

IChO 1997

理论题与解答 · 加拿大蒙特利尔 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1997/

题目 1: 棉籽粕中一种三糖的结构

化合物 **X** 是一种主要存在于棉籽粕中的三糖。

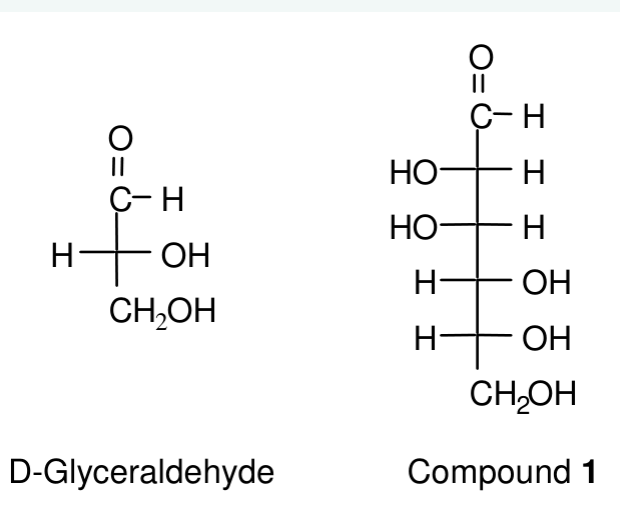
化合物 **X** 不与本尼迪特试剂或斐林试剂反应，也不发生变旋现象。

酸催化水解得到三种不同的 D-己糖 **A**、**B** 和 **C**。化合物 **A** 和 **B** 以及化合物 **1**（见下文）与过量苯肼在酸性条件下反应时，均生成相同的糖脎。化合物 **C** 与硝酸反应，生成无旋光性的化合物 **D**。采用 Kiliani-Fischer 法确定 D-甘油醛与 **C** 之间的构型关系。生成 **C** 的中间体丁醛糖经硝酸氧化时，不生成内消旋化合物。用硝酸处理 **A** 时，生成的二羧酸（糖二酸）具有旋光性。**A** 和 **B** 均与 5 摩尔的 HIO_4 反应；一摩尔 **A** 生成 5 摩尔甲酸（蚁酸）和一摩尔甲醛（蚁醛），而一摩尔 **B** 生成 3 摩尔甲酸（蚁酸）、2 摩尔甲醛（蚁醛）和一摩尔二氧化碳。**A** 和 **B** 均与同一种丁醛糖存在构型上的关联，该丁醛糖是与 **C** 存在构型关联的丁醛糖的非对映异构体。**X** 经甲基化后再水解，得到一种 2,3,4-三-O-甲基-D-己糖（**E**）（源自 **A**）、一种 1,3,4,6-四-O-甲基-D-己糖（**F**）（源自 **B**）和一种 2,3,4,6-四-O-甲基-D-己糖（**G**）（源自 **C**）。

1.1 在答题纸上画出 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的 Fischer 投影式。

1.2 在答题纸上补全相应的 Haworth 投影式，清楚地表示 **E**、**F** 和 **G** 的环大小及绝对立体化学构型。任一异头体形式均可作为答案。

1.3 在答题纸上，用下划线标出三糖 **X** 中三种单糖连接顺序的正确表示。



题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: 题目预期的鉴定结果为 **A** = D-葡萄糖、**B** = D-果糖、**C** = D-半乳糖，以及 **D** = 内消旋半乳糖二酸（黏酸）。下文给出了它们的 Fischer 投影式和立体化学 SMILES。

- 1.2: E = 2,3,4-三-O-甲基-D-吡喃葡萄糖、F = 1,3,4,6-四-O-甲基-D-呋喃果糖，以及 G = 2,3,4,6-四-O-甲基-D-吡喃半乳糖。下文给出了明确的 β -异头体画法及 SMILES。
- 1.3: $\boxed{\text{C}-\text{A}-\text{B}}$ ，等价地可写为 $\boxed{\text{B}-\text{A}-\text{C}}$ ：半乳糖—葡萄糖—果糖，其中葡萄糖位于中间。这就是棉子糖中单糖的连接顺序。

解答

1.1 — 鉴定单糖并绘制其 Fischer 投影式

题目给出的化合物 1 是 D-甘露糖，其 Fischer 投影式中 C2—C5 上的羟基排列为左—左—右—右：

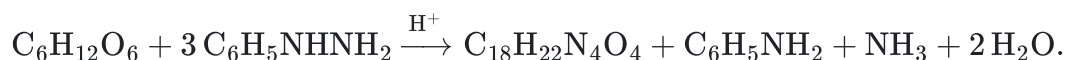


糖脎的形成改变 C1 和 C2，而保留 C3、C4 和 C5 的构型。因此，D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖生成相同的糖脎。其保留下来的 C3—C5 上羟基在 Fischer 投影式中的排列为左—右—右。

它们共同生成的 D-葡萄糖脎的 SMILES 如下，其中未指定胺基的几何构型：

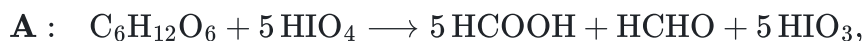


配平后的总反应为



其中，苯肼为 NNc1ccccc1 ，苯胺为 Nc1ccccc1 ，氨为 N，水为 O。

高碘酸氧化的结果可区分醛糖 A 与酮糖 B。配平后的反应为



高碘酸为 $\text{OI}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ ；碘酸为 $\text{OI}(=\text{O})=\text{O}$ 。含碳产物为甲酸 $\text{O}=\text{CO}$ 、甲醛 $\text{C}=\text{O}$ 和二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 。

彻底氧化裂解使全部五个碳—碳键断裂：

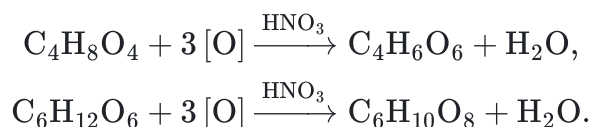
- 对于 A，每摩尔糖中的醛基碳和四个仲醇碳生成 5 mol 甲酸。唯一的末端伯醇基生成 1 mol 甲醛。
- 对于 B，两个末端伯醇基生成 2 mol 甲醛，三个仲醇碳生成 3 mol 甲酸，酮基碳生成 1 mol 二氧化碳。

因此，B 是 D-果糖。若将单独标记的化合物 1 视为不同于 A 的化合物，则题目预期的鉴定结果为 A = D-葡萄糖。

为鉴定 C，考虑从 D-甘油醛 $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$ 出发的碳链增长。Kiliani—Fischer 增碳反应在醛基端增加一个碳原子，同时保留已有立体中心的构型。两种可能的 D-丁醛糖在氧化时表现不同：

丁醛糖	Fischer 投影式中 C2—C3 上 OH 的位置	SMILES	硝酸氧化产物
D-赤藓糖	右、右	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$	内消旋酒石酸， $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$
D-苏阿糖	左、右	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$	(2S,3S)-酒石酸， $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ ，具有手性

硝酸 $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O})\text{O}$ 将两个末端基团均氧化为羧基。用 $[\text{O}]$ 表示一个氧化氧当量，配平后的氧化方程式为



由于生成 **C** 的丁糖经氧化得到非内消旋酸，它必定是 **D-苏阿糖**。其左-右构型成为 **C** 的 C4-C5 构型。糖二酸 **D** 必须是内消旋体。由于两端具有相同的羧基，所需的对称 Fischer 羟基排列因此为

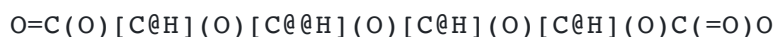
C2-C5: 右-左-左-右。

由此可确定 **C** 为 **D-半乳糖**，**D** 为 **半乳糖二酸**，其俗名为黏酸。

下表完整给出了所要求的 Fischer 投影式。绘图时将碳骨架竖直放置，C1 位于顶端。在每个立体中心，将氢置于所示羟基的相对一侧。

标记及名称	顶端和底端基团	Fischer 投影式中 OH 的位置	立体化学 SMILES
A: D-葡萄糖	顶端为 CHO；底端为 CH ₂ OH	C2 右；C3 左；C4 右；C5 右	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
B: D-果糖	顶端为 CH ₂ OH；C2 为 C=O；底端为 CH ₂ OH	C3 左；C4 右；C5 右	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
C: D-半乳糖	顶端为 CHO；底端为 CH ₂ OH	C2 右；C3 左；C4 左；C5 右	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D: 内消旋半乳糖二酸（黏酸）	两端均为 COOH	C2 右；C3 左；C4 左；C5 右	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O</chem>

作为一致性检验，**A** 经氧化生成具有手性的 **D-葡萄糖二酸（糖质酸）**：



其羟基排列不具有 **D** 的对称性。**A** 和 **B** 的 C4-C5 构型均对应于 **D-赤藓糖**，正是题目所要求的 **D-苏阿糖** 的非对映异构体。

1.2 一 甲基化分析及 Haworth 投影式

彻底甲基化将 **X** 的游离羟基转化为甲醚。已参与糖苷键或构成环氧原子的氧原子不会被甲基化。随后的水解使糖苷键连接位点重新形成羟基。

产物	甲基化位置	在 X 中的含义
E ，来自 A	C2、C3、C4	C5 提供吡喃糖环的氧原子；C1 和 C6 参与糖苷键
F ，来自 B	C1、C3、C4、C6	C5 提供呋喃糖环的氧原子；C2 参与糖苷键
G ，来自 C	C2、C3、C4、C6	C5 提供吡喃糖环的氧原子；C1 参与糖苷键

因此，**E** 和 **G** 具有六元吡喃糖环，而 **F** 具有五元呋喃糖环。

以下对 Haworth 投影式的精确描述采用如下约定：

- 绘制每个吡喃糖环时，将 O5 置于右上方，C1 置于右侧，沿顺时针方向依次为 C2、C3、C4 和 C5。
- 绘制呋喃糖环时，将 O5 置于顶端，C2 置于右侧，沿顺时针方向依次为 C3、C4 和 C5。
- “向上”和“向下”分别指位于环平面上方和下方。未列出的氢指向与所列取代基相反的方向。

选择题目允许的 β 异头体，得到：

产物及名称	向上的取代基	向下的取代基	立体化学 SMILES
E: 2,3,4-三-O-甲基-β-D-吡喃葡萄糖	C1-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OH	C2-OMe; C4-OMe	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F: 1,3,4,6-四-O-甲基-β-D-呋喃果糖	C2-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃ , 其中含 C6	C2-CH ₂ OCH ₃ , 其中含 C1; C4-OMe	<chem>COC[C@@]1(O)O[C@H](COC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
G: 2,3,4,6-四-O-甲基-β-D-吡喃半乳糖	C1-OH; C3-OMe; C4-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃	C2-OMe	<chem>COC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC</chem>

