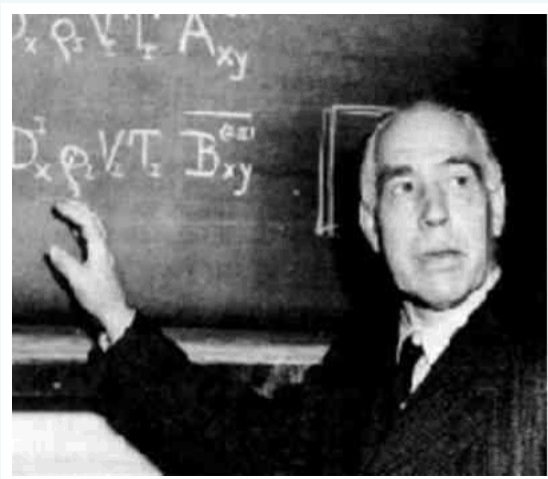


IChO 2001

理论题与解答 · 印度孟买 · 7 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2001/

题目 1: 氢原子与氢分子



尼尔斯·玻尔 (1885–1962)

瑞士教师约翰·雅各布·巴耳末首次将观测到的氢原子线状光谱的波长表示为一个系列。巴耳末的经验公式为

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

其中,

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$$

为里德伯常量, m_e 为电子的质量。尼尔斯·玻尔于1913年从理论上推导出了这一表达式。该公式很容易推广到任意单电子原子或离子。

1.1 计算一次电离的氦 (He^+) 的“巴耳末系”中的最长波长, 以 $\text{\AA}$ 为单位 ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)。计算时忽略原子核的运动。

1.2 对于氢原子从较高能级跃迁至最低能级所产生的谱线系列, 可使用一个与巴耳末公式类似的公式。写出这一公式, 并用它确定氢原子的基态能量, 以 eV 为单位。

“ μ 子氢原子”类似于氢原子, 只是其中的电子被一种较重的粒子—— μ 子所取代。 μ 子的质量约为电子质量的207倍, 而其电荷与电子相同。 μ 子的寿命很短, 但这里忽略其不稳定性。

1.3 确定 μ 子氢原子的最低能量和第一玻尔轨道的半径。计算时忽略原子核的运动。氢原子的第一玻尔轨道半径 (称为玻尔半径, $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{m_e e^2 \pi}$) 为 $0.53 \text{ \AA}$ 。

玻尔理论中“轨道”的经典图像如今已被量子力学中的“轨道”概念所取代。氢原子基态的轨道 $\psi_{1s}(r)$ 为

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

其中, r 为电子到原子核的距离, a_0 为玻尔半径。

1.4 考虑一个半径为 a_0 、厚度为 $0.001a_0$ 的球壳。估算在此球壳内找到电子的概率。内半径为 r 、厚度为很小的 Δr 的球壳体积等于 $4\pi r^2 \Delta r$ 。

H_2 分子可以通过两种不同的通道解离:

- (i) $H_2 \rightarrow H + H$ (two separate hydrogen atoms)
- (ii) $H_2 \rightarrow H^+ + H^-$ (a proton and a hydride ion)

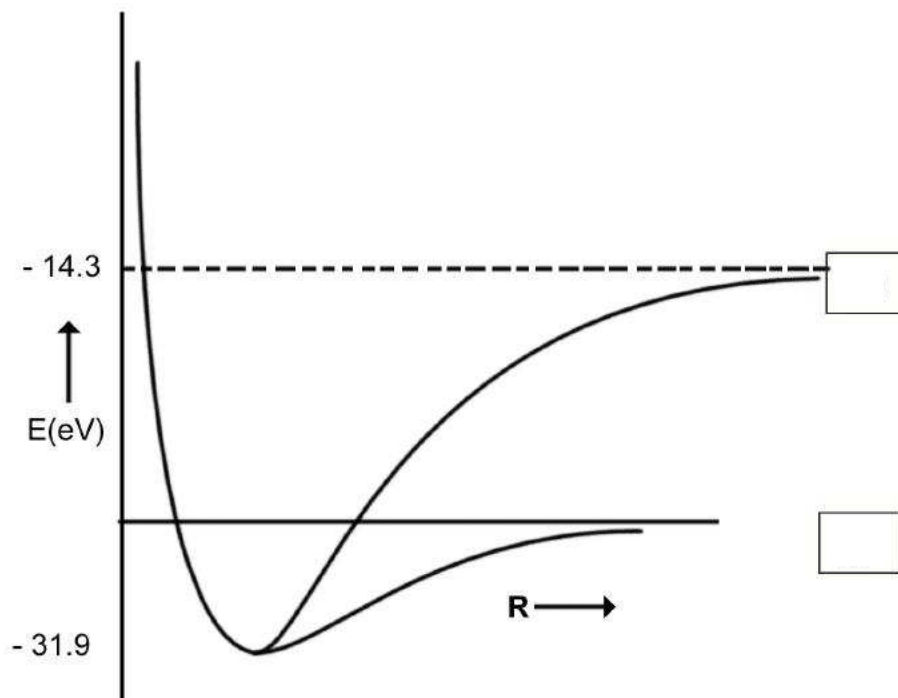
图中示意性地给出了 H_2 的能量 (E) 随核间距 (R) 变化的曲线。原子和分子的能量采用同一标度。

1.5 在下方方框内填入相应的通道标记 (i) 或 (ii)。

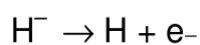
1.6 确定 H_2 分子分别通过以下通道解离时的解离能 (D_e , 以 eV 为单位)

通道 (i)

通道 (ii)



1.7 根据所给数据, 计算下列过程的能量变化



1.8 H^- 是一个双电子原子体系。假设将核电荷数 Z 替换为 Z_{eff} 后，玻尔能量公式对每个电子均适用，计算 H^- 的 Z_{eff} 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 $\lambda_{\text{max}} = 1.641 \times 10^3 \text{ \AA}$ ，对应于 $n = 3 \rightarrow 2$ 跃迁。
- 1.2 $\lambda^{-1} = R_{\text{H}}(1 - n^{-2})$, $n = 2, 3, \dots$; $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ 。
- 1.3 $E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}$; $r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}$ 。
- 1.4 $P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%$ 。
- 1.5 上方方框: (ii)。下方方框: (i)。
- 1.6 通道 (i): $D_e = 4.7 \text{ eV}$ 。通道 (ii): $D_e = 17.6 \text{ eV}$ 。
- 1.7 $\Delta E = +0.7 \text{ eV}$; 需要供给能量。
- 1.8 $Z_{\text{eff}} = 0.725$ 。

解答

下文涉及的物种为氢原子 H , $[\text{H}]$; 氢分子 H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; 一次电离的氦 He^+ , $[\text{He}+]$; 质子 H^+ , $[\text{H}+]$; 以及氢负离子 H^- , $[\text{H}-]$ 。普通 SMILES 无法表示自由电子、电子被 μ 子取代的情形或轨道波函数。

能量以彼此分离的原子核和静止的自由电子为参考零点。数值换算采用 $hc = 1.23984198 \times 10^{-4} \text{ eV cm}$ 。

1.1 — 氦离子巴耳末系中的最长波长

对于核电荷数为 Z 的单电子离子，忽略原子核的运动时，

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right).$$

巴耳末系的 $n_f = 2$ 。其中最长波长对应于最小的跃迁能量，因此 $n_i = 3$ 。对于一次电离的氦， $Z = 2$ ：

$$\frac{1}{\lambda_{\text{max}}} = 4R_{\text{H}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5}{9} R_{\text{H}}.$$

因此，

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{9}{5(109678)} \text{ cm} = 1.64117 \times 10^{-5} \text{ cm}.$$

利用 $1 \text{ cm} = 10^8 \text{ \AA}$,

$$\lambda_{\text{max}} \approx 1641 \text{ \AA}.$$

1.2 — 跃迁至基态及基态能量

终止于 $n_f = 1$ 的跃迁构成莱曼系：

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots}$$

在谱系极限 $n \rightarrow \infty$ 处，电子的初态位于能量为零的电离阈值。因此，

$$0 - E_1 = \frac{hc}{\lambda_{\text{limit}}} = hcR_{\text{H}}.$$

由此得到，

$$E_1 = -hcR_{\text{H}} = -(1.23984198 \times 10^{-4})(109\,678) \text{ eV} = -13.5983 \text{ eV}.$$

所以，

$$\boxed{E_1 \approx -13.6 \text{ eV}}.$$

负号表明电子处于束缚态。

1.3 — μ 子氢

对于固定的原子核以及绕核运动、质量为 m 、电荷为 $-e$ 的粒子，玻尔公式给出

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}.$$

因此，结合能的大小与 m 成正比，而半径与 m 成反比。代入 $m_\mu = 207m_e$ ，

$$E_1^{(\mu)} = 207E_1^{(\text{H})} = 207(-13.5983) \text{ eV} \approx -2814.9 \text{ eV}.$$

