧化还原分解在热力学上是有利的。

ii) 否。铵离子与锰酸根同样没有共同的稳定区，在热力学上不能稳定共存。

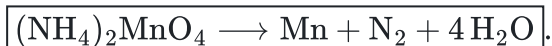
一种盐能够被分离出来，并不能证明其具有热力学稳定性：活化能垒可以延缓分解。

iii) 在高锰酸铵中，氮从 -3 变为 0 ，每个氮原子失去三个电子。锰从 $+7$ 变为 $+4$ ，每个锰原子得到三个电子。两个化学式单位提供形成一个氮气分子所需的两个氮原子：



两边均含有两个氮原子、八个氢原子、两个锰原子和八个氧原子。

iv) 在锰酸铵中，两个氮原子各失去三个电子。锰原子得到全部六个电子，从 $+6$ 变为 0 。按照题目指定的产物，



两边均含有两个氮原子、八个氢原子、一个锰原子和四个氧原子。

8.7

硝酸钾 KNO_3 的组成离子的 SMILES 为 $[K^+].[O-][N^+](=O)[O-]$ 。

i) 是。硝酸根是氧化剂，金属锰是还原剂。二者的氧化还原边界相距很远，表明氧化还原反应在热力学上有利。研磨使它们紧密接触，并可能有助于引发反应。

ii) 根据图示，否。将二氧化锰氧化为锰酸根或高锰酸根所需的电势，高于相同 pH 下硝酸根还原所能提供的电势。因此，这些图并未预测硝酸钾与二氧化锰之间存在热力学上有利的氧化还原反应。

8.8

首先配平还原半反应：



因此， $n = 3$ 。将固体二氧化锰和液态水的活度取为 1，

$$Q = \frac{1}{a_{MnO_4^-} a_{H^+}^4}.$$

对高锰酸根采用浓度近似，并利用 pH 的定义，

$$a_{MnO_4^-} \approx 1.00 \times 10^{-3}, \quad a_{H^+} = 10^{-4.0}.$$

因此，

$$Q = \frac{1}{(10^{-3})(10^{-4})^4} = 10^{19}.$$

25°C 时的能斯特方程为

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q.$$

代入得

$$\begin{aligned} E &= 1.692 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{3} (19) \\ &= 1.31732 \text{ V}. \end{aligned}$$

考虑到所给 pH 的精度,

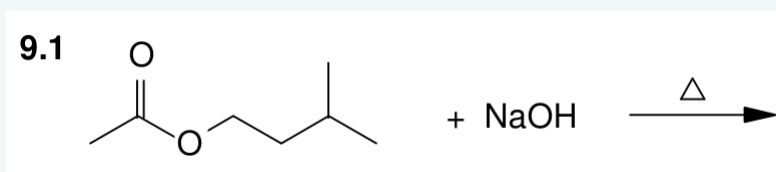
$$E \approx 1.32 \text{ V}.$$

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 9: 昆虫信息素的反应

信息素是昆虫和某些动物为传递信息而分泌的化学物质或某些化学物质的混合物。它们能使同种的另一个个体产生特定的反应。下题列出了一些信息素及其用于确定结构的反应。请在每种情况下给出所生成产物的结构。在适用时标明几何 (顺/反) 异构体 (在第 (9.5) 部分)。其他形式的立体异构可忽略不计。

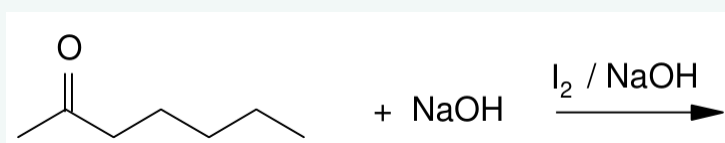
9.1



乙酸异戊酯,
蜜蜂报警信息素

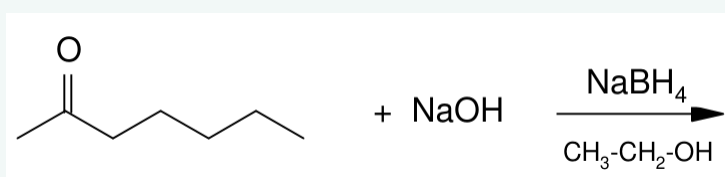
9.2

i)

