

IChO 1996

理论题与解答 · 俄罗斯联邦莫斯科 · 7 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1996/

题目 1: Te – TeCl₄/AlCl₃ 体系中的碲氯铝酸盐

不饱和烃的立构规整聚合通常被认为是工业有机化学中最重要的过程之一。在这些过程中，通常使用体积大、呈非线性结构的阳离子所形成的盐作为催化剂；这些阳离子带有足够高的电荷，能够进攻烯烃分子中 π 键分布的电子云。阴离子通常采用负电荷高度离域的氯铝酸根阴离子（如 AlCl_4^- ）。开发此类新催化剂的需要促使化学家研究 A – B 体系中的相互作用，其中 $\text{A} = \text{Te}(\text{cryst} \cdot)$ ， $\text{B} = (\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3)$ 。第二组分 B 被视为碲(IV)的氯铝酸盐 $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$ 的类似物，然而后者无法作为单一化合物分离出来。研究发现，在初始组分 A 的摩尔百分含量分别为 77.8、87.5 和 91.7 mol. % 的体系中，组分 A 与 B 的相互作用可分别生成三种新化合物（I、II 和 III）。还观察到，生成化合物 II 和 III 时没有副产物，而每生成两摩尔 I，会伴随逸出 1 摩尔挥发性的 TeCl_4 。

化合物 I 和 II 引起了研究者的特别关注。两者均呈粉紫色；在熔融 NaAlCl_4 中的电导率研究表明，两者均解离为三个离子。在 NaAlCl_4 熔体中进行的凝固点降低法测量确定，化合物 I 和 II 的摩尔质量分别为 $1126 \pm 43 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $867 \pm 48 \text{ g mol}^{-1}$ 。在这两种化合物的红外光谱中，都只观察到一条可归属于 Te 原子所形成的键的振动模式的谱带。该谱带位于 133 cm^{-1} ，能量如此之低，因而该键无疑属于某种 Te – Te 相互作用。配合物 I 和 II 的 ^{27}Al 核磁共振数据表明，每种化合物中均只有一种呈四面体配位的铝。然而，化合物 I 和 II 中观测到的铝的化学位移不同，表明两者中的 Al 原子所处环境不同。

1.1 确定配合物 I、II 和 III 中 Te : Al : Cl 的最简原子个数比。

1.2 写出化合物 I 和 II 的分子式。

1.3 写出化合物 I 和 II 中阴离子和阳离子的化学式。

1.4 假设 I 和 II 中的阳离子属于无机芳香体系，画出 I 和 II 结构中阳离子和阴离子的立体结构式。

1.5 考虑到 AlCl_3 是极易挥发的化合物，I 和 II 中哪一种化合物的热稳定性更高？

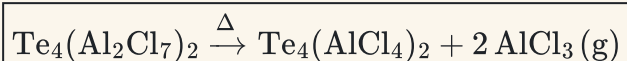
1.6 如果化合物 I 和 II 中的一种可通过加热转化为另一种，写出相应的反应方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 最简 Te : Al : Cl 比为 I: 2 : 2 : 7; II: 2 : 1 : 4; III: 3 : 1 : 4。
- 1.2 I: $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$ ，也可写为 $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ 。II: $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$ ，也可写为 $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$ 。
- 1.3 两者都含有环四碲二价阳离子， Te_4^{2+} ，SMILES 为 $[\text{Te}+]1=[\text{Te}+][\text{Te}][\text{Te}]1$ 。阴离子分别为：
 - I: 七氯合二铝酸根(1-), Al_2Cl_7^- ，SMILES 为 $\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+][\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ 。

- II: 四氯合铝酸根(1-), AlCl_4^- , SMILES 为 $[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ 。
- 1.4 两者共有的阳离子是一个具有六个 π 电子的平面正方形芳香环。II 的阴离子呈四面体结构; I 的阴离子由共用一个氯离子顶点的两个四面体组成。
- 1.5 根据题述挥发性判据, II 的热稳定性更高。
- 1.6



这些 SMILES 表示原子的连接关系和定域的形式电荷。实际阳离子的成键具有离域性; 其几何构型及阴离子的配位几何构型见下文 1.4。

解答

1.1 — 最简原子个数比

组分之比可由下式求得:

$$n_A : n_B = x_A : (1 - x_A).$$

考虑到题给数据经过舍入,

$$\text{I} : 77.8 : 22.2 \simeq 7 : 2,$$

$$\text{II} : 87.5 : 12.5 = 7 : 1,$$

$$\text{III} : 91.7 : 8.3 \simeq 11 : 1.$$

一摩尔组分 B, 即 $\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3$, 提供 1 mol Te 原子、4 mol Al 原子和 16 mol Cl 原子。

分子反应物为四氯化碲, TeCl_4 , SMILES 为 $\text{Cl}[\text{Te}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, 以及三氯化铝, AlCl_3 , 其单体的 SMILES 为 $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$ 。

对于 I, 必须计入挥发性副产物。设其化学式含有 t 个 Te 原子、 a 个 Al 原子和 c 个 Cl 原子。以每摩尔 I 为基准:

- 根据铝元素守恒, 需要 $a/4$ mol B。
- 根据投料比, 需要 $7a/8$ mol A。
- 题述副产物为 $1/2$ mol TeCl_4 。

因此,

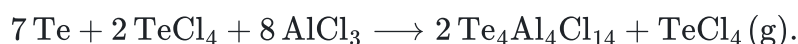
$$t = \frac{7a}{8} + \frac{a}{4} - \frac{1}{2} = \frac{9a - 4}{8}, \quad c = 16\frac{a}{4} - 4\frac{1}{2} = 4a - 2.$$

原子个数必须为整数, 因此要求 $a = 4, 12, 20, \dots$ 。最小的可能取值为

$$(t, a, c) = (4, 4, 14),$$

其摩尔质量与实验结果一致, 验证见 1.2。下一种可能的化学式为 $\text{Te}_{13}\text{Al}_{12}\text{Cl}_{46}$, 其摩尔质量将超过 3600 g mol^{-1} , 因此予以排除。

相应的配平生成反应方程式为



该方程式既符合 7 : 2 的组分比, 也符合每生成两摩尔 I 逸出一摩尔 TeCl_4 的条件。因此

$$\text{I: } \text{Te} : \text{Al} : \text{Cl} = 2 : 2 : 7.$$

对于 II 和 III, 投料中的所有原子均进入产物:

化合物	投料	Te 原子数	Al 原子数	Cl 原子数	最简比
II	$7A + B$	$7 + 1 = 8$	4	16	2 : 1 : 4
III	$11A + B$	$11 + 1 = 12$	4	16	3 : 1 : 4

因此,

$$\text{II} : 2 : 1 : 4, \quad \text{III} : 3 : 1 : 4.$$

1.2 — 分子式

采用标准的原子摩尔质量

$$M_{\text{Te}} = 127.60, \quad M_{\text{Al}} = 26.98, \quad M_{\text{Cl}} = 35.45 \quad (\text{g mol}^{-1}),$$

最简式的摩尔质量为

$$\begin{aligned} M_{\text{emp},I} &= 2(127.60) + 2(26.98) + 7(35.45) \\ &= 557.31 \text{ g mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{emp},II} &= 2(127.60) + 26.98 + 4(35.45) \\ &= 423.98 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

实测摩尔质量与最简式摩尔质量之比为

$$\frac{1126 \pm 43}{557.31} = 2.02 \pm 0.08, \quad \frac{867 \pm 48}{423.98} = 2.04 \pm 0.11.$$

两者均对应整数倍数 2。因此

$$\text{I} = \text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}, \quad \text{II} = \text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8.$$

计算得到的摩尔质量为

$$M_I = 1114.62 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{II} = 847.96 \text{ g mol}^{-1},$$

两者均落在各自的实验区间内。

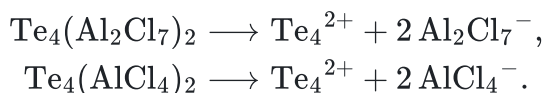
1.3 — 离子的确定

铝的氧化态为 +3, 氯的氧化态为 -1, 因此碲单元所需带有的总电荷为

$$\begin{aligned} \text{I} : 14 - 4(3) &= +2, \\ \text{II} : 8 - 2(3) &= +2. \end{aligned}$$

低频红外谱带支持存在由碲原子成键形成的簇。因此, 两种化合物均含有上文确定的 Te_4^{2+} 阳离子。

每个化学式单元产生三个离子。因此, 一个 Te_4^{2+} 阳离子必须对应两个带一个单位负电荷的氯铝酸根阴离子:

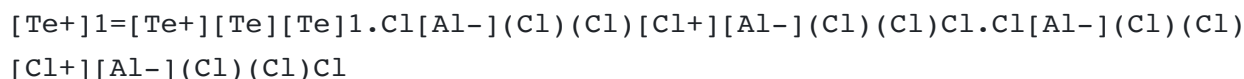


阴离子的电荷也可直接求得:

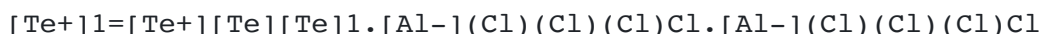
$$2(+3) + 7(-1) = -1, \quad (+3) + 4(-1) = -1.$$

因此, 完整的盐及以不相连离子表示的 SMILES 为:

- I — 双(七氯合二铝酸)四碲(2+), $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$:



- II — 双(四氯合铝酸)四碲(2+), $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$:



1.4 — 立体结构与芳香性

对于两者共有的环四碲二价阳离子, 在正方形的四个顶点画出四个 Te 原子, 依次连接相邻顶点, 并在环内画一个圆表示离域。用方括号括住该环, 并标明整体带有 2+ 电荷。四个原子共平面, 环上的四个键等价。

价电子总数为

$$4(6) - 2 = 22.$$

环上的四个 σ 键占用 8 个电子, 每个 Te 原子在环平面内各有一对孤电子, 又占用 8 个电子。剩余的

$$22 - 8 - 8 = 6$$

个电子占据由四个垂直于环平面的 p 轨道构成的共轭体系。这满足休克尔芳香性判据:

$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

这种高对称性与仅观测到一条 Te—Te 伸缩振动谱带相符。SMILES 中的定域双键表示其中一个共振式。

对于 II, 将四氯合铝酸根阴离子 AlCl_4^- 画成四面体: Al 位于中心, 四个 Cl 原子位于顶点。在楔线式中, 两个键位于纸面内, 一个键用实楔线表示, 另一个键用虚楔线表示。用方括号括住, 并标明电荷为 -1。

对于 I, 将七氯合二铝酸根阴离子 Al_2Cl_7^- 画成共用一个顶点的两个四面体:

- 一个氯离子桥连两个 Al 原子。
- 每个 Al 还与三个端位氯离子相连。
- 因此, 每个 Al 均有四个相邻的氯离子, 呈四面体配位。

这样共有 $3 + 1 + 3 = 7$ 个氯离子。两个 Al 中心等价, 这解释了 I 中只有一种铝环境。它们的配位环境中含有一个桥连氯离子, 而 II 中 Al 周围是四个端位氯离子; 这解释了两者的 ^{27}Al 化学位移不同的原因。

1.5 — 相对热稳定性

七氯合二铝酸根阴离子可释放出挥发性的三氯化铝:

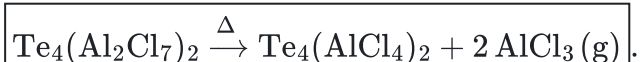


与 II 相比, I 中每个碲阳离子对应多出两个 AlCl_3 单元。加热可使这些单元逸出, 留下 II。因此, 根据题述挥发性判据,

II 的热稳定性更高。

1.6 — 热转化

对每个化学式单元应用上述阴离子转化两次, 得到



该方程式两边均有四个 Te 原子、四个 Al 原子和十四个 Cl 原子, 符合原子守恒。因此, I 失去三氯化铝后转化为 II。

解答已与官方解答核对。

题目 2：铋的检出限：重量法与倍增法

检出限是元素痕量定量分析的基本参数之一。检出限表示用给定方法在给定准确度下能够测定的某元素的最小质量。

我们以微量铋的测定方法为例。1927 年，德国化学家 Berg 提出将铋沉淀为一种实际上不溶的盐：四碘合铋(III)酸-8-羟基喹啉鎓 $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$ ($M_r = 862.7$)。