因此，

$$\boxed{E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}}.$$

第一轨道的半径为

$$r_1^{(\mu)} = \frac{a_0}{207} = \frac{0.53}{207} \text{ \AA} = 2.5604 \times 10^{-3} \text{ \AA}.$$

按所给玻尔半径的精度取值，

$$\boxed{r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}}.$$

1.4 — 球壳内的概率

概率密度为波函数模的平方：

$$|\Psi_{1s}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}.$$

对于足够薄的球壳，

$$P \approx |\Psi_{1s}(r)|^2 4\pi r^2 \Delta r.$$

当 $r = a_0$ 、 $\Delta r = 0.001a_0$ 时，

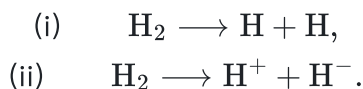
$$\begin{aligned} P &\approx \frac{e^{-2}}{\pi a_0^3} 4\pi a_0^2 (0.001a_0) \\ &= 0.004e^{-2} \\ &= 5.4134 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

因此，

$$P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%.$$

1.5 — 解离通道的判定

两个配平的解离方程式为



对于通道 (i)，两个相距无穷远的基态氢原子的能量为

$$E_{\infty}^{(i)} = 2E_1^{(\text{H})} \approx 2(-13.6) = -27.2 \text{ eV}.$$

这必然对应于下方的渐近线。因此，能量为 -14.3 eV 的上方渐近线对应于通道 (ii)。

在上方方框内填入 (ii)，在下方方框内填入 (i)。

对于离子通道，裸质子的电子能量为零，因此由上方渐近线还可确定

$$E(\text{H}^-) = -14.3 \text{ eV}.$$

1.6 — 解离能

分子势能的最小值为

$$E_{\min}(\text{H}_2) = -31.9 \text{ eV}.$$

各通道的解离能均为产物渐近线的能量减去该最小值。

对于通道 (i)，

$$\begin{aligned} & \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}, \\ D_e^{(i)} &= -27.2 - (-31.9) = \boxed{4.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

对于通道 (ii)，

$$\begin{aligned} & \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-, \\ D_e^{(ii)} &= -14.3 - (-31.9) = \boxed{17.6 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

将这些数值填入通道 (i) 和通道 (ii) 对应的答案框中。

1.7 — 氢负离子的电子脱离

配平后的过程为



取脱离后的自由电子能量为零，

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{H}) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}^-) \\ &= -13.6 + 0 - (-14.3) \\ &= \boxed{+0.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

在这一过程中，每个氢负离子需要吸收 0.7 eV 的能量。

1.8 — 氢负离子的有效核电荷数

在题目规定的模型中，两个电子均占据 $n = 1$ 能级，每个电子的能量为

$$E_{\text{电子}} = -13.6 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

因此，总能量为

$$E(\text{H}^-) = 2(-13.6 Z_{\text{eff}}^2) = -27.2 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

令其等于从图中得到的能量,

$$-27.2Z_{\text{eff}}^2 = -14.3,$$

于是

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{14.3}{27.2}} = 0.725.$$

其值小于 1, 表示在此模型中, 另一个电子对质子的吸引作用产生了屏蔽。

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: 磷酸

磷酸在化肥工业中具有重要意义。此外, 磷酸及其各种盐在金属处理、食品、洗涤剂 and 牙膏工业中也有多种用途。

2.1 磷酸在 25 ° C 时逐级解离的三个 pK 值为:

$$pK_{1a} = 2.12$$

$$pK_{2a} = 7.21$$

$$pK_{3a} = 12.32$$

写出磷酸二氢根离子的共轭碱, 并确定其 pK_b 值。

许多软饮料 (如可乐和根汁汽水) 中广泛使用少量磷酸来赋予饮料酸味或酸涩味。某种可乐的密度为 1.00 g cm^{-3} , 其中磷酸的质量分数为 0.05 %。

2.2 求该可乐的 pH (忽略磷酸的第二级和第三级解离)。假设可乐的酸性仅由磷酸引起。

2.3 磷酸可用作农业肥料。向土壤水悬浮液中加入 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的磷酸, 测得 pH 为 7.00。

求溶液中所有不同磷酸物种的分布分数。假设土壤中的任何组分均不与任何磷酸物种发生相互作用。

2.4 锌是植物生长必需的微量营养元素。植物只能吸收水溶性形式的锌。在某一 $pH = 7.0$ 的土壤水溶液中, 发现磷酸锌是锌和磷酸根的唯一来源。计算溶液中 $[\text{Zn}^{2+}]$ 和 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 离子的浓度。磷酸锌的 K_{sp} 为 9.1×10^{-33} 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 共轭碱为磷酸氢根离子, HPO_4^{2-} , SMILES 为 O=P([O-])([O-])O。

$$pK_b = 6.79$$

- 2.2:

$$\text{pH} \approx 2.46$$

- 2.3: 以 C_T 表示溶解态磷酸物种的总浓度, 各物种的无量纲分布分数为:

物种	SMILES	分布分数, $[\text{物种}]/C_T$
磷酸, H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	8.15×10^{-6}
磷酸二氢根离子, H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>	$0.618578 \approx 0.619$
磷酸氢根离子, HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>	$0.381412 \approx 0.381$
磷酸根离子, PO_4^{3-}	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.83×10^{-6}

- **2.4:** 对于锌(II)离子 Zn^{2+} (SMILES 为 [Zn+2]) 和磷酸根离子:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

解答

用浓度代替活度, 并采用 25°C 时的 $pK_w = 14.00$ 。平衡中出现的其他物种有水 H_2O , SMILES 为 o; 水合氢离子 H_3O^+ , SMILES 为 [OH3+]; 以及氢氧根离子 OH^- , SMILES 为 [OH-]。

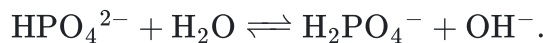
上述磷酸物种的 SMILES 表示特定的路易斯结构, 并不表示共振离域。

2.1

移去一个质子即可形成共轭碱。因此, 磷酸二氢根离子失去一个质子后生成磷酸氢根离子:



这是磷酸的**第二级**解离, 因此其酸解离常数为 K_{2a} 。相应的碱反应为



对于这一共轭酸碱对,

$$K_{2a}K_b = K_w,$$

因此

$$pK_b = pK_w - pK_{2a} = 14.00 - 7.21 = 6.79.$$

2.2

一升可乐的质量为

$$m = (1000 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 1000 \text{ g}.$$

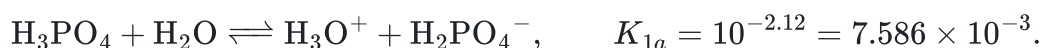
其中所含磷酸的质量为

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0.05}{100}(1000 \text{ g}) = 0.50 \text{ g}.$$

采用 $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}$, 磷酸的分析浓度为

$$C = \frac{0.50 \text{ g}}{(98.0 \text{ g mol}^{-1})(1.00 \text{ L})} = 5.102 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

仅考虑第一级解离,



令 $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ 。忽略水在这一酸性溶液中的电离贡献,

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x, \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = C - x.$$

于是

$$K_{1a} = \frac{x^2}{C - x},$$

所以

$$x^2 + K_{1a}x - K_{1a}C = 0.$$

取正根得

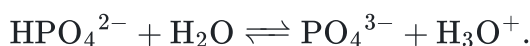
$$x = \frac{-K_{1a} + \sqrt{K_{1a}^2 + 4K_{1a}C}}{2} = 3.493 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

此处 $x/C \approx 0.685$, 因此不宜采用 $C - x \approx C$ 的近似。故

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.493 \times 10^{-3}) = 2.46}.$$

2.3

第三级解离如下, 与上文已列出的平衡共同构成完整的逐级解离平衡:



为简便起见, 记 $K_1 = K_{1a}$ 、 $K_2 = K_{2a}$ 和 $K_3 = K_{3a}$ 。其数值为

$$K_1 = 7.586 \times 10^{-3}, \quad K_2 = 6.166 \times 10^{-8}, \quad K_3 = 4.786 \times 10^{-13}.$$

在指定的 pH 下,

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

由各级解离平衡得

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1}{h}, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{h}, \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_3}{h}.$$

磷酸物种的物料衡算式为

$$C_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}].$$

定义

$$D = h^3 + K_1h^2 + K_1K_2h + K_1K_2K_3,$$

即可直接得到各物种的分布分数:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_T} = \frac{h^3}{D} = 8.15445 \times 10^{-6}, \\ \alpha_1 &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_T} = \frac{K_1h^2}{D} = 0.61857795, \\ \alpha_2 &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2h}{D} = 0.38141207, \\ \alpha_3 &= \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2K_3}{D} = 1.82555 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

