

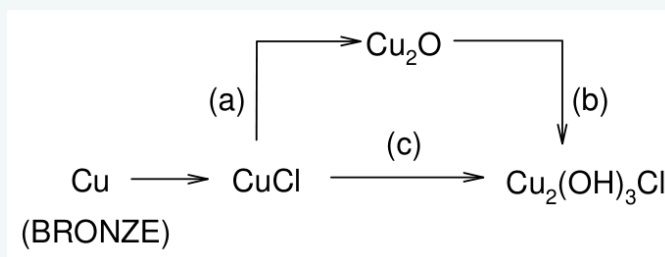
IChO 1995

理论题与解答 · 中国北京 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1995/

题目 1: 古代青铜的腐蚀与 Cu-Zn 合金

1.1 出土的中国古代青铜乐器编钟表面完全覆盖着锈蚀产物。化学分析表明，锈蚀产物含有 CuCl 、 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。模拟实验表明，在空气和含 Cl 的水溶液共同作用下，首先生成 CuCl ，随后通过以下两种不同途径生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ：



利用有关物种的标准摩尔生成吉布斯自由能，回答下列问题：

物种	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuO}(\text{s})$	$\text{CuCl}(\text{s})$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$	$\text{Cl}(\text{aq})$	$\text{OH}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G^0(298\text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	-146	-130	-120	-1338	-131	-157	-237

i) 写出反应 (a)、(b) 和 (c) 的配平方程式。

ii) 计算反应 (a)、(b) 和 (c) 的标准摩尔吉布斯自由能 $\Delta_f G^0(298\text{ K})$ 。

iii) 当 $T = 298\text{ K}$ 、 $c(\text{HCl}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 时，通过计算判断反应 (a) 在空气中自发进行的方向。

1.2 为获得反应 (c) 的动力学参数，在模拟实验中测定了不同温度下的速率常数 k_c 。根据下列数据回答问题：

$t / ^\circ\text{C}$	25	40
$k_c / \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$	1.29×10^{-4}	2.50×10^{-4}

i) 写出计算反应 (c) 活化能的方程式，并求出其数值。

ii) 确定反应 (c) 的总反应级数。

iii) 已知反应 (c) 的速率决定步骤是 $\text{O}_2(\text{g})$ 在固体 CuCl 上的单分子层吸附，写出该多相反应 (c) 的总速率方程。在什么条件下，其反应级数可能与你在 ii) 中给出的相同？假设只有 O_2 能被吸附。

1.3 将一块铜板分为 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(2)$ 两部分。随后对 $\text{Cu}(1)$ 进行锤打，使 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(2)$ 的某些热力学性质有所不同。

i) 用 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(2)$ 组成原电池 $\text{Cu}(1)|\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu}(2)$ ，该电池的电动势 E 表示为 $E = \Phi_R - \Phi_L$ ，其中 Φ_R 和 Φ_L 分别为右、左电极的电极电势（即半电池电势）。请从下列选项中选择正确的 E 值，并给出选择的热力学依据。

(A) $E < 0$ (B) $E = 0$ (C) $E > 0$ (D) 无法确定

ii) 写出该电池的总反应。

1.4 在一种 Cu–Zn 合金中, Cu 和 Zn 的摩尔分数分别为 0.750 和 0.250。该合金的结构类型与纯铜相同, 只是部分 Cu 原子被 Zn 原子随机地、按统计规律取代, 即在每个原子位置上, Cu 和 Zn 占据该位置的概率与合金的组成成正比。从这一意义上说, 可以将该合金视为由统计原子 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ 组成。X 射线分析表明, 合金中原子的排列属于面心立方最密堆积。合金的密度为 $d = 8.51 \text{ g cm}^{-3}$ 。计算合金中统计原子的半径。

已知: $A_r(\text{Cu}) = 63.5$, $A_r(\text{Zn}) = 65.4$ 。

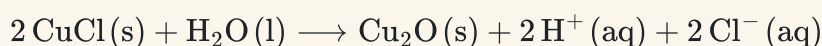
题目译自官方英文原文。

答案

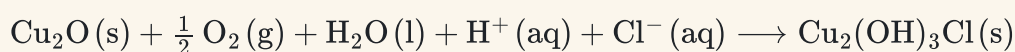
以下反应吉布斯能均对应于**所写形式**的反应方程式, 每个方程式均涉及两个铜原子。

• 1.1(i)

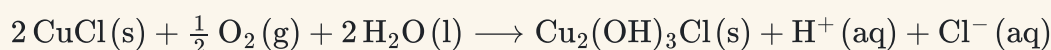
(a)



(b)



(c)



• 1.1(ii)

$$\Delta_r G_a^\circ = +69, \quad \Delta_r G_b^\circ = -824, \quad \Delta_r G_c^\circ = -755 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• 1.1(iii) $\Delta_r G_a = -22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。反应 (a) 自发向生成 Cu_2O 的方向进行。

• 1.2(i)

$$E_a = \frac{R \ln(k_{c,2}/k_{c,1})}{1/T_1 - 1/T_2} = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

• 1.2(ii) 测得的总反应级数为 0 。

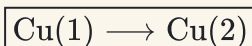
• 1.2(iii) 本题预期采用的朗缪尔饱和速率定律为

$$v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}.$$

当 $K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} \gg 1$ 时, 反应成为零级反应, 此时 $k_c = k_{\text{sat}}$ 。

• 1.3(i) $(\text{C}) E > 0$, 因为经锤打的铜具有更高的化学势。

• 1.3(ii)



铜从经锤打的电极上溶解, 并沉积在未经锤打的电极上。

$$r = 1.30 \times 10^{-8} \text{ cm} = 130 \text{ pm}.$$

解答

化学名称与 SMILES

以下名称和表示法适用于整个解答。

物种	名称	SMILES
H ₂ O	水	O
O ₂	氧气	O=O
H ⁺	氢离子, 采用热力学中的质子约定	[H+]
Cl ⁻	氯离子	[Cl-]
OH ⁻	氢氧根离子	[OH-]
Cu ²⁺	铜(II)离子	[Cu+2]
SO ₄ ²⁻	硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HCl(aq)	盐酸, 以解离的离子表示	[H+]·[Cl-]
CuCl	氯化亚铜	[Cu+]·[Cl-]
Cu ₂ O	氧化亚铜	[Cu+]·[Cu+]·[O-2]
CuO	氧化铜	[Cu+2]·[O-2]
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	羟基氯化铜(II), 或碱式氯化铜(II)	[Cu+2]·[Cu+2]·[OH-]·[OH-]·[OH-]·[Cl-]
CuSO ₄	硫酸铜	[Cu+2]·[O-]S(=O)(=O)[O-]

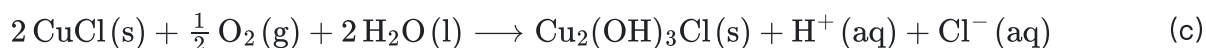
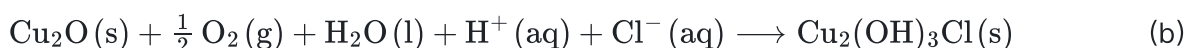
离子固体的非连接式 SMILES 表明其组成和形式电荷；它们不描述晶体中的连接关系或配位几何构型。铜和锌的原子表示分别为 [Cu] 和 [zn]，但这些表示不包含金属晶格或形变信息。合金的统计原子是对晶格位点的平均描述，没有对应的分子 SMILES。

1.1(i) 配平的反应方程式

在反应 (a) 中，铜的氧化态保持为 +1：氯化亚铜水解生成氧化亚铜。



在 Cu₂(OH)₃Cl 中，三个氢氧根离子和一个氯离子的总电荷为 -4，因此两个铜原子的氧化态均为 +2。所以，反应 (b) 和 (c) 均需要氧化一价铜。氧气充当氧化剂。



每个方程式中的原子数和电荷均守恒。将 (a) 与 (b) 相加，再消去两边相同的物种，即得 (c)。

1.1(ii) 标准反应吉布斯能

对于一个配平的反应，

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{产物}} \nu_i \Delta_f G_i^\circ - \sum_{\text{反应物}} \nu_i \Delta_f G_i^\circ.$$

采用约定值

$$\Delta_f G^\circ[\text{H}^+(\text{aq})] = 0, \quad \Delta_f G^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0,$$

以及题目给出的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$ 的数值 $-1338 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

对于 (a),

$$\begin{aligned}\Delta_r G_a^\circ &= [-146 + 2(-131)] - [2(-120) + (-237)] \\ &= \boxed{+69 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

对于 (b),

$$\begin{aligned}\Delta_r G_b^\circ &= -1338 - [(-146) + (-237) + (-131)] \\ &= \boxed{-824 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

对于 (c),

$$\begin{aligned}\Delta_r G_c^\circ &= [-1338 + (-131)] - [2(-120) + 2(-237)] \\ &= \boxed{-755 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