2.1 a) 画出该盐的阳离子和阴离子的结构式。

b) 该化合物中 Bi 原子的氧化态是多少？

2.2 若能够可靠称量的沉淀的最小质量为 50.0 mg，估算用 Berg 法能够可靠测定的铋的最小质量（以 mg 为单位）。

为测定痕量铋，伯明翰的 R. Belcher 及其合作者开发了一种倍增法。该方法先进行一系列反应，再滴定最终产物。详细过程如下。

步骤 1： 向一定量 ($\approx 2 \text{ cm}^3$) 含有痕量 Bi^{3+} 的冷酸化溶液中，在冷态下加入 50 mg 六硫氰酸根合铬(III)酸钾 ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$)，使铋几乎定量沉淀。

2.3 写出该反应配平的净离子方程式。

步骤 2： 将沉淀过滤分离，用冷水洗涤，再用 5 cm^3 的 10 % 碳酸氢钠溶液处理。经此处理，原沉淀转化为碳酸氧铋(III) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 沉淀，同时六硫氰酸根合铬(III)酸根离子释放到溶液中。

2.4 写出该反应配平的净离子方程式。

步骤 3： 将略微酸化的滤液转移至分液漏斗中，加入 0.5 cm^3 碘的饱和氯仿溶液，并剧烈振荡混合物。碘将配离子的配体氧化为 ICN 和硫酸根离子。

2.5 写出该反应配平的净离子方程式。

步骤 4： 5 分钟后，向混合物中加入 4 cm^3 的 2 M H_2SO_4 溶液。酸化引发归中反应，生成分子碘。

2.6 写出酸化时所发生反应的配平净离子方程式。

步骤 5： 用氯仿分 4 次定量萃取碘。将水层转移至烧瓶中，加入 1 cm^3 溴水，并混合 5 分钟。

2.7 写出加入溴水后所发生反应的配平净离子方程式。注意，过量的溴可与氰化氢反应生成 BrCN ，而碘离子被氧化为 IO_3^- 。

步骤 6： 为除去过量的分子溴，向混合物中加入 3 cm^3 的 90 % 甲酸（蚁酸）。

2.8 写出该反应配平的净离子方程式。

步骤 7： 向微酸性溶液中加入过量 (1.5 g) 的碘化钾。

2.9 写出加入 KI 后所发生反应的配平净离子方程式，需考虑碘离子与 BrCN 的反应方式和与 ICN 的反应方式相似，均生成分子碘。

步骤 8： 用 0.00200 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定所得溶液。根据所得结果计算所取分析试样中的铋含量。

2.10 a) 初始试样中的 1 mol 铋相当于多少摩尔硫代硫酸根？

b) 用此方法能够测定的铋的最小质量是多少（假设可靠测定所需的 0.00200 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液不少于 1 cm^3 ）？

2.11 上述倍增法的灵敏度是 Berg 重量法的多少倍？

题目译自官方英文原文。

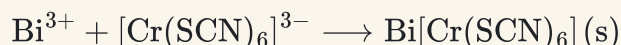
答案

- 2.1(a) 阳离子：8-羟基喹啉鎓， $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^+$ ，Oc1cccc2ccc[nH+]c12：喹啉的环上氮原子被质子化，8 位带有一个 OH 基团。阴离子：四碘合铋(III)酸根， $[\text{BiI}_4]^-$ ， $[\text{Bi}-](\text{I})(\text{I})(\text{I})\text{I}$ ：中心 Bi 与四个碘原子成键，整体电荷为 -1 。

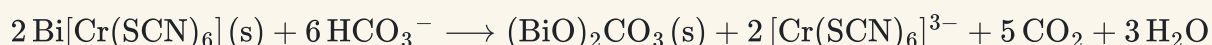
- 2.1(b) Bi 的氧化态为 $+3$ 。

- 2.2 12.1 mg Bi 。

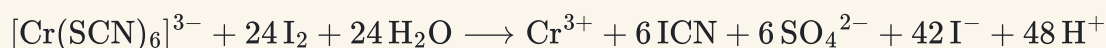
- 2.3



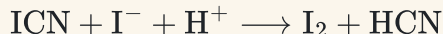
- 2.4



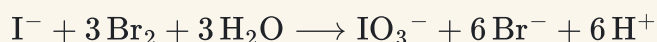
- 2.5



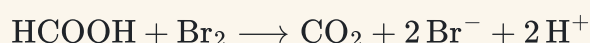
- 2.6



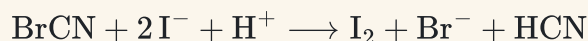
- 2.7



- 2.8



- 2.9



- 2.10(a) $228\text{ mol thiosulphate per mol Bi}$ 。

- 2.10(b) $1.83 \times 10^{-3}\text{ mg Bi} = 1.83\text{ }\mu\text{g Bi}$ 。

- 2.11 $6.61 \times 10^3\text{ 倍}$ 。

这些方程式中各物种的名称和 SMILES 汇总于解答末尾。

解答

计算采用 $M(\text{Bi}) = 209.0\text{ g mol}^{-1}$ 。给定的相对式量对应的沉淀摩尔质量为 862.7 g mol^{-1} 。

2.1(a) 离子的结构

阳离子为 **8-羟基喹啉鎓**, Oc1cccc2ccc[nH+]c12。

画出其结构时, 先画出喹啉的两个稠合芳香六元环。氮位于吡啶环的 1 位; 在此氮原子上连接一个氢, 并标上正电荷。在苯环的 8 号碳原子上连接一个中性羟基。稠合芳香骨架呈平面结构。质子化发生在氮原子上; 酚羟基的氧保留其氢原子。

阴离子为**四碘合铋(III)酸根**, [Bi-](I)(I)(I)I。

其路易斯结构的连接关系为: 中心 Bi 原子形成四个 Bi-I 单键, Bi 上有一对孤电子对, 整体电荷为 -1 。每个碘原子有三对孤电子对。将该离子括在方括号内, 并在括号外标出负电荷。这描述的是连接关系和电子的计数; 实验式并不能确定该盐在固态下的详细配位几何构型。

在这种共价 SMILES 表示中赋予 Bi 的负形式电荷**并不是**其氧化态。

2.1(b) 铋的氧化态

每个碘离子配体的氧化态为 -1 。设 Bi 的氧化态为 x , 则

$$x + 4(-1) = -1,$$

因此

$$\boxed{x = +3}.$$

2.2 重量法的检出限

每个沉淀化学式单位中含有一个 Bi 原子。因此, 其铋的质量分数为

$$w_{\text{Bi}} = \frac{209.0}{862.7} = 0.2423.$$

因此, 最小可称量质量为 50.0 mg 的沉淀含有

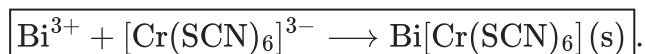
$$m_{\text{Bi,min}} = (50.0 \text{ mg}) \frac{209.0}{862.7} = \boxed{12.1 \text{ mg}}.$$

2.3 用六硫氰酸根合铋(III)酸根沉淀铋

铋的氧化态为 $+3$, 六个硫氰酸根配体各带 -1 电荷。因此, 该配合物的电荷为

$$+3 + 6(-1) = -3.$$

它与 Bi^{3+} 按 1 : 1 的比例结合, 形成中性难溶盐:

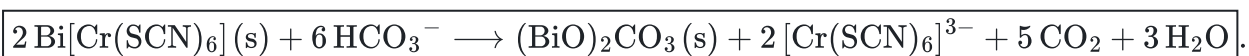


因此, 每摩尔沉淀下来的铋将**六摩尔硫氰酸根配体**带入后续反应。洗涤可除去过量的可溶性沉淀剂。

2.4 转化为碳酸氧铋(III)

碳酸氢根将含铋固体转化为 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, 而铬配合物保持不变并进入溶液。过量的碳酸氢根还会中和形成氧铋单元时产生的酸。

配平铋、配离子、氢、氧、碳及电荷, 得到



两侧的总电荷均为 -6 。两摩尔原沉淀释放出两摩尔配阴离子, 保持了初始 Bi 与回收的铬配合物之间的 1 : 1 关系。

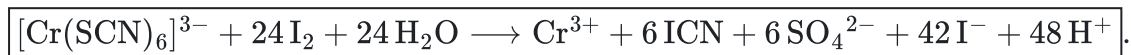
2.5 碘对硫氰酸根配体的氧化

对于每个硫氰酸根配体，其硫转化为硫酸根，而其碳和氮形成碘化氰。

先配平一个配体的反应。四个水分子提供硫酸根中的四个氧原子，八个质子使氢守恒。随后，电荷守恒要求生成七个碘离子。连同碘化氰中的碘原子，共需四个碘分子：



每个配合物含有六个配体，且铬保持 +3 氧化态。因此

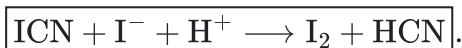


每摩尔初始铋由此生成

6 mol ICN 和 42 mol iodide.

2.6 酸化时的反应

碘化氰与碘离子反应，释放分子碘。酸使氰基片段转化为氰化氢：



因此，六摩尔碘化氰消耗 42 摩尔碘离子中的六摩尔。每摩尔初始 Bi 对应的水溶液此时含有

$$42 - 6 = 36 \text{ mol iodide}$$

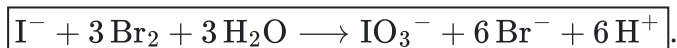
和

$$6 \text{ mol HCN}.$$

此处生成的分子碘与步骤 3 中剩余的过量碘一起，随后被萃取到氯仿中。因此，它们不计入最终滴定。

2.7 与溴水的反应

碘离子被氧化为碘酸根，碘的氧化态从 -1 升至 +5，失去六个电子。三个溴分子接受这六个电子：



氰化氢也与溴反应，形成溴化氰：

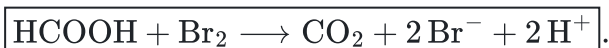


相应地，每摩尔初始铋此时对应的分析产物为

36 mol iodate 和 6 mol cyanogen bromide.