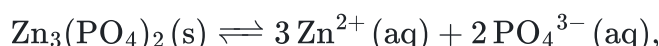
这些分布分数之和为 1。在 pH 固定时, C_T 在分布分数的表达式中约去。对于题给的 $C_T = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 相应的浓度为:

物种	浓度 / mol L ⁻¹
H ₃ PO ₄	8.15 × 10 ⁻⁹
H ₂ PO ₄ ⁻	6.19 × 10 ⁻⁴
HPO ₄ ²⁻	3.81 × 10 ⁻⁴
PO ₄ ³⁻	1.83 × 10 ⁻⁹

2.4

根据电中性要求，磷酸锌的化学式为 Zn₃(PO₄)₂：三个锌(II)离子的电荷与两个磷酸根离子的电荷相抵消。其组成离子的 SMILES 为 [Zn+2].[Zn+2].[Zn+2].O=P([O-])([O-])[O-].O=P([O-])([O-])[O-]；该表示法并不指定其晶格结构。

溶解平衡为



其溶度积为

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

令 s 为磷酸锌的摩尔溶解度。在给定的平衡模型中，将溶解态锌视为 Zn²⁺。由于该固体是锌和磷酸根的唯一来源，

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s, \quad C_T = 2s.$$

溶解态磷酸物种分布于全部四种质子化状态。在 pH 为 7.0 时，由 2.3 部分得

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = 1.82555 \times 10^{-6},$$

所以

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3.$$

因此，

$$K_{\text{sp}} = (3s)^3 (2s\alpha_3)^2 = 108\alpha_3^2 s^5.$$

于是，

$$s = \left[\frac{9.1 \times 10^{-33}}{108(1.82555 \times 10^{-6})^2} \right]^{1/5} = 3.02389 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

所求浓度为

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

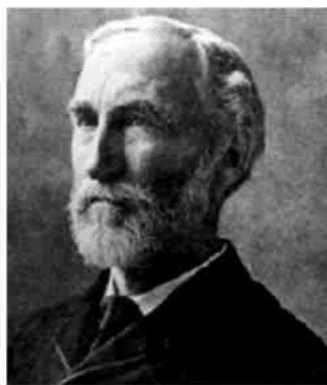
和

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3 = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

使用未经舍入的浓度可复算得到 $[\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 9.1 \times 10^{-33}$ 。

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

题目 3：热力学第二定律



J.W.Gibbs (1839 –1903)

J.W.Gibbs (1839 –1903)

热力学第二定律是一条基本科学定律。本题讨论理想气体、相变和化学平衡的热力学。

3.00 mol 的 CO_2 气体在恒定外压 1.00 bar 下等温膨胀（与环境保持热接触；温度 = 15 ° C）。气体的初始体积和最终体积分别为 10.0 dm³ 和 30.0 dm³。

3.1 对于体系的熵变 (ΔS_{sys}) 和环境的熵变 (ΔS_{sur})，选择正确的选项：

	ΔS_{sys}	ΔS_{sur}	
(a)	> 0	= 0	☐
(b)	< 0	> 0	☐
(c)	> 0	< 0	☐
(d)	= 0	= 0	☐

（在正确的方框内打 X。）

3.2 假设 CO_2 为理想气体，计算 ΔS_{sys} 。

3.3 计算 ΔS_{sur} 。

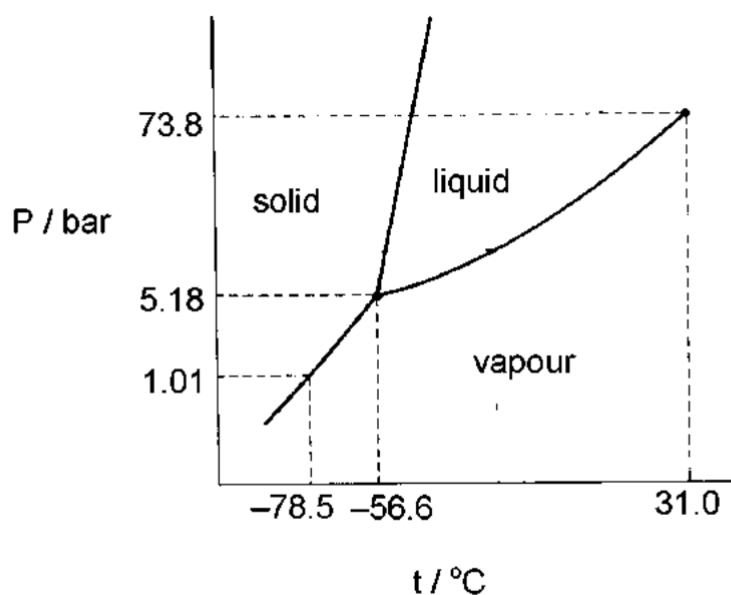
3.4 计算宇宙的熵变。

你的答案是否符合热力学第二定律？

（在正确的方框内打 X。）

☐ 是 ☐ 否

下面给出了 CO_2 的压力–温度相图示意图。该图未按比例绘制。



Phase diagram of CO₂

CO₂ 的相图

3.5 将初始压力为 4.0 bar、温度为 10.0 °C 的 CO₂ 气体恒压冷却。在此过程中，

- (a) 它先变为液相，再变为固相。□
- (b) 它不经过液相，直接变为固相。□

3.6 从与上述 (3.5 中) 相同的压力和温度出发，对 CO₂ 进行等温压缩。在此过程中，

- (a) 它先变为液相，再变为固相。□
- (b) 它不经过液相，直接变为固相。□

3.7 根据相图中给出的数据，计算 CO₂ 的摩尔升华焓变。写出所用的公式。

3.8 广泛用于有机合成的 CO 气体可通过 CO₂ 气体与石墨反应制得。利用下列数据，说明该反应在 298.15 K 时的平衡常数小于 1。

在 298.15 K 时

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CO ₂ (g)	-393.51	213.79
CO (g)	-110.53	197.66
C(graphite)		5.74

3.9 估算该反应的平衡常数等于 1 时的温度。忽略热力学数据随温度的微小变化。

3.10 在保持约 800 °C、总压为 5.0 bar 的反应器中，使 CO₂ 与过量的炽热石墨发生上述 (3.8 中的) 反应。在这些条件下，平衡常数 K_p 为 10.0。计算平衡时 CO 的分压。

题目译自官方英文原文。

答案

• 3.1: (c): $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, $\Delta S_{\text{sur}} < 0$ 。在方框 (c) 内打 X。

• 3.2: $\Delta S_{\text{sys}} = +27.4 \text{ J K}^{-1}$ 。

• 3.3: $\Delta S_{\text{sur}} = -6.94 \text{ J K}^{-1}$ 。

• 3.4: $\Delta S_{\text{univ}} = +20.5 \text{ J K}^{-1}$ 。在是的方框内打 X。

• 3.5: (b): 二氧化碳 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) 直接从气态变为固态。

• 3.6: (a): 压缩程度足够大时, 气态 $\rightarrow$ 液态 $\rightarrow$ 固态。

• 3.7: $\Delta_{\text{sub}} H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, 所用公式为

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

• 3.8: $\Delta_r G^\circ = +120.04 \text{ kJ mol}^{-1}$, 由此得到 $K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1$ 。

• 3.9: $T \approx 981 \text{ K} \approx 708^\circ\text{C}$ 。

• 3.10: 一氧化碳 ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$): $p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}$ 。

解答

本题所涉及的分子物种为二氧化碳, CO_2 , SMILES 为 $\text{o}=\text{c}=\text{o}$, 以及一氧化碳, CO , SMILES 为 $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ 。石墨具有延展的碳晶格结构, 无法用单个有限分子的 SMILES 表示。

采用 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $1 \text{ bar dm}^3 = 100 \text{ J}$ 。

3.1

等温膨胀使理想气体的熵增加, 因为气体可占据的体积增大。

气体克服外压做功。在恒温下, 其内能保持不变, 因此它从环境吸热。所以环境的熵减少。

因此,

$$\Delta S_{\text{sys}} > 0, \quad \Delta S_{\text{sur}} < 0.$$

在方框 (c) 内打 X。

3.2

熵是状态函数, 因此可以沿连接指定初态和终态的可逆等温路径计算体系的熵变:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

因此,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= (3.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln\left(\frac{30.0}{10.0}\right) \\ &= +27.4 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

实际膨胀过程是不可逆的; 实际吸热量除以温度并不等于体系的熵变。

3.3

采用以 w 表示外界对气体所做功的约定,

$$w = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i).$$

因此,

$$\begin{aligned} w &= -(1.00 \text{ bar})(30.0 - 10.0) \text{ dm}^3 \\ &= -20.0 \text{ bar dm}^3 \\ &= -2.00 \times 10^3 \text{ J}. \end{aligned}$$