这些独立计算的结果满足盖斯定律:

$$69 - 824 = -755 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

若将方程式 (b) 和 (c) 乘以 2, 使其系数均为整数, 则它们的反应吉布斯能也相应加倍, 分别为 -1648 和 $-1510 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

1.1(iii) 指定酸浓度下的自发反应方向

对于反应 (a), 取纯固体和液态水的活度为 1。因此,

$$Q_a = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2.$$

将稀盐酸视为完全解离, 并用浓度除以 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 近似表示活度,

$$a_{\text{H}^+} \simeq a_{\text{Cl}^-} \simeq 1.0 \times 10^{-4},$$

于是

$$Q_a = (10^{-4})^2 (10^{-4})^2 = 10^{-16}.$$

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

$$\begin{aligned}\Delta_r G_a &= \Delta_r G_a^\circ + RT \ln Q_a \\ &= 69.0 + \frac{(8.314)(298) \ln(10^{-16})}{1000} \\ &= 69.0 - 91.3 \\ &= \boxed{-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

因此, 在指定条件下, 反应 (a) 自发向右进行, 生成氧化亚铜。氧气压力不参与这一计算, 因为反应 (a) 本身不消耗氧气。

1.2(i) 活化能

阿伦尼乌斯方程为

$$k_c = A e^{-E_a/(RT)}.$$

将两个温度下的速率常数相除, 可消去 A :

$$\ln \left(\frac{k_{c,2}}{k_{c,1}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

取 $T_1 = 298.15 \text{ K}$ 和 $T_2 = 313.15 \text{ K}$,

$$\begin{aligned}
 E_a &= \frac{(8.314) \ln [(2.50 \times 10^{-4}) / (1.29 \times 10^{-4})]}{1/298.15 - 1/313.15} \\
 &= 3.424 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\
 &= \boxed{34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

这是与测得的速率常数相对应的表观活化能。

1.2(ii) 总反应级数

对于总反应级数为 n 的反应，以浓度表示的速率常数具有如下量纲：

$$[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}.$$

题目给出的单位为

$$[k_c] = \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}.$$

因此 $1 - n = 1$ ，得到

$$\boxed{n = 0}.$$

所以，在测量条件下， $v = k_c$ 。

1.2(iii) 表面反应速率方程与零级极限

本题预期采用的模型是在固定数量的表面位点上发生的单组分朗缪尔吸附。令 $p = p_{\text{O}_2}$ ，并令 K_{ads} 为具有压力倒数单位的吸附参数。

对于分子吸附，表面被占据的比例为

$$\theta = \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p}.$$

相应的唯象饱和速率方程为

$$\boxed{v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p}}.$$

等价地，也可将其写为 $v = k' p / (1 + K_{\text{ads}} p)$ ，其中 $k' = k_{\text{sat}} K_{\text{ads}}$ 。系数 k_{sat} 包含单位反应体积内可参与反应的表面积。

当氧气压力足够高或吸附足够强时，

$$K_{\text{ads}} p \gg 1, \quad \theta \simeq 1,$$

因此

$$v \simeq k_{\text{sat}} = k_c.$$

此时表面实际上已达到饱和，反应对氧气为零级，与 (ii) 部分的结果一致。这一结论假定暴露的表面积基本保持不变。

在低覆盖度下，

$$K_{\text{ads}} p \ll 1, \quad v \simeq k_{\text{sat}} K_{\text{ads}} p,$$

因此，同一模型预测反应速率对氧气压力呈一级依赖关系。

1.3(i) 电池电动势的符号

锤打通过晶格应变和缺陷将形变能储存在铜中。因此，经锤打的铜具有更高的化学势：

$$\mu_1 > \mu_2.$$

铜从经锤打状态转移到未经锤打状态时，有

$$\Delta_r G = \mu_2 - \mu_1 < 0.$$

电极过程每转移一个铜原子便转移两个电子，因此

$$\Delta_r G = -2FE.$$

于是，

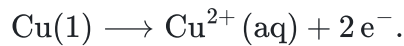
$$E = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2F} > 0.$$

右电极，即未经锤打的铜，具有更高的还原电势：

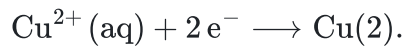
$$\Phi_R > \Phi_L, \quad E > 0, \quad \text{选项 (C)}.$$

1.3(ii) 电池总反应

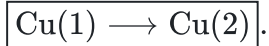
在左电极，经锤打的铜溶解：



在右电极，铜沉积：



将这两个半反应相加，得到



硫酸根离子是旁观离子。

1.4 统计原子的半径

以每摩尔被占据的原子位点计，平均摩尔质量为

$$\begin{aligned} \overline{M} &= x_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}} \\ &= (0.750)(63.5) + (0.250)(65.4) \\ &= 63.975 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

一个面心立方晶胞含有

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4$$

个统计原子。因此，其平均质量为

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_A}.$$

将其棱长记为 a ，

$$d = \frac{m_{\text{cell}}}{a^3} = \frac{4\overline{M}}{N_A a^3}.$$

采用 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ，

$$\begin{aligned} a &= \left[\frac{4(63.975)}{(8.51)(6.022 \times 10^{23})} \right]^{1/3} \text{ cm} \\ &= 3.682 \times 10^{-8} \text{ cm}. \end{aligned}$$

在面心立方最密堆积模型中，原子沿面对角线相切。该对角线的长度等于四个原子半径：

$$\sqrt{2}a = 4r.$$

因此，

$$\begin{aligned}
 r &= \frac{a}{2\sqrt{2}} \\
 &= 1.302 \times 10^{-8} \text{ cm} \\
 &= \boxed{130 \text{ pm}}.
 \end{aligned}$$

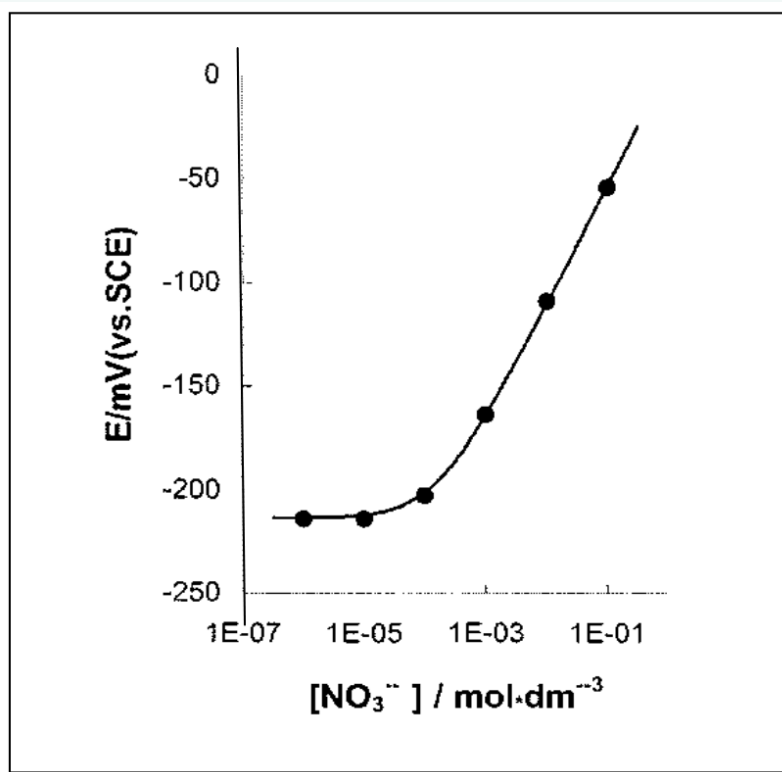
这是平均统计原子的有效半径，而不是分别测定的各元素原子的半径。

解答已与官方解答核对。

题目 2：乳清中的硝酸根：离子选择性电极

为控制乳制品副产物乳清的质量，采用离子选择性电极监测乳清中 NO_3^- 离子的浓度。通常，乳清中每升含有约 15 mg 的 NO_3^- 离子，以氮的质量计。

2.1 对于硝酸根离子选择性电极，使用一系列硝酸根标准溶液得到了如下所示的校准曲线。这些溶液均含有 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ 离子作为背景。判断在上述条件下测量乳清中的 NO_3^- 浓度是否可行。



2.2 已知 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 相对于 NO_3^- 的选择性系数如下：

$$\begin{aligned}
 K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} &= \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{Cl}^-}} = 4.9 \times 10^{-2} & K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} &= \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}^{1/2}} = 4.1 \times 10^{-3} \\
 K_{\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-} &= \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{ClO}_4^-}} = 1.0 \times 10^{-3}
 \end{aligned}$$

其中浓度的单位为 mol dm^{-3} 。当乳清中含有 $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$ 和 $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ 时，为减小 Cl^- 对 NO_3^- 测定的干扰，并将 NO_3^- 浓度的误差控制在 1 % 以内，下列哪种试剂最合适：