2.8 除去过量的溴

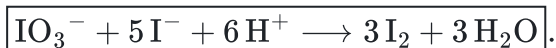
甲酸被氧化为二氧化碳。其中碳的氧化态从 +2 变为 +4，提供还原一个溴分子所需的两个电子：



除去过量的溴，可防止其在加入碘化钾时释放额外的碘。

2.9 加入碘离子使碘释放

碘酸根在酸性溶液中与碘离子反应：



因此，每摩尔碘酸根生成三摩尔分子碘。

溴化氰也会氧化碘离子。其中的溴转化为溴离子，氰基片段转化为氰化氢：



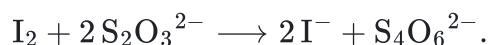
因此，每摩尔溴化氰生成一摩尔分子碘。

2.10(a) 铋与硫代硫酸根的当量关系

以每摩尔初始铋为基准，完整的物料计量如下：

阶段	由初始 1 mol Bi 衍生的物质的量
回收铬配合物	1 mol $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ，含有六个硫氰酸根配体
用碘氧化	6 mol $\text{ICN} + 42\text{ mol I}^-$
酸化并萃取碘	剩余 6 mol $\text{HCN} + 36\text{ mol I}^-$
用溴处理	6 mol $\text{BrCN} + 36\text{ mol IO}_3^-$
加入过量碘离子	$6 + 3(36) = 114\text{ mol I}_2$

碘与硫代硫酸根的滴定反应为



每摩尔碘消耗两摩尔硫代硫酸根。因此

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{n(\text{Bi})} = 2[6 + 3(36)] = \boxed{228}.$$

等价地，每个硫氰酸根配体最终生成 19 个碘分子，消耗 38 个硫代硫酸根离子；六个配体对应 $6(38) = 228$ 。

2.10(b) 倍增法的检出限

滴定剂的最小体积为

$$1\text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3}\text{ L}.$$

相应的硫代硫酸根的物质的量为

$$n_{\min}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00200\text{ mol L}^{-1})(1 \times 10^{-3}\text{ L}) = 2.00 \times 10^{-6}\text{ mol}.$$

因此，

$$n_{\min}(\text{Bi}) = \frac{2.00 \times 10^{-6}}{228} = 8.77 \times 10^{-9}\text{ mol}.$$

铋的最小质量为

$$\begin{aligned} m_{\min}(\text{Bi}) &= (8.77 \times 10^{-9}\text{ mol})(209.0\text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.83 \times 10^{-6}\text{ g} \\ &= \boxed{1.83 \times 10^{-3}\text{ mg} = 1.83\text{ }\mu\text{g}}. \end{aligned}$$

2.11 相对灵敏度

这里通过检出限的倒数来比较灵敏度。提高的倍数为

$$F = \frac{m_{\min, \text{Berg}}}{m_{\min, \text{multiplicative}}}.$$

使用未经舍入的计算质量，

$$F = \frac{12.1131\text{ mg}}{0.00183333\text{ mg}} = 6607.16.$$

因此，倍增法的灵敏度为重量法的

$$6.61 \times 10^3 \text{ 倍}.$$

反应物种的名称和 SMILES

下列铬配合物的 SMILES 采用常规的氮配位八面体表示方式：六个硫氰酸根的氮给体原子围绕铬。箭头表示从给体到金属的键，但不表示八面体几何构型。离子固体的点分隔 SMILES 描述的是化学式单位的组成，而非其晶格。

物种	名称	SMILES
$[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$	四碘合铋(III)酸-8-羟基喹啉鎓	<chem>Oc1cccc2ccc[nH+]c12.[Bi-](I)(I)(I)I</chem>
Bi^{3+}	铋(III)离子	<chem>[Bi+3]</chem>
Cr^{3+}	铬(III)离子	<chem>[Cr+3]</chem>
SCN^-	硫氰酸根离子	<chem>N#[S-]</chem>
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	六硫氰酸根合铬(III)酸根离子	<chem>[Cr+3](<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])</chem>
$\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$	六硫氰酸根合铬(III)酸铋(III)	<chem>[Bi+3].[Cr+3](<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])</chem>
HCO_3^-	碳酸氢根离子	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	碳酸氧铋(III)	<chem>[Bi+3].[Bi+3].[O-2].[O-2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
CO_2	二氧化碳	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
I_2	分子碘	<chem>II</chem>
I^-	碘离子	<chem>[I-]</chem>
H^+	氢离子	<chem>[H+]</chem>
SO_4^{2-}	硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
ICN	碘化氰	<chem>IC#N</chem>
HCN	氰化氢	<chem>C#N</chem>
Br_2	分子溴	<chem>BrBr</chem>
Br^-	溴离子	<chem>[Br-]</chem>
BrCN	溴化氰	<chem>BrC#N</chem>
IO_3^-	碘酸根离子	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
HCOOH	甲酸（蚁酸）	<chem>C(=O)O</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	连四硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
CHCl_3	氯仿	<chem>ClC(Cl)Cl</chem>
H_2SO_4	硫酸	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
K^+	钾离子，作为旁观反离子	<chem>[K+]</chem>

物种	名称	SMILES
Na^+	钠离子, 作为旁观反离子	[Na+]

卤化氰和氰化氢的重原子呈直线排列。此处涉及的物种无需指定立体化学信息。

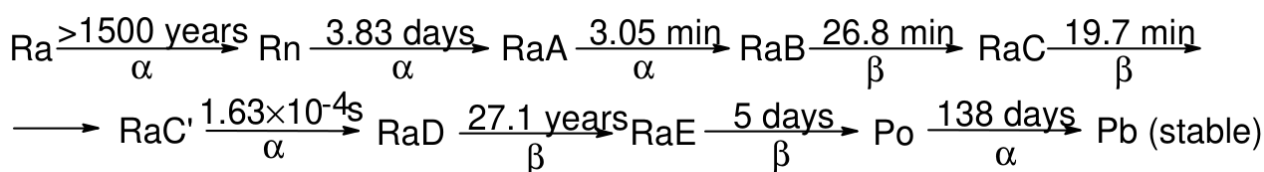
解答已与官方解答核对。

题目 3：由镭的衰变测定阿伏伽德罗常数

1908 年, 卢瑟福与 H.盖革测量了镭发射 α 粒子的速率 (x) (在自然界中, 该元素仅以一种核素 $^{226}_{88}\text{Ra}$ 的形式存在), 发现 1.00 g 镭每秒发射 $x = 3.42 \times 10^{10}$ 个 α 粒子。

1911 年, 卢瑟福与美国物理化学家 B.博尔特伍德测量了镭生成氦的速率。由于当时理想气体的摩尔体积已得到准确测定, 这一实验能够给出当时最精确的阿伏伽德罗常数值。为此, 将一份已除去衰变产物、含有 $m = 192 \text{ mg}$ Ra 的镭盐样品放入装置中, 并测量释放出的氦的体积。实验进行 83 天 ($t = 83.0$ 天) 后, 收集到 6.58 mm^3 的 He ($V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3$, 已校正至 0°C 和 1 atm)。

为理解这一实验的结果, 我们需要用到下列 Ra 放射性衰变的动力学示意图 (箭头上为半衰期, 箭头下方为衰变类型)。



(RaA – RaE 为氡衰变的中间产物)。

3.1 用现代符号写出前六步放射性衰变, 标明所有参与反应的原子核的原子序数和质量数。

作为粗略的初步近似, 可以认为除 RaD 和 Po 之外, 镭的所有衰变产物的半衰期与测量时间 t 相比均可忽略不计。利用这一近似进行以下计算。

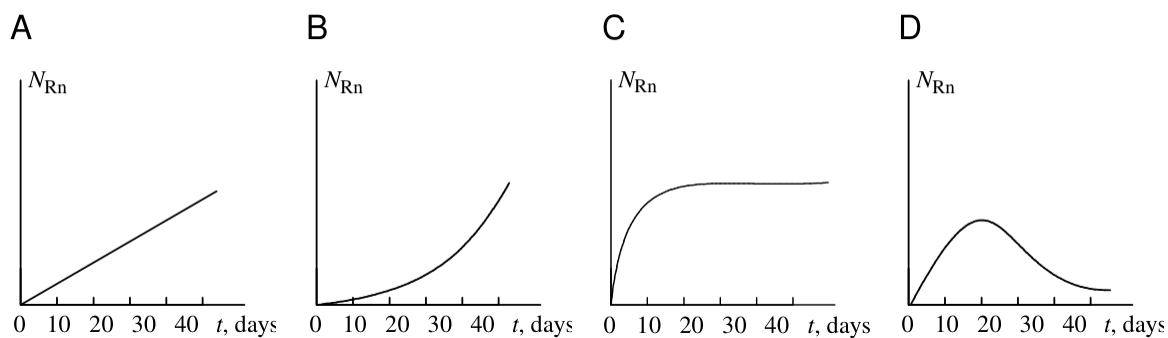
3.2 a) 83 天后, 每个已衰变的镭原子生成了多少个氦原子?

b) 实验期间总共生成了多少个氦原子?

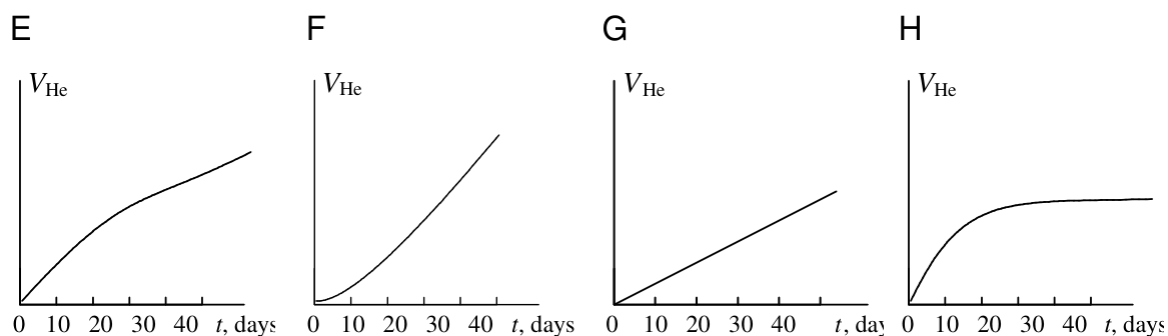
3.3 根据上述数据计算阿伏伽德罗常数的近似值。

为了更准确地计算阿伏伽德罗常数, 不能忽略氡的半衰期 $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3.83$ 天, 因为它与实验持续时间 t 相比并非微不足道, 而且到实验结束时, 并非所有氡原子都已衰变。

3.4 从下列图中选出表示实验期间氡原子数 N_{Rn} 随时间变化的图。

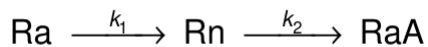


3.5 从下列图中选出表示实验期间氦的体积随时间变化的图。



3.6 选择任意给定核素的衰变速率常数 k 与其半衰期 $T_{1/2}$ 之间的关系式。

3.7 a) 利用简化的动力学示意图



(其中 k_1 和 k_2 为相应反应的速率常数) 以及你在第 4 问中选择的图, 写出实验结束时氦原子数 N'_{Rn} 与镭原子数 N_{Ra} 之间的关系式。

b) 利用上述镭的衰变速率 (每克镭每秒发射 $x = 3.42 \times 10^{10}$ 个 α 粒子), 计算 N'_{Rn} 。

3.8 如果实验结束时剩余的 N'_{Rn} 个氦原子全部衰变为 RaD, 它们还能生成多少个氦原子?

3.9 利用以上各问的结果, 计算下列各量更准确的近似值:

a) 已生成的氦原子数;

b) 阿伏伽德罗常数。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 前六步衰变依次为 $\alpha, \alpha, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha$, 依次生成 $^{222}_{86}\text{Rn}$ 、 $^{218}_{84}\text{Po}$ 、 $^{214}_{82}\text{Pb}$ 、 $^{214}_{83}\text{Bi}$ 、 $^{214}_{84}\text{Po}$ 和 $^{210}_{82}\text{Pb}$ 。配平的方程式见下文。
- 3.2(a): 每个已衰变的镭原子生成 4 个氦原子。
- 3.2(b): 1.88×10^{17} 个氦原子。
- 3.3: $N_A \approx 6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。
- 3.4: 图 C。

- 3.5: 图 F。
- 3.6: $k = \ln 2 / T_{1/2}$ 。
- 3.7(a): $k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}}$, 因此 $N'_{\text{Rn}} \approx (k_1 / k_2) N_{\text{Ra}}$ 。
- 3.7(b): $N'_{\text{Rn}} = 3.13 \times 10^{15}$ 个氡原子。
- 3.8: 还可生成 $3N'_{\text{Rn}} = 9.40 \times 10^{15}$ 个氦原子。
- 3.9(a): 1.79×10^{17} 个氦原子。
- 3.9(b): $N_A \approx 6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

上述阿伏伽德罗常数的数值采用 0°C 和 1 atm 下的 $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ 计算。

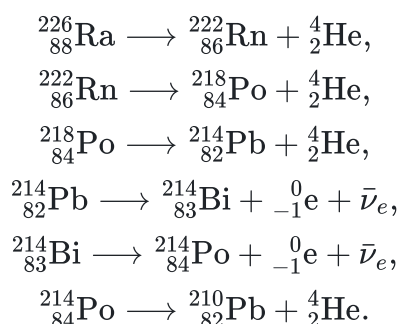
解答

3.1 — 前六步放射性衰变

在 α 衰变中, 质量数减少四, 原子序数减少二。在 β^- 衰变中, 质量数不变, 原子序数增加一。依次应用这些规律可得:

历史名称	现代核素符号	名称
Ra	$^{226}_{88}\text{Ra}$	镭-226
Rn	$^{222}_{86}\text{Rn}$	氡-222
RaA	$^{218}_{84}\text{Po}$	钋-218
RaB	$^{214}_{82}\text{Pb}$	铅-214
RaC	$^{214}_{83}\text{Bi}$	铋-214
RaC'	$^{214}_{84}\text{Po}$	钋-214
RaD	$^{210}_{82}\text{Pb}$	铅-210

配平的核反应方程式为



其中 $\bar{\nu}_e$ 为电子反中微子。每个方程式都满足质量数守恒和电荷守恒。

α 粒子是氦-4 原子核, $^4\text{He}^{2+}$, 其 SMILES 为 `[4He+2]`。获得两个电子后, 它变为中性的氦-4 原子, ^4He , 其 SMILES 为 `[4He]`。因此, 每发射一个 α 粒子, 就对应收集到一个氦原子。

3.2(a) — 每个已衰变的镭原子生成的氦原子数

在初步近似下, 从镭到 RaD 的转变实际上可视为瞬间完成。这一段衰变链中共有四次 α 衰变:

- 镭-226 变为氡-222。
- 氡-222 变为钋-218。
- 钋-218 变为铅-214。
- 钋-214 变为铅-210。

RaD 的半衰期为 27.1 年，远长于 83 天，因此在这一精度下忽略其进一步衰变。于是，

$$\boxed{4 \text{ 个氦原子，由每个已衰变的镭原子生成。}}$$

3.2(b) — 初步近似下的氦原子总数

镭的半衰期超过 1500 年，因此其放射性活度在 83 天内基本保持不变。样品中镭的衰变速率为

$$R = mx = (0.192 \text{ g})(3.42 \times 10^{10} \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}) = 6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

实验持续时间为

$$t = 83.0 \times 24 \times 3600 = 7.1712 \times 10^6 \text{ s}.$$

因此，发生衰变的镭原子数为

$$D = Rt = (6.5664 \times 10^9)(7.1712 \times 10^6) = 4.708896768 \times 10^{16}.$$

乘以四，得

$$N_{\text{He}}^{(0)} = 4D = 1.8835587072 \times 10^{17},$$

即保留三位有效数字为

$$\boxed{N_{\text{He}}^{(0)} = 1.88 \times 10^{17} \text{ 个原子。}}$$

3.3 — 阿伏伽德罗常数的初步近似值

采用所给条件下的标准理想气体摩尔体积，

$$V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}, \quad V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3 = 6.58 \times 10^{-6} \text{ L}.$$

收集到的氦的物质的量为

$$n_{\text{He}} = \frac{V_{\text{He}}}{V_m} = \frac{6.58 \times 10^{-6}}{22.4} = 2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

因此

$$N_{\text{A}}^{(0)} = \frac{N_{\text{He}}^{(0)}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.8835587072 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

3.4 — 氦原子存量随时间的变化

最初，纯化后的样品不含氦。镭以近似恒定的速率 R 生成氦，而氦以速率 $k_2 N_{\text{Rn}}$ 衰变。因此，

$$\frac{dN_{\text{Rn}}}{dt} = R - k_2 N_{\text{Rn}}, \quad N_{\text{Rn}}(0) = 0.$$

其解为

$$N_{\text{Rn}}(t) = \frac{R}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

氦原子存量从零开始增加，曲线的斜率逐渐减小，并趋近于平台值 R/k_2 。因此，正确的图为

$$\boxed{\text{C}}.$$

3.5 — 氦的体积随时间的变化

每次镭衰变立即生成一个氦原子。每次氦衰变及其后续短寿命中间产物直至 RaD 的衰变，又生成三个氦原子。因此

$$\frac{dN_{\text{He}}}{dt} = R + 3k_2 N_{\text{Rn}} = R (4 - 3e^{-k_2 t}).$$

氦的生成速率从初始的 R 增大到氦原子存量达到平衡时的 $4R$ 。具体而言,

$$\frac{d^2 N_{\text{He}}}{dt^2} = 3Rk_2 e^{-k_2 t} > 0.$$

氦的体积与 N_{He} 成正比, 因此其增长曲线向上弯曲, 最终变得近似线性。与之相符的图为

F.

理想化曲线的初始斜率不为零, 因为镭本身从一开始就发射 α 粒子。

3.6 — 衰变常数与半衰期

放射性衰变遵循

$$N(t) = N(0)e^{-kt}.$$

经过一个半衰期时,

$$\frac{N(T_{1/2})}{N(0)} = \frac{1}{2} = e^{-kT_{1/2}}.$$

取对数得

$$k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}.$$

3.7(a) — 氦与镭原子存量之间的关系

氦的生成速率为

$$R = k_1 N_{\text{Ra}}.$$

在母体核素数量保持恒定的近似下, 有限时间内的关系式为

$$N'_{\text{Rn}} = \frac{k_1 N_{\text{Ra}}}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

在 83.0 天时,

$$e^{-k_2 t} = 2^{-83.0/3.83} = 2.99 \times 10^{-7},$$

因此氦实际上已达到平衡平台值。于是, 生成速率与衰变速率相等:

$$k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}},$$

或

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{k_1}{k_2} N_{\text{Ra}}.$$

3.7(b) — 剩余的氦原子数

氦的衰变常数为

$$k_2 = \frac{\ln 2}{3.83 \times 86400 \text{ s}} = 2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

因此,

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{R}{k_2} = \frac{6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}{2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}} = \boxed{3.13 \times 10^{15} \text{ 个原子}}.$$

计入有限时间因子后, 这一舍入结果不变。

3.8 — 剩余氡仍可生成的氦

从氡-222 到 RaD 之间发生三次 α 衰变。因此，每个剩余的氡原子在衰变至 RaD 时，还会生成三个氦原子。

采用未舍入的氡原子存量，

$$N_{\text{He,additional}} = 3N'_{\text{Rn}} = 3(3.13483 \times 10^{15}) = \boxed{9.40 \times 10^{15} \text{ 个原子}}.$$

最初镭衰变为氡时的 α 粒子已经发射，因此不计入这一额外产量。

3.9(a) — 改进后的已生成氦原子数

初步近似将每次镭衰变均计为生成四个氦原子。因此，对于实验结束时仍然存在的每个氡原子，该近似都计入了三个尚未生成的氦原子。

减去这部分尚未生成的量，

$$N_{\text{He}} = 4Rt - 3N'_{\text{Rn}}.$$

代入数值得

$$N_{\text{He}} = 1.8835587072 \times 10^{17} - 9.4044986 \times 10^{15} = 1.7895137 \times 10^{17}.$$

因此

$$\boxed{N_{\text{He}} = 1.79 \times 10^{17} \text{ 个原子}.}$$

3.9(b) — 改进后的阿伏伽德罗常数

测得的氦的物质的量仍为 $2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 。因此

$$N_A = \frac{N_{\text{He}}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.7895137 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

这一结果计入了氦的有限寿命，同时保留了题目对其他衰变产物所作的近似。

解答已与官方解答核对。

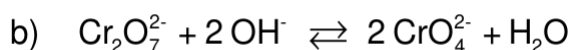
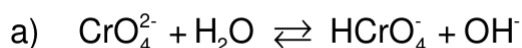
题目 4：铬酸根与重铬酸根的平衡及沉淀

在经典的定量分析和定性分析方法中，沉淀法广泛用于离子的分离。能否实现分离，取决于待分析溶液中所有物种的平衡浓度。

重铬酸钾是最常用的沉淀试剂之一。在 Cr(VI) 的水溶液中存在以下平衡。



4.1 计算下列平衡常数



水的离子积为 $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

4.2 向重铬酸钾水溶液中加入下列试剂时，平衡 1b 将向哪个方向移动？

- a) KOH
- b) HCl
- c) BaCl₂
- d) H₂O

BaCrO₄ 的溶度积为 1.2×10^{-10} 。BaCr₂O₇ 易溶于水。

4.3 计算下列溶液的 pH 值

- a) 0.010 M K₂CrO₄
- b) 0.010 M K₂Cr₂O₇
- c) 0.010 M K₂Cr₂O₇ + 0.100 M CH₃COOH

乙酸的电离常数为 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

4.4 计算 0.010 M K₂Cr₂O₇ + 0.100 M CH₃COOH 溶液中下列离子的平衡浓度

- a) CrO₄²⁻
- b) Cr₂O₇²⁻

Pb²⁺ 和 Ag⁺ 与铬酸根离子及重铬酸根离子形成难溶化合物。

这些化合物的溶度积列于下表。

PbCrO ₄	$K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14}$
Ag ₂ CrO ₄	$K_{s2} = 1.3 \times 10^{-12}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$K_{s3} = 1.1 \times 10^{-10}$

向含有 1.0×10^{-3} M Pb(NO₃)₂ 和 2.0×10^{-4} M AgNO₃ 的混合水溶液中，加入等体积的以 0.200 M CH₃COOH 为介质的 0.020 M K₂Cr₂O₇ 溶液。

4.5 a) Pb²⁺ 是否会沉淀？

b) Ag⁺ 是否会沉淀？

c) 这样能否实现 Pb²⁺ 和 Ag⁺ 离子的定量分离？

当被沉淀离子的残余浓度不高于 1×10^{-6} M 时，即认为实现了定量沉淀。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1(a): $K = 3.2 \times 10^{-8}$ 。
- 4.1(b): $K = 4.4 \times 10^{13}$ 。
- 4.2(a): 向右，即向生成铬酸根的方向移动。
- 4.2(b): 向左，即向生成重铬酸根的方向移动。
- 4.2(c): 向右，因为铬酸钡发生沉淀。

- 4.2(d): 向右；稀释使 pH 升高，并使铬以铬酸根形式存在的比例增大。
- 4.3(a): pH = 9.25。
- 4.3(b): pH = 4.20。
- 4.3(c): pH = 2.87。
- 4.4(a): $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。
- 4.4(b): $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。
- 4.5(a): 会，以铬酸铅(II) PbCrO_4 的形式沉淀。
- 4.5(b): 不会；铬酸银和重铬酸银均不沉淀。
- 4.5(c): 能。考虑沉淀对溶液平衡的影响后，残余的 $[\text{Pb}^{2+}] \approx 4.9 \times 10^{-9} \text{ M}$ ；银仍留在溶液中。

解答

按理想溶液处理各物种的浓度，并取水的活度为一。所有对数均为常用对数。

下文涉及的分子和离子如下：

物种	名称	SMILES
CrO_4^{2-}	铬酸根离子	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
HCrO_4^-	铬酸氢根离子	<chem>O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	重铬酸根离子	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
H^+	氢离子，表示水溶液中的质子	<chem>[H+]</chem>
OH^-	氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
CH_3COOH	乙酸	<chem>CC(=O)O</chem>
CH_3COO^-	乙酸根离子	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
K^+	钾离子	<chem>[K+]</chem>
Ba^{2+}	钡(II)离子	<chem>[Ba+2]</chem>
Pb^{2+}	铅(II)离子	<chem>[Pb+2]</chem>
Ag^+	银(I)离子	<chem>[Ag+]</chem>
Cl^-	氯离子	<chem>[Cl-]</chem>
NO_3^-	硝酸根离子	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>

含铬含氧酸根的 SMILES 指定了原子的连接关系以及一种局域化的成键表示。每个铬原子周围的氧配位呈四面体构型；重铬酸根由两个共用一个氧原子的四面体组成。SMILES 并不指定这些几何构型，也不描述水溶液中质子的溶剂化。下文以点分隔的盐的 SMILES 指定的是化学式单元的组成，而非晶体结构。