对于理想气体, 内能只取决于温度。由于膨胀是等温的,

$$\Delta U = q_{\text{sys}} + w = 0,$$

因此

$$q_{\text{sys}} = -w = +2.00 \times 10^3 \text{ J}.$$

环境在以下恒定温度下提供这部分热量:

$$T_{\text{sur}} = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}.$$

所以,

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{sur}}} = \frac{-2.00 \times 10^3}{288.15} = \boxed{-6.94 \text{ J K}^{-1}}.$$

3.4

宇宙的熵变等于体系与环境的熵变之和:

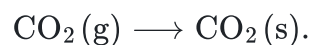
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= 27.4016 - 6.94083 \\ &= \boxed{+20.5 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

该值为正, 符合热力学第二定律, 并表明不可逆膨胀过程中存在熵产生。在是的方框内打 X。

3.5

压力 4.0 bar 低于三相点压力 5.18 bar。因此, 沿这条恒压冷却路径不存在稳定的液相。

在相图上沿 4.0 bar 向左移动, 会穿过气-固相界线。二氧化碳直接凝华为固体:

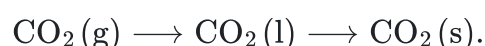


在方框 (b) 内打 X。

3.6

温度 10.0 °C 高于三相点温度 -56.6 °C, 低于临界温度 31.0 °C。

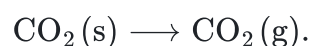
在该恒定温度下增大压力, 首先会穿过气-液相界线, 使气体凝结。继续压缩至足够高的压力时, 会穿过斜率为正的固-液相界线, 使液体凝固:



在方框 (a) 内打 X。

3.7

升华过程为



将蒸气近似视为理想气体，忽略相对于蒸气摩尔体积而言很小的固体摩尔体积，并将升华焓视为在该温度区间内保持不变。此时，克劳修斯-克拉佩龙方程的积分形式为

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

固-气平衡曲线上的两点为

$$\begin{aligned} P_1 &= 1.01 \text{ bar}, & T_1 &= -78.5 + 273.15 = 194.65 \text{ K}, \\ P_2 &= 5.18 \text{ bar}, & T_2 &= -56.6 + 273.15 = 216.55 \text{ K}. \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sub}}H_m &= \frac{R \ln(P_2/P_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \\ &= \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(5.18/1.01)}{(1/194.65 - 1/216.55) \text{ K}^{-1}} \\ &= 2.6161 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

所以，

$$\boxed{\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

正号表示升华过程中吸收热量。

3.8

配平后的反应方程式为



石墨是碳单质的标准态，因此其标准生成焓为零。标准反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\ &= 2(-110.53) - (-393.51) - 0 \\ &= \boxed{+172.45 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

标准反应熵为

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\ &= 2(197.66) - 213.79 - 5.74 \\ &= \boxed{+175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

在 298.15 K 时，

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 172.45 - (298.15)(0.17579) \\ &= \boxed{+120.04 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

由于

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

标准反应吉布斯能为正意味着 $K < 1$ 。代入数值得

$$\ln K = -\frac{120038.2}{(8.314)(298.15)} = -48.4256,$$

所以

$$K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1.$$

3.9

当 $K = 1$ 时,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln 1 = 0.$$

忽略反应焓和反应熵对温度的依赖性,

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

因此

$$\begin{aligned} T &= \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \\ &= \frac{172450 \text{ J mol}^{-1}}{175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \\ &= \boxed{981 \text{ K}}. \end{aligned}$$

用摄氏温度表示,

$$\boxed{t \approx 708^\circ \text{C}}.$$

3.10

对于反应



纯石墨的活度为 1。采用理想气体分压, 并取 $p^\circ = 1 \text{ bar}$,

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^2}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\circ}.$$

气体中只有一氧化碳和二氧化碳, 因此

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 5.0 \text{ bar}.$$

令 $x = p_{\text{CO}}/p^\circ$ 。则 $p_{\text{CO}_2}/p^\circ = 5.0 - x$, 由给定的平衡常数可得

$$10.0 = \frac{x^2}{5.0 - x}.$$

整理得

$$x^2 + 10.0x - 50.0 = 0.$$

具有物理意义的根为

$$x = \frac{-10.0 + \sqrt{10.0^2 + 4(50.0)}}{2} = 3.66025.$$

因此,

$$\boxed{p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}}.$$

相应的二氧化碳分压为 1.34 bar, 这些数值同时满足总压条件和平衡关系式。

解答已与官方解答核对。

题目 4：独居石中的钍、铀和铅



Beach Sand Mineral in Kerala

喀拉拉邦的海滨砂矿物

独居石是一种富含钍的海滨砂矿物，在印度喀拉拉邦大量分布。典型的独居石样品含有约 9 % 的 ThO_2 和 0.35 % 的 U_3O_8 。 ^{208}Pb 和 ^{206}Pb 分别是 ^{232}Th 和 ^{238}U 放射性衰变系的稳定最终产物。独居石中发现的所有铅 (Pb) 均由放射性衰变产生。

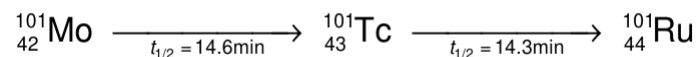
通过质谱法测得某独居石样品中的同位素原子数比 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 为 0.104。 ^{232}Th 和 ^{238}U 的半衰期分别为 1.41×10^{10} 年和 4.47×10^9 年。假设自独居石矿物形成以来， ^{208}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{232}Th 和 ^{238}U 始终完全保留在该独居石样品中。

4.1 计算该独居石样品的年龄（自形成以来经过的时间）。

4.2 估算该独居石样品中的同位素原子数比 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 。

4.3 钍-232 是一种可用于核能的可转换材料。在热中子辐照下，它吸收一个中子，生成的同位素通过连续的 β^- 衰变形成 ^{233}U 。写出由 ^{232}Th 生成 ^{233}U 的核反应方程式。

^{233}U 发生核裂变时，会形成由多种放射性裂变产物组成的复杂混合物。裂变产物 ^{101}Mo 最初按如下所示的方式发生放射性衰变：



4.4 一份新制备的放射化学纯 ^{101}Mo 样品最初含有 5000 个 ^{101}Mo 原子。下列各核素：

i) ^{101}Mo

ii) ^{101}Tc

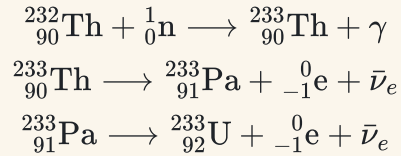
iii) ^{101}Ru

在 14.6 min 后的样品中分别有多少个原子？

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: 2.01×10^9 年。
- 4.2: $N(^{206}\text{Pb})/N(^{238}\text{U}) = 0.366$ 。
- 4.3: 中子俘获产生钍-233, 后者经过两次连续的 β^- 衰变, 经由镤-233 转变为铀-233:



- 4.4: 期望原子数, 四舍五入至整数: (i) 2500 个 ^{101}Mo 原子; (ii) 1720 个 ^{101}Tc 原子; (iii) 780 个 ^{101}Ru 原子。

解答

4.1 — 独居石的年龄

认为放射成因铅自矿物形成以来不断积累, 初始时不含铅, 且衰变链中间核素的积累可忽略不计。每个完成其衰变链的母核都会产生一个铅核。

设 P_0 为母体原子的初始数目, P 为其现有数目, D 为放射成因子体原子的数目。根据放射性衰变规律, 得到

$$P = P_0 e^{-\lambda t}, \quad D = P_0 - P, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

因此,

$$\frac{D}{P} = \frac{P_0 - P}{P} = e^{\lambda t} - 1,$$

从而

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{D}{P} \right).$$

对于钍-232-铅-208 体系,

$$t = \frac{1.41 \times 10^{10} \text{ years}}{\ln 2} \ln(1 + 0.104) = 2.0126364 \times 10^9 \text{ years}.$$

因此,

$$t = 2.01 \times 10^9 \text{ years}.$$

4.2 — 铅-206/铀-238 原子数比

铀体系经历了相同的时间。因此,

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = e^{\lambda_U t} - 1, \quad \lambda_U = \frac{\ln 2}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}.$$

使用 4.1 中未经舍入的年龄,

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = \exp\left(\frac{\ln 2 (2.0126364 \times 10^9 \text{ years})}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}\right) - 1 = 0.366281.$$

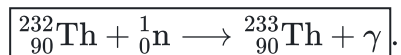
所以,

$$\boxed{\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = 0.366}.$$

这些计算不需要氧化物的质量百分数, 因为所需的量是子体与母体的原子数比。

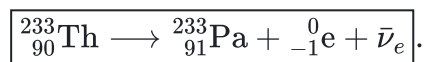
4.3 — 铀-233 的形成

中子俘获使质量数增加一, 而不改变原子序数。因此, 钍-232 形成钍-233:

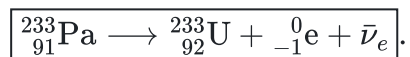


在每次 β^- 衰变中, 一个中子转变为一个质子, 同时发射一个电子和一个电子反中微子。质量数保持不变, 而原子序数增加一。

因此, 钍-233 ($Z = 90$) 首先形成镤-233 ($Z = 91$):



随后, 镤-233 形成铀-233 ($Z = 92$):



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

4.4 — 钼-101 和锝-101 的连续衰变

设 N_1, N_2, N_3 分别表示 ^{101}Mo 、 ^{101}Tc 和 ^{101}Ru 的原子数。初始时,

$$N_1(0) = N_0 = 5000, \quad N_2(0) = N_3(0) = 0.$$

衰变常数为

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{14.6 \text{ min}} = 0.0474758 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_2 = \frac{\ln 2}{14.3 \text{ min}} = 0.0484718 \text{ min}^{-1}.$$

(i) 钼-101

经过钼的一个半衰期后,

$$N_1(14.6 \text{ min}) = N_0 e^{-\lambda_1 t} = 5000 \left(\frac{1}{2}\right).$$

因此,

$$\boxed{N_1 = 2500 \text{ 个原子}}.$$

(ii) 锝-101

锝由钼衰变产生, 同时又因自身衰变而消耗:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2.$$

利用 $N_2(0) = 0$, 积分得到

$$N_2(t) = N_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}).$$

当 $t = 14.6 \text{ min}$ 时, 上式变为

$$N_2 = 5000 \frac{14.3}{14.6 - 14.3} \left(\frac{1}{2} - 2^{-14.6/14.3} \right) = 1720.3295.$$

因此,

$$N_2 \approx 1720 \text{ 个原子}.$$

(iii) 钷-101

每一步衰变都保留一个重核, 而钷是给定衰变链的最终产物。因此,

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0.$$

因此,

$$N_3 = 5000 - 2500 - 1720.3295 = 779.6705,$$

所以

$$N_3 \approx 780 \text{ 个原子}.$$

这些数值是期望原子数; 单个原子的放射性衰变具有随机性。

解答已与官方解答核对。

题目 5: 卤素化学

卤素之间以及卤素与多种其他元素的反应可生成大量结构、成键方式和化学行为各异的化合物。金属卤化物、卤素衍生物和卤素互化物是卤素化合物的主要类型。

(A) 摄影

黑白照相胶片是在醋酸纤维素等片基上涂有溴化银涂层的胶片。

5.1 写出光照射到胶片上涂覆的 AgBr(s) 时发生的光化学反应。

5.2 在显影过程中, 利用硫代硫酸钠溶液对 Ag(I) 的配合作用, 将未曝光的 AgBr 洗去。写出这一化学反应。

5.3 这些洗液通常作为废液处理。然而, 向其中加入氰化物, 再加入锌, 即可回收金属银。写出涉及的反应。

(B) 构型、光谱与反应性

反应性最强的卤素氟在受控条件下与其他卤素 Cl_2 、 Br_2 和 I_2 反应, 分别生成四原子、六原子和八原子分子。

5.4 根据 VSEPR 理论, 写出这些卤素互化物分子的化学式和三维结构。适用时, 标明中心原子上孤电子对的空间分布。

将碘蒸气与氯气的混合物通入质谱仪, 得到两组 (A 和 B) 质谱峰, 分别对应两种化学物种的分子离子, 其 m/z 为:

A: 162, 164

B: 464, 466, 468, 470, 472, 474, 476

5.5 确定与 $m/z = 162$, 164, 466 和 476 对应的分子物种。画出最重物种 ($m/z = 476$) 的结构, 清楚标明 I (碘) 原子上的孤电子对。标出每种物种的同位素组成。

在水溶液中, 氯气将硫代硫酸钠氧化为一种含有最高氧化态硫的离子。

5.6 写出这一反应的化学方程式。

5.7 写出硫代硫酸根离子的路易斯电子点式。圈出氧化态较低的硫原子。

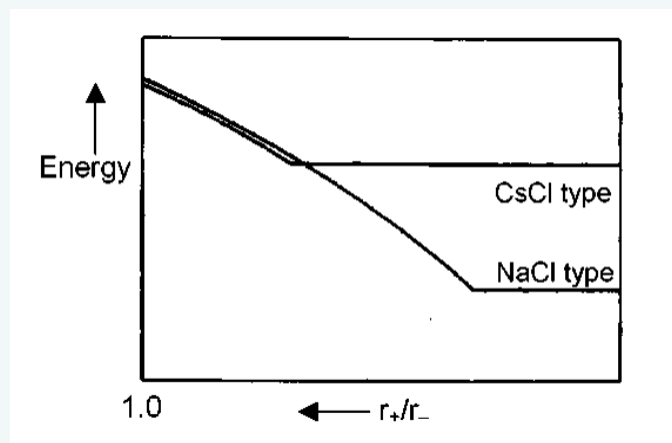
5.8 二氧化氯与氢氧化钠发生如下反应。确定产物 X 和 Y (两者均含氯), 并配平方程式。

5.9 氯气与碱的反应用于制造漂白剂。写出生成漂白剂的化学反应。

5.10 写出漂白剂中氯的氧化态。

(C) 碱金属卤化物与 X 射线晶体学

X 射线晶体学揭示了金属卤化物结构的许多方面。半径比 (r_+/r_-) 是解释其结构和稳定性的一个有用参数。下表列出了一些碱金属卤化物的半径比 (r_+/r_-), 图中示意了 NaCl 型和 CsCl 型晶体结构随半径比的变化 (保持 r_- 不变)。



	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cl ⁻	0.33	0.52	0.74	0.82	0.93
Br ⁻	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I ⁻	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78

5.11 对于给定的阴离子, NaCl 型结构的曲线在较低的 r_+/r_- 值处趋于水平, 这是因为

(a) 阳离子沿面对角线方向彼此接触。 ☐

(b) 阴离子沿面对角线方向彼此接触。 ☐

(c) 阳离子与阴离子沿晶胞棱边方向接触。 ☐

(在正确的方框中标记 X。)

5.12 在卤化物 LiBr、NaBr 和 RbBr 中, 哪一种可能随温度和 / 或压力的变化而发生从 NaCl 型到 CsCl 型结构的相变?

5.13 通过计算求出 CsCl 型结构的能量开始趋于恒定时的半径比 (r_+/r_-)。

5.14 使用 $\text{CuK}\alpha$ X 射线 ($\lambda = 154 \text{ nm}$) 时, 观测到 KCl 晶体 (面心立方结构) 在角度 (θ) 为 14.2° 时产生衍射。已知 (i) 衍射来自满足 $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ 的晶面, (ii) 在立方晶体中, $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, 其中“d”为相邻 hkl 晶面之间的距离, “a”为晶格参数, 以及 (iii) 面心立方结构只有 hkl (米勒) 指数“全奇”或“全偶”的晶面才能产生反射, 计算 KCl 的晶格参数“a”。

5.15 在下表中填写 KCl 晶格中一个 K^+ 离子的第 2nd 近邻和第 3rd 近邻的所需信息。

第 2 nd 近邻			第 3 rd 近邻		
数目	电荷符号	距离 (pm)	数目	电荷符号	距离 (pm)

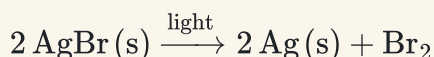
5.16 确定 KCl 结构可能出现的最小衍射角 θ 。

题目译自官方英文原文。

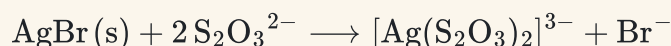
答案

名称、SMILES、结构描述和推导见下文解答中的对应部分。

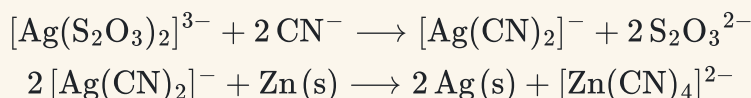
- 5.1



- 5.2



- 5.3



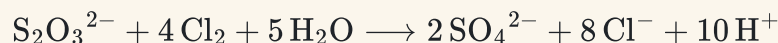
- 5.4 ClF_3 : T 形, 两个孤电子对位于赤道位置; BrF_5 : 四方锥形, 一个孤电子对位于顶端氟原子的对面; IF_7 : 五角双锥形, 碘原子上无孤电子对。