- (a) AgNO_3 (b) Ag_2SO_4 (c) AgClO_4

计算应向 1 dm^3 待测样品溶液中加入该盐的量。

2.3 在 298 K 下用此方法测定 NO_3^- 离子浓度。对于 25.00 cm^3 样品溶液，测得电势 E 为 -160 mV 。向上述溶液中加入 1.00 cm^3 的 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$ 标准溶液后， E 变为 -130 mV 。求乳清的 pNO_3 。

2.4 CH_3COO^- 相对于 NO_3^- 的选择性系数为 $K(\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2.7 \times 10^{-3}$ 。若向第 2.2 问的样品溶液中加入 AgCH_3COO 而非 Ag_2SO_4 ，求能够满足第 2.2 问中相同要求的 pH 上限，即 pH 低于此值时可满足要求。

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) &= 3.2 \times 10^{-10} & K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) &= 8.0 \times 10^{-5} \\ K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}) &= 8.0 \times 10^{-3} & K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 2.2 \times 10^{-5} \\ A_{\text{r}}(\text{N}) &= 14.00 \end{aligned}$$

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1:** 可行。预期的硝酸根浓度为 $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ，接近校准曲线近似线性部分的起点。
- **2.2:** 选择硫酸银， Ag_2SO_4 ，SMILES 为 $[\text{Ag}+].[\text{Ag}+].[O-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ 。向 1 dm^3 溶液中加入的最少量为 $7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，约为 2.45 g 。
- **2.3:** $\text{pNO}_3 = 4.77$ ，对应于 $c_{\text{NO}_3^-} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- **2.4:** 通常采用的定量沉淀近似给出 $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34$ 。同时考虑残余氯离子和乙酸根的干扰时，得到稍严格的上限 $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.33$ 。

解答

2.1 — 测量的可行性

硝酸根 NO_3^- 的 SMILES 为 $[\text{O-}][\text{N}+](=\text{O})[\text{O-}]$ 。每个硝酸根离子含有一个氮原子。由于题给浓度以氮的质量表示，

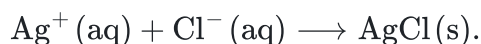
$$c_{\text{NO}_3^-} = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{14.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

在 $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 附近，图中 E 与 $\log c_{\text{NO}_3^-}$ 的关系开始呈近似线性，并在更高浓度下保持这一关系。因此，预期的乳清浓度位于可用于测量、且对浓度变化敏感的区域。

因此，使用所给校准曲线进行测量是可行的。

2.2 — 银盐的选择及最少用量

银(I)离子 $[\text{Ag}+]$ 使氯离子 $[\text{Cl-}]$ 以氯化银 $[\text{Ag}+].[\text{Cl-}]$ 的形式沉淀：



候选盐如下：

盐	名称和 SMILES	评价
AgNO_3	硝酸银， $[\text{Ag}+].[\text{O-}][\text{N}+](=\text{O})[\text{O-}]$	会大量引入待测物本身。
Ag_2SO_4	硫酸银， $[\text{Ag}+].[\text{Ag}+].[O-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$	适用，因为硫酸根本来就是校准时所用的高浓度背景组分。

盐	名称和 SMILES	评价
AgClO ₄	高氯酸银, [Ag+].[O-]Cl(=O)(=O)=O	引入过大的额外高氯酸根干扰。

这里, 硫酸根为 [O-]S(=O)(=O)[O-], 高氯酸根为 [O-]Cl(=O)(=O)=O。这些含氧酸根的 SMILES 分别表示其中一种共振式。盐的各离子之间以点分隔的 SMILES 表示其离子组成, 并不描述晶格。

对于高氯酸银, 若将初始氯离子近乎完全除去, 将引入约 $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ 的高氯酸根。仅其产生的硝酸根等效浓度贡献就为

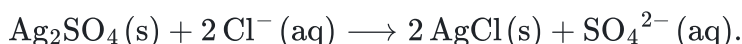
$$(1.0 \times 10^{-3})(1.60 \times 10^{-2}) = 1.60 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

这超过了允许误差,

$$B = 0.01(1.40 \times 10^{-3}) = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

保留更多氯离子也无法解决这一问题, 因为氯离子的选择性系数更大。

对于**硫酸银**, 由于溶液已含有 0.5 M 硫酸钾, 硫酸根的响应被视为现有 0.5 mol dm^{-3} 背景响应的一部分。沉淀反应为



允许的最大残余氯离子浓度满足

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-} \leq B.$$

因此,

$$c_{\text{Cl}^-, \text{max}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{4.9 \times 10^{-2}} = 2.857 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

在此临界条件下, 溶液中的银离子浓度为

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{2.857 \times 10^{-4}} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

加入的银既须供形成氯化银沉淀之用, 也须提供这一少量的溶解态余量。忽略加入固体盐引起的体积变化,

$$2n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = V(c_{\text{Cl}^-, 0} - c_{\text{Cl}^-, \text{max}} + c_{\text{Ag}^+}).$$

对于 $V = 1 \text{ dm}^3$,

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = \frac{1}{2}(1.60 \times 10^{-2} - 2.857 \times 10^{-4} + 1.12 \times 10^{-6}) = 7.8577 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此,

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = 7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

取 $M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \approx 311.8 \text{ g mol}^{-1}$, 此用量约为 2.45 g。

这一用量下, 加入的硫酸银能够完全溶解: 在计算所得的终点,

$$c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{SO}_4^{2-}} \approx (1.12 \times 10^{-6})^2 (0.51) \approx 6.4 \times 10^{-13} \ll 8.0 \times 10^{-5}.$$

因此, 相对于固体硫酸银的饱和条件并不决定最少用量。

2.3 标准加入法

对于 298 K 下的一价离子, 能斯特斜率的绝对值为

$$S = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

按照题中所示的测量电势极性, 硝酸根浓度增大时, E 增大。因此

$$E_2 - E_1 = S \log_{10} \frac{c_2}{c_1}.$$

由于 $\Delta E = 30 \text{ mV}$,

$$r = \frac{c_2}{c_1} = 10^{30/59.13} = 3.216.$$

设原始硝酸根浓度为 c 。考虑加入标准溶液所造成的稀释,

$$c_2 = \frac{cV_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s}.$$

因此,

$$c = \frac{c_s V_s}{r(V_0 + V_s) - V_0}.$$

代入得

$$c = \frac{(1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(0.00100 \text{ dm}^3)}{3.216(0.02600 \text{ dm}^3) - 0.02500 \text{ dm}^3} = 1.706 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

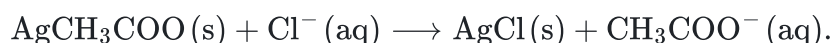
于是,

$$\boxed{\text{pNO}_3 = -\log_{10} \left(\frac{c_{\text{NO}_3^-}}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = 4.77.}$$

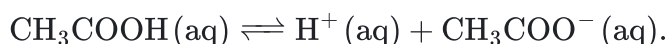
2.4 — 通过质子化抑制乙酸根干扰

相关物种为乙酸银, AgCH_3COO , $[\text{Ag}^+].\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; 乙酸根, CH_3COO^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; 乙酸, CH_3COOH , $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; 以及氢离子, H^+ , $[\text{H}^+]$ 。

乙酸银通过以下反应除去氯离子:



酸化可降低产生干扰的乙酸根浓度:



总反应可写为



通常采用的定量沉淀近似。除去约 $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ 的氯离子会引入相同总浓度的乙酸根及乙酸:

$$C_{\text{Ac}} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

若忽略残余氯离子的干扰, 游离乙酸根的最大浓度为

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}} = \frac{B}{K_{\text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{2.7 \times 10^{-3}} = 5.185 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

利用

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

可得最小氢离子浓度为

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+, \text{min}} &= K_a \frac{C_{\text{Ac}} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}} \\ &= (2.2 \times 10^{-5}) \frac{0.0160 - 0.005185}{0.005185} = 4.589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

因此,

$$\boxed{\text{pH}_{\max} \approx 4.34}.$$

降低 pH 会提高质子化程度, 并减小乙酸根的干扰。

同时考虑两种干扰。 在 2.2 中, 硫酸银用量最少时所允许的氯离子浓度已用尽全部 1% 误差限额。存在乙酸根时, 必须使氯离子沉淀得更完全。

为求得严格的 pH 上限, 令 $x = c_{\text{Cl}^-}$, 并令

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + c_{\text{H}^+}}$$

表示乙酸根与乙酸总量中以乙酸根离子形式存在的分数。由氯化银的平衡关系和银的物料衡算可得

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x},$$
$$C_{\text{Ac}} = 0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x}.$$

因此, 以硝酸根等效浓度表示的总干扰为

$$\Delta c = k_{\text{Cl}}x + k_{\text{Ac}}\alpha \left(0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}}{x} \right),$$