记

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{HCrO}_4^-], \quad y = [\text{CrO}_4^{2-}], \quad z = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].$$

给定的平衡为

$$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}, \quad K_1 = \frac{hy}{x} = 10^{-6.50} = 3.1623 \times 10^{-7},$$

以及

$$2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}, \quad K_2 = \frac{z}{x^2} = 10^{1.36} = 22.9087.$$

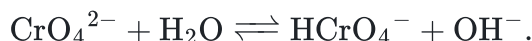
铬的物料衡算为

$$C_{\text{Cr}} = x + y + 2z,$$

其中, C_{Cr} 表示每升溶液中铬原子的物质的量。

4.1(a)

所求反应为



将给定的第一个平衡反向后, 与



相加, 得到

$$K_b = \frac{K_W}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-6.50}} = 10^{-7.50}.$$

因此

$$\boxed{K_b = 3.2 \times 10^{-8}}.$$

4.1(b)

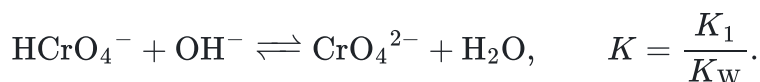
所求反应为



将



与下列反应的两倍相加:



因此

$$K = \frac{1}{K_2} \left(\frac{K_1}{K_W} \right)^2,$$

所以

$$\log K = -1.36 + 2(-6.50 + 14.00) = 13.64,$$

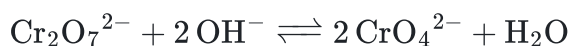
从而

$$\boxed{K = 4.4 \times 10^{13}}.$$

4.2(a)

移动方向均以 4.1(b) 中所写反应的方向为准。

加入氢氧化钾使 $[\text{OH}^-]$ 增大, 推动



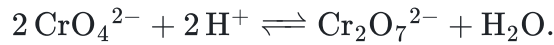
向右移动。

4.2(b)

盐酸提供氢离子，消耗氢氧根离子：

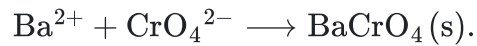


平衡**向左移动**。其由酸推动的反应形式为



4.2(c)

钡离子通过沉淀除去铬酸根：



该固体为**铬酸钡**， $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 。

铬酸根被除去，推动平衡**向右移动**。根据题目给出的重铬酸钡的溶解性，在此处理中可排除重铬酸盐的竞争性沉淀。

4.2(d)

稀释使平衡**向右移动**。

重铬酸钾溶液呈酸性。稀释使 h 减小，pH 升高，因此使

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{W}}}{h}.$$

增大。

也可以直接利用联立的衡算方程检验这一结论。对于仅含重铬酸钾的溶液，

$$[\text{K}^+] = C_{\text{Cr}} = x + y + 2z.$$

由电中性条件得到

$$[\text{K}^+] + h = x + 2y + 2z + [\text{OH}^-],$$

因此

$$h = y + \frac{K_{\text{W}}}{h}.$$

于是 $y = h - K_{\text{W}}/h$ 。结合

$$x = \frac{hy}{K_1}, \quad z = K_2 x^2,$$

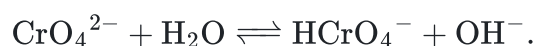
铬的物料衡算表明，降低 C_{Cr} 会使 h 和 y 均减小。然而，

$$\frac{y}{z} = \frac{K_1^2}{K_2 h^2 y}$$

会增大。因此，铬酸根与重铬酸根的比值上升。稀释使铬酸根的绝对浓度降低，同时使其占总铬的比例增大。

4.3(a)

对于 0.010 M 铬酸钾溶液，水解生成的铬酸氢根与氢氧根的浓度近似相等：



设 $t = [\text{OH}^-]$ 。先忽略水解造成的少量消耗，

$$K_b \simeq \frac{t^2}{0.010}.$$

因此

$$t \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-8})(0.010)} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

由此得

$$\text{pOH} = 4.75, \quad \boxed{\text{pH} = 9.25}.$$

水解率仅约为 0.18%。此外,

$$z \simeq K_2 t^2 \approx 7.2 \times 10^{-9} \text{ M},$$

因此此处可忽略重铬酸根的生成。求解完整的衡算方程得到 $\text{pH} = 9.2498$ 。

4.3(b)

对于 0.010 M 重铬酸钾溶液,

$$C_{\text{Cr}} = 0.020 \text{ M}.$$

如 4.2(d) 所示,

$$h = y + [\text{OH}^-] \simeq y.$$

因此, 由酸的电离平衡得到

$$h^2 \simeq K_1 x.$$

由于 y 相对于总铬浓度很小, 先求解

$$x + 2K_2 x^2 \simeq 0.020.$$

其正根为

$$x \simeq \frac{\sqrt{1 + 8K_2(0.020)} - 1}{4K_2} = 1.2658 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

因此

$$h \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-7})(1.2658 \times 10^{-2})} = 6.33 \times 10^{-5} \text{ M},$$

从而

$$\boxed{\text{pH} = 4.20}.$$

在衡算方程中保留所有物种, 得到 $h = 6.3196 \times 10^{-5} \text{ M}$ 和 $\text{pH} = 4.1993$ 。

4.3(c)

乙酸按下式电离:



其总浓度为 $C_A = 0.100 \text{ M}$, 因此

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a C_A}{K_a + h}.$$

铬和钾的浓度仍为

$$C_{\text{Cr}} = [\text{K}^+] = 0.020 \text{ M}.$$

结合它们的物料衡算与电荷衡算, 得到

$$h = y + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_W}{h}.$$

采用通常的弱酸近似估算，得到

$$h \simeq \sqrt{K_a C_A} = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})(0.100)} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

为在考虑铬的各物种分布的情况下进行检验，求解

$$\begin{aligned} x + \frac{K_1 x}{h} + 2K_2 x^2 &= 0.020, \\ h &= \frac{K_1 x}{h} + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_W}{h}. \end{aligned}$$

得到

$$h = 1.33418 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad x = 1.26570 \times 10^{-2} \text{ M},$$

因此

$$\boxed{\text{pH} = 2.87}.$$

4.4(a)

利用 4.3(c) 中的平衡值，

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_1 x}{h} = \frac{(3.1623 \times 10^{-7})(1.26570 \times 10^{-2})}{1.33418 \times 10^{-3}}.$$

因此

$$\boxed{[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

4.4(b)

同理，

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2 x^2 = 22.9087(1.26570 \times 10^{-2})^2 = 3.66998 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

因此

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

4.5(a)

等体积混合使各分析浓度均减半。沉淀发生前，

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

重铬酸钾和乙酸的形式浓度分别变为 0.010 M 和 0.100 M，与 4.4 中相同。

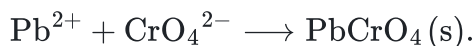
对于铬酸铅，初始离子积为

$$Q_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{CrO}_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-4})(3.0 \times 10^{-6}) = 1.5 \times 10^{-9}.$$

由于

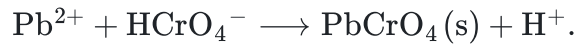
$$Q_{\text{Pb}} \gg K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14},$$

铅发生沉淀：



该固体为**铬酸铅(III)**， $[\text{Pb}+2] \cdot [\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 。

铬酸根被消耗时，含铬物种间的平衡会补充铬酸根。例如，以铬酸氢根参与的净反应为

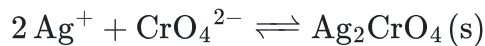


4.5(b)

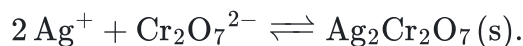
两种可能生成的银盐沉淀为：

- 铬酸银(I), $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。
- 重铬酸银(I), $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。

它们的沉淀平衡为



以及



对于铬酸银，

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2 (3.0 \times 10^{-6}) = 3.0 \times 10^{-14} < 1.3 \times 10^{-12}.$$

对于重铬酸银，

$$Q_{\text{Ag,Di}} = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2 (3.670 \times 10^{-3}) = 3.67 \times 10^{-11} < 1.1 \times 10^{-10}.$$

因此，两种银盐均不沉淀。下文对最终平衡的检验确认，铅沉淀后这一结论仍然成立。

4.5(c)

采用试剂过量的近似，铅的残余浓度为

$$[\text{Pb}^{2+}] \simeq \frac{K_{s1}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}.$$

这已经远低于所要求的 $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。

为进行更完整的检验，同时考虑铬被除去以及沉淀过程中释放氢离子所产生的影响。设

$$p = [\text{Pb}^{2+}], \quad s = 5.0 \times 10^{-4} - p,$$

其中， s 为每升溶液中沉淀的铬酸铅的物质的量。

最终的铬物料衡算和铅的溶度积条件为

$$x + y + 2z = 0.020 - s, \quad py = K_{s1}.$$

计入旁观离子后，由电中性条件得到

$$h = s + y + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_W}{h}.$$

将这些方程与 $y = K_1 x/h$ 和 $z = K_2 x^2$ 联立，得到

$$\begin{aligned} h &= 1.609 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ y &= 2.442 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad z = 3.536 \times 10^{-3} \text{ M}, \end{aligned}$$

以及

$$\boxed{p = 4.9 \times 10^{-9} \text{ M} < 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

银的浓度仍为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，其最终离子积为

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = 2.44 \times 10^{-14} < K_{s2}, \quad Q_{\text{Ag,Di}} = 3.54 \times 10^{-11} < K_{s3}.$$

因此，铅被定量沉淀，而银仍留在溶液中，实现了所要求的分离。

解答已与官方解答核对。

题目 5：铁及其氰配合物的电位分析与分光光度分析

电位分析法和分光光度法广泛用于测定溶液中的平衡浓度和平衡常数。这两种方法经常结合使用，以实现多种物种的同时测定。

溶液 I 含有 $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ 和 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 的混合物，溶液 II 含有 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的混合物。含铁物种的浓度满足关系 $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{II}}$ 和 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{II}}$ 。浸入溶液 I 中的铂电极的电位为 0.652 V，而浸入溶液 II 中的铂电极的电位为 0.242 V。在 420 nm 处，以溶液 I 为参比测得溶液 II 的透射比为 10.7 %（光程 $l = 5.02 \text{ mm}$ ）。配合物 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 在 420 nm 处不吸收光。

在此波长处，摩尔吸光系数 $\varepsilon([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]) = 1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的标准氧化还原电位为 0.771 V。

能斯特方程中对数项前的系数为 0.0590。

5.1 写出下列氧化还原体系的能斯特方程：

- a) 溶液 I；
- b) 溶液 II。

5.2 能斯特方程中对数项前的系数 0.0590 的单位是什么？

5.3 计算稳定常数之比 $\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ 。

5.4 下列物理量的完整取值范围是什么？

- a) 透射比 T ；
- b) 吸光度 A 。

5.5 画出符合朗伯—比尔定律的下列量随浓度变化的示意图：

- a) 吸光度 A ；
- b) 透射比 T ；
- c) 摩尔吸光系数 ε 。

5.6 计算下列物种的浓度：

- a) 溶液 I 中的 Fe^{2+} ；
- b) 溶液 II 中的 Fe^{3+} 。

5.7 将溶液 I 和 II 混合，会出现深蓝色。哪种物种具有这种特征颜色？写出反应方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1(a)

$$E_{\text{I}} = 0.771 \text{ V} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}}.$$

• 5.1(b)

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{\text{II}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{\text{II}}}, \quad E_{\text{CN}}^{\circ} = 0.361 \text{ V}.$$

• 5.2 伏特, V。

• 5.3

$$\frac{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 8.90 \times 10^6.$$

• 5.4(a) $0 \leq T \leq 1$, 或 0% 至 100%。

• 5.4(b) $0 \leq A < \infty$; $A \rightarrow +\infty$, 此时 $T \rightarrow 0^+$ 。

• 5.5(a) $A = \varepsilon l c$: 一条经过原点、斜率为 εl 的直线。

• 5.5(b) $T = 10^{-\varepsilon l c}$: 一条单调递减、凹向上的指数曲线, 从 $T = 1$ 开始并趋近于零。

• 5.5(c) ε 与浓度无关: 一条水平直线。

• 5.6(a)