- 5.5 分子离子的同位素组成为

m/z	组成
162	$[\text{}^{127}\text{I} \text{}^{35}\text{Cl}]^+\bullet$
164	$[\text{}^{127}\text{I} \text{}^{37}\text{Cl}]^+\bullet$
466	$[\text{}^{127}\text{I}_2 \text{}^{35}\text{Cl}_5 \text{}^{37}\text{Cl}]^+\bullet$
476	$[\text{}^{127}\text{I}_2 \text{}^{37}\text{Cl}_6]^+\bullet$

较重的物种来自平面形的三氯化碘二聚体 I_2Cl_6 , 其中有两个桥联氯原子。中性母体中的每个碘原子上均有两个垂直于分子平面的孤电子对。

- 5.6



- 5.7 一个路易斯共振式为 $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$ 。圈出末端硫原子: 其氧化态为 -1 ; 中心硫原子的氧化态为 $+5$ 。

- 5.8 产物为亚氯酸钠和氯酸钠:



• 5.9



使用冷的稀碱溶液。

- 5.10 氯在次氯酸盐中的氧化态为 +1，在同时生成的氯化物中的氧化态为 -1。在起漂白作用的化合物 NaClO 本身中，氯的氧化态为 +1。
- 5.11 (b) 阴离子沿面对角线方向彼此接触。
- 5.12 RbBr。
- 5.13

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

- 5.14 严格采用题面印出的 $\lambda = 154 \text{ nm}$:

$$a = 628 \text{ nm}.$$

采用题目显然意指的波长 $\lambda = 154 \text{ pm}$:

$$a = 628 \text{ pm}.$$

- 5.15 第二近邻: 12 个 K^+ 离子, 距离为 $a/\sqrt{2}$ 。第三近邻: 8 个 Cl^- 离子, 距离为 $\sqrt{3}a/2$ 。若 $\lambda = 154 \text{ pm}$, 距离分别为 444 pm 和 544 pm; 若使用题面印出的波长, 则分别为 $4.44 \times 10^5 \text{ pm}$ 和 $5.44 \times 10^5 \text{ pm}$ 。
- 5.16

$$\theta_{\min} = 12.3^\circ$$

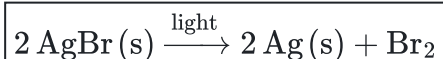
根据题给的面心立方结构选择定则, 由 (111) 反射得到。

解答

SMILES 表示原子间的连接关系, 而不表示下文描述的空间排列或孤电子对。对于离子固体, 用点号分隔的 SMILES 表示离子式单元, 而不是晶格。配合物采用配位键 SMILES 扩展表示法 $\rightarrow$ 。

5.1

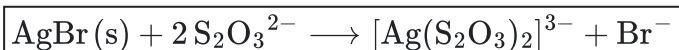
光使溴化银 AgBr 发生光化学分解, 其离子式单元的 SMILES 为 $[\text{Ag}^+].[\text{Br}^-]$:



银(I)离子 ($[\text{Ag}^+]$) 被还原为银原子, 而溴离子 ($[\text{Br}^-]$) 被氧化为溴 Br_2 , 其 SMILES 为 BrBr 。生成的金属银形成影像的暗部。

5.2

硫代硫酸钠 $[\text{Na}^+].[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}^-]$ 提供硫代硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 其 SMILES 为 $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}^-]$ 。这些离子与银(I)的配合作用使未曝光的溴化银溶解:



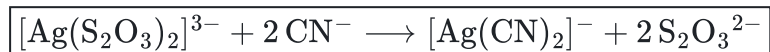
可溶性产物为二(硫代硫酸根)合银(I)酸根离子:



配体通过其末端硫原子与银结合；银周围理想化的二配位构型为直线形。该方程式满足电荷守恒：两侧的总电荷均为 -4 。

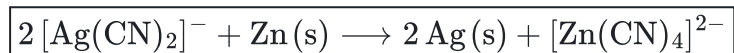
5.3

氰根离子 CN^- ，其 SMILES 为 $[C-]\#N$ ，取代硫代硫酸根，形成非常稳定的二氰合银(I)酸根离子：



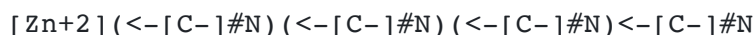
二氰合银(I)酸根的 SMILES 为 $[C-](\#N) \rightarrow [Ag+] <- [C-]\#N$ ，碳—银—碳的配位构型近似为直线形。

随后，锌将银(I)还原为金属银：



锌的氧化态由 0 变为 +2，提供还原两个银(I)中心所需的两个电子。

含锌产物为四氰合锌(II)酸根离子：



其四个碳配位原子在锌周围形成近似四面体的配位构型。

5.4

根据题给的原子总数，氯、溴和碘周围分别有三个、五个和七个氟原子。

分子及名称	SMILES	VSEPR 描述	所需的三维结构
ClF_3 ，三氟化氯	$FCl(F)F$	AX_3E_2 ；电子域呈三角双锥排列	T 形 。两个氟原子占据轴向位置，一个占据赤道位置。两个孤电子对均占据其余两个赤道位置。
BrF_5 ，五氟化溴	$FBr(F)(F)(F)F$	AX_5E ；电子域呈八面体排列	四方锥形 。四个氟原子构成正方形底面，第五个氟原子位于锥顶，孤电子对占据锥顶对面的位置。
IF_7 ，七氟化碘	$FI(F)(F)(F)(F)(F)F$	AX_7	五角双锥形 。五个氟原子在赤道平面内构成五边形；另外两个位于垂直于该平面的轴上，分居两侧。碘原子上无孤电子对。

对于 ClF_3 ，孤电子对位于赤道位置可使 90° 相互作用的数目最少。在理想化的 IF_7 中，相邻赤道键之间的夹角为 72° ，每条轴向键均垂直于赤道平面。

5.5

相关同位素为 ^{127}I 、 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 。对于单电荷分子离子，将一个氯-35 替换为氯-37，会使 m/z 增加 2。

对于 A 组：

$$127 + 35 = 162, \quad 127 + 37 = 164.$$

因此，物种 A 是一氯化碘 ICl ，其 SMILES 为 ICl 。

B 组有七个峰，与六个氯原子中含有 0, 1, ..., 6 个氯-37 原子的情况一致。其最低质量满足

$$464 - 6(35) = 254 = 2(127),$$

因此，物种 B 是六氯化二碘 I_2Cl_6 ，即三氯化碘二聚体。一般而言，

$$m/z = 2(127) + (6 - k)(35) + k(37) = 464 + 2k.$$

题目要求的归属如下：

m/z	分子离子的同位素组成	一种形式上的定域自由基阳离子 SMILES
162	$[^{127}\text{I} \ ^{35}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I+][35Cl]</chem>
164	$[^{127}\text{I} \ ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I+][37Cl]</chem>
466	$[^{127}\text{I}_2 \ ^{35}\text{Cl}_5 \ ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I]1([35Cl])([35Cl])[35Cl+][127I-]([35Cl])([37Cl])[35Cl+]1</chem>
476	$[^{127}\text{I}_2 \ ^{37}\text{Cl}_6]^{+\bullet}$	<chem>[127I]1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[37Cl+]1</chem>

466 峰不能确定氯-37 占据哪一个氯原子的位置；该 SMILES 选择了一种代表性的放置方式。

对于题目要求的结构图，中性母体二聚体可描述如下：

- 画一个由碘原子与桥联氯原子交替组成的平面四元环：碘—氯—碘—氯。
- 在环外，给每个碘原子再连接两个末端氯原子。
- 因此，每个碘原子都有四个氯原子近邻，呈近似平面正方形排列。
- 在**每个碘原子上放置两个孤电子对**，分别位于分子平面的上方和下方。这是 AX_4E_2 排列。
- 将两个碘原子均标为 ^{127}I ，将全部六个氯原子均标为 ^{37}Cl 。

这一最重中性母体的一种电荷分离路易斯 SMILES 为：

[127I-]1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[37Cl+]1

此表示法中的形式电荷用于描述桥联键；它们并非氧化态。碘的氧化态为 +3。

观测到的分子离子比其中性母体少一个电子。在上述定域离子表示法中，一个碘原子保留两个孤电子对，而另一个碘原子有一个孤电子对和一个未成对电子。质谱数据不能确定该离子电荷或自旋的实际分布。

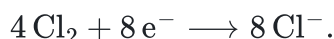
5.6

硫的最高氧化态为 +6，因此产物为**硫酸根离子** SO_4^{2-} ，其 SMILES 为 [O-]S(=O)(=O)[O-]。

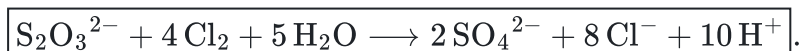
氧化半反应为



氯按下式被还原



相加得到



这里，氯的 SMILES 为 ClCl，水为 O，氯离子为 [Cl-]，氢离子为 [H+]。钠离子是旁观离子。

5.7

硫代硫酸根离子含有

$$2(6) + 3(6) + 2 = 32$$

个价电子。一个合适的路易斯共振式的 SMILES 为：

[O-]S(=O)(=O)[S-]