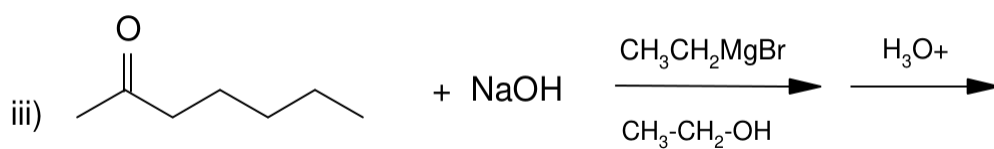


2-庚酮
蚂蚁报警信息素

ii)

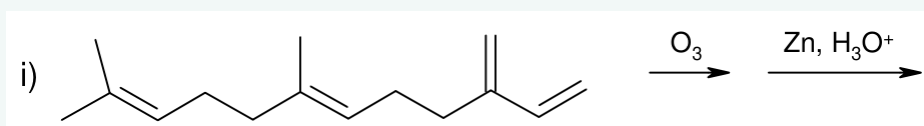


iii)



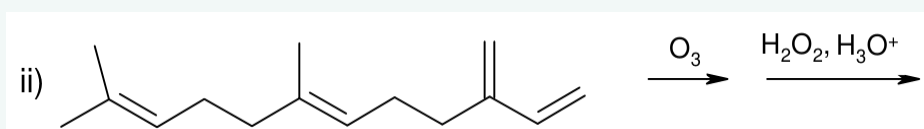
9.3

i)



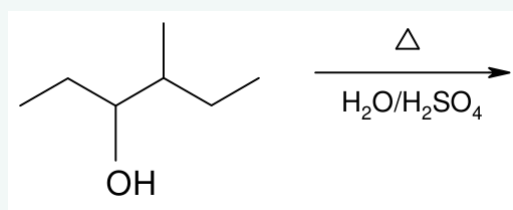
桃蚜——
信息素

ii)

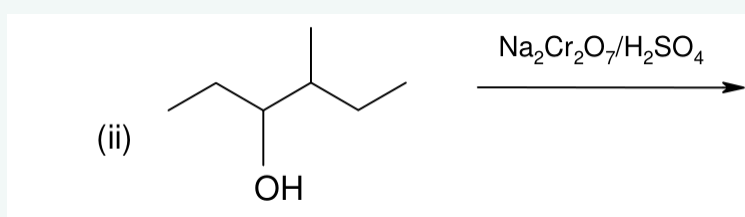


9.4

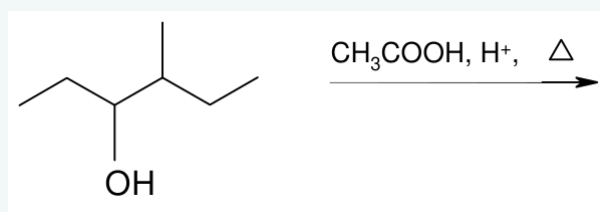
(i)



(ii)

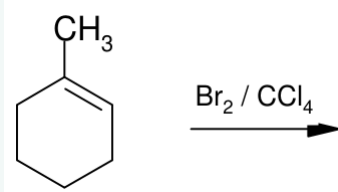


(iii)

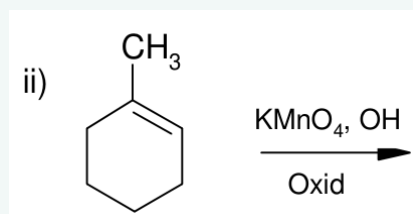


9.5

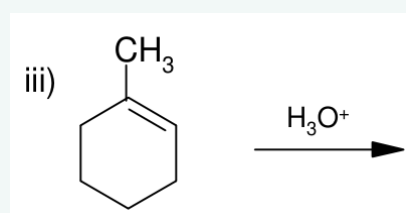
i)



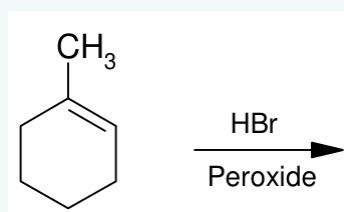
ii)