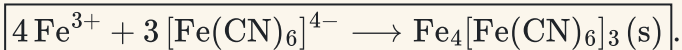
$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}.$$

• 5.6(b) 测得的铁氰根离子浓度为

$$[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

这是结合在铁氰根离子中的铁(III) 的浓度。按字面理解的游离 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}$ 无法由所给数据确定。

• 5.7 普鲁士蓝, 即六氰合铁(II)酸铁(III), 通常表示为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



解答

使用以 10 为底的对数, 以及题目所要求的以浓度表示的能斯特方程。在水溶液中, 简写符号 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 表示水合离子。

下文所用物种的名称和 SMILES 如下:

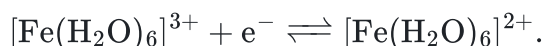
物种	名称	SMILES
Fe^{2+}	铁(II)离子	[Fe+2]
Fe^{3+}	铁(III)离子	[Fe+3]
H_2O	水	O
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	六水合铁(II)离子	[Fe+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	六水合铁(III)离子	[Fe+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
CN^-	氰根离子	[C-]#N
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	六氰合铁(II)酸根离子, 亚铁氰根离子	[Fe+2](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)

物种	名称	SMILES
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	六氰合铁(III)酸根离子, 铁氰根离子	<chem>[Fe+3](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)<-[C-]#N</chem>

这些配合物的 SMILES 使用箭头表示配位键。六配位配合物呈八面体构型；氰根配体通过碳原子与中心铁原子配位。所示的 SMILES 未指定八面体几何构型。

5.1 — 能斯特方程

(a) 溶液 I。还原半反应为

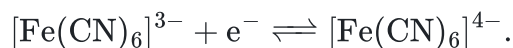


反应转移一个电子，因此

$$E_{\text{I}} = E_{\text{aq}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}},$$

其中 $E_{\text{aq}}^{\circ} = 0.771 \text{ V}$ 。

(b) 溶液 II。相应的半反应为



因此，

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}}}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]_{\text{II}}}.$$

所给的浓度相等关系使两个体系中氧化态与还原态的浓度比相等。将两个能斯特方程相减，得到

$$E_{\text{I}} - E_{\text{II}} = E_{\text{aq}}^{\circ} - E_{\text{CN}}^{\circ},$$

由此可得

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = 0.771 - (0.652 - 0.242) = \boxed{0.361 \text{ V}}.$$

5.2 — 对数项前系数的单位

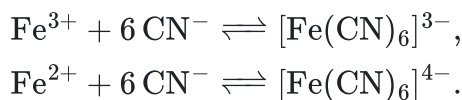
对数是无量纲的，因此其系数必须与电极电位具有相同的单位：**伏特**。

等价地，对于单电子反应，该系数为 $2.303RT/F$ ，其单位为

$$\frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} = \text{J C}^{-1} = \text{V}.$$

5.3 — 稳定常数之比

使用水合离子的简写符号，配合物的生成平衡为



将其累积生成常数定义为

$$\beta_{\text{III}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}, \quad \beta_{\text{II}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}.$$

两式相除并整理，得到

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} \frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_{\text{III}}}.$$

代入水合离子的能斯特方程可得

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = E_{\text{aq}}^{\circ} - (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}}.$$

因此,

$$\log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = \frac{0.771 - 0.361}{0.0590} = 6.94915,$$

且

$$\boxed{\frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = 8.90 \times 10^6}.$$

因此, 相对于各自的游离水合离子, 氰根对铁(III) 的稳定作用远强于对铁(II) 的稳定作用, 从而降低了配合物电对的还原电位。

5.4 — 透射比和吸光度的取值范围

(a) 透射比是透射光强度与入射光强度之比:

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

对于吸光样品,

$$\boxed{0 \leq T \leq 1}.$$

两个端点分别对应完全衰减和完全透射。

(b) 吸光度为

$$A = -\log_{10} T.$$

因此, $T = 1$ 时 $A = 0$, 而当 T 趋近于零时, A 无限增大:

$$\boxed{0 \leq A < \infty}.$$

当透射比恰好为零时, 在极限意义下吸光度为无穷大。

5.5 — 随浓度变化的图像

在波长和光程固定时, 朗伯—比尔定律为

$$A = \varepsilon l c, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon l c}.$$

每幅图均以浓度 c 为横轴。

(a) 吸光度。纵轴为无量纲的 A 。画一条经过 $(0, 0)$ 、以斜率 εl 递增的直线。

(b) 透射比。纵轴为 T , 可用小数或百分数表示。画一条从 $(0, 1)$ 或 $(0, 100\%)$ 开始的平滑递减曲线。曲线凹向上, 并渐近于 $T = 0$, 在有限浓度下不会达到零。

(c) 摩尔吸光系数。纵轴为 ε , 单位为 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。画一条水平直线, 因为在朗伯—比尔定律适用的范围内, ε 与浓度无关。对于 420 nm 处的铁氰根离子, 该直线位于

$$\varepsilon = 1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

5.6 — 浓度

在指定波长处, 只有铁氰根离子吸光。因此, 在所述假设下, 溶液 I 可作为不吸光的参比。

换算实验量:

$$T = \frac{10.7}{100} = 0.107, \quad l = 5.02 \text{ mm} = 0.502 \text{ cm}.$$

吸光度为

$$A = -\log_{10}(0.107) = 0.970616.$$

因此，铁氰根离子的浓度为

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{\text{II}} = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.970616}{(1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(0.502 \text{ cm})} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

根据所给的相等关系，

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

(a) 溶液 I 中的铁(II)。由其能斯特方程可得

$$\log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = \frac{0.652 - 0.771}{0.0590} = -2.01695,$$

所以

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = 9.61725 \times 10^{-3}.$$

因此，

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = \frac{1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}}{9.61725 \times 10^{-3}} = 0.182768 \text{ M},$$

即

$$\boxed{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}}.$$

(b) 溶液 II 中的铁(III)。每个铁氰根离子含有一个铁(III) 中心。因此，包含在铁氰根离子中的铁(III) 的浓度为

$$\boxed{1.76 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

然而，这并不是游离水合 Fe^{3+} 的浓度。若按字面理解，原题所给条件不足以确定答案。溶液 II 的电位只能确定游离离子的浓度比：

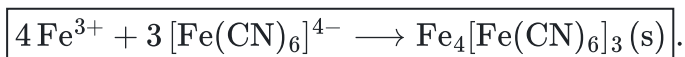
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}} = 10^{(0.242-0.771)/0.0590} = 1.08 \times 10^{-9}.$$

两种游离离子的浓度均未被独立确定。所给的相等关系将 $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}$ 与 II 中的亚铁氰根离子联系起来，而不是与游离的 $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}$ 联系起来。要确定后面这些游离离子的浓度，需要配合物生成常数的绝对数值以及充分的配体平衡信息。

如果“溶液 II”原本应为“溶液 I”，那么所求的游离铁(III) 浓度也为 $1.76 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。

5.7 — 蓝色产物的鉴定

溶液 I 中的铁(III) 离子与溶液 II 中的亚铁氰根离子反应，生成普鲁士蓝，即六氰合铁(II)酸铁(III)。其通常采用的理想化无水化学式为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ：



该方程式满足电荷守恒： $4(+3) + 3(-4) = 0$ 。

答案

- 6.1: C_nH_{2n} 。对于 A 和 B, $n = 10$ 。
- 6.2: D 是 2,2-二甲基丙酸 (特戊酸), $(CH_3)_3CCOOH$ 。在水溶液中, 其中性分子形式为 CC(C)(C)C(=O)O。在蒸气中, 它形成环状氢键二聚体, CC(C)(C)C(=O)O.CC(C)(C)C(=O)O, 其中含有两条相互对应的 $O-H\cdots O=C$ 氢键。这些氢键并未编码在用点分隔的 SMILES 中。
- 6.3: C 是 2,2-二甲基丙醛 (特戊醛), $(CH_3)_3CCHO$, 分子式为 $C_5H_{10}O$, CC(C)(C)C=O。
- 6.4:
A: (3Z)-2,2,5,5-四甲基-3-己烯, CC(C)(C)/C=C\C(C)(C)C; 两个叔丁基位于双键的同侧。
B: (3E)-2,2,5,5-四甲基-3-己烯, CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C; 两个叔丁基位于双键的异侧。
- 6.5(a): A 或 B 发生还原性臭氧分解时, 每个烯烃分子均生成两个 C 分子。C 氧化生成 D。配平的方程式见下文。
- 6.5(b): 同面二羟基化生成:

F: 内消旋-(3R,4S)-2,2,5,5-四甲基己烷-3,4-二醇, CC(C)(C)[C@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C, 由 A 生成。

G1: (3R,4R)-2,2,5,5-四甲基己烷-3,4-二醇, CC(C)(C)[C@H](O)[C@H](O)C(C)(C)C。

G2: (3S,4S)-2,2,5,5-四甲基己烷-3,4-二醇, CC(C)(C)[C@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C。

B 生成 G1 和 G2 的 1:1 外消旋混合物。

- 6.6:
H1: (4R,5R)-4,5-二叔丁基-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷, CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@@H](C(C)(C)C)O1。
H2: (4S,5S)-4,5-二叔丁基-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷, CC1(C)O[C@@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1。
它们是互为对映异构体的环状缩醛, 两个叔丁基呈反式。
- 6.7: B 经异面溴化生成内消旋-(3R,4S)-3,4-二溴-2,2,5,5-四甲基己烷, CC(C)(C)[C@@H](Br)[C@@H](Br)C(C)(C)C。它无旋光性。在每一对相同基团均呈对位交叉排列的交错构象中, 分子具有反演中心, 由对称性可知其偶极矩为零。
- 6.8:
K: 内消旋-(2R,3S)-2,3-二叔丁基氧杂环丙烷, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C。其叔丁基呈顺式; 它无旋光性。
L1: (2R,3R)-2,3-二叔丁基氧杂环丙烷, CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)(C)C。
L2: (2S,3S)-2,3-二叔丁基氧杂环丙烷, CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C。
L1 和 L2 的叔丁基均呈反式。每种纯对映异构体均具有旋光性; 它们的 1:1 混合物无旋光性。

解答

这里将 G1/G2 和 L1/L2 分别指定为所示的对映异构体。将任意一对中的标号互换也同样正确, 但 H1 和 H2 必须仍分别与其对应的二醇配对。

6.1 — 通式

对于烃 C_xH_y , 采用常用的原子量 12 和 1,

$$\frac{12x}{12x + y} = 0.857, \quad \frac{y}{x} = 12 \left(\frac{1}{0.857} - 1 \right) \simeq 2.00.$$

因此, 最简式为 CH_2 , 分子通式为

$$\boxed{C_nH_{2n}}.$$

其不饱和度为

$$DBE = \frac{2n + 2 - 2n}{2} = 1.$$

臭氧分解反应表明, 这一不饱和度来自一个碳碳双键。

6.2 — D 的确定及其结构

在标准状况下, 理想气体的摩尔体积约为 $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。因此, 蒸气粒子的表观摩尔质量为

$$\begin{aligned} M_{\text{蒸气}} &= \rho V_m \\ &= (9.1 \text{ g dm}^{-3})(22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 203.84 \text{ g mol}^{-1} \simeq 2.0 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