这里 OMe 表示 OCH₃。若要绘制相应的 α 异头体，只需将异头碳上两个取代基的方向互换。Haworth 投影式表示相对取向，并不意味着实际的环是平面的。

1.3 — 连接顺序

不具有还原性且不发生变旋现象，表明三个异头中心均因形成糖苷键而被封闭。

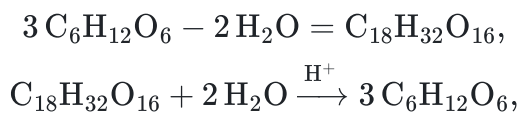
甲基化分析确定 **A** 上有两个连接位点，即 C1 和 C6，而 **B** 和 **C** 上各仅有一个连接位点，分别为 C2 和 C1。因此，**A 必须是中间的糖残基**，由此得到



或者用题目中的标记表示为



形成两个糖苷键脱去两分子水，因此分子式及配平后的水解反应为



其中三个产物分子分别为 **A**、**B** 和 **C**。

一种与上述结果相符的连接方式是**棉子糖的连接模式**，即 D-吡喃半乳糖基-(1→6)-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-D-呋喃果糖苷。特意不指定其三个异头中心的构型时，其 SMILES 为：

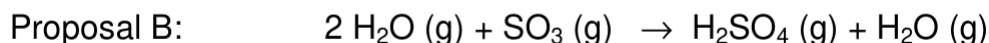
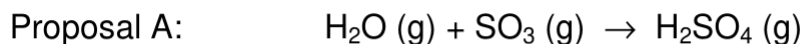
OC[C@H]1OC(OC[C@H]2OC(OC3(CO)O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@@H]3O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O

所要求的**顺序**可由证据直接推出。要确定连接位点采用这一特定配对方式，还需要额外的鉴定依据：另一种配对方式 C1(**C**)-C1(**A**) 和 C2(**B**)-C6(**A**) 同样符合上述甲基化结果及非还原性。

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

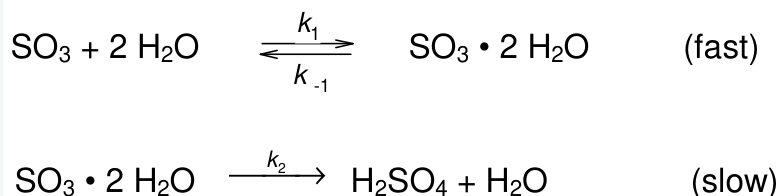
题目 2：大气中硫酸的形成：动力学

麻省理工学院的 Molina 教授因其在大气化学方面的研究获得了 1995 年诺贝尔化学奖。他详细研究过的反应之一是在大气中生成 H₂SO₄ 的酸雨反应。他提出了两个可能的化学计量反应：



2.1 根据简单碰撞理论，方案 A 和方案 B 的预期反应级数分别是多少？

方案 B 被认为通过以下两步过程进行：



($\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 是通过氢键稳定的复合物，且 $k_2 \ll k_1$ 或 k_{-1})

2.2 运用稳态原理，推导方案 B 的两步机理所对应的速率方程，并由此确定反应级数。

2.3 最近的量子化学计算表明，这两个方案的总反应活化能分别为：

方案 A: $E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1}$

方案 B: $E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$

写出每个方案的速率常数与温度之间的关系（阿伦尼乌斯关系），并预测各方案的速率常数随温度变化的规律。

2.4 在高层大气中 ($T = 175 \text{ K}$)， H_2SO_4 的生成速度比在地球表面 ($T = 300 \text{ K}$) 更快。根据第 (iii) 部分给出的活化能以及你对阿伦尼乌斯方程的理解，所提出的哪一条反应途径必定在高层大气中占主导地位？

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 方案 A: 对每种反应物均为一级，总反应级数为二级。方案 B: 对 SO_3 为一级，对 H_2O 为二级，总反应级数为三级。

- 2.2:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2 \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

该机理的总反应级数为三级。

- 2.3:

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right), \quad k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

随温度升高， k_A 增大， k_B 减小。

- 2.4: 题述的低温下反应加快现象表明，方案 B 是占主导地位的反应途径。

解答

下文使用的化学物种如下：

名称	化学式	SMILES
水	H_2O	O
三氧化硫	SO_3	O=S(=O)=O
硫酸	H_2SO_4	OS(=O)(=O)O
三氧化硫与两个水分子形成的复合物	$\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	O=S(=O)=O.O.O

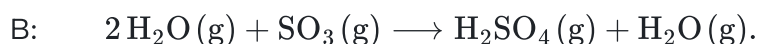
该复合物的非连接式 SMILES 指明了其分子组成，但不表示分子间的氢键或空间排列。

2.1

所提出的配平反应方程式为



和



在简单碰撞模型中，某一特定碰撞发生的频率与所有参与碰撞的分子的浓度乘积成正比。

对于 A，一个水分子与一个三氧化硫分子发生碰撞：

$$v_A = k_A[\text{H}_2\text{O}][\text{SO}_3].$$

该反应对每种反应物均为一级，因此总反应级数为 $1 + 1 = \boxed{2}$ 。

对于 B，有两个水分子和一个三氧化硫分子参与碰撞：

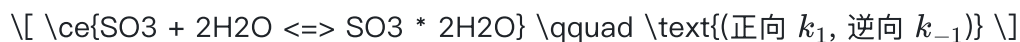
$$v_B = k_B[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{SO}_3].$$

该反应对水为二级，对三氧化硫为一级，因此总反应级数为 $2 + 1 = \boxed{3}$ 。

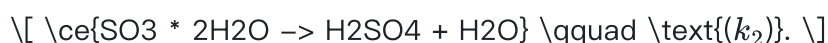
虽然 B 中有一个水分子再生，但两个水分子都参与了所提出的碰撞过程。因此，在净反应方程式中约去水并不能消除它在动力学中的作用。这些反应级数由所假设的碰撞模型得出；一般而言，仅凭总反应的化学计量关系并不能确定反应级数。

2.2

所提出的基元步骤为



和



令 $c = [\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 。该复合物在正向缔合步骤中形成，并通过解离和生成产物这两种途径消耗：

$$\frac{dc}{dt} = k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1}c - k_2c.$$

应用稳态近似，

$$\frac{dc}{dt} \simeq 0,$$

可得

$$c \simeq \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2.$$

硫酸通过第二步生成，因此

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2 c.$$

于是，

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2.$$

在题述的慢转化极限 $k_2 \ll k_{-1}$ 下，上式变为

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2.$$

因此，有效速率常数为

$$k_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}},$$

该反应对三氧化硫为一级，对水为二级，总反应级数为三级。

当浓度以 mol L^{-1} 为单位、时间以秒为单位时， k_B 的单位为 $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ ，而 k_A 的单位为 $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

2.3

阿伦尼乌斯方程为

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

其中， A 为指前因子， R 为气体常数。在所考察的温度区间内，将 A 视为与温度无关，可得

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

对于方案 A，

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} = +80\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

因此

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

由于 $E_A > 0$ ，所以 $d \ln k_A / dT > 0$ ： k_A 随温度升高而增大。

对于方案 B，

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} = -20\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

因此

$$k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

由于 $E_B < 0$ ，所以 $d \ln k_B / dT < 0$ ： k_B 随温度升高而减小，也就是说，降温时增大。

这一负值是整个反应机理的有效活化能。这与以下情况相符：较低的温度有利于形成氢键复合物，且这一促进作用足以超过其后续转化变慢所带来的影响。

2.4

对于任一反应途径，由阿伦尼乌斯方程可得

$$\frac{k(175\text{ K})}{k(300\text{ K})} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{175\text{ K}} - \frac{1}{300\text{ K}}\right)\right].$$

温度倒数之差为

$$\frac{1}{175\text{ K}} - \frac{1}{300\text{ K}} = \frac{1}{420}\text{ K}^{-1}.$$

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

$$\frac{k_A(175\text{ K})}{k_A(300\text{ K})} = \exp\left(-\frac{80\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 1.1 \times 10^{-10},$$

而

$$\frac{k_B(175\text{ K})}{k_B(300\text{ K})} = \exp\left(+\frac{20\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 3.1 \times 10^2.$$

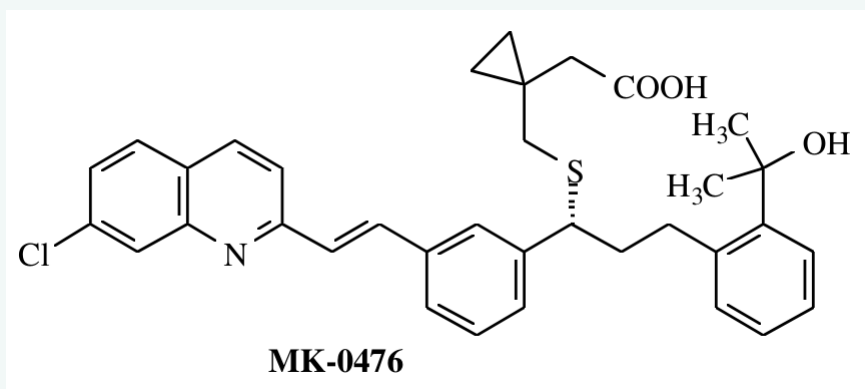
因此，降温会强烈抑制途径 A，却会促进途径 B。按照本题所设定的比较方式，即在反应物浓度固定的条件下考察温度的影响，在 175 K 时生成速度更快，要求