该图的准确画法如下：

- 将一个硫原子置于中心，与三个氧原子和一个末端硫原子成键。
- 画出两个硫—氧双键、一个硫—氧单键和一个硫—硫单键。
- 在每个以双键相连的氧原子上放置两个孤电子对。

- 在以单键相连的氧原子上放置三个孤电子对，并标注形式电荷 -1 。
- 在末端硫原子上放置三个孤电子对，并标注形式电荷 -1 。
- 中心硫原子上无孤电子对。将整个结构置于方括号内，并标注总电荷 $2-$ 。

共有三个等价的共振式，区别在于哪个氧原子以单键相连并带负电荷。中心硫原子周围的四个键方向呈近似四面体排列。

确定氧化态时，将硫—氧键的成键电子归属于氧，并将硫—硫键的成键电子对平均分配。由此得到

$$\boxed{\text{中心 S: } +5, \quad \text{末端 S: } -1}.$$

核验如下，

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

圈出末端硫原子，它只与中心硫原子成键。

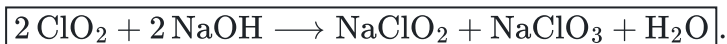
5.8

二氧化氯 ClO_2 ，其 SMILES 为 $\text{o}=[\text{Cl}]=\text{o}$ ，是一种自由基，其中氯的氧化态为 $+4$ 。在碱中，它发生歧化反应，生成氯的氧化态分别为 $+3$ 和 $+5$ 的产物：

产物	氯的氧化态	SMILES
亚氯酸钠, NaClO_2	$+3$	$[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}=\text{O}$
氯酸钠, NaClO_3	$+5$	$[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$

氢氧化钠的离子式单元 SMILES 为 $[\text{Na}+] \cdot [\text{OH}-]$ 。

一个氯原子得到一个电子，另一个氯原子失去一个电子，因此两种产物的物质的量相等：



因此，X 和 Y 是亚氯酸钠和氯酸钠。由于题目所指的反应图式未印出，无法确定这两个标号的对应顺序。

5.9

氯气与冷的稀氢氧化钠溶液反应，歧化生成氯化物和次氯酸盐：



产物为氯化钠 $[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$ 和次氯酸钠 $[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}$ 。次氯酸根起漂白作用。

5.10

在氯离子 Cl^- 中，氯的氧化态为 -1 。

对于次氯酸根离子 ClO^- ，其 SMILES 为 $[\text{O}-]\text{Cl}$ ，设氯的氧化态为 x ：

$$x + (-2) = -1 \implies x = +1.$$

因此，5.9 中制得的混合物所含氯的氧化态为

$$\boxed{-1 \text{ 和 } +1}.$$

具有活性的次氯酸盐组分本身仅含氧化态为 $+1$ 的氯。

5.11

在氯化钠结构中，阴离子形成面心立方排列。它们之间的最近距离沿面对角线方向，等于 $a/\sqrt{2}$ 。

当相邻阴离子彼此接触时，

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = 2r_-, \quad a = 2\sqrt{2}r_-.$$

在这一硬球模型中，由于阴离子已经相互接触，进一步减小阳离子半径不能使晶格参数减小。当 r_- 固定时，晶格尺寸以及相应的示意能量曲线均趋于恒定。

因此，在方框 (b)：阴离子沿面对角线方向彼此接触中标记 X。

作为参考，若阳离子与阴离子同时接触，则要求

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} = \sqrt{2}r_-,$$

由此得到熟知的极限半径比 $\sqrt{2} - 1 \approx 0.414$ 。

5.12

三个候选物分别为溴化锂 ($[\text{Li}^+][\text{Br}^-]$)、溴化钠 ($[\text{Na}^+][\text{Br}^-]$) 和溴化铷 ($[\text{Rb}^+][\text{Br}^-]$)。

题给的半径比分别为

$$0.31, \quad 0.49, \quad 0.76,$$

八配位氯化铯 $[\text{Cs}^+][\text{Cl}^-]$ 的几何极限半径比约为 0.732，推导见下一问。

溴化铷的半径比接近这一数值，在此处两种排列方式可能相互竞争。因此，在题给模型中，它是最有可能的候选物：



这是一种比较性的预测；仅凭半径比模型无法确定所有可能的高压相变。

5.13

在氯化铯结构中，取阴离子位于立方体顶点、阳离子位于体心的情况。

阳离子与阴离子沿体对角线方向接触，得到

$$\sqrt{3}a = 2(r_+ + r_-).$$

当相邻顶点上的阴离子沿棱边方向接触时，晶格不再收缩：

$$a = 2r_-.$$

联立得，

$$\sqrt{3}(2r_-) = 2(r_+ + r_-),$$

因此

$$\boxed{\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732}.$$

低于这一半径比时，大小固定的阴离子阻止理想化结构进一步收缩。

5.14

氯化钾的离子式单元 SMILES 为 $[\text{K}^+][\text{Cl}^-]$ 。

由于 $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ ，该反射属于 $\{200\}$ 晶面族，且

$$d_{200} = \frac{a}{2}.$$

一级布拉格衍射满足

$$\lambda = 2d_{200} \sin \theta = a \sin \theta.$$

因此

$$a = \frac{\lambda}{\sin 14.2^\circ}.$$

严格采用题面印出的波长：

$$a = \frac{154 \text{ nm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ nm} \approx \boxed{628 \text{ nm}}.$$

题给波长似乎存在单位错误：CuK α 辐射的波长约为 $154 \text{ pm} = 0.154 \text{ nm}$ ，由此得到原子尺度的晶格参数：

$$a = \frac{154 \text{ pm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ pm} \approx \boxed{628 \text{ pm}}.$$

下文保留这两种解释。

5.15

将一个钾离子 K^+ ，其 SMILES 为 $[\text{K}^+]$ ，置于原点。在岩盐结构中：

- 它的第一近邻为六个氯离子，距离为 $a/2$ 。
- 它的第二近邻位于 $(\pm a/2, \pm a/2, 0)$ 的各坐标排列处。共有 $3 \times 4 = 12$ 个，全部是钾离子。
- 它的第三近邻位于 $(\pm a/2, \pm a/2, \pm a/2)$ 。共有 $2^3 = 8$ 个，全部是氯离子。

因此

$$r_2 = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

且

$$r_3 = \sqrt{3\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

采用题目显然意指的波长，答题表中的各项为：

2 nd : 数目	电荷符号	距离 (pm)	3 rd : 数目	电荷符号	距离 (pm)
12	+	444	8	—	544

未舍入的距离为 443.910 pm 和 543.677 pm 。

若严格采用题面印出的波长 154 nm ，相应的距离则为

$$\boxed{r_2 = 4.44 \times 10^5 \text{ pm}, \quad r_3 = 5.44 \times 10^5 \text{ pm}}.$$

近邻数目和电荷符号不变。

5.16

最小衍射角对应于允许反射的最大晶面间距，因此也对应于允许的最小非零 $h^2 + k^2 + l^2$ 值。

(100) 和 (110) 指数的奇偶性混杂，根据题给的面心立方结构规则，这些反射被禁止。第一个允许反射的晶面族为 $\{111\}$ ，对它有

$$h^2 + k^2 + l^2 = 3, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

因此

$$\sin \theta_{\min} = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2a}.$$

利用 5.14 中的 $\lambda/a = \sin 14.2^\circ$,

$$\theta_{\min} = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \sin 14.2^\circ \right) = 12.2655^\circ.$$

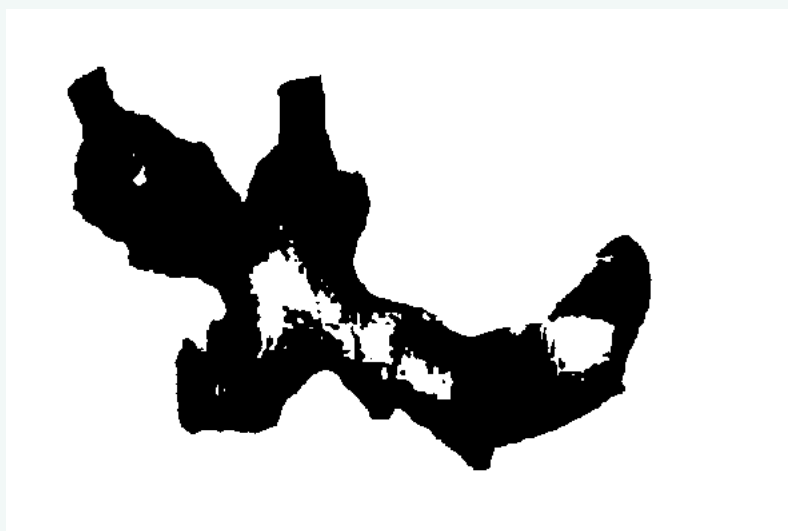
因此

$$\theta_{\min} = 12.3^\circ.$$

波长单位的问题不影响这一角度，因为它取决于比值 λ/a 。

解答已与官方解答核对。

题目 6：印度香料的有机化学



姜 (*Zingiber officinale*) 的根茎以其药用和调味作用而闻名。在阿育吠陀（印度传统医学体系）中，不同的姜制剂用于治疗胃肠道疾病、普通感冒及其他病症。姜的辛辣味来源于多种化合物，其中许多是具有不同侧链的简单取代芳香族化合物。姜酮、(+)[6] 姜酚（下文简称姜酚）和姜烯酚是其中尤为重要的三种。