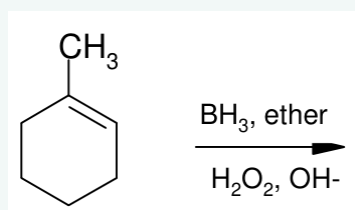
iii)



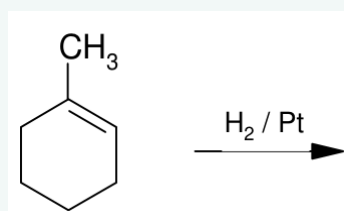
iv)



v)



vi)



题目译自官方英文原文。

答案

凡给出立体化学 SMILES 的地方，每种所需的相对构型均只列出一个代表；不必另行列出其镜像。

- **9.1:** 乙酸钠（醋酸钠），CC(=O)[O-].[Na+]，以及 3-甲基-1-丁醇（异戊醇），CC(C)CCO。
- **9.2(i):** 己酸钠，CCCCCC(=O)[O-].[Na+]，以及三碘甲烷（碘仿），IC(I)I。
- **9.2(ii):** 2-庚醇，CC(O)CCCCC。
- **9.2(iii):** 按原题所印条件，乙醇使格氏试剂淬灭，生成乙烷，CC，而 2-庚酮，CC(=O)CCCCC，仍留在体系中。若原意是采用通常的无水乙醚介质中的格氏反应条件，随后进行酸性后处理，则产物为 3-甲基-3-辛醇，CCC(C)(O)CCCCC。
- **9.3(i):** 每个信息素分子生成：
 - 一个 2-丙酮（丙酮），CC(=O)C；
 - 一个 4-氧代戊醛，CC(=O)CCC=O；
 - 一个 2-氧代戊二醛，O=CC(=O)CCC=O；
 - 两个甲醛（蚁醛），C=O。
- **9.3(ii):** 以通常的醛氧化为羧酸作为终点时：
 - 一个 2-丙酮，CC(=O)C；
 - 一个 4-氧代戊酸（乙酰丙酸），CC(=O)CCC(=O)O；
 - 一个 2-氧代戊二酸（ α -酮戊二酸），O=C(O)C(=O)CCC(=O)O；
 - 两个甲酸（蚁酸），O=CO。

进一步氧化可将单碳产物转化为二氧化碳，O=C=O；下文还将讨论过氧化物引起的进一步氧化。

- **9.4(i):** 直接脱水生成：
 - 3-甲基-3-己烯：*E* CC/C(C)=C/CC；*Z* CC/C(C)=C\CC；
 - 4-甲基-2-己烯：*E* C/C=C/C(C)CC；*Z* C/C=C\C(C)CC。

有利的氢负离子重排还可生成：– 3-甲基-2-己烯：*E* C/C=C(C)/CCC；*Z* C/C=C(C)\CCC；– 2-乙基-1-戊烯，C=C(CC)CCC。

- **9.4(ii):** 4-甲基-3-己酮，CCC(=O)C(C)CC。
- **9.4(iii):** 乙酸-4-甲基己-3-基酯（醋酸-4-甲基己-3-基酯），CC(=O)OC(CC)C(C)CC。
- **9.5(i):** 反式-1,2-二溴-1-甲基环己烷，C[C@]1(Br)[C@H](Br)CCCC1。两个溴原子位于环的相反两面。
- **9.5(ii):** 顺式-1-甲基环己烷-1,2-二醇，C[C@]1(O)[C@@H](O)CCCC1。两个羟基位于环的同一面。
- **9.5(iii):** 1-甲基环己烷-1-醇，CC1(O)CCCCC1。
- **9.5(iv):** 同时生成顺式-1-溴-2-甲基环己烷，C[C@H]1[C@@H](Br)CCCC1，和反式-1-溴-2-甲基环己烷，C[C@H]1[C@H](Br)CCCC1。此处顺/反描述的是溴相对于甲基的位置关系。

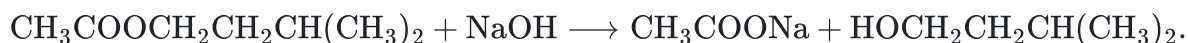
- 9.5(v): 反式-2-甲基环己烷-1-醇, C[C@H]1[C@@H](O)CCCC1。羟基与甲基位于环的相反两面。
- 9.5(vi): 甲基环己烷, CC1CCCCC1。