其中 $k_{\text{Cl}} = 0.049$, $k_{\text{Ac}} = 0.0027$ 。

记 $b = k_{\text{Ac}}\alpha$, 则

$$\Delta c = 0.0160b + (k_{\text{Cl}} - b)x + \frac{bK_{\text{sp}}}{x}.$$

在给定 pH 下, 改变乙酸银用量时, 总干扰的最小值为

$$\Delta c_{\min} = 0.0160b + 2\sqrt{(k_{\text{Cl}} - b)bK_{\text{sp}}}.$$

令其等于 $B = 1.40 \times 10^{-5}$, 得

$$\alpha = 0.31874, \quad c_{\text{H}^+} = K_a \frac{1 - \alpha}{\alpha} = 4.702 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

因此

$$\boxed{\text{pH}_{\max} = 4.3277 \approx 4.33}.$$

在下列近似条件下可达到这一临界值:

$$c_{\text{Cl}^-} = 2.39 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{Ac}} = 0.01613 \text{ mol dm}^{-3},$$

相当于每升加入 0.01613 mol 乙酸银。其溶液中的离子积仅为

$$c_{\text{Ag}^+}c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 6.9 \times 10^{-7} < K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}),$$

因此, 乙酸银的溶解度并不妨碍实现这一结果。

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：甘油醛及其环状二聚体

1,3-二羟基丙酮可转化为甘油醛。静置时，该甘油醛会自发转变为六元环状二聚体 $C_6H_{12}O_6$ 。该二聚体的红外光谱在 $1600 - 1800\text{ cm}^{-1}$ 之间没有吸收峰，且测得其偶极矩为零。

3.1 写出所生成甘油醛的 Fischer 投影结构式，并用 D(+) 和/或 L(-) 标明构型。

3.2 写出 1,3-二羟基丙酮转化为甘油醛的反应中间体的结构式。

3.3 写出该二聚体的结构式。

3.4 用 Haworth 投影式表示符合偶极矩数据的可能立体异构体。

3.5 用 *R* 或 *S* 标明上述各式中的每个手性碳原子。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: D(+)-甘油醛，即 (2R)-2,3-二羟基丙醛， $O=C[C@H](O)CO$ ，与 L(-)-甘油醛，即 (2S)-2,3-二羟基丙醛， $O=C[C@@H](O)CO$ ，组成的外消旋混合物。在它们的 Fischer 投影式中，将 CHO 置于上方， CH_2OH 置于下方；D(+) 的 OH 在右侧，L(-) 的 OH 在左侧。
- 3.2: 1,2-烯二醇，即丙-1-烯-1,2,3-三醇， $HO-CH=C(OH)-CH_2OH$ ， $OC=C(O)CO$ 。
- 3.3: 环状双半缩醛 3,6-双(羟甲基)-1,4-二氧六环-2,5-二醇， $O1C(O)C(CO)OC(O)C1CO$ 。其环上原子的排列顺序为 $O1-C2-C3-O4-C5-C6$ ；C2 和 C5 上连有 OH，而 C3 和 C6 上连有 CH_2OH 。
- 3.4: 两种具有对称中心的内消旋立体异构体满足偶极矩条件：
I: (2R,3R,5S,6S)-3,6-双(羟甲基)-1,4-二氧六环-2,5-二醇， $O1[C@@H](O)[C@H](CO)O[C@H](O)[C@@H]1CO$ 。每一对相邻的羟基与羟甲基均为顺式。
II: (2S,3R,5R,6S)-3,6-双(羟甲基)-1,4-二氧六环-2,5-二醇， $O1[C@H](O)[C@@H](CO)O[C@@H](O)[C@H]1CO$ 。每一对相邻的羟基与羟甲基均为反式。
- 3.5: D(+)-甘油醛为 *R* 构型；L(-)-甘油醛为 *S* 构型。按环上位置 C2、C3、C5、C6 的顺序，二聚体 I 的构型依次为 *R, R, S, S*，二聚体 II 的构型依次为 *S, R, R, S*。烯二醇没有手性碳原子。

解答

3.1 — 甘油醛的生成及 Fischer 投影式

起始化合物 1,3-二羟基丙酮 (1,3-二羟基丙-2-酮)， $OCC(=O)CO$ ，是非手性的。其酮基转化为末端醛基时，会在 C2 处产生一个立体中心。由于题目未指定使用任何手性试剂或催化剂，两种对映异构体将等量生成。

绘制 Fischer 投影式时，将碳链竖直放置：

位置	D(+)-甘油醛	L(-)-甘油醛
顶端	CHO	CHO

位置	D(+)-甘油醛	L(-)-甘油醛
中心碳原子左侧	H	OH
中心碳原子右侧	OH	H
底端	CH ₂ OH	CH ₂ OH

按照 Fischer 投影式的通常约定，横向键朝向观察者，纵向键背向观察者。该混合物为外消旋混合物，因此净旋光度为零。

3.2 — 反应中间体

酮糖与醛糖之间的转化经由烯二醇进行：



各物种的分子式均为 C₃H₆O₃，因此两步均为配平的互变异构反应。

第一步中，质子转移和羰基 π 电子的重新分布生成 C1–C2 双键和第二个羟基。第二步中，末端羟基的氧原子形成醛羰基，同时 C2 接受一个质子。

烯二醇中的 C2 具有平面构型。从其两侧发生质子化，会等量生成两种构型的甘油醛。得出这一结论无需指定中间体的 E/Z 几何构型。

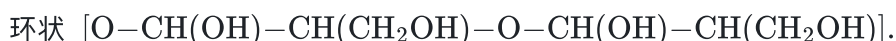
3.3 — 环状二聚体的连接方式

缺少羰基吸收峰表明醛基已被消耗。每个甘油醛分子提供：

- 其醛基碳原子，作为半缩醛碳原子。
- 其 C2 上羟基的氧原子，作为环内的醚氧原子。

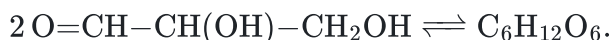
一个分子中 C2 上羟基的氧原子进攻另一个分子的醛基碳原子；羰基 π 电子转移至氧原子上，再经质子转移生成半缩醛。剩余羟基与醛基之间发生相应反应，使环闭合。

每个分子向环提供两个碳原子和一个氧原子，形成含六个原子的环。其连接方式如下，其中末端碳原子与起始氧原子相连：



因此，产物为答案 3.3 中指出的**环状双半缩醛**。原先的两个羰基氧原子现在成为羟基氧原子。

配平后的二聚反应为



反应没有脱去水。两个半缩醛连接的形成保留了两个单体的全部原子。

3.4 — Haworth 投影式与零偶极矩

采用如下明确的 Haworth 投影约定：

- 从环的上方观察，环上原子按**顺时针**方向依次排列为 O1–C2–C3–O4–C5–C6。
- 将 O1 画在右上方，C2 画在右侧，C3 画在右下方，O4 画在左下方，C5 画在左侧，C6 画在左上方。
- “上”和“下”分别表示环平面的上方和下方。在每个带有取代基的碳原子上，氢原子均指向相反的一侧。

以环中心为反演中心的反演操作会使 O1 与 O4、C2 与 C5、C3 与 C6 相互交换。因此，对应的取代基必须位于环平面的相反两侧：

OH 在 C2 处与 OH 在 C5 处的取向相反，

CH₂OH 在 C3 处与 CH₂OH 在 C6 处的取向相反.

两种不同的 Haworth 投影式为：

二聚体	C2—OH	C3—CH ₂ OH	C5—OH	C6—CH ₂ OH
I	上	上	下	下
II	下	上	上	下

在 I 中，每一对相邻的羟基与羟甲基均位于同一侧；在 II 中，每一对均位于相反两侧。将全部四个上/下取向反转不会产生额外的立体异构体：交换两个相同的半部后，所得构型彼此等同。

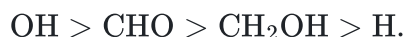
这些构型允许分子采取具有对称中心的椅式构象，其中对应侧链也通过反演相互对应。由于反演使偶极矩矢量反向，却使这样的分子保持不变，

$$\mu = -\mu \implies \mu = 0.$$

这两种结构均为内消旋体，且均含有一个 D-甘油醛残基和一个 L-甘油醛残基。Haworth 投影式和立体化学 SMILES 指定了它们的构型，并不意味着实际的环是平面的。

3.5 — 绝对构型

对于甘油醛，C2 处各基团的优先顺序为



醛基碳原子的优先级高于羟甲基碳原子，因为在 CIP 比较中，羰基双键按碳原子连接两个氧原子处理。将这一优先顺序应用于 Fischer 投影式，可得 D(+): *R* 和 L(-): *S*。

对于二聚体：

- 在 C2 和 C5 处：环内氧原子 > 羟基氧原子 > 相邻的环内碳原子 > 氢原子。环内氧原子的优先级高于羟基氧原子，因为前者连接的是碳原子，而后者连接的是氢原子。
- 在 C3 和 C6 处：环内氧原子 > 相邻的半缩醛碳原子 > 羟甲基碳原子 > 氢原子。半缩醛碳原子与两个氧原子相邻，而羟甲基碳原子仅与一个氧原子相邻。