方案 B 在高层大气中占主导地位。

解答已与官方解答核对。

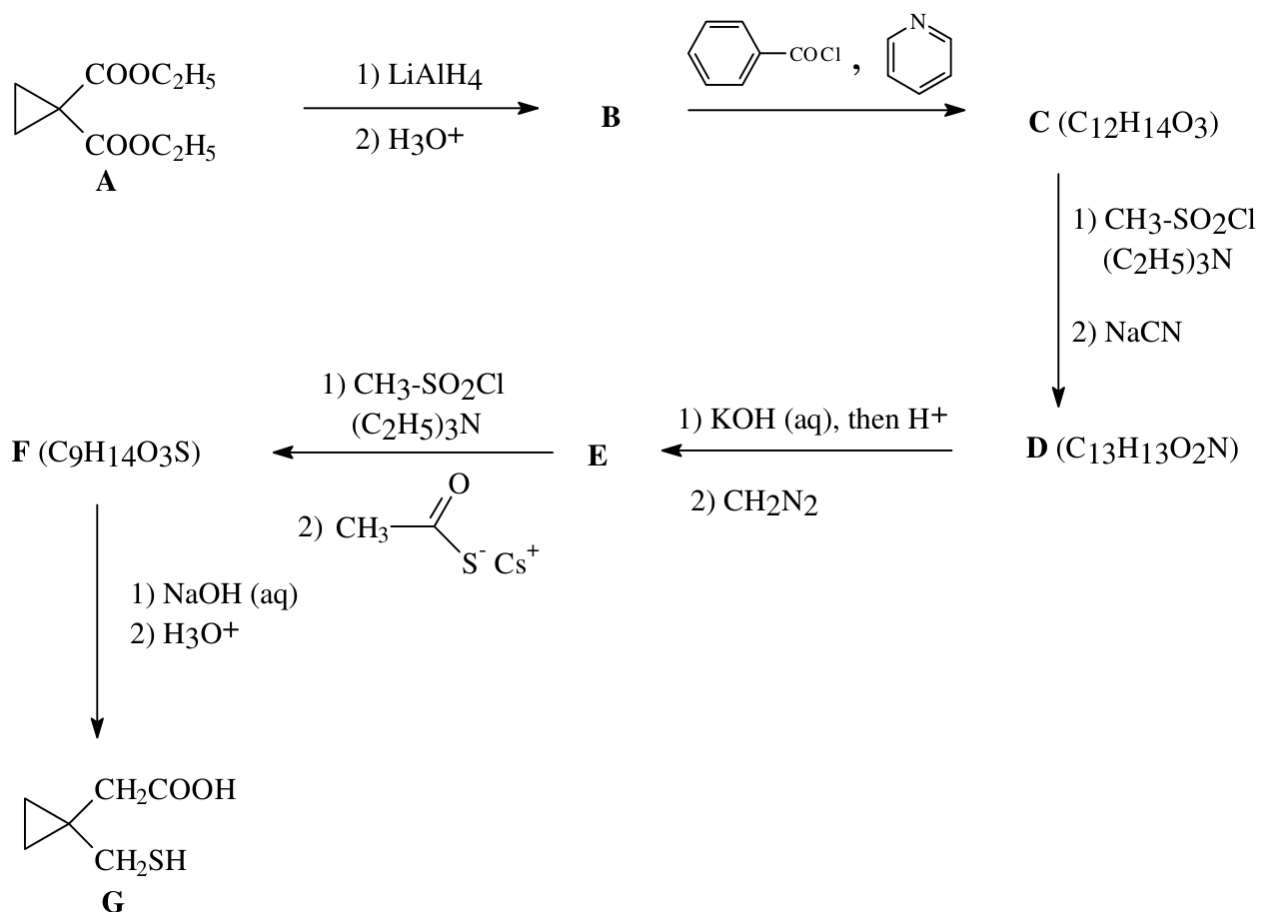
题目 3：抗哮喘药物 MK-0476 的硫醇侧链的合成

位于蒙特利尔的 Merck Frosst Canada 公司的化学家开发了一种有望用于治疗哮喘的药物。MK-0476 的结构如下所示。

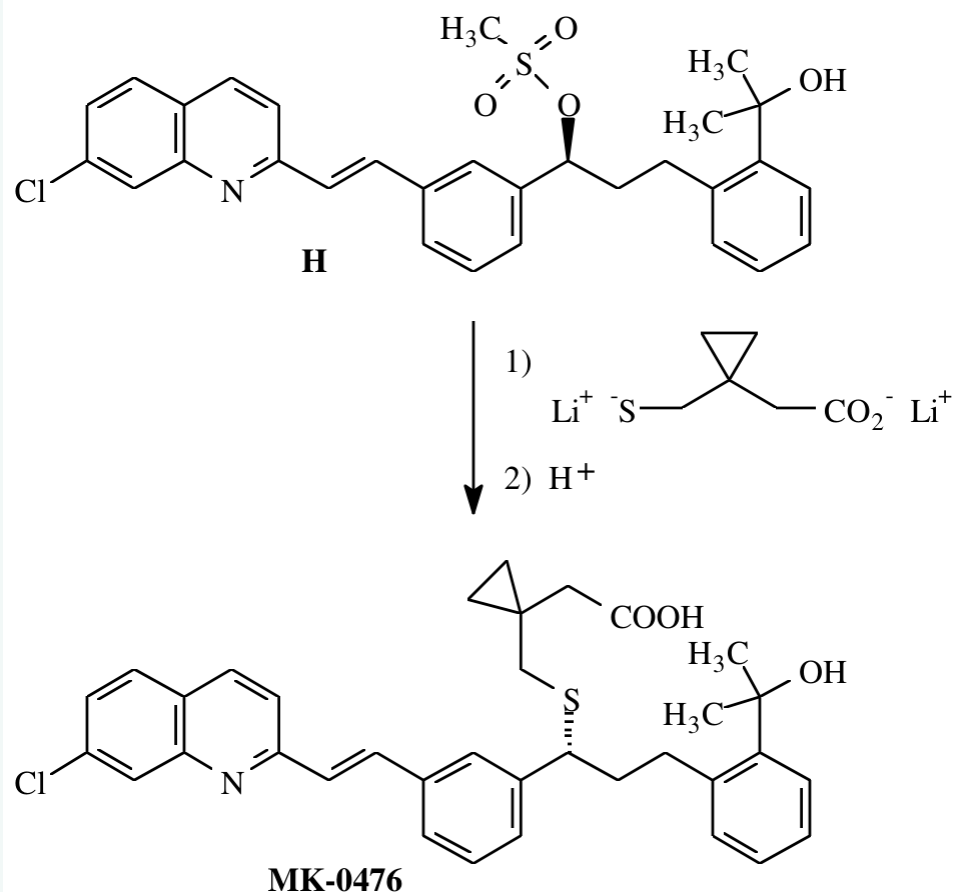


在研究过程中，他们设计了一条以二乙酯 A 为原料、合成 MK-0476 含硫醇部分的简便高效路线，如下所示。

3.1 给出该合成过程中制得的中间产物 B - F 的结构。



在合成 MK-0476 的最后几个步骤之一中，上述含巯基羧酸（**G**）的二锂盐与分子其余部分的侧链进行偶联，如下所示。



3.2 根据上述反应中观察到的立体化学结果，这一偶联过程属于哪一种反应机理？

3.3 如果该过程按你提出的机理进行，当硫醇盐和底物 **H** 的浓度同时增至原来的三倍时，总反应速率将发生怎样的变化？

3.4 为完善上述偶联反应，研究人员以溴乙烷为底物，对该亲核取代反应进行了模型研究。仅画出一摩尔当量的溴乙烷分别与下列物质反应时所得主要产物的结构：

a) **G** 加两摩尔当量的碱

b) **G** 加一摩尔当量的碱

3.5 **G** 的一个副反应是氧化二聚。

画出二聚产物的结构，标出所有非键合电子。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1. 每一种中间体中的环丙烷环均保持完整。

产物	名称	SMILES
B	1,1-双(羟甲基)环丙烷	<chem>OCC1(CC1)CO</chem>
C	苯甲酸[1-(羟甲基)环丙基]甲酯	<chem>OCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
D	苯甲酸[1-(氰甲基)环丙基]甲酯	<chem>N#CCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>

产物	名称	SMILES
E	2-[1-(羟甲基)环丙基]乙酸甲酯	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CO</chem>
F	2-[1-[(乙酰硫基)甲基]环丙基]乙酸甲酯	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CSC(=O)C</chem>

- **3.2.** S_N2 , 即双分子亲核取代反应, 反应立体中心发生构型反转: **H** 为 *S* 构型, MK-0476 为 *R* 构型。
- **3.3.** 反应速率变为原来的**九倍**。
- **3.4(a).** 硫原子发生乙基化, 生成 2-[1-[(乙硫基)甲基]环丙基]乙酸根, CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-]。这是碱性条件下直接得到的产物。酸化后得到 2-[1-[(乙硫基)甲基]环丙基]乙酸, CCSCC1(CC1)CC(=O)O。
- **3.4(b).** 羧酸根的氧原子发生乙基化, 生成 2-[1-(硫甲基)环丙基]乙酸乙酯, CCOC(=O)CC1(CC1)CS。
- **3.5.** 产物为双[[1-(羧甲基)环丙基]甲基]二硫化物, O=C(O)CC1(CC1)CSSCC2(CC2)CC(=O)O。在每个硫原子和每个氧原子上各画出两对孤电子对: 共十二对孤电子对, 即二十四个非键合电子。

解答

3.1 — B-F 的确定

起始原料 **A** 是环丙烷-1,1-二甲酸二乙酯, CCOC(=O)C1(CC1)C(=O)OCC。它的两个酯基连接在同一个环丙烷碳原子上。

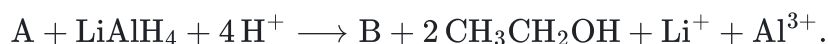
以下方程式在适当之处将连续操作合并表示。化合物字母对应于上文确定的结构; 不参与反应的旁观抗衡离子予以省略。

A → B: 还原两个酯基。

氢化铝锂, [Li+].[AlH4-], 将每个酯基还原为伯醇:



因此, **B** 的同一个环碳原子上带有两个羟甲基。乙氧基转变为乙醇, cco。包括酸性后处理在内, 原子和电荷均守恒的净反应方程式为



B 的分子式为 C_5H_{10}O_2。

B → C: 将一个醇羟基转化为苯甲酸酯加以保护。

苯甲酰氯, O=C(Cl)c1ccccc1, 使两个等价羟基中的一个发生酯化。吡啶, n1ccccc1, 捕获释放的质子, 形成吡啶鎓离子, c1cc[nH+]cc1:



单苯甲酰化使 **B** 增加 C_7H_4O, 得到

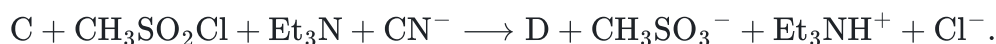


这与题目给出的 **C** 的分子式一致。因此, **C** 含有一个游离的 -CH_2OH 基团和一个受保护的 -CH_2OC(=O)C_6H_5 基团。

C → D: 将游离醇转化为腈。

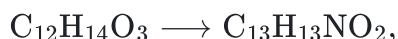
甲磺酰氯, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{Cl}$, 与三乙胺, $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$, 首先将游离醇转化为甲磺酸酯。随后, 氰离子, $[\text{C}-]\#\text{N}$, 以其碳端进攻伯碳原子, 取代离去基团, 形成 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ 。

合并后的净反应方程式为



其中, Et_3NH^+ 为三乙铵离子, $\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC}$, CH_3SO_3^- 为甲磺酸根离子, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 。

该转化以 CN 取代 OH , 因此



与题目给出的 **D** 的分子式一致。

D → E: 水解, 随后形成甲酯。

氢氧化钾水溶液使两个官能团均发生水解:

- 腈基转化为羧酸根。
- 苯甲酸酯保护基被脱除, 重新生成伯醇。

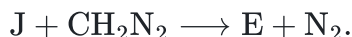
酸化后, 所得相关中间体为 **2-[1-(羟甲基)环丙基]乙酸**, 此处称为 **J**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CO}$ 。

总水解过程及酸性后处理可配平为



另外生成的产物为苯甲酸, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}$, 和铵离子, $[\text{NH}_4^+]$ 。

随后, 重氮甲烷, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}-]$, 将羧酸转化为其甲酯:



反应释放氮气, $\text{N}\#\text{N}$ 。醇羟基仍保持游离, 因此 **E** 为上文所列的含羟基甲酯, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ 。

E → F: 引入受保护的巯基。

甲磺酰化使剩余的醇羟基活化。随后, 硫代乙酸根的硫原子取代离去基团。所用试剂为硫代乙酸铯, $\text{CC}(=\text{O})[\text{S}-]\cdot[\text{Cs}^+]$ 。

合并后的净反应方程式为



侧链由 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 转变为 $-\text{CH}_2\text{SC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 。因此, 产物含有一个甲酯基和一个以 *S*-乙酰基保护的巯基。其分子式为



与题目给出的 **F** 的分子式一致。

F → G: 通过最后的水解加以确认。

水解使甲酯基转化为羧酸基, 同时脱除硫原子上的乙酰基。酸化后得到 **G**, 即 **2-[1-(巯甲基)环丙基]乙酸**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CS}$ 。

配平后的净反应为



其他产物为甲醇, CO , 和乙酸, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ 。由此恰好得到 **G** 所示的两个取代基: 同一个环丙烷碳原子上的 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{SH}$ 。

3.2 — 机理与立体化学

二锂盐的有机组分为 **G** 的硫醇盐-羧酸根二阴离子, $[O^-]C(=O)CC1(CC1)C[S^-]$, 同时伴有二个锂离子, $[Li^+]$ 。

硫醇盐的硫原子从碳-氧键的背面进攻 **H** 的立体中心碳原子。硫原子的孤电子对形成新的碳-硫键, 同时碳-氧键断裂, 该成键电子对转移至离去的甲磺酸根的氧原子上。

这一协同取代过程导致**构型反转**, 符合 S_N2 机理的预期。

为清楚起见, 完整的立体化学结构如下:

- **H**, 甲磺酸(1S)-1-{3-[(E)-2-(7-氯喹啉-2-基)乙烯基]苯基}-3-[2-(2-羟基丙烷-2-基)苯基]丙酯:
CS(=O)(=O)O[C@@H](CCc1ccccc1C(C)(C)O)c1cccc(/C=C/c2ccc3ccc(Cl)cc3n2)c1
- **MK-0476**, 所得的 *R* 构型硫醚:
O=C(O)CC1(CC1)CS[C@H](CCc1ccccc1C(C)(C)O)c1cccc(/C=C/c2ccc3ccc(Cl)cc3n2)c1

在反应中心, **H** 中的氧原子以及产物中的硫原子均具有最高优先级。直接相连的芳基优先于亚甲基链, 氢的优先级最低。因此, 图示的构型反转对应于 $S \rightarrow R$ 。

令 *M* 表示 MK-0476。将最后羧酸根的质子化包括在内, 总反应为



SMILES 记录了构型, 但背面进攻以及同时发生的成键与断键属于由上述解释传达的机理信息。

3.3 — 两种浓度均增至三倍的影响

对于所提出的 S_N2 基元反应,

$$v = k[H][G^{2-}].$$

两种浓度均增至原来的三倍后,

$$v' = k(3[H])(3[G^{2-}]) = 9k[H][G^{2-}] = 9v.$$

因此, 速率增至原来的**九倍**。这一倍数是精确值。若浓度以 mol L^{-1} 表示, 速率以 $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ 表示, 则 *k* 的单位为 $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

3.4 — 与溴乙烷反应的产物

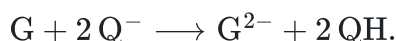
在这些取代反应中, 溴乙烷, $CCBr$, 提供乙基, 溴离子, $[Br^-]$, 离去。

G 的羧基比巯基酸性更强。因此, 一当量强碱生成羧酸根; 两当量强碱则生成硫醇盐-羧酸根二阴离子。

令 Q^- 表示未指明的碱, QH 表示其共轭酸。

(a) 两当量的碱

两个酸性质子均被移除:



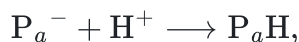
对于溴乙烷, 硫醇盐的硫原子具有更强的亲核性, 并发生乙基化:



其中, P_a^- 为 2-[1-[(乙巯基)甲基]环丙基]乙酸根, CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-]。

按题目要求作图时, 保留环丙烷环, 并将 $-CH_2COO-$ 和 $-CH_2SCH_2CH_3$ 置于同一个环碳原子上。

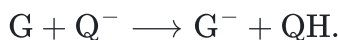
若进行酸性后处理,



其中, P_aH 为相应的中性酸, CCSCC1(CC1)CC(=O)O。

(b) 一当量的碱

仅羧基发生去质子化:



这一 G 的羧酸根单阴离子为 O=C([O-])CC1(CC1)CS。其羧酸根的氧原子进攻溴乙烷:



产物 P_b 为 2-[1-(巯甲基)环丙基]乙酸乙酯, CCOC(=O)CC1(CC1)CS。

作图时, 将 -CH_2COOCH_2CH_3 和 -CH_2SH 置于同一个环丙烷碳原子上。

3.5 一氧化二聚

氧化使两个 G 分子的硫原子通过一个 $S-S$ 单键连接, 同时移除两个巯基氢原子。

由于题目未指定氧化剂, 配平后的氧化半反应为



产物 P_{SS} , 即双[[1-(羧甲基)环丙基]甲基]二硫化物, 为



其分子式为 $C_{12}H_{18}O_4S_2$ 。

为准确绘制其结构, 将两个 G 在硫原子处连接, 以一个 $S-S$ 键替代它们的两个 $S-H$ 键。两个羧基均保持完整。

SMILES 不显式显示孤电子对。需补画:

- 每个硫原子上两对孤电子对: 共四对。
- 四个氧原子中的每一个上各两对孤电子对: 共八对。

因此, 共有十二对孤电子对, 包含二十四个非键合电子。该中性二硫化物中的所有原子的形式电荷均为零。

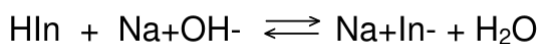
解答已与官方解答核对。

题目 4: 酸碱指示剂的分光光度法分析

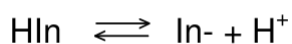
本题提供坐标纸, 可自行选择是否使用。

如果选择使用, 请在坐标纸右上角用正楷填写姓名和识别代码。

HIn 是一种弱酸性指示剂。



也可写作

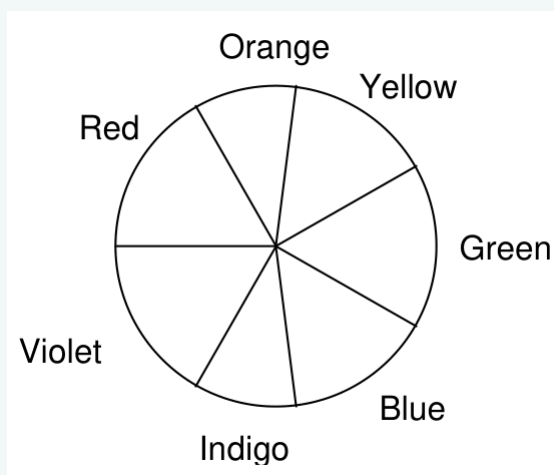


常温下，该指示剂的酸解离常数为 $K_a = 2.93 \times 10^{-5}$ 。

下表给出了该指示剂在强酸性和强碱性溶液中浓度为 $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) 时的吸光度数据（使用 1.00 cm 比色皿）。

吸光度数据 (A)

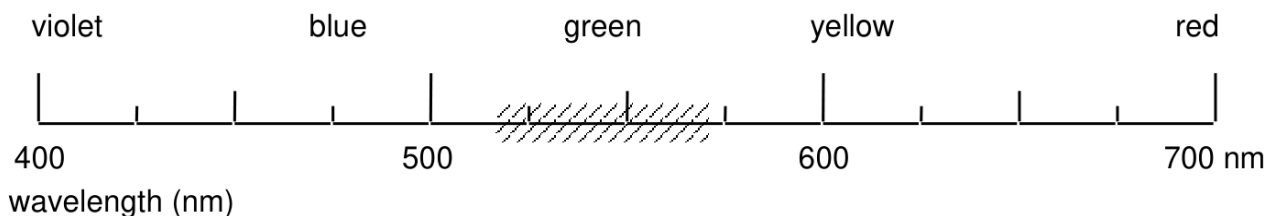
$\lambda, \text{ nm}$	$pH = 1.00$	$pH = 13.00$
400	0.401	0.067
470	0.447	0.050
485	0.453	0.052
490	0.452	0.054
505	0.443	0.073
535	0.390	0.170
555	0.342	0.342
570	0.303	0.515
585	0.263	0.648
615	0.195	0.816
625	0.176	0.823
635	0.170	0.816
650	0.137	0.763
680	0.097	0.588



4.1 预测该指示剂的 a) 酸式和 b) 碱式所呈现的颜色。

在答题纸的波长标尺上，用“宽度为 50 nm 的条带”将与表中所给 pH 值下指示剂颜色相对应的区域涂上阴影。

例如，如果观察到的颜色为绿色，你的答案应如下所示：



4.2 在光源和样品之间放置一片滤光片。在强酸性介质中对该指示剂进行光度分析时，使用什么颜色的滤光片最合适？

4.3 在强碱性介质中对该指示剂进行光度分析时，选择哪个波长范围最合适？

4.4 对浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) 的碱式指示剂溶液，使用 2.50 cm 比色皿在 545 nm 处测量，其吸光度是多少？

4.5 分别在强酸性溶液 (HCl , $pH = 1$) 和强碱性溶液 (NaOH , $pH = 13$) 中配制该指示剂的溶液。在这两种介质中，分别于 490 nm 和 625 nm 处观察到吸光度与浓度之间呈完全线性关系。

两个波长处的摩尔吸光系数如下：

	$\lambda = 490 \text{ nm}$	$\lambda = 625 \text{ nm}$
$\text{HIn} (\text{HCl})$	$9.04 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$3.52 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{In}^- (\text{NaOH})$	$1.08 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$1.65 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)