解答

以下方程式为配平的分子反应方程式或净离子反应方程式。常见物种包括水, O; 氢离子, [H+]; 氢氧根离子, [OH-]; 以及水合氢离子, [OH3+]。金属和固态金属氧化物用其化学式表示。

9.1

底物是乙酸-3-甲基丁酯, 俗称乙酸异戊酯, CC(=O)OCCC(C)C。与氢氧化钠, [Na+].[OH-], 共热会使酯发生皂化反应:



氢氧根进攻酯的羰基碳。四面体中间体解离并发生质子转移, 生成醇和受共振稳定的乙酸根离子。在碱性介质中, 羧酸产物以钠盐形式存在。

9.2(i)

2-庚酮, CC(=O)CCCCC, 含有甲基酮基团 CH_3CO-, 因此会发生碘仿反应:



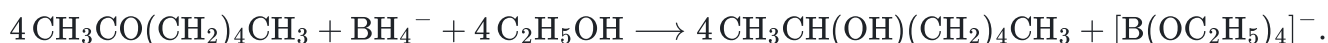
碘为 I_2, 无机盐产物为碘化钠, [Na+].[I-]。

与羰基相邻的甲基上的三个氢依次被碘取代。随后, 氢氧根促使该碳与羰基碳之间的键断裂。甲基碳转化为碘仿; 剩余的六碳片段转化为己酸根。

9.2(ii)

硼氢化钠, [Na+].[BH4-], 将酮羰基还原为仲醇。乙醇, CCO, 向最初生成的醇盐提供质子。

在乙醇中的理想化配平方程式为



此处将含硼残留物表示为四乙氧基硼酸根, [B-](OCC)(OCC)(OCC)OCC; 其实际存在形态取决于含水量。

氢负离子加成到羰基碳上, 随后氧原子质子化, 生成 2-庚醇。无需指定其新形成的立体中心的构型。

9.2(iii)

原题所印反应示意图存在实质性的条件不相容问题: 图中将乙基溴化镁, CC[Mg]Br, 置于乙醇中。

格氏试剂会与乙醇迅速发生质子转移:



产物为乙烷和乙氧基溴化镁, 后者表示为 CCO[Mg]Br。这一有机镁化合物的 SMILES 仅指定原子连接关系, 并不描述溶剂配位或聚集状态。

随后的酸性后处理使乙氧基镁化合物水解:

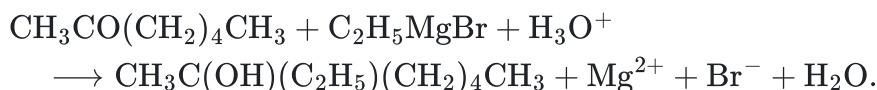


镁(II)离子为 [Mg+2], 溴离子为 [Br-]。原题所印的氢氧根也会被中和:



因此，按原题所印条件，通常的格氏加成反应无法进行。

若原意是在无水醚介质中反应——例如使用乙醚， CCOCC ，且不含原题所印的氢氧根——则乙基会加成到酮羰基上。随后的酸性后处理生成叔醇。将这些依次进行的操作合并配平，得到

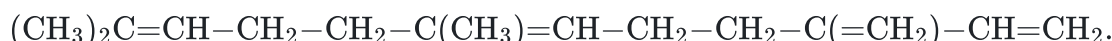


含有羟基所连碳原子的最长碳链有八个碳。羟基和甲基均位于 3 号碳上，因此产物为 **3-甲基-3-辛醇**。

9.3(i)

底物是 (*E*)- β -法呢烯，系统命名为 (6*E*)-7,11-二甲基-3-亚甲基十二碳-1,6,10-三烯， $\text{CC}(\text{C})=\text{CCC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{CCC}(=\text{C})\text{C}=\text{C}$ 。

其原子连接关系可写为

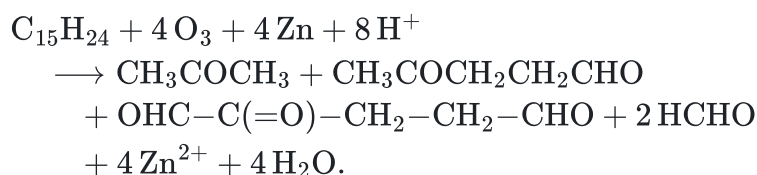


臭氧， $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$ ，使全部四个双键断裂。采用锌进行还原性后处理时：