羧酸在蒸气中通过两条氢键缔合, 形成环状二聚体。若将蒸气中的物种视为这种二聚体, 则单体的摩尔质量约为 102 g mol^{-1} 。

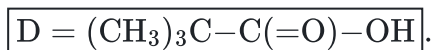
由于起始烃为无环单烯烃, 由臭氧分解所得的醛进一步形成的酸为饱和一元羧酸, 其通式为 $C_mH_{2m}O_2$ 。因此,

$$M_D = (14m + 32) \text{ g mol}^{-1},$$

且

$$14m + 32 \simeq \frac{204}{2} = 102, \quad m = 5.$$

因此 D 的分子式为 $C_5H_{10}O_2$ 。其十个氢原子中有九个必须属于甲基。这九个氢原子组成三个甲基, 它们均连接在除羧基碳以外剩余的那个碳原子上:



这就是 **2,2-二甲基丙酸**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。

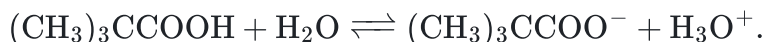
所提出的二聚体的摩尔质量为 204 g mol^{-1} , 由此得到

$$\rho_{\text{计算值}} = \frac{204 \text{ g mol}^{-1}}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 9.11 \text{ g dm}^{-3} \simeq 9.1 \text{ g dm}^{-3},$$

与题给密度一致。

对于题目要求的结构图:

- **水溶液:** 画出一个溶剂化的 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 单元。也会发生通常的弱酸电离:

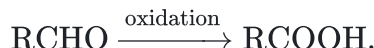


其中的离子为 **2,2-二甲基丙酸根（特戊酸根）**， $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ，以及水合氢离子， $[\text{OH}_3^+]$ ；水为 O 。

- **蒸气**：画出两个酸分子，使它们的羧基彼此相对。每个羟基氢均指向另一分子的羰基氧。这两条相互对应的氢键形成一个氢键八元环，其中计入了两个氢原子；叔丁基朝向外侧。二聚体的 SMILES 为 $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}.\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。它表示两个分子组分，但不编码它们之间的氢键或构象。

6.3 — C 的确定

醛氧化时，其醛基氢被羟基取代，而碳骨架保持不变：

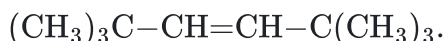


因此 C 为 **2,2-二甲基丙醛**， $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}=\text{O}$ ：



6.4 — A 和 B 的确定

还原性臭氧分解将双键上的每个碳原子转化为羰基碳原子。由于唯一的有机产物为 $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ ，原来双键上的每个碳原子必定连接着一个氢原子和一个叔丁基：



其分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ，与下式一致：

$$100 \frac{10(12)}{10(12) + 20(1)} = 85.7\%.$$

冷的中性高锰酸根使两个羟基发生**同面**加成，即从双键的同一面加成。

对于这种对称烯烃：

- **顺式**，即 *Z* 异构体，生成单一的内消旋二醇。
- **反式**，即 *E* 异构体，生成等量的 *R,R* 和 *S,S* 二醇。

因此

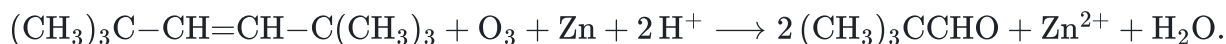


A 为 **(3Z)-2,2,5,5-四甲基-3-己烯**， $\text{CC}(\text{C})(\text{C})/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$ ；B 为 **(3E)-2,2,5,5-四甲基-3-己烯**， $\text{CC}(\text{C})(\text{C})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$ 。

画 A 时，将两个叔丁基置于双键同侧，氢原子置于另一侧。画 B 时，将两个叔丁基置于双键异侧。A 的反应活性较高，与其两个体积较大的基团位于双键同侧所引起的空间位阻张力相符。

6.5(a) — 转化为 C 和 D

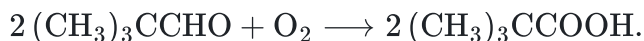
包括锌/酸后处理步骤在内，还原性臭氧分解的配平净离子方程式为



该式对 A 和 B 均适用。每个烯烃分子生成**两个相同的 C 分子**。

该方程式中的小分子及离子物种为**臭氧**， $\text{O}=[\text{O}^+][\text{O}^-]$ ；**锌**， $[\text{Zn}]$ ；**氢离子**， $[\text{H}^+]$ ；**锌(II)离子**， $[\text{Zn}^{2+}]$ ；以及**水**， O 。

题目未指定将 C 转化为 D 所用的氧化剂。用**氧气**， $\text{O}=\text{O}$ ，表示总氧化反应的化学计量关系，得到

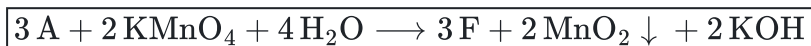


因此，醛 C 被氧化为特戊酸 D，碳骨架不变。

6.5(b) — F、G1 和 G2 的生成

冷的中性高锰酸根通过同面加成生成邻二醇，反应先经过一个含锰的环状中间体，随后水解。

这里 A 和 B 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ，F、G1 和 G2 的分子式均为 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 。使用这些化合物标号表示的配平方程式为

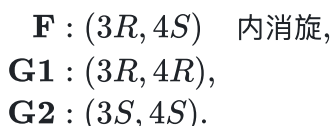


以及



其中的无机物种为**高锰酸钾**， $[\text{K}^+].[\text{O}^-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ ；**氧化锰(IV)**， $[\text{Mn}+4].[\text{O}-2].[\text{O}-2]$ ；以及**氢氧化钾**， $[\text{K}^+].[\text{OH}^-]$ 。这些离子 SMILES 表示的是化学式单位，而非晶体结构。

各构型为



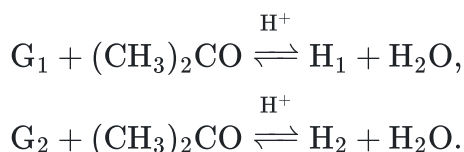
要画出准确的费歇尔投影式，将叔丁基—C3—C4—叔丁基这一序列竖直排列，竖直的键指向远离观察者的方向：

- **F**: 两个羟基均在左侧，两个氢原子均在右侧。
- **G1**: C3 上的羟基在左侧，C4 上的羟基在右侧。
- **G2**: C3 上的羟基在右侧，C4 上的羟基在左侧。

从 A 的任意一面加成均得到同一个内消旋分子 F。从 B 的两个面加成分别得到两个对映异构体 G1 和 G2；非手性的反应条件使二者等量生成。

6.6 — H1 和 H2 的结构

邻二醇在酸催化下与**丙酮**， $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ ，反应，形成五元环状缩酮，通常称为**丙酮缩二醇**：



两个方程式按分子式表示时均满足以下配平关系：



二醇的两个氧原子均与原丙酮的羰基碳原子成键。原有立体中心碳原子处各键的构型保持不变。

画结构时，按 O1—C2—O3—C4—C5—O1 的顺序构建五元环。在 C2 上连接两个甲基，在 C4 和 C5 上各连接一个叔丁基和一个氢原子。两个叔丁基呈**反式**，一个位于环的上方，另一个位于环的下方。

- **H1**: $(4R, 5R)$, $\text{CC1}(\text{C})\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})[\text{C}@@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{O1}.$
- **H2**: $(4S, 5S)$, $\text{CC1}(\text{C})\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{O1}.$

它们是 **4,5-二叔丁基-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷** 的一对对映异构体。

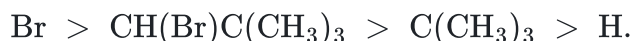
6.7 — 非极性、无旋光性的溴化产物

溴化通过**异面加成**进行：先形成溴鎓离子中间体，随后从相反的一面受到进攻。对 *E* 型烯烃 B 进行异面加成，得到内消旋二溴化物：



此处反应物为 B，溴为 BrBr，产物为**内消旋-(3*R*,4*S*)-3,4-二溴-2,2,5,5-四甲基己烷**，CC(C)(C)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(C)(C)C。

在每个立体中心处，CIP 优先次序为



相邻的立体中心碳原子的优先级高于叔丁基碳原子，因为二者下一层所连接的原子列表分别为 (Br, C, H) 和 (C, C, C)。

准确的费歇尔投影式将叔丁基—C3—C4—叔丁基竖直排列，且两个中心均为 Br 在左、H 在右。由此确定



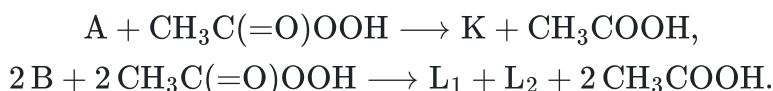
该分子为内消旋体，因此虽然含有两个立体中心碳原子，仍无旋光性。

要表示其非极性构象，沿 C3—C4 方向画出交错式纽曼投影，使两个叔丁基、两个溴原子以及两个氢原子分别呈对位交叉排列。这一构象在 C3—C4 的中点具有反演中心，因此各键偶极矩的贡献相互抵消。立体化学 SMILES 指定了构型，但并不限定这一构象。

6.8 — 环氧化物 K、L1 和 L2

环氧化以立体专一的方式将氧转移到双键上，保持取代基的相对位置。所用试剂和伴随生成的产物分别为**过氧乙酸（过乙酸）**，CC(=O)OO，以及**乙酸**，CC(=O)O。

K、L1 和 L2 的分子式均为 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ，配平的反应式为



要画出准确的立体化学结构，将氧杂环丙烷的三角形置于纸面内，O 在上方，C2 在左下方，C3 在右下方。实楔形键指向观察者；虚楔形键指向远离观察者的方向。

化合物	C2 上的叔丁基	C3 上的叔丁基	构型	旋光性
K	实楔形键	实楔形键	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>), 顺式, 内消旋	无旋光性
L1	实楔形键	虚楔形键	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>), 反式	纯对映异构体具有旋光性
L2	虚楔形键	实楔形键	(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>), 反式	纯对映异构体具有旋光性

在每个碳原子处，氢原子的朝向均与其叔丁基相反。

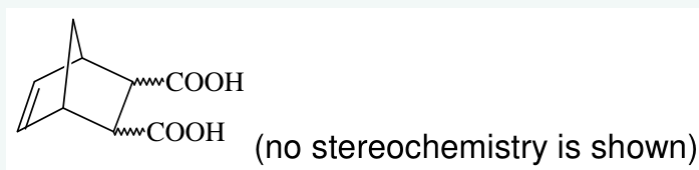
K 为**内消旋-(2*R*,3*S*)-2,3-二叔丁基氧杂环丙烷**，CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C。其镜面通过氧原子和碳碳键的中点，并垂直于环平面。因此 K 是非手性的，无旋光性。

L1 和 L2 分别为**(2*R*,3*R*)-**和**(2*S*,3*S*)-2,3-二叔丁基氧杂环丙烷**，CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)(C)C 和 CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C。它们是不可重合的镜像。每种对映异构体单独存在时均具有旋光性，而由 B 形成的 1:1 混合物的净旋光度为零。

解答已与官方解答核对。

题目 7: 5-降冰片烯-2,3-二羧酸的立体化学

有机化合物的立体化学有时可以通过研究其化学行为来确定。5-降冰片烯-2,3-二羧酸的一种异构体(化合物 X) 的立体构型



通过以下实验得以确定。

该物质受热分解, 生成水和一种新化合物 Y。化合物 Y 在过量的 NaOH 水溶液中缓慢溶解, 生成产物 X_1 , 与 X 和 NaOH 反应生成的产物相同。向所得 X_1 溶液中加入 I_2 , 生成含碘化合物。将溶液酸化, 得到两种互为异构体的化合物 A 和 B 的混合物, 二者比例为 3 : 1。以酚酞为指示剂, 用 0.1000 M 的 NaOH 水溶液滴定 0.3913 g 化合物 A, 消耗碱液 12.70 cm³。滴定 0.3913 g 化合物 B 需要等量的 0.1000 M NaOH 溶液。加热时, 化合物 A 缓慢转化为化合物 C, 后者不含碘, 并且能与水反应。在相同条件下, 化合物 B 不发生这种转化, 但与盐酸一起加热时会缓慢转化为 A。

所有反应均须写成配平的方程式。无需写出反应机理。

7.1 用星号 (*) 标出 5-降冰片烯-2,3-二羧酸结构中的不对称碳原子。

7.2 画出化合物 X 的所有立体异构体的立体化学结构式, 并在能够发生脱水的情况下画出其脱水产物的结构。

7.3 写出 NaOH 分别与 X 的一种立体异构体和 Y 的一种立体异构体发生的反应。

7.4 计算化合物 A 的摩尔质量。写出由 X_1 生成 A 的各步反应。

7.5 写出由 A 生成 C 的反应, 以及 C 与水的反应。

7.6 画出符合题目所给全部信息的化合物 X 的立体化学结构式。

7.7 写出由 B 转化为 A 的各步反应。

7.8 化合物 A 和 B 是否为非对映异构体?