计算浓度为 $1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) 的指示剂 HIn 水溶液在这两个波长处的吸光度（使用 1.00 cm 比色皿）。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1 a) 酸式：橙色；在约 600–650 nm 范围内涂上宽度为 50 nm 的阴影条带。b) 碱式：蓝色；在约 450–500 nm 范围内涂上阴影。
- 4.2 使用透过 485–490 nm 附近光线的蓝色滤光片。
- 4.3 选择 625 nm 附近的吸收峰，最好取约 615–635 nm 的范围。
- 4.4 使用线性内插法，得到 $A_{545} \approx 0.128 \approx 0.13$ 。
- 4.5 $A_{490} = 1.46$, $A_{625} = 0.913$ 。

吸光度是无量纲量。

解答

4.1

指示剂的酸式 HIn 及其共轭碱阴离子 In^- 均为通用符号：题目未给出分子构造，因此无法确定具体的化学名称或表示其结构的 SMILES。

它们之间的平衡为



其中 H^+ 为质子, SMILES 为 $[\text{H}^+]$ 。因此,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

在 $pH = 1.00$ 时,

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{2.93 \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 2.93 \times 10^{-4},$$

因此, 该光谱基本上就是酸式的光谱。在 $pH = 13.00$ 时, 该比值为 2.93×10^8 , 因此该光谱基本上就是碱式的光谱。

观察到的颜色来自透射光, 与主要被吸收光的颜色大致互为补色。

- **a) 酸式:** 吸收峰位于 485 nm 附近, 属于蓝光区域。随着波长增大, 吸收减弱, 因此呈现**橙色**。在答题纸上, 将橙光区域内宽度为 50 nm 的区间涂上阴影, 约为 **600–650 nm**。
- **b) 碱式:** 在 625 nm 附近的橙红光区域吸收最强, 而蓝光的透射较强。因此, 溶液呈现**蓝色**。将约 **450–500 nm** 的区间涂上阴影。

4.2

朗伯-比尔定律为

$$A = \epsilon bc,$$

其中, ϵ 为摩尔吸光系数, b 为光程长度, c 为浓度。在 ϵ 最大处, 对浓度的测定灵敏度最高。

表中酸式的最大吸光度出现在 485 nm 处:

$$A_{485} = 0.453.$$

因此, 应使用透过 **485–490 nm** 附近光线的**蓝色滤光片**。

4.3

对于碱式,

$$A_{615} = 0.816, \quad A_{625} = 0.823, \quad A_{635} = 0.816.$$

以 625 nm 为中心的 **615–635 nm** 区域, 既有较强的吸收, 又具有相对平坦的峰顶。因此, 在该区域测量既能获得较高的浓度测定灵敏度, 又能减小波长设置的微小误差对测量的影响。

4.4

首先估算参比溶液在 545 nm 处的吸光度, 其浓度和光程长度为

$$c_{\text{ref}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b_{\text{ref}} = 1.00 \text{ cm}.$$

在 535 与 555 nm 之间进行线性内插, 得到

$$A_{545, \text{ref}} \approx 0.170 + \frac{545 - 535}{555 - 535} (0.342 - 0.170) = 0.256.$$

在波长和化学形态一定时, 吸光度与 bc 成正比。因此,

$$\begin{aligned}
 A_{545} &= A_{545,\text{ref}} \frac{bc}{b_{\text{ref}}c_{\text{ref}}} \\
 &\approx 0.256 \left(\frac{2.50 \text{ cm}}{1.00 \text{ cm}} \right) \left(\frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}{5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \right) \\
 &= \boxed{0.128 \approx 0.13}.
 \end{aligned}$$

4.5

由于弱酸部分解离，水溶液中同时含有指示剂的两种形态。令

$$C = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

为指示剂的分析浓度。忽略水对质子浓度的贡献，设

$$[\text{In}^-] = [\text{H}^+] = x, \quad [\text{HIn}] = C - x.$$

则

$$K_a = \frac{x^2}{C - x},$$

因此

$$x^2 + K_a x - K_a C = 0.$$

具有物理意义的根为

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \\
 &= \frac{-2.93 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.93 \times 10^{-5})^2 + 4(2.93 \times 10^{-5})(1.80 \times 10^{-3})}}{2} \\
 &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

由此得到，

$$\begin{aligned}
 [\text{In}^-] &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\
 [\text{HIn}] &= 1.80 \times 10^{-3} - 2.15469 \times 10^{-4} = 1.58453 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

约有 12.0% 的指示剂发生了解离，因此在平衡计算中保留 $C - x$ 是合适的。

两种物种的吸光度具有加和性：

$$A_\lambda = b (\varepsilon_{\text{HIn},\lambda} [\text{HIn}] + \varepsilon_{\text{In}^-, \lambda} [\text{In}^-]).$$

取 $b = 1.00 \text{ cm}$ ，使用题目给出的以 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 为单位的摩尔吸光系数，并将浓度以 M 为单位代入：

$$\begin{aligned}
 A_{490} &= (1.00) [(9.04 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.08 \times 10^2)(2.15469 \times 10^{-4})] \\
 &= 1.45569 \\
 &= \boxed{1.46}.
 \end{aligned}$$

同理，

$$\begin{aligned}
 A_{625} &= (1.00) [(3.52 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.65 \times 10^3)(2.15469 \times 10^{-4})] \\
 &= 0.913278 \\
 &= \boxed{0.913}.
 \end{aligned}$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：铁的同素异形体与马氏体的密度

金属铁的熔点为 1811 K。在室温至熔点之间，金属铁可以以不同的同素异形体或晶体形式存在。从室温至 1185 K，金属铁的晶体结构为体心立方 (bcc) 晶格，称为 α -铁。从 1185 K 至 1667 K，其结构变为面心立方 (fcc)，称为 γ -铁。在 1667 K 以上直至熔点，铁重新转变为与 α -铁类似的 bcc 结构。后一种相称为 δ -铁。

已知纯金属铁在 293 K 时的密度为 7.874 g cm^{-3} ：

5.1 计算铁的原子半径（以 cm 表示）。

5.2 计算铁在 1250 K 时的密度（以 g cm^{-3} 表示）。

注：忽略金属热膨胀所产生的微小影响。

请明确说明所用各符号的含义，例如 $r = \text{Fe}$ 的原子半径。

钢是铁与碳的合金，其中晶格（铁）的部分间隙（“空隙”）被小原子（碳）占据。其含碳量通常为 0.1 % 至 4.0 %。在高炉中，当铁的碳质量分数为 4.3 % 时，更易熔化。如果这种混合物冷却过快，碳原子会保持分散在 α -铁相中的状态。这种新的固体称为马氏体，极硬且脆。尽管其晶胞略有畸变，这种固体（马氏体）的晶胞大小仍与 α -铁 (bcc) 相同。

假设碳原子均匀分布在铁的结构中：

5.3 计算在 C 的质量分数为 4.3 % 的马氏体中，每个 α -铁晶胞所含碳原子的平均数目。

5.4 计算这种材料的密度（以 g cm^{-3} 表示）。

摩尔质量及常数：

$$M(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}) = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: $r = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 。
- 5.2: 在 1250 K 时, $\rho_\gamma = 8.572 \text{ g cm}^{-3}$ 。
- 5.3: 0.42 个碳原子每晶胞（平均）（计算值为 0.4178）。
- 5.4: $\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}$ 。

解答

5.1 铁的原子半径

设 r 为铁的原子半径， a_α 为立方 α -铁晶胞的边长， ρ_α 为其密度。 $M(\text{Fe})$ 为铁的摩尔质量， N_A 为阿伏伽德罗常数。

在 293 K 时, 铁具有 bcc 结构。其常规晶胞包含八个顶角原子, 每个顶角原子由八个晶胞共用, 另有一个完全位于晶胞内部的原子:

$$\text{每个晶胞中的铁原子数} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

因此,

$$\rho_{\alpha} = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A a_{\alpha}^3},$$

所以

$$a_{\alpha} = \left[\frac{2M(\text{Fe})}{N_A \rho_{\alpha}} \right]^{1/3} = \left[\frac{2(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(7.874 \text{ g cm}^{-3})} \right]^{1/3} = 2.866561 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

在 bcc 晶格中, 原子沿体对角线相互接触。该对角线的长度为 $\sqrt{3} a_{\alpha}$, 相当于四个原子半径:

$$\sqrt{3} a_{\alpha} = 4r.$$

因此,

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a_{\alpha} = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

5.2 在 1250 K 时的密度

由于 $1185 < 1250 < 1667 \text{ K}$, 此时金属为 γ -铁, 具有 fcc 结构。设 a_{γ} 为其晶胞边长, ρ_{γ} 为其密度。

一个 fcc 晶胞包含八个顶角原子和六个面心原子, 每个面心原子由两个晶胞共用:

$$\text{每个晶胞中的铁原子数} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4.$$

原子沿面对角线相互接触, 因此有

$$\sqrt{2} a_{\gamma} = 4r, \quad a_{\gamma} = 2\sqrt{2} r.$$

采用相同的原子半径并忽略热膨胀,

$$a_{\gamma} = 3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

于是,

$$\rho_{\gamma} = \frac{4M(\text{Fe})}{N_A a_{\gamma}^3} = \frac{4(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm})^3},$$

$$\rho_{\gamma} = 8.572 \text{ g cm}^{-3}.$$

5.3 每个晶胞中碳原子的平均数目

设 x 为每个马氏体晶胞中碳原子的平均数目, $w_C = 0.043$ 为碳的质量分数。

碳占据间隙位置, 因此每个晶胞仍含有两个铁原子。故每个晶胞中铁和碳的平均质量分别为

$$m_{\text{Fe}} = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A}, \quad m_C = \frac{xM(\text{C})}{N_A}.$$

碳的质量分数为

$$w_C = \frac{m_C}{m_{Fe} + m_C} = \frac{xM(C)}{2M(Fe) + xM(C)}.$$

解出 x , 得

$$x = \frac{2M(Fe)w_C}{M(C)(1 - w_C)} = \frac{2(55.847)(0.043)}{(12.011)(0.957)} = 0.417837.$$

因此,

$$x \approx 0.42 \text{ 个碳原子每晶胞}.$$

这一非整数值是对许多晶胞取平均所得的结果; 单个晶胞所含的碳原子数为整数。

5.4 马氏体的密度

题目规定晶胞体积仍为 a_α^3 。每个晶胞中铁的质量也保持不变, 而碳使晶胞的质量增加。

由于铁的质量分数为 $1 - w_C = 0.957$, 晶胞的总质量为 $m_{Fe}/(1 - w_C)$ 。因此,

$$\rho_{\text{martensite}} = \frac{m_{Fe}}{(1 - w_C)a_\alpha^3} = \frac{\rho_\alpha}{1 - w_C} = \frac{7.874}{0.957} \text{ g cm}^{-3} = 8.227795 \text{ g cm}^{-3}.$$

于是,

$$\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}.$$

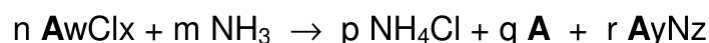
解答已与官方解答核对。

题目 6: 铂族金属的精炼; 一种主族元素氯化物与氨

6.1 世界上供应的铂族金属有很大一部分来自铜和镍电解精炼过程中回收的残渣。下一页给出了回收铂和钯的流程图。

- 清楚地画出 PtCl_6^{2-} 和 PdCl_4^{2-} 两种阴离子的形状 (几何构型)。
- 清楚地画出单体 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 所有可能的立体异构体结构。用正确的立体化学描述符标注所画的结构。
- 在流程图的第二步中, FeSO_4 起什么作用? 写出这一步中 FeSO_4 参与反应的配平方程式。
- 写出 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 在空气中灼烧生成金属 Pd 的完整配平反应方程式。在此反应中, 什么被氧化, 什么被还原?