按照上述顺时针 Haworth 投影约定，C2/C5 处向上的羟基对应 *R* 构型，C3/C6 处向上的羟甲基也对应 *R* 构型。向下则对应 *S* 构型。

结构	C2	C3	C5	C6
二聚体 I	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
二聚体 II	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

原甘油醛的立体中心成为 C3 和 C6，构型保持不变。另外两个立体中心 C2 和 C5 在半缩醛形成过程中产生。

解答已与官方解答核对。

题目 4：细菌合成的聚(3-羟基烷酸)

聚[(R)-3-羟基烷酸] (PHA) 可由多种细菌合成，在细胞内起储存碳源和能量的作用。这些聚合物在土壤、厌氧污水和海水等环境中也可发生生物降解。细菌聚酯固有的、由生物作用介导的环境降解性、实用的物理性能、缓慢的水解降解过程以及其他优良性能，使其成为备受关注的材料，既可用于制造一次性可生物降解塑料（有利于保持环境清洁），也可用于制造特殊医用产品。

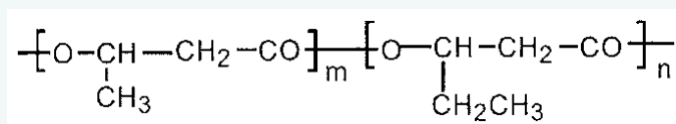
4.1 细菌产生的 PHB，即聚(3-羟基丁酸)，仅含 (R)-HB 重复单元，而高分子化学家合成的 PHB 可以仅含 (R)-HB，也可以仅含 (S)-HB，或同时含有交替排列的 (R)-HB 和 (S)-HB，或同时含有随机分布的这两种单元。画出无规 PHB、间规 PHB 和等规 PHB 的链结构，并用 (R) 或 (S) 标明每个手性碳原子。每条链画出五个单体单元即可。

{注：在“PHB”中，P 表示“聚”或“.....的聚合物”，HB 表示聚(3-羟基丁酸)分子中所含的单体单元。}

4.2 提出两类可供高分子化学家合成 PHB 使用的单体，无须考虑产物的立体化学。

4.3 在无氮培养基中，以乙酸钠培养细菌（如真养产碱杆菌 *Alcaligenes Eutrophus*），可合成聚[(R)-3-羟基丁酸]。一般认为，乙酸盐转化为 PHB 的关键步骤是乙酸分子经辅酶 A 活化，随后形成经辅酶 A 活化的乙酰乙酸，再由还原酶将其还原，生成经辅酶 A 活化的单体 3-羟基丁酸。单体的聚合由聚合酶完成，该酶以独特的立体专一性构建聚合物分子。用结构式画出这些步骤。图中辅酶 A 应采用惯用缩写 -S-CoA（也可使用 -CoA）。

4.4 若在培养基中用丙酸钠代替乙酸钠（作为唯一碳源），主要产物将是 3-羟基丁酸与 3-羟基戊酸的共聚物，其通式如下：



解释这一结果。

{注：形成该共聚物需要两种不同的单体。结构式中的字母 m 和 n 表示单元数目，与答案无关；换言之，作答时可以省略它们。}

题目译自官方英文原文。

答案

在下列辅酶 A 的简写 SMILES 中，* 表示硫原子之外保持不变的辅酶 A 残基，与题目要求使用的缩写一致。

- **4.1:** 沿 PHB 主链，具有代表性的五单元构型序列为：
- **无规:** *R, R, S, S, R*，表示一种不规则序列。
- **间规:** *R, S, R, S, R*。
- **等规:** *R, R, R, R, R* 或 *S, S, S, S, S*。

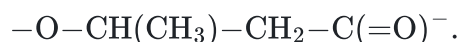
具体的五单元结构见下文。

- **4.2:** 3-羟基丁酸，CC(O)CC(=O)O，通过缩聚反应；以及 β -丁内酯（4-甲基氧杂环丁烷-2-酮），CC1CC(=O)O1，通过开环聚合反应。
- **4.3:** 活化生成乙酰辅酶 A，CC(=O)S*。两个分子缩合生成乙酰乙酰辅酶 A，CC(=O)CC(=O)S*；经立体选择性还原生成 (R)-3-羟基丁酰辅酶 A，C[C@H](O)CC(=O)S*，后者聚合生成全部为 (R) 构型的 PHB。
- **4.4:** 丙酸盐提供丙酰辅酶 A，CCC(=O)S*，并通过代谢提供乙酰辅酶 A。两个乙酰单元结合生成四碳单体；乙酰单元与丙酰单元结合生成 (R)-3-羟基戊酰辅酶 A，CC[C@H](O)CC(=O)S*。两种活化的羟基酸共同参与聚合，生成该共聚物。

解答

4.1 — 立构规整性与五单元结构

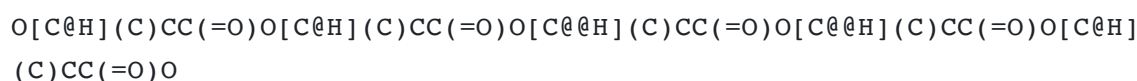
PHB 主链由以下结构重复连接而成：



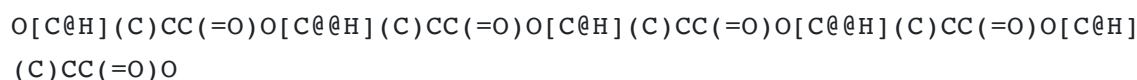
连接甲基的碳原子是立体中心碳原子。其取代基的优先次序为氧 > 经由 $\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})$ 连接的链段 > 甲基 > 氢。

具体作图时，将上述主链结构连续画出五次，并按下列构型从左到右标注各立体中心碳原子。以下 SMILES 表示以羟基和羧基为端基的五单元链；引入这些端基只是为了使每个示例成为一个完整的分子。

- 无规 PHB，示例序列 R, R, S, S, R ：



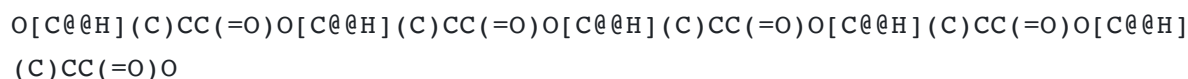
- 间规 PHB，序列 R, S, R, S, R ：



- 等规聚[(R)-3-羟基丁酸]，序列 R, R, R, R, R ：



- 等规聚[(S)-3-羟基丁酸]，序列 S, S, S, S, S ：

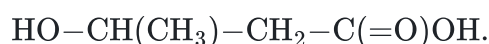


无规是指各构型沿聚合物链随机分布；所示五单元序列是其中一个例子。间规是指构型交替排列，而等规则是指整条链上的构型均相同。这些描述规定的是构型，与链的构象无关。

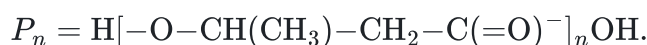
4.2 — 两类合适的单体

羟基酸路线。

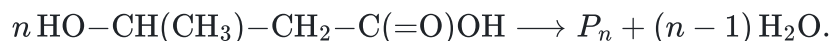
3-羟基丁酸， $\text{CC}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ，同时含有形成聚酯所需的醇羟基和羧基：



将含有 n 个单元、以羟基和羧基为端基的 PHB 链定义为



其配平的缩聚反应式为



n 个单体之间有 $n-1$ 个酯键，因此脱去 $n-1$ 个水分子， O 。

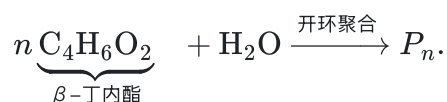
内酯路线。

β -丁内酯，又称 4-甲基氧杂环丁烷-2-酮， $\text{CC1CC}(=\text{O})\text{O1}$ ，是相应的环状酯。其四元环中的原子按以下顺序连接：



最后一个碳原子再通过一个键连接回氧原子，形成闭环。该环开环后恰好得到 PHB 主链的连接方式。

对于相同的羟基和羧基端基，包括端基后处理在内的配平总反应式为



式中的水用于形成所选的端基。本小题对这两种单体的立体化学均不作限制。

4.3 — 由乙酸盐进行生物合成

乙酸钠, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, 提供乙酸根离子, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; 钠离子, $[\text{Na}^+]$, 是旁观离子。

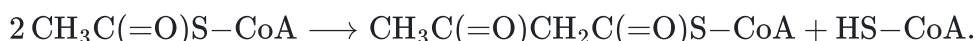
巯基形式的辅酶 A 写作 $\text{HS}-\text{CoA}$, 其简写 SMILES 为 s^* 。下文用活化过程中配平的缩合部分表示活化反应, 该过程由代谢能量偶联驱动。还原过程表示为配平的半反应: 质子, $[\text{H}^+]$, 和电子代表细胞辅因子提供的还原当量。

活化生成乙酰辅酶 A



产物是乙酰辅酶 A, $\text{CC}(=\text{O})\text{s}^*$, 它是一种硫酯, 使源自乙酸盐的酰基处于活化状态。

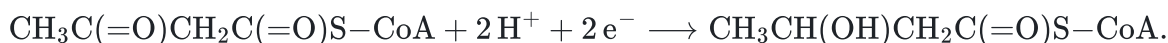
缩合生成乙酰乙酰辅酶 A



产物是乙酰乙酰辅酶 A (3-氧代丁酰辅酶 A), $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{s}^*$ 。