- 不带氢的烯碳原子转化为酮羰基；
- 带一个氢的烯碳原子转化为醛羰基；
- 末端 $=\text{CH}_2$ 碳原子转化为甲醛。

沿原有骨架逐一辨认各片段，可得丙酮、4-氧代戊醛、2-氧代戊二醛和两个甲醛分子。

配平的方程式为



锌(II)离子为 $[\text{Zn}^{2+}]$ 。

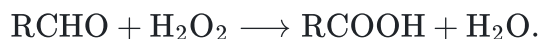
碳原子数核对如下

$$3 + 5 + 5 + 2(1) = 15.$$

产物中共有八个羰基，与四个双键断裂所预期的结果一致。

9.3(ii)

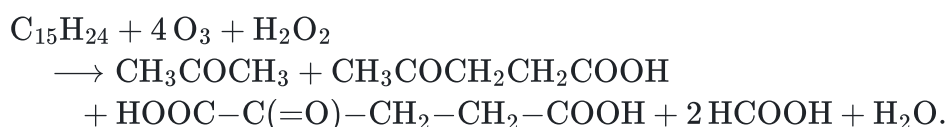
过氧化氢， OO ，用于氧化性后处理。以通常的羧酸产物作为终点时，每个醛基均按下式氧化



在形式上的断裂产物中，酮羰基保留。因此：

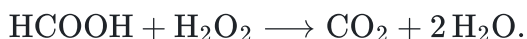
- 丙酮仍为丙酮；
- 4-氧代戊醛转化为 4-氧代戊酸；
- 2-氧代戊二醛的两个醛基均转化为羧基，生成 2-氧代戊二酸；
- 每个甲醛均转化为甲酸。

以此为终点的配平总反应方程式为

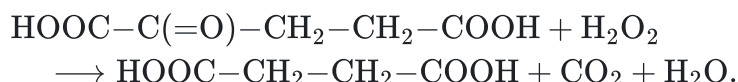


这是净计量关系，并未指定实验中氧化剂的过量用量。

进一步氧化意味着需要对反应终点作出限定。甲酸可被氧化为二氧化碳：



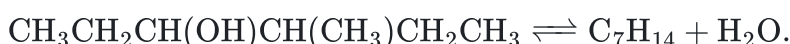
α -酮酸也可发生过氧化物介导的氧化脱羧，生成丁二酸（琥珀酸）， $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$ ：



因此，答案中所列的酸是按官能团断裂给出的常规答案；若要确定完全氧化的终点，则需要对后处理条件作出额外假设。

9.4(i)

起始醇为 4-甲基-3-己醇， $\text{CCC}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{CC}$ 。硫酸， $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$ ，和加热促进脱水。每条生成烯烃的反应途径均满足以下计量关系



羟基先质子化，随后失去水，生成仲碳正离子，即 4-甲基己-3-基碳正离子， $\text{CC}[\text{CH}^+]\text{C}(\text{C})\text{CC}$ 。

从任一相邻碳原子上脱去 β -氢，得到两种直接消除产物：

- 从 2 号碳上脱氢，生成 **4-甲基-2-己烯**；
- 从 4 号碳上脱氢，经重新编号后，生成 **3-甲基-3-己烯**。

其中，3-甲基-3-己烯是取代程度更高的扎伊采夫烯烃。

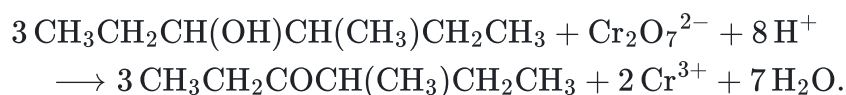
相邻次甲基碳上的氢负离子发生 1,2-迁移，生成更稳定的叔碳正离子，即 3-甲基己-3-基碳正离子， $\text{CC}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}$ 。从与其相邻的三个碳基团上发生消除，生成：

- 同样得到 3-甲基-3-己烯；
- **3-甲基-2-己烯**；
- **2-乙基-1-戊烯**。

这三种内烯烃构造均存在 *E/Z* 异构；它们的具体 SMILES 列于答案中。末端亚甲基产物不存在 *E/Z* 异构体对。原题所印条件不足以确定产物比例或后续烯烃平衡化的程度。