6.2 一种主族元素氯化物 (24.71 g) 与氨 (10.90 g) 反应, 按照下列方程式生成由 NH_4Cl (25.68 g)、固态单质 **A** (2.57 g) 以及该元素的一种黄色晶态氮化物 (7.37 g) 组成的混合产物。



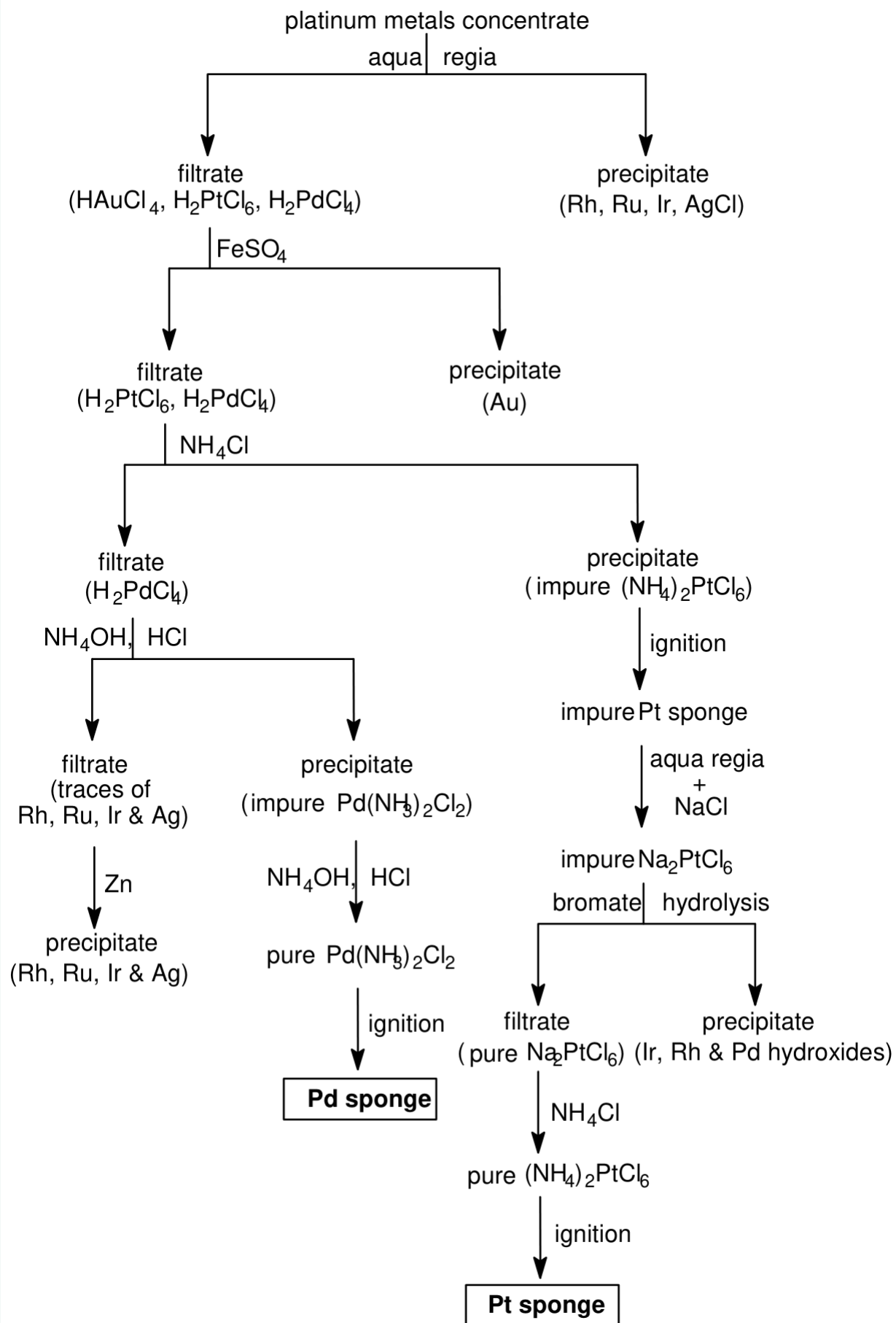
(其中 n 、 m 、 p 、 q 、 r 、 w 、 x 、 y 和 z 为待定系数)

该氮化物的样品受到锤击时发生剧烈爆炸, 但加热时可发生受控聚合, 生成一种具有金属导电性的青铜色纤维状固体。单质 **A** 加热时也会聚合, 形成高分子量的线型聚合物。

摩尔质量:

$$M(\text{Cl}) = 35.453 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{N}) = 14.007 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$$

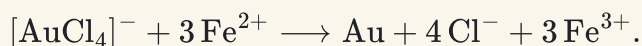
- i) 确定元素 **A**。
- ii) 写出该氯化物与氨反应的完整配平方程式。
- iii) 按照通常的氧化态指派方法，写出此反应所涉及的配平氧化还原半反应方程式。



铂和钯的提纯方法

答案

- 6.1(i) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 为正八面体形； $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 为平面正方形。
- 6.1(ii) 存在两种立体异构体：顺式二氯二氨合钯(II) 和反式二氯二氨合钯(II)。在顺式异构体中，相同配体占据相邻位置；在反式异构体中，相同配体占据相对位置。
- 6.1(iii) FeSO_4 是还原剂，使金析出：

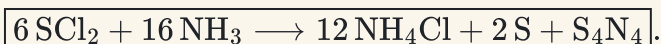


- 6.1(iv)



氨配体中的氮被氧化；钯(II)和氧被还原。

- 6.2(i) A 是硫。
- 6.2(ii) 该氯化物为二氯化硫， SCl_2 ，该氮化物为四氮化四硫， S_4N_4 ：



因此

$$(n, m, p, q, r) = (6, 16, 12, 2, 1), \quad (w, x, y, z) = (1, 2, 4, 4).$$

- 6.2(iii) 硫发生歧化，氧化态由 +2 变为 +3 和 0。配平的半反应为



和



名称和 SMILES 表示法见下文解答中的相应部分。

解答

6.1(i)

以下配位化合物的 SMILES 用箭头表示配体向金属提供电子对所形成的键。其空间几何构型用文字明确说明。

离子	名称及 SMILES	几何构型及准确的绘图说明
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	六氯合铂(IV)酸根离子, $[\text{Cl}-]\rightarrow[\text{Pt}+4](<-\text{[Cl-]})(<-\text{[Cl-]})(<-\text{[Cl-]})(<-\text{[Cl-]})(<-\text{[Cl-]})$	正八面体形 ：将铂置于中心，四个氯配体置于赤道平面内正方形的顶点，两个轴向氯配体分别置于中心的正上方和正下方。
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	四氯合钯(II)酸根离子, $[\text{Cl}-]\rightarrow[\text{Pd}+2](<-\text{[Cl-]})(<-\text{[Cl-]})(<-\text{[Cl-]})$	平面正方形 ：将钯置于正方形的中心，四个氯配体置于其顶点，所有原子均位于同一平面内。

根据电荷平衡可确定金属的氧化态：

$$\begin{aligned} [\text{PtCl}_6]^{2-} : \quad x + 6(-1) &= -2 \quad \Rightarrow x = +4, \\ [\text{PdCl}_4]^{2-} : \quad x + 4(-1) &= -2 \quad \Rightarrow x = +2. \end{aligned}$$

这分别是铂(IV)这种 d^6 离子常见的六配位正八面体构型，以及钯(II)这种 d^8 离子常见的四配位平面正方形构型。

6.1(ii)

该钯(II)配合物为平面正方形构型。由于具有两个相同的氨配体和两个相同的氯配体，只有相邻排列和相对排列这两种不同的排列方式。

立体异构体	SMILES	准确的绘图说明
顺式二氯二氨合钯(II)	<chem>[NH3]->[Pd@SP1+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	将钯置于中心，氨配体置于上方和右方，氯配体置于下方和左方。每对相同配体与中心形成的夹角均为 90° 。
反式二氯二氨合钯(II)	<chem>[NH3]->[Pd@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	将钯置于中心，氨配体置于上方和下方，氯配体置于右方和左方。每对相同配体与中心形成的夹角均为 180° 。

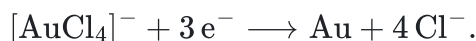
四个配位原子均位于同一平面内。对于所写的原子顺序，扩展 SMILES 描述符 @SP1 和 @SP2 分别区分顺式和反式构型。两种异构体均无旋光性。

6.1(iii)

硫酸亚铁， FeSO_4 ，SMILES 为 [Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]，提供亚铁离子，将溶液中的金(III)还原为金属金。这样就将金从含铂、钯的溶液中除去。

参与反应的金配合物为四氯合金(III)酸根离子， $[\text{AuCl}_4]^-$ ，SMILES 为 [Cl-]->[Au+3](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]。

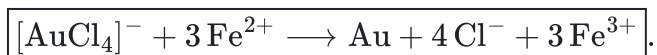
其还原半反应为



亚铁离子被氧化：



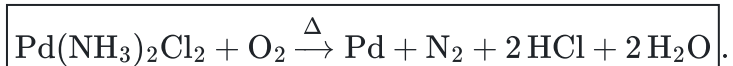
将第二个半反应乘以三，再相加，得到



这里亚铁离子为 [Fe+2]，铁(III)离子为 [Fe+3]，氯离子为 [Cl-]。硫酸根是旁观离子。

6.1(iv)

在空气中完全灼烧的反应可表示为



空气提供的分子反应物为**氧气**， $\text{O}=\text{O}$ 。分子产物为**氮气**， $\text{N}\equiv\text{N}$ ；**氯化氢**，Cl；以及**水**，O。