这是克莱森型缩合反应。一个乙酰辅酶 A 分子的甲基处形成的碳亲核试剂进攻另一个分子的硫酯羰基。酰基取代形成碳—碳键, 并释放辅酶 A。由此, 两个二碳前体生成所需的四碳骨架。

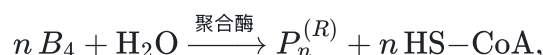
立体选择性还原



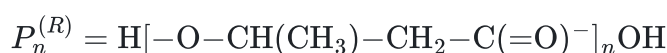
还原酶专一地生成 (R)-3-羟基丁酰辅酶 A, $\text{c}[\text{C@H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{s}^*$, 记为 B_4 。酮羰基的还原产生了立体中心碳原子; 硫酯基团则保留下来, 可供聚合反应使用。

聚合

不同单体的羟基和活化羧基形成酯键, 并释放辅酶 A。对于上述以羟基和羧基为端基的链, 包括水解终止在内的配平总反应式为



其中



的每个立体中心碳原子均具有 (R) 构型。

式中的水用于水解最终的活化链端。酯的形成发生在酰基碳原子处, 因此参与聚合的单体的 (R) 构型得以保留。

4.4 — 为什么丙酸盐会产生四碳和五碳两种重复单元

丙酸钠, $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, 提供丙酸根离子, $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。其活化生成丙酰辅酶 A, $\text{CCC}(=\text{O})\text{s}^*$:



碳源在掺入聚合物之前先经过代谢。部分源自丙酸盐的物质通过氧化代谢提供乙酰辅酶 A。表示这一碳链缩短过程的配平净氧化反应式为



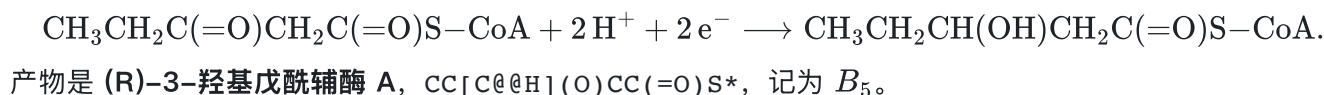
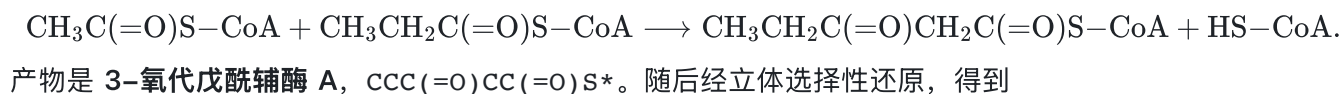
这里二氧化碳的 SMILES 为 $\text{o}=\text{c}=\text{o}$ 。该反应式给出了这一多步转化过程的总碳平衡和氧化还原平衡。

因此, 细胞中既有可用的二碳乙酰辅酶 A, 也有可用的三碳丙酰辅酶 A:

$$\begin{aligned} 2 + 2 &= 4 && \text{个碳原子, 构成 HB 前体,} \\ 2 + 3 &= 5 && \text{个碳原子, 构成 HV 前体.} \end{aligned}$$

四碳路线就是 4.3 中已经给出的乙酰辅酶 A 自缩合及还原过程。

在五碳路线中, 乙酰辅酶 A 提供碳亲核试剂, 丙酰辅酶 A 提供酰基:



这两种活化单体分别对应于:

羟基酸	SMILES	生成的聚酯重复单元
(R)-3-羟基丁酸	<chem>C[C@H](O)CC(=O)O</chem>	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$
(R)-3-羟基戊酸	<chem>CC[C@H](O)CC(=O)O</chem>	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$

它们共同参与聚合, 生成聚[(R)-3-羟基丁酸酯-co-(R)-3-羟基戊酸酯], 通常称为 PHBV。以一个羟基和羧基封端的二聚体表示的一组 HB-HV 单元示例, 其 SMILES 为:



对于含有 m 个 HB 单元和 n 个 HV 单元的链, 相应的配平聚合总反应式为



因此, 所提供的一种碳源可通过代谢生成两种不同的活化单体。通式表明了两种重复单元的类型; 它并未确定这些单元的排列顺序或相对含量。

解答已与官方解答核对。

题目 5: 生物体内的一氧化氮与铁硫亚硝酰配合物

一氧化氮对人体的作用具有双重性。神经细胞中产生的一氧化氮会损伤细胞, 而血管内皮细胞中产生的一氧化氮则能使血管舒张并调节血压。

5.1 从符号 π 、 σ 、 π^* 或 σ^* 中选取合适的符号, 指出 NO 分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO), 并用符号 $\uparrow$ 和/或 $\downarrow$ 表示相应轨道中的电子。

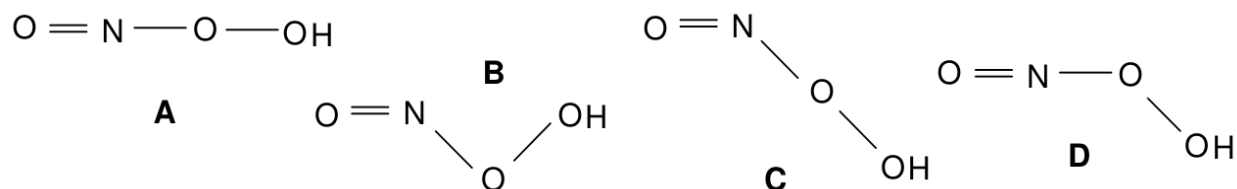
5.2 血管舒张是由一系列变化引起的, 这些变化由 NO 分子与铁离子的配位作用介导, 后者是含血红素酶的组成部分。已知配位的 NO 表现得如同 CO 分子 (等电子体), 那么铁配合物中实际存在的是下列哪一种物种?

a) NO b) NO^+ c) NO^-

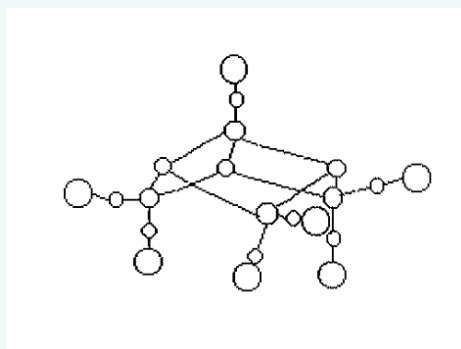
5.3 细胞损伤由自由基 OH 引起, 它是 O_2^- 与 NO 反应的产物之一:



该反应中生成一种组成为 HOONO 的中间体。HOONO 是一种弱酸。选出具有正确键角的中间体结构式。



5.4 为保存肉类，通常加入亚硝酸钠，随后由此生成 NO。接着，NO 与蛋白质分解产生的硫原子和铁原子反应，形成 $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 。该配阴离子具有抑菌和防腐作用。X 射线晶体学表明，该配阴离子具有如下结构：



i) 将所有对应铁原子的圆圈涂黑，并按上 → 左 → 右的顺序，在圆圈旁标上符号 Fe(A)、Fe(B)、Fe(C) 和 Fe(D)。

ii) 现代结构分析已研究了这些铁原子的 3d 电子层构型。已知四个铁原子的平均氧化数为 -0.5 ，分别给出它们的 3d 电子层构型。假定每个铁原子均采用 sp 杂化。

5.5 $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 阴离子可被还原，形成新的配合物 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ ，其中含有 Fe_2S_2 环状结构单元。

i) 写出阴离子 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ 的结构式。

ii) 用阿拉伯数字给出每个铁原子的氧化态。

iii) $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ 可转化为致癌物 $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]^n$ 。向 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ 中加入的是下列三种物种中的哪一种： CH_3^+ 、 $\bullet\text{CH}_3$ 还是 CH_3^- ？确定 n 的值。

题目译自官方英文原文。

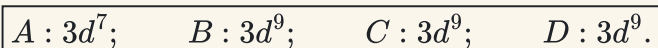
答案

下列配合物结构使用扩展配位 SMILES：箭头表示由供体指向金属的键，Fe-Fe 单键表示解答中说明的定域成键模型。这些字符串不指定配位几何构型或自旋耦合方式。

- 5.1: 一氧化氮，NO， $[\text{N}]=\text{O}$: HOMO = π^* ，含有 $\uparrow$ ；LUMO = π^* ，为空轨道，即该简并轨道对中的另一个轨道。
- 5.2: b) NO^+ ，亚硝酰阳离子， $\text{N}\#[\text{O}^+]$ 。
- 5.3: B，过氧亚硝酸， HOONO ， $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{O}-\text{O}$ 两处均呈折线形。
- 5.4(i): 将带有 NO 配体的四个圆圈涂黑：上方的铁标为 A，然后将底部的三个铁从左到右标为 B、C、D。这是 Roussin 黑盐阴离子， $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ ，其配位 SMILES 为：