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1: 标出 C1、C2、C3 和 C4, 包括两个桥头碳原子。
- 7.2: 共有**四种立体异构体**: 内消旋的顺式-内,内型和顺式-外,外型, 以及一对反式对映异构体。每种顺式异构体均生成相应的五元环状酸酐; 两种反式异构体在不改变构型的情况下均无法生成这种酸酐。它们的立体化学 SMILES 见下文。
- 7.3: 二羧酸及其酸酐均消耗两当量氢氧化钠, 生成相同的二羧酸二钠盐 X_1 。
- 7.4: $M(A) = 308.1 \text{ g mol}^{-1}$ 。A 是一种五元环碘代内酯, 仍保留一个羧基。
- 7.5: A 脱去碘化氢, 形成 2,6:3,5-双内酯 C。C 完全水解消耗两个水分子, 生成相应的内,内-二羟基二羧酸。

- 7.6: X 是顺式-内,内-5-降冰片烯-2,3-二羧酸, O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2。
- 7.7: 酸催化水解使 B 的六元内酯环开环; 随后另一个羧基参与酯化, 生成五元内酯 A。
- 7.8: 不是。A 和 B 是构造异构体, 区别在于参与形成内酯的羧基不同。

解答

全文采用降冰片烯原有的编号: 桥头碳为 **C1 和 C4**, 三条桥分别为



羧基连接在 C2 和 C3 上。**内向 (endo)** 羧基朝向笼状骨架中另一条含两个碳原子的桥; **外向 (exo)** 羧基则背向该桥。

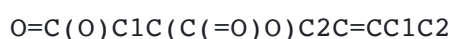
例如, **2,6-内酯**表示连接在 C2 上的羧基与连接在 C6 上的氧原子形成酯键。羧基碳是一个额外的原子, 并非 C2 本身。

对于 A、B、它们的钠盐以及下文的碘代羟基中间体, 每个 SMILES 均指定其中一个对映异构体。由非手性的 X 出发进行反应, 得到相应的外消旋产物。

方程式中使用的小分子和盐为: 水 O; 氢氧化钠 [Na+].[OH-]; 碘 II; 碘化钠 [Na+].[I-]; 以水溶液中的离子形式表示的盐酸 [H+].[Cl-]; 氯化钠 [Na+].[Cl-]; 以及碘化氢 I。

7.1 — 不对称碳原子

母体化合物为 **5-降冰片烯-2,3-二羧酸**, 其立体化学未指定:



在以下原子上标出星号:



C2 和 C3 各自连接一个氢原子、一个羧基以及两条穿过笼状骨架的不同路径。每个桥头碳 C1 和 C4 均连接一个氢原子以及三条可相互区分的碳链路径。

C5 和 C6 是呈平面三角形构型的烯烃碳原子; C7 连接两个氢原子。

7.2 — 所有立体异构体及其脱水产物

刚性的桥环体系限制了桥头碳的构型; 四个不对称碳原子并不会产生 2^4 种可独立实现的构型。

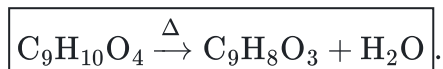
5-降冰片烯-2,3-二羧酸的立体异构体	立体化学描述	SMILES
顺式-内,内	两个羧基均为内向; 内消旋	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2</chem>
顺式-外,外	两个羧基均为外向; 内消旋	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
反式-内,外	在编号固定的笼状骨架中, C2 上的羧基为内向, C3 上的羧基为外向	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
反式-外,内	前一种反式异构体的镜像	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@H]1C2</chem>

因此, 共有两种非手性的顺式异构体和两种互为对映异构体的反式异构体。

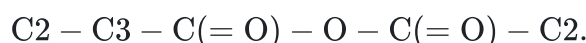
在任一种顺式异构体中，相邻的羧基均可形成五元环状酸酐。C2 和 C3 原有的构型保持不变。

起始酸	脱水产物	SMILES
顺式-内, 内	顺式-内,内-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐, Y_{endo}	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@H]1C=C[C@@H]2C1</chem>
顺式-外, 外	顺式-外,外-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐, Y_{exo}	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2C1</chem>

对于每种顺式异构体，配平的脱水方程式为



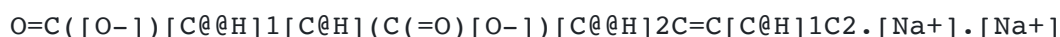
绘制任一种产物时，将两个羧基的羰基碳通过一个酸酐氧原子连接起来，所得环中原子的连接顺序为



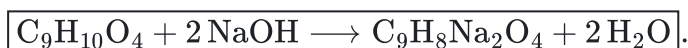
反式羧基位于相反的两面，在不改变构型的情况下无法形成这种小的酸酐环。

7.3 — 与氢氧化钠的反应

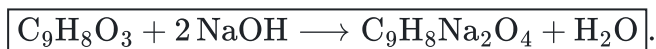
选择顺式-内,内酸及其酸酐。二者均生成顺式-内,内-5-降冰片烯-2,3-二羧酸二钠，即 X_1 ：



二羧酸的中和反应为



酸酐的水解和中和反应为



相应的外向酸和外向酸酐同样生成彼此相同的外向二羧酸盐。

7.4 — A 的摩尔质量及其由 X_1 生成的反应

碘化反应可使分子内形成内酯：一个羧基转变为酯，另一个羧基则仍可参与酸碱滴定。因此，A 和 B 均为一元酸性的碘代内酯。

所用氢氧化钠的物质的量为

$$n(\text{NaOH}) = (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(12.70 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

由于在酸碱滴定终点，每摩尔 A 消耗一摩尔氢氧化钠，

$$M(A) = \frac{0.3913 \text{ g}}{1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{308.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

严格来说，滴定首先给出的是酸的当量质量；由于存在一个游离羧基，该数值才等于其摩尔质量。

分子式为 $\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}_4$ ，这与原二羧酸在碘内酯化过程中引入一个碘原子并失去一个羧基氢原子相符。

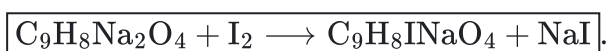
通过后续加热和水解实验确定的结构如下：

化合物	名称及确切的连接方式	SMILES
A	外-5-碘-内-6-羟基降冰片烷-内-2,内-3-二羧酸的 2,6-内酯。一种五元环 γ -内酯；C3 上的羧基保持游离。	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@@H]1[C@H]3C(=O)O</chem>

化合物	名称及确切的连接方式	SMILES
B	外-5-碘-内-6-羟基降冰片烷-内-2,内-3-二羧酸的 3,6-内酯。一种六元环 δ -内酯；C2 上的羧基保持游离。	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@@H]31</chem>
A_{Na}	A 的羧酸钠盐	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@@H]1[C@H]3C(=O)[O-].[Na+]</chem>
B_{Na}	B 的羧酸钠盐	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@@H]31.[Na+]</chem>

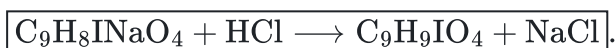
对于 A，内酯环包含 C2、C1、C6、酯氧原子以及 C2 上的羧基碳：共五个原子。对于 B，经过 C3、C2、C1 和 C6 的相应环包含六个原子。

由 X_1 生成碘代内酯钠盐的配平反应式为



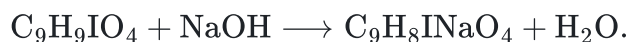
右侧的有机产物为 A_{Na} 或 B_{Na} ，取决于哪个羧基参与闭环。

用盐酸明确表示酸化过程，



所得 A:B 的比例为题目给出的 3:1。

对于分离出的任一种碘代内酯，其酸碱滴定反应为

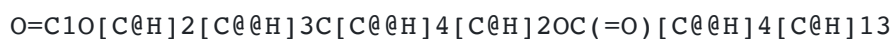


因此，二者具有相同的摩尔质量，等质量时消耗等量的碱。

7.5 — C 的生成及其与水的反应

在 A 中，C3 上剩余的内向羧基处于适当位置，可与 C5 形成第二个五元内酯环。C5 上的外向碘原子被内向酯氧原子取代，同时脱去碘化氢。

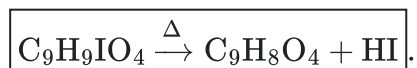
产物 C 是内-5,内-6-二羟基降冰片烷-内-2,内-3-二羧酸的 2,6:3,5-双内酯：



其分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 。它的两个内酯连接分别为：

- C2 上的羧基与 C6 上的内向氧原子相连；
- C3 上的羧基与 C5 上的内向氧原子相连。

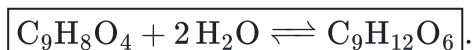
配平的热反应方程式为



完全水解使两个酯环均开环，生成内-5,内-6-二羟基降冰片烷-内-2,内-3-二羧酸，记作 E：



配平的水解方程式为



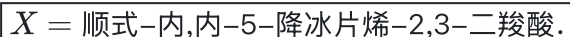
在 E 的结构图中，两个羟基和两个羧基取代基均为内向。

7.6 — X 的鉴定

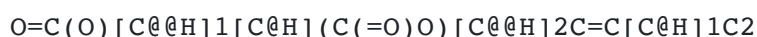
酸酐的形成表明两个羧基为**顺式**，因此剩下内,内和外,外两种可能。

与 C5 和 C6 形成内酯连接要求羧基朝内、面向该桥。C 中第二个内酯环的形成也确定了剩余羧基必须具有的取向。

因此，



其立体化学 SMILES 为



绘制 X 时，保留原来的降冰片烯骨架及其 C5=C6 双键，将**两个羧基均置于内向**，并将 C2 和 C3 上的氢原子置于外向。其脱水产物为第 7.2 部分中的 Y_{endo} 。

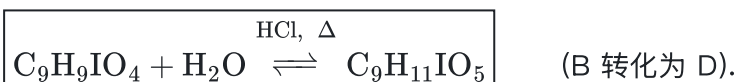
7.7 — B 向 A 的转化

B 已含有 **3,6-内酯**连接。其 C2 上的游离羧基所处的位置无法形成由 A 生成的第二个五元内酯环，这解释了二者热行为的差异。

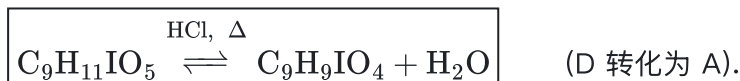
在热盐酸水溶液中，B 可首先发生内酯水解。该反应生成**外-5-碘-内-6-羟基降冰片烷-内-2,内-3-二羧酸**，记作 D：



B 开环的配平方程式为



随后，D 的 C2 羧基可与 C6 上的内向羟基发生酯化，形成五元环的 2,6-内酯 A：



在总转化中，水相互抵消，盐酸起催化作用。碘原子的位置和笼状骨架碳原子的构型保持不变；发生变化的是参与形成酯键的羧基。

7.8 — A 和 B 是否为非对映异构体？

不是。 非对映异构体必须具有相同的原子连接方式。

在 A 中，**C2** 上的羧基与 C6 上的氧原子形成酯键。在 B 中，形成该键的是 **C3** 上的羧基。因此，它们的内酯环分别含有五个和六个原子。

所以，A 和 B 是**构造异构体**，具体而言是互为区域异构体的碘代内酯。

解答已与官方解答核对。