氧化态变化如下：

涉及的原子	变化	每个配合物的电子得失
两个氨配体中的氮原子	$-3 \rightarrow 0$	共失去 6e^-
钯	$+2 \rightarrow 0$	得到 2e^-
两个氧原子	$0 \rightarrow -2$	共得到 4e^-

因此，氮被氧化，而钯和氧均被还原。氯的氧化态保持为 -1 ，氢的氧化态保持为 $+1$ 。

6.2(i)

根据这些定性现象可确定该元素为**硫**。单质硫通常由**环八硫**组成，其化学式为 S_8 ，SMILES 为 S1SSSSSSS1。其冠状环加热时开环，形成长硫链；SMILES 记录的是环的连接关系，而不是其冠状构象。

这种黄色、对撞击敏感的氮化物为**四氮化四硫**， S_4N_4 ，其局域化成键的笼状结构表示为 S12=NS3=NS2=NS3=N1。其实际结构为非平面笼状结构，具有离域的硫—氮键和较弱的跨环硫—硫相互作用。它可转化为导电的硫—氮材料，这与其实验现象吻合。

质量数据可用于定量核验。根据所给的摩尔质量，

$$\begin{aligned}M(\text{NH}_3) &= 14.007 + 3(1.008) = 17.031 \text{ g mol}^{-1}, \\M(\text{NH}_4\text{Cl}) &= 14.007 + 4(1.008) + 35.453 = 53.492 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned}n(\text{NH}_3) &= \frac{10.90}{17.031} = 0.6400 \text{ mol}, \\n(\text{NH}_4\text{Cl}) &= \frac{25.68}{53.492} = 0.4801 \text{ mol}.\end{aligned}$$

未进入氯化铵的氮原子必定存在于氮化物中。在计算过程中保留更多位数，得到

$$n(\text{氮化物中的 N 原子}) = 0.15994 \text{ mol}.$$

这些氮原子的质量为

$$m(\text{氮化物中的 N}) = (0.15994)(14.007) = 2.240 \text{ g}.$$

因此，

$$m(\text{氮化物中的 A}) = 7.37 - 2.240 = 5.130 \text{ g}.$$

对于题目中的通式，

$$\frac{y}{z} M(\text{A}) = \frac{5.130 \text{ g}}{0.15994 \text{ mol}} = 32.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

已确定的氮化物中硫与氮的原子数之比为 1:1，据此推得硫的摩尔质量约为 32.1 g mol^{-1} ，与硫相符。

组成的数值数据对实验式作出了约束；将该分子氮化物确定为 S_4N_4 ，还利用了题目所描述的化学性质。

6.2(ii)

起始氯化物中的氯全部进入氯化铵。因此

$$n(\text{Cl 原子}) = 0.48007 \text{ mol},$$

且

$$m(\text{Cl}) = (0.48007)(35.453) = 17.020 \text{ g}.$$

因此，起始氯化物中硫的质量为

$$m(\text{氯化物中的 S}) = 24.71 - 17.020 = 7.690 \text{ g}.$$

使用推得的硫的摩尔质量，

$$n(\text{氯化物中的 S}) \simeq \frac{7.690}{32.07} = 0.2398 \text{ mol}.$$

因此，

$$\frac{n(\text{Cl 原子})}{n(\text{S 原子})} \simeq \frac{0.4801}{0.2398} = 2.002 \simeq 2.$$

该氯化物为**二氯化硫**， SCl_2 ，SMILES 为 clsc1。

其余物种为**氨**， NH_3 ，SMILES 为 N，以及**氯化铵**， NH_4Cl ，SMILES 为 [NH4+].[Cl-]。

各产物的物质的量约为

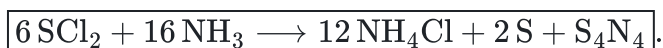
$$n(\text{单质中的 S 原子}) = \frac{2.57}{32.07} = 0.0801 \text{ mol},$$

$$n(\text{S}_4\text{N}_4) = \frac{0.15994}{4} = 0.03998 \text{ mol}.$$

将所有物质的量除以约 0.0400 mol，得到

$$n(\text{SCl}_2) : n(\text{NH}_3) : n(\text{NH}_4\text{Cl}) : n(\text{单质中的 S 原子}) : n(\text{S}_4\text{N}_4) \\ \simeq 6 : 16 : 12 : 2 : 1.$$

因此，按照题目中的记号，配平的方程式为



符号 S 表示宏观的单质硫。若明确以 S_8 表示，同一反应的配平方程式为



所求系数为

$$\boxed{n = 6, m = 16, p = 12, q = 2, r = 1, w = 1, x = 2, y = 4, z = 4}.$$

题给反应物质量之和为 35.61 g，而产物质量之和为 35.62 g。这 0.01 g 的差异与所给质量的精度相符。

6.2(iii)

在二氯化硫中，氯的氧化态为 -1 ，因此硫的氧化态为 $+2$ 。

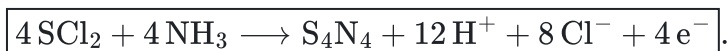
在四氮化四硫中，按通常方法将氮的氧化态指派为 -3 ，则有

$$4x + 4(-3) = 0 \Rightarrow x = +3$$

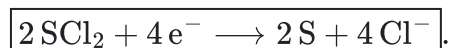
即硫的氧化态为上述数值。单质硫的氧化态为 0。

因此，四个硫原子由 $+2$ 氧化为 $+3$ ，释放四个电子；两个硫原子由 $+2$ 还原为 0，消耗四个电子。氮的氧化态保持为 -3 。

配平的氧化半反应为



相应的还原半反应为



氢离子 H^+ 的 SMILES 为 [H+]。这些质子是配平过程中形式上的中间物种：额外的氨与其结合，形成**铵离子**， NH_4^+ ，SMILES 为 [NH4+]：



将这些方程式相加，并将铵离子与氯离子合并为氯化铵，即可得到



解答已与官方解答核对。

题目 7：氯气膨胀及镍的氨/乙二胺配合物的热力学

7.1 一摩尔可视为遵循理想气体定律的 $\text{Cl}_2(\text{g})$ ，初始温度为 300 K、压力为 $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$ ，在恒定外压 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下膨胀至终态压力 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。膨胀使气体冷却至 239 K（即 Cl_2 的正常沸点），并有 0.100 mol 的 Cl_2 凝结。

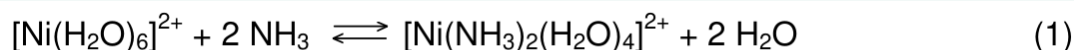
$\text{Cl}_2(\text{l})$ 在正常沸点下的汽化焓为 $20.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的摩尔定容热容为 $C_v = 28.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ， $\text{Cl}_2(\text{l})$ 的密度为 1.56 g cm^{-3} （239 K 时）。假设 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的摩尔定压热容为 $C_p = C_v + R$ 。

(1 atm = $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

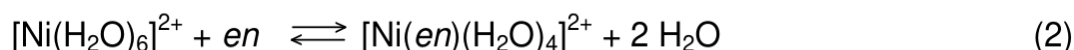
i) 画出 Cl_2 的完整分子轨道能级图，或写出其完整电子组态。预测 Cl_2 的键级，并由此判断该分子具有抗磁性、铁磁性还是顺磁性。

ii) 对于上述变化，计算体系的内能变化 (ΔE) 和熵变 (ΔS_{sys})。

7.2 对于以下在 298 K 的稀水溶液中发生的反应：



$\ln K_c = 11.60$, $\Delta H^0 = -33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

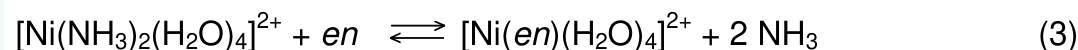


$\ln K_c = 17.78$, $\Delta H^0 = -37.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

注：en 为乙二胺（一种中性双齿配体）

($R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

计算在 298 K 的稀水溶液中发生的反应 [3] 的 ΔG^0 、 ΔS^0 和 K_c ：



题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1(i) 氯气 Cl_2 ，SMILES 为 c1c1，其完整的已占据分子轨道组态如下，其中取 z 轴沿键轴方向。每个 $(\pi np_{x,y})^4$ 表示两个简并轨道，每个轨道各含两个电子。

$$\begin{aligned} &(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 \\ &(\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^4 (\sigma_u^* 2p_z)^2 \\ &(\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u^* 3s)^2 (\sigma_g 3p_z)^2 (\pi_u 3p_{x,y})^4 (\pi_g^* 3p_{x,y})^4. \end{aligned}$$

其键级为 1，具有抗磁性。

- 7.1(ii) 对于整个体系：

$$\Delta E = -3.59 \text{ kJ}, \quad \Delta S_{\text{sys}} = +21.34 \text{ J K}^{-1}.$$

- 7.2 对于 298 K 时的反应 (3):

$$\boxed{\Delta G^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}}, \quad \boxed{\Delta S^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}, \quad \boxed{K_c = 4.83 \times 10^2}.$$

平衡常数采用通常的标准浓度约定。

解答

7.1(i): 电子组态、键级与磁性

每个氯原子提供 17 个电子, 因此 Cl_2 含有 34 个电子。答案部分给出的完整组态涵盖了全部 34 个电子; 反键轨道 $\sigma_u^*(3p_z)$ 为空轨道。

20 个内层电子占据的成键轨道与反键轨道数目相等, 因此它们对键级的贡献相互抵消。在 14 个价电子中:

- 8 个占据成键轨道: $\sigma_g(3s)$ 中有两个, $\sigma_g(3p_z)$ 中有两个, 两个 $\pi_u(3p)$ 轨道中共有四个。
- 6 个占据反键轨道: $\sigma_u^*(3s)$ 中有两个, 两个 $\pi_g^*(3p)$ 轨道中共有四个。

因此,

$$\text{键级} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = \boxed{1}.$$

所有已占据轨道均含有两个电子。不存在未成对电子, 因此该分子具有**抗磁性**。

7.1(ii): 内能变化与熵变

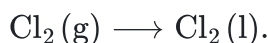
终态体系含有

$$n_g = 0.900 \text{ mol}, \quad n_l = 0.100 \text{ mol},$$

温度为 $T_f = 239 \text{ K}$, 压力为 $P_f = 1 \text{ atm}$ 。

内能和熵都是状态函数。因此, 我们可以沿以下可逆参考路径计算它们的变化:

1. 使初始的 1 mol 气体在 300 K 下从 100 atm 等温膨胀至 1 atm。
2. 使这 1 mol 气体在 1 atm 下从 300 K 冷却至 239 K。
3. 在 239 K、1 atm 下使 0.100 mol 气体可逆凝结:



所需的摩尔热容为

$$C_p = C_v + R = 28.66 + 8.314510 = 36.974510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

内能

对于理想气体, 等温步骤的内能变化为 $\Delta E_1 = 0$ 。冷却步骤的贡献为

$$\Delta E_2 = nC_v(T_f - T_i) = (1.000)(28.66)(239 - 300) = -1748.26 \text{ J}.$$

为将汽化焓换算为内能变化, 使用

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta U_{\text{vap}} + P_f(\bar{V}_g - \bar{V}_l).$$

由于 $P_f \bar{V}_g = RT_f$,

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l.$$

凝结过程的符号相反。因此

$$\Delta E = nC_v(T_f - T_i) - n_l \left(\Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l \right).$$

对于微小的液体体积修正, 采用常用摩尔质量 $M(\text{Cl}_2) \simeq 70.90 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\bar{V}_l = \frac{M}{\rho} = \frac{70.90}{1.56} = 45.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 4.545 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

因此

$$n_l P_f \bar{V}_l \simeq 0.461 \text{ J}.$$

将各项贡献相加,

$$\begin{aligned} \Delta E &= -1748.26 - (0.100) [20420 - (8.314510)(239)] - 0.461 \\ &= -3592.00 \text{ J}. \end{aligned}$$

所以,

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}.$$

熵

对于可逆等温膨胀,

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = (1.000)(8.314510) \ln 100 = 38.2897 \text{ J K}^{-1}.$$

对于恒压冷却,

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = (1.000)(36.974510) \ln \frac{239}{300} = -8.40501 \text{ J K}^{-1}.$$

在正常沸点下, 可逆凝结在恒温条件下释放潜热:

$$\Delta S_3 = -\frac{n_l \Delta H_{\text{vap}}}{T_f} = -\frac{(0.100)(20420)}{239} = -8.54393 \text{ J K}^{-1}.$$

因此

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= 38.2897 - 8.40501 - 8.54393 \\ &= \boxed{+21.34 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

膨胀引起的熵增加超过了冷却和凝结引起的熵减少。尽管实际膨胀是不可逆的, 可逆参考路径仍能给出实际初态与终态之间的熵差。

7.2: 镍配合物的平衡

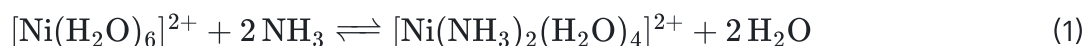
反应中涉及的物种列于下表。配位化合物的 SMILES 使用箭头表示从配位原子指向金属的键。

物种及名称	SMILES
H ₂ O, 水	O
NH ₃ , 氨	N
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ , 乙二胺 (乙烷-1,2-二胺), 缩写为 <i>en</i>	NCCN
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ , 六水合镍(II)离子	[Ni+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]

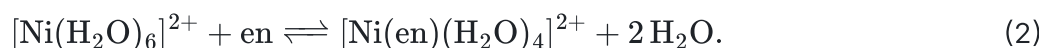
物种及名称	SMILES
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, 四水二氨合镍(II)离子	<chem>[Ni+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2])</chem>
$[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, 四水(乙烷-1,2-二胺)合镍(II)离子	<chem>[Ni+2]1(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[NH2]CC[NH2]->1</chem>

这些配合物具有八面体配位构型。乙二胺通过两个氮原子与相邻的配位位点结合, 形成一个五元螯合环。这些 SMILES 指明了连接关系, 但未指定八面体立体异构体; 题目未区分二氨配合物的顺式和反式构型。

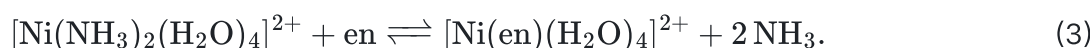
配平后的反应为



和



将反应 (2) 与反应 (1) 的逆反应相加, 消去六水合配合物和水, 得到



相应地,

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0, \quad \Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad K_{c,3} = \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}.$$

平衡常数

$$\ln K_{c,3} = 17.78 - 11.60 = 6.18,$$

所以

$$K_{c,3} = e^{6.18} = 4.83 \times 10^2.$$

此处的浓度均理解为相对于标准浓度的比值, 以满足对数的真数必须无量纲这一要求。

标准吉布斯能变化

$$\begin{aligned} \Delta G_3^0 &= -RT \ln K_{c,3} \\ &= -(8.314510)(298)(6.18) \\ &= -15312.3 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此

$$\Delta G_3^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

标准熵变

首先,

$$\Delta H_3^0 = (-37.2) - (-33.5) = -3.7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

利用 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$,

$$\begin{aligned} \Delta S_3^0 &= \frac{\Delta H_3^0 - \Delta G_3^0}{T} \\ &= \frac{-3700 - (-15312.3)}{298} \\ &= 38.9676 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

所以,

$$\Delta S_3^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

这一有利的熵变与螯合效应一致: 结合一个游离的乙二胺分子会释放两个游离的氨分子。该交换反应还略微放热。

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 8: Pt(100) 上铜单原子层的电沉积

用 H_2SO_4 、 CuSO_4 和蒸馏水配制体积为 100.0 cm^3 的电解液。电解液中 H^+ 和 Cu^{2+} 的浓度分别为 $c(\text{H}^+) = 1.000 \text{ M (mol dm}^{-3})$ 和 $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.000 \times 10^{-2} \text{ M (mol dm}^{-3})$ 。将两个立方体铂电极浸入电解液中。两个电极均为单晶, 且都只有一个 (100) 晶面与电解液接触 (其余五个面用在电解液中稳定的绝缘体进行物理封闭)。每个电极暴露的表面积均为 1.000 cm^2 。电解过程中, 阴极与阳极之间通过的总电荷量为 2.0000 C 。阴极上同时发生两个过程: 外延 (逐层) Cu 层的沉积和 H_2 气体的生成。阳极上生成 O_2 气体。在下列条件下, 将 H_2 气体收集于烧瓶中 (假定气体具有理想气体行为) :

$$T = 273.15 \text{ K 且 } P(\text{H}_2) = 1.01325 \times 10^4 \text{ Pa; H}_2 \text{ 的体积为 } 2.0000 \text{ cm}^3$$

8.1 写出电极上所发生过程的反应方程式。

8.2 计算阴极上生成的 H_2 气体的物质的量以及电极上沉积的 Cu 的物质的量。

8.3 计算 Pt (100) 阴极上形成的 Cu 单原子层的层数。

已知 Pt 的晶格常数为 $a(\text{Pt}) = 3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 。

Pt 和 Cu 均具有 fcc (面心立方) 晶体结构。

摩尔质量和常数:

$$M(\text{H}) = 1.00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cu}) = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 22.4141 \text{ dm}^3$$

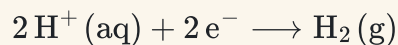
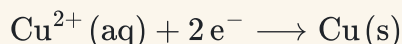
$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

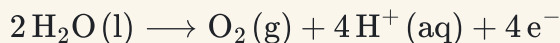
题目译自官方英文原文。

答案

- 8.1 阴极：



阳极：



其中涉及的分子和离子为铜(II)离子 $[\text{Cu}^{2+}]$ 、氢离子 $[\text{H}^{+}]$ 、氢分子 $[\text{H}][\text{H}]$ 、水 $\text{O}=\text{O}$ 和氧分子 $\text{O}=\text{O}$ 。

- 8.2

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}, \quad n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

- 8.3

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ 单原子层} \approx 668 \text{ 单原子层}.$$

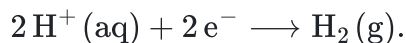
解答

8.1

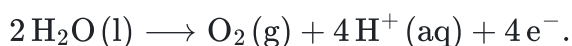
阴极上发生还原反应。每个铜(II)离子得到两个电子，铜的氧化态由 +2 变为 0，并沉积出金属铜：



与此同时，氢离子被还原为氢分子。两个氢离子需要得到两个电子才能形成一个氢分子：



阳极上发生氧化反应。析出的氧气来自水；氧的氧化态由水中的 -2 变为氧分子中的 0。在酸性电解液中配平原子数和电荷，得到：



8.2

题目给出的氢气压力为 $1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，相当于 0.100000 atm 。将气体体积换算为国际单位制单位：

$$V = 2.0000 \text{ cm}^3 = 2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

根据理想气体状态方程，

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(1.01325 \times 10^4 \text{ Pa})(2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} \\ &= 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

这里 $\text{Pa m}^3 = \text{J}$ ，因此所得结果的单位为摩尔。所以，

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

每生成一摩尔氢气和每沉积一摩尔铜，均消耗两摩尔电子。因此，阴极的电荷量平衡关系为

$$Q = 2F n(\text{H}_2) + 2F n(\text{Cu}).$$

通过阳极的总电荷量与通过阴极的相同；阳极的电荷量不应额外计入上述阴极电荷量平衡。因此，

$$\begin{aligned} n(\text{Cu}) &= \frac{Q}{2F} - n(\text{H}_2) \\ &= \frac{2.0000 \text{ C}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} - 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ &= 1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

相减后再进行四舍五入，得到

$$n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

为检验结果的一致性，计算初始铜(II)离子的物质的量：

$$(1.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})(0.1000 \text{ dm}^3) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

该量远足以满足此次沉积所需。

8.3

在本题的外延层模型中，铜单原子层占据 Pt(100) 晶格的表面位点。

考虑 fcc (100) 晶面上一个边长为 a 的正方形。其四个顶点各有一个原子，每个顶点原子由四个这样的正方形共有；另有一个面心原子完全位于该正方形内。因此，每个正方形内的原子数为

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

所以，表面原子密度为

$$\sigma_{(100)} = \frac{2}{a^2} = \frac{2}{(3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}.$$

铜仅沉积在阴极暴露的晶面上。该晶面的面积为 $A = 1.000 \text{ cm}^2$ ，因此一个完整单原子层所含的原子数为

$$N_1 = \sigma_{(100)} A = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ 个原子}.$$

使用未四舍五入的物质的量计算结果，沉积的铜原子总数为

$$\begin{aligned} N_{\text{dep}} &= n(\text{Cu}) N_A \\ &= (1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol})(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 8.6798144 \times 10^{17} \text{ 个原子}. \end{aligned}$$

因此，以单原子层层数表示的沉积量为

$$L = \frac{N_{\text{dep}}}{N_1} = \frac{n(\text{Cu}) N_A a^2}{2A} = 668.11296.$$

所以，

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ 单原子层} \approx 668 \text{ 单原子层}.$$

fcc 晶格及其 (100) 取向描述的是延展的金属晶体；分子 SMILES 不能编码这种表面几何结构。

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。