9.4(ii)

酸化的重铬酸盐将仲醇氧化为酮。碳骨架保持不变：

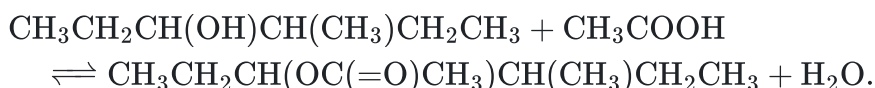


试剂中的离子为重铬酸根， $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ ；还原后的铬物种为铬(III)离子， $[\text{Cr}+3]$ 。

每个醇分子失去两个氢原子，生成 **4-甲基-3-己酮**。

9.4(iii)

乙酸（醋酸）， $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ，与该醇发生酸催化的费歇尔酯化反应：



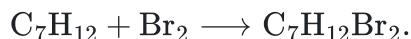
羰基质子化有利于醇氧的进攻；经质子转移和脱水，生成**乙酸-4-甲基己-3-基酯**。该反应是可逆的。

9.5

本部分的所有底物均为 **1-甲基环己-1-烯**, CC1=CCCCC1 。为描述加成过程, 将带甲基的烯碳原子称为 C1, 相邻的烯碳原子称为 C2。

9.5(i)

溴, BrBr , 在四氯化碳, ClC(Cl)(Cl)Cl , 中加成到双键上:



溴离子从相反一面进攻桥式溴鎓离子中间体, 使其开环, 形成**异面加成**。因此, 产物为**反式-1,2-二溴-1-甲基环己烷**。

绘图时, 将一个溴画在实楔形键上, 相邻的溴画在虚楔形键上。

9.5(ii)

在通常的温和碱性条件下, 高锰酸根, $[\text{O-}][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, 引起**同面双羟基化**:



无机沉淀为氧化锰(IV), MnO_2 。

两个氧原子通过环状中间体加到烯烃的同一面。产物为**顺式-1-甲基环己烷-1,2-二醇**。

将两个羟基均画在实楔形键上, 或均画在虚楔形键上。

9.5(iii)

酸催化水合的净计量关系为

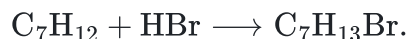


质子化使正电荷位于带甲基的碳上, 生成更稳定的叔碳正离子。水进攻该碳, 随后去质子化, 生成符合马尔科夫尼科夫规则的产物, 即 **1-甲基环己烷-1-醇**。

将甲基和羟基画在同一个环碳原子上。该产物不存在不同的顺/反异构体对。

9.5(iv)

溴化氢, $[\text{H}]\text{Br}$, 在过氧化物存在下通过自由基链式机理发生加成:



溴自由基, $[\text{Br}]$, 加到 C2 上, 使取代程度更高的自由基中心留在 C1 上。随后从另一个溴化氢分子中夺取氢, 完成反马尔科夫尼科夫加成。

这一自由基反应过程不具有立体专一性。它同时生成:

- **顺式-1-溴-2-甲基环己烷**, 甲基与溴位于同一面;
- **反式-1-溴-2-甲基环己烷**, 甲基与溴位于相反两面。

9.5(v)

硼烷, $[\text{BH}_3]$, 发生协同的**同面加成**: 硼连到取代程度较低的碳 C2 上, 氢则连到 C1 上。氧化时, 碳—硼键被碳—氧键取代, 构型保持不变。

在碱性溶液中的配平总反应方程式为



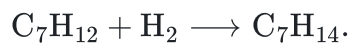
含硼产物为四羟基硼酸根, $[\text{B-}](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$ 。

C1 上新加成的氢与 C2 上的羟基处于**同面**。由于 C1 上原有的甲基与新加成的氢处于相反两面，因此**甲基与羟基呈反式关系**。

因此，产物为**反式-2-甲基环己烷-1-醇**。将甲基画在实楔形键上，羟基画在虚楔形键上，或画出其镜像排列。

9.5(vi)

氢气， $[H][H]$ ，在铂催化下发生加成：



氢化使双键消失，生成**甲基环己烷**。尽管表面氢化使氢发生同面加成，但该产物不存在不同的顺/反异构体。

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。