[Fe+]12456(<-N#[O+])<-[S-2]3->[Fe-]-4(<-N#[O+])(<-N#[O+])<-[S-2]->1->
[Fe-]-5(<-N#[O+])(<-N#[O+])<-[S-2]->2->[Fe-]-6<-3(<-N#[O+])<-N#[O+]

- 5.4(ii): 在常规的定域成键模型中,



相应的形式氧化态为 +1, -1, -1, -1。

- 5.5(i): Roussin 红盐阴离子, $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$: 一个铁、硫交替排列的四元 Fe-S-Fe-S 环, 每个铁上均有两个通过 N 配位的端位 NO 配体, 另有一条横跨环的 Fe-Fe 键。配位 SMILES 为:

[S-2]1->[Fe-]2(<-N#[O+])(<-N#[O+])<-[S-2]->[Fe-]2<-1(<-N#[O+])<-N#[O+]

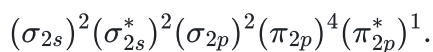
- 5.5(ii): 每个铁的氧化态均为 -1。
- 5.5(iii): 加入两个甲基阳离子, CH_3^+ , $[\text{CH}_3^+]$, 形式上每个硫各结合一个。 $n = 0$ 。产物为 Roussin 红盐甲酯, $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]$, 其配位 SMILES 为:

C[S-]1->[Fe-]2(<-N#[O+])(<-N#[O+])<-[S-](C)->[Fe-]2<-1(<-N#[O+])<-N#[O+]

解答

5.1

一氧化氮有 $5 + 6 = 11$ 个价电子。其价层分子轨道的电子占据情况为



最高占据能级为二重简并的反键 π^* 能级, 其中仅含一个电子:



因此, HOMO 为单电子占据, 而同一 π^* 轨道对中的另一个空间轨道为空。可任意选择其中一个轨道作为该电子所占据的轨道。

5.2

一氧化碳, CO, $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$, 具有

$$6 + 8 = 14 \text{ 个电子 (总数) .}$$

中性一氧化氮具有 $7 + 8 = 15$ 个电子。因此, 移去一个电子便产生与一氧化碳等电子的亚硝酰阳离子:



等价地说, 一氧化碳和亚硝酰阳离子均有十个价电子。因此, 选项 b, NO^+ , 是所要求的对该配位配体的形式描述。

5.3

过氧亚硝酸的原子连接方式为



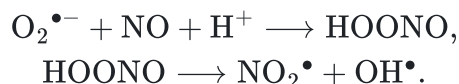
相关的电子域数目如下:

- 氮原子处: 一个双键、一个单键和一对孤电子对构成三个电子域。电子域排列近似为平面三角形, $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ 键角处呈折线形。

- 位于氮原子与羟基氧原子之间的氧原子处：两个单键和两对孤电子对构成四个电子域。电子域排列近似为四面体形，N—O—O 键角处也呈折线形。

这些电子域排列的理想参考角分别为 120° 和 109.5° ；题目未提供确切的分子键角。只有 **B** 显示了所要求的两处弯折。其 SMILES 给出了原子连接方式，但未指定某一特定的扭转构象。

配平后的反应序列为



其他涉及的物种为超氧自由基阴离子， $[\text{O}^-][\text{O}]$ ；质子， $[\text{H}^+]$ ；二氧化氮自由基， $\text{O}=[\text{N}^+][\text{O}^-]$ ；以及羟基自由基， $[\text{OH}]$ 。

过氧 O—O 键均裂时，每个片段各获得一个电子，从而产生这两个自由基。

5.4(i)

根据与各铁原子直接相连的一个或多个 NO 配体，识别每个铁原子：

标号	应涂黑的圆圈	与该铁相连的配体
Fe(A)	上方中央、紧靠竖直 NO 基团下方的圆圈	一个 NO 和三个硫
Fe(B)	左侧底部、带有朝左和朝下 NO 基团的圆圈	两个 NO 和两个硫
Fe(C)	下方中央/前方、带有较短的朝右及朝左下方 NO 基团的圆圈	两个 NO 和两个硫
Fe(D)	右侧底部、带有朝右和朝下 NO 基团的圆圈	两个 NO 和两个硫

核心中其余三个原子是桥联的硫离子，形式上为 S^{2-} ， $[\text{s}-2]$ 。每个硫均桥联三个铁。它们的连接关系为：

$$(A, B, C), \quad (A, B, D), \quad (A, C, D).$$

因此，A 与全部三个硫成键，而每个底部铁均与两个硫成键。每个 NO 均通过氮原子配位，Fe—N—O 几何构型近似为直线形。每个铁处的四个配体方向构成畸变的四面体排列。

5.4(ii)

印刷文本中的 sp 假设似乎需要更正为 sp^3 ，才能描述这四个配体方向。

采用亚硝酰阳离子和硫离子的形式归属，由电荷平衡得

$$\sum_i x_i + 3(-2) + 7(+1) = -1,$$

所以

$$\sum_i x_i = -2, \quad \bar{x} = -0.5.$$

铁是第 8 族元素，因此形式氧化态为 x 的铁，其 d 电子数为

$$d^{8-x}.$$

常规的定域成键描述中有三条 Fe—Fe 键：A—B、A—C 和 A—D。每个铁从其四对配体给电子对中获得八个电子；每条 Fe—Fe 键向其两端铁原子的电子计数各贡献一个电子。

对 A 应用 18 电子计数规则，得

$$(8 - x_A) + 8 + 3 = 18 \implies x_A = +1, \quad d_A^7.$$

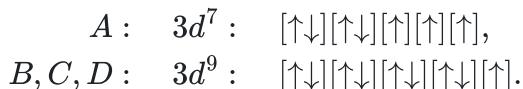
对于每个底部铁，

$$(8 - x_{\text{basal}}) + 8 + 1 = 18 \implies x_{\text{basal}} = -1, \quad d_{\text{basal}}^9.$$

因此，平均氧化数为

$$\frac{(+1) + 3(-1)}{4} = -0.5,$$

符合要求。在通过金属-金属相互作用配对之前，形式上的 $3d$ 轨道占据情况为

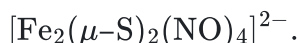


这些是局部电子计数的描述，并不意味着整个簇合物具有六个彼此独立的未成对电子。

5.5(i)

画一个四元环，使铁原子位于两个相对的顶点，硫原子位于另外两个顶点。两个硫均桥联两个铁。在每个铁上连接两个通过 N 配位的端位 NO 配体，并画出连接相对铁顶点的常规 Fe-Fe 键。

由此得到的连接方式为



四元环的图示规定了原子连接方式；配位 SMILES 并不确定三维几何构型。

5.5(ii)

两个等价铁原子的氧化态为 x 。考虑两个硫离子和四个亚硝酰阳离子配体，有

$$2x + 2(-2) + 4(+1) = -2.$$

因此

$$2x = -2 \implies \boxed{x = -1}.$$

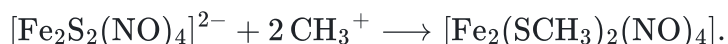
所以每个铁均有九个 d 电子。计入 Fe-Fe 键后，其电子计数为

$$9 + 4(2) + 1 = 18.$$

5.5(iii)

每个桥联硫离子均发生甲基化，成为桥联的**甲硫醇根配体**， SCH_3^- ， $\text{c}[\text{S-}]$ 。S-C 键的形成利用了硫上的一对孤电子对和一个亲电性甲基，在选项中由 CH_3^+ 表示。

配平后的形式甲基化方程式为



所得电荷为

$$n = -2 + 2(+1) = \boxed{0}.$$

在两个铁的氧化态均不变的情况下，根据产物的配体电荷也可得到相同结果：

$$n = 2(-1) + 2(-1) + 4(+1) = 0.$$

解答已与官方解答核对。

题目 6：表面活性剂 AOT 与蛋白质的胶束萃取

表面活性剂分子通常可用图 1 所示的模型表示，其中圆形表示极性头部（PH），即分子的亲水部分；矩形表示非极性尾部（NT），即分子的疏水部分。

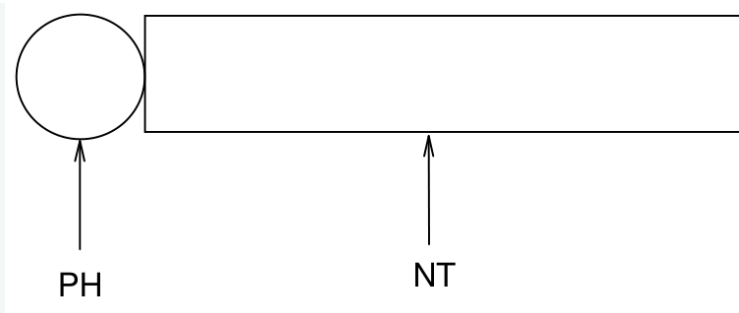


图 1

6.1 AOT 是一种表面活性剂。其系统名称 (IUPAC 名称) 为磺基丁二酸-1,4-双(2-乙基己基)酯钠盐 (分子式为 $C_{20}H_{37}NaO_7S$)。

i) 写出 AOT 的结构式, 并将其 PH 和 NT 填入答题纸上的圆形和矩形中。

ii) 从以下选项中选出 AOT 所属的表面活性剂类型。

a) 非离子型; b) 阴离子型; c) 阳离子型; d) 其他。

6.2 将含有 50 mmol AOT 的水溶液与异辛烷混合 (体积比为 1 : 1), 异辛烷相 (有机相) 中将形成胶束萃取体系。

i) 使用图 1 所示的模型, 画出在给定条件下由 10 个 AOT 分子组成的胶束。

ii) 该胶束的内腔中有哪些物种? 写出它们的化学式。

6.3 有一份含有下列蛋白质的水溶液:

蛋白质	分子质量 (M_r) $\times 10^4$	等电点 (PI)
A	1.45	11.1
B	1.37	7.8
C	6.45	4.9
D	6.80	4.9
E	2.40	4.7
F	2.38	0.5

将 AOT 胶束萃取体系与该溶液混合, 即可进行蛋白质的分离。将溶液的 pH 值调至 4.5 时, 上述六种蛋白质中只有三种可被萃取进入胶束。哪些蛋白质会被萃取?

6.4 进入胶束的三种蛋白质将按图 2 所示的步骤彼此分离。每种被萃取的蛋白质可依次转移至各自的水相中。

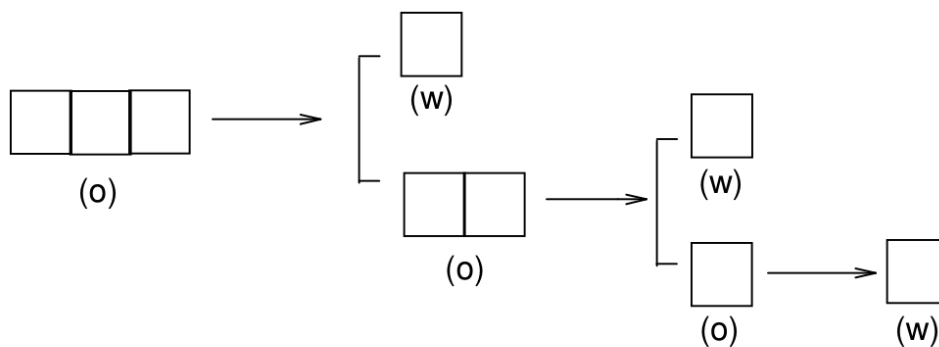


Fig. 2

图 2

注：(w) 表示水相； (o) 表示有机相

先将萃取的三种蛋白质填入左侧方框中，然后按照给定步骤将它们分离，并在每个箭头上注明分离条件。

题目译自官方英文原文。

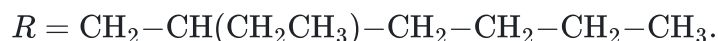
答案

- 6.1(i) AOT 是磺基琥珀酸双(2-乙基己基)酯钠，SMILES: CCCC(CC)COC(=O)CC(S(=O)(=O)[O-])C(=O)OCC(CC)CCCC.[Na+]。其 PH 为含磺酸根基团的极性核心；其 NT 由两条 2-乙基己基链组成。
- 6.1(ii) b) 阴离子型。
- 6.2(i) 画出一个反胶束：十个代表极性头部的圆形围绕一个水相内腔，十个代表尾部的矩形沿径向向外伸入异辛烷中。
- 6.2(ii) 水， H_2O ，SMILES o，以及钠离子， Na^+ ，SMILES [Na+]。
- 6.3 蛋白质 A、B 和 E。
- 6.4 将 E、B、A 依次释放到各自独立的水相中。合适的逐步分离条件依次为 $4.7 < pH < 7.8$ 、 $7.8 < pH < 11.1$ 、 $pH > 11.1$ ；例如，分别采用 pH 6.0、9.0 和 12.0。

解答

6.1(i) 结构及亲水区与疏水区

令 R 表示 2-乙基己基：



AOT 的结构简式为



两个酯基各连有一条 2-乙基己基链，磺酸根基团则直接与中心骨架上的一个碳原子相连。两个 R 基团共提供 16 个碳原子；中心骨架提供四个碳原子，由此得到题目给出的分子式 $C_{20}H_{37}NaO_7S$ 。

对于答题纸上的模型：

- **圆形, PH:** 在此填入含磺酸根基团的极性区域。主要的离子型亲水基团是连接在分子上的磺酸根基团 $-\text{SO}_3^-$, 其片段 SMILES 为 [*]S(=O)(=O)[O-]。酯基也对极性有所贡献。钠离子是其反离子。
- **矩形, NT:** 在此填入两个 2-乙基己基, 每个基团均可用片段 SMILES [*]CC(CC)CCCC 表示。这些烃链构成疏水区域。

这里的 [*] 标记与分子其余部分相连的位置。虽然 AOT 具有两条烃链, 但题目中的简化模型用一个矩形表示其整个非极性区域。

题目未指定立体化学构型, 因此 AOT 的 SMILES 也未指定立体化学信息。

6.1(ii) 表面活性剂的分类

该两性有机离子带有一个负电荷的磺酸根基团。带正电的钠离子是反离子。因此, AOT 是一种**阴离子型表面活性剂**, 选项为 **b**。

6.2(i) 在有机相中的排列

异辛烷即 **2,2,4-三甲基戊烷**, C_8H_{18} , SMILES CC(C)(C)CC(C)C。它是非极性溶剂, 因此烃链尾部朝向这一连续的有机相。极性头部聚集在包裹的水周围, 形成**反胶束**。

所需图示可描述如下:

- 在中心水相内腔周围放置恰好**十个圆形**, 相邻圆形之间的角度约为 36° 。
- 在每个圆形朝外的一侧连接一个矩形。
- 将全部十个矩形沿径向背离内腔, 指向周围的异辛烷。

这样, 带负电的头部沿内部水相表面排列, 非极性尾部则构成外层。

6.2(ii) 内腔中的物质

内腔中含有**水 H_2O 和水合的钠反离子 Na^+** 。极性环境能够容纳这些离子, 而连接在分子上的磺酸根基团沿内腔边界排列。

题目未给出包裹在内的水量。

6.3 蛋白质的选择

表中的 PI 表示**等电点**, 通常记作 pI 。相关的电荷关系为

$$\begin{aligned} \text{pH} < pI &\Rightarrow \text{蛋白质的净电荷为正,} \\ \text{pH} = pI &\Rightarrow \text{蛋白质的净电荷为零,} \\ \text{pH} > pI &\Rightarrow \text{蛋白质的净电荷为负.} \end{aligned}$$

AOT 朝向内侧的头部带负电, 因此会吸引带正电的蛋白质。蛋白质要进入胶束, 其大小还必须能够容纳于胶束的水相区域内。

在 pH 4.5 时:

蛋白质	M_r	净电荷	在题目所采用的模型中的结果
A	1.45×10^4	正	受到吸引, 且体积足够小
B	1.37×10^4	正	受到吸引, 且体积足够小
C	6.45×10^4	正	因体积较大而被排除在外
D	6.80×10^4	正	因体积较大而被排除在外
E	2.40×10^4	正	受到吸引, 且体积足够小
F	2.38×10^4	负	静电作用不利于其进入

对于蛋白质 F，有 $\text{pH} > pI$ ，因此它的电荷与 AOT 头部的电荷同号。蛋白质 A–E 均带有有利于进入胶束的正电荷，但 C 和 D 的分子质量远大于 A、B 和 E。

结合这一大小差异以及题目给出的恰有三种蛋白质进入胶束这一事实，可得

A, B 和 E.

6.4 逐步反萃取

分阶段提高 pH。当 pH 超过某种蛋白质的 pI 时，其净电荷变为负值，从而有利于其从带负电的胶束内部释放至外部水相。

三种相关蛋白质的等电点为

$$pI_E = 4.7 < pI_B = 7.8 < pI_A = 11.1.$$

将三个初始有机相方框从左到右填为 **A、B、E**。其余方框及箭头上的条件填写如下：

箭头	水相条件	新的水相方框 (w) 中的蛋白质	有机相方框 (o) 中剩余的蛋白质
第一个	$4.7 < \text{pH} < 7.8$ ，例如 6.0	E	A、B
第二个	$7.8 < \text{pH} < 11.1$ ，例如 9.0	B	A
第三个	$\text{pH} > 11.1$ ，例如 12.0	A	无

在第一阶段，E 带负电，而 A 和 B 仍带正电。在第二阶段，B 变为带负电，而 A 仍带正电。在最后阶段，A 也变为带负电。

每次达到平衡后，先分离并收集水相，再使剩余的有机相与下一份水溶液接触。

解答已与官方解答核对。