姜酮： $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$

姜酚： $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$

姜烯酚： $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$

6.1 姜酮的 FeCl_3 和 2,4-DNP（2,4-二硝基苯肼）检验均呈阳性。它不与托伦试剂反应。因此，姜酮含有以下官能团：（在正确的方框中标上 X。）

(a) 醇羟基	☐	(e) 酯基	☐
(b) 醛羰基	☐	(f) 烷氧基	☐
(c) 酮羰基	☐	(g) 不饱和键	☐
(d) 酚羟基	☐		

姜酮的 ^1H NMR 谱数据见表 1。其他一些相关信息见表 2。

表 1: 姜酮的 ^1H NMR 谱数据

化学位移 (δ)	峰的多重性	相对强度
2.04	单峰	3
2.69, 2.71	两个强度相等 (间距很小) 的三重峰	4
3.81	单峰	3
5.90	宽单峰 (可与 D_2O 交换)	1
6.4 – 6.8	两个化学位移相近的双重峰和一个单峰	3

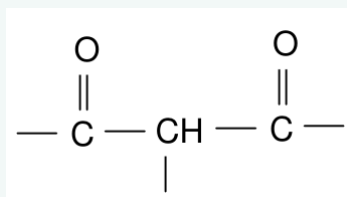
*) 为使谱图特征清晰, 对部分数据作了轻微调整。)

表 2: 某些质子的近似 ^1H 化学位移 (δ) 和自旋-自旋耦合常数 (J)

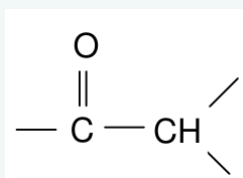
^1H 化学位移

烷基 - H	0.9 – 1.5	[S1]	3.4 – 3.6
[S2]	2.0 – 2.7	[S3]	4.0 – 7.0
[S4]	2.3 – 2.9	[S5]	6.0 – 8.0
[S6]	3.3 – 3.9	[S7]	4.0 – 11.0

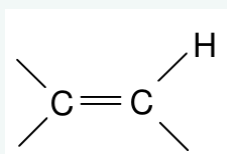
[S1]



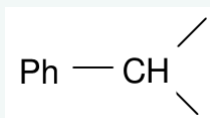
[S2]



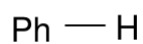
[S3]



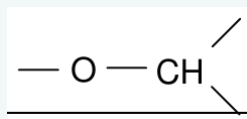
[S4]



[S5]



[S6]



[S7]



自旋-自旋耦合常数 (J)

烯烃	顺式	5 – 14 Hz (通常约为 6 – 8 Hz)
	反式	11 – 19 Hz (通常约为 14 – 16 Hz)

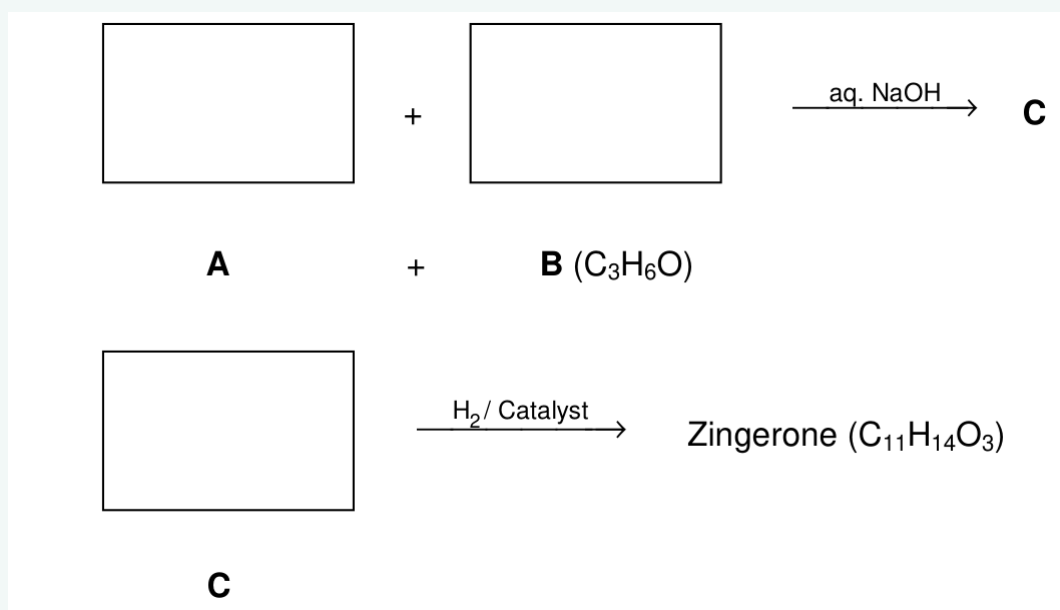
姜酮用溴水溴化时，只生成一种芳环上的一溴代产物。姜酮的红外光谱表明存在较弱的分子内氢键。即使姜酮经过克莱门森还原 ($\text{Zn} - \text{Hg}/\text{HCl}$) 后，这种氢键仍然存在。

6.2 根据上述信息，推断下列各项：

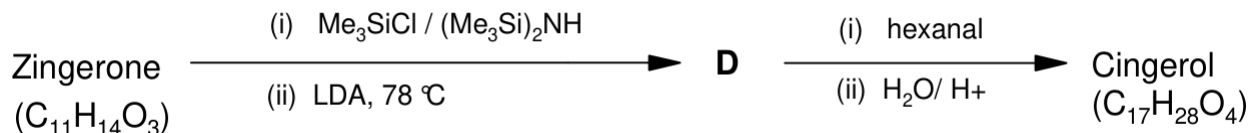
- i) 姜酮中的侧链
- ii) 芳环上的取代基
- iii) 环上各取代基的相对位置

6.3 根据上述推断，画出姜酮的一种可能结构。

6.4 完成下列合成姜酮的反应序列。



6.5 姜酮可通过下列反应序列容易地转化为姜酚：



注： (1) $\text{Me}_3\text{SiCl}/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 用于将 OH 转化为 $-\text{OSiMe}_3$ ； $-\text{SiMe}_3$ 基团可通过酸性水解除去。

(2) LDA 是二异丙基氨基锂，是一种位阻很大的非亲核性强碱。

i) 画出 **D** 的结构。

ii) 画出姜酚的结构。

iii) 完成姜酚的 *R*-对映异构体的费歇尔投影式。

iv) 在上述反应序列 (6.5) 中，还会得到约 2 – 3 % 的姜酚的另一种构造异构体 (**E**)。画出 **E** 的可能结构。

v) 化合物 **E** 将以下列哪种形式生成？

(a) 一对对映异构体？ ☐

(b) 非对映异构体的混合物？ ☐

(c) 一对对映异构体与一种内消旋异构体的混合物？ ☐

(在正确的方框中标上 X。)

vi) 姜酚 ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$) 与温和的酸 (如 KHSO_4) 一起加热时，生成姜烯酚 ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$)。画出姜烯酚的结构。

6.6 姜黄 (*Curcuma longa*) 是印度食物中常用的一种香料，也用于阿育吠陀药物制剂。姜黄素 ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$) 是姜黄的一种活性成分，其结构与姜酚相关。它存在酮-烯醇互变异构。姜黄素使姜黄呈黄色，也可能是其辛辣味的来源。

酮式姜黄素的 ^1H NMR 谱显示出与姜酚类似的芳香质子信号。此外，在 δ 3.5 附近有一个单峰 (2H)，在 δ 6 – 7 区域有两个双重峰 (各为 2H)，且 $J = 16$ Hz。姜黄素可由两摩尔 **A** (参见 6.4) 与一摩尔戊烷-2,4-二酮缩合制得。

i) 画出姜黄素的立体化学结构。

ii) 画出姜黄素的烯醇式结构。

iii) 姜黄素呈黄色是因为它具有

(a) 苯环 ☐

(b) 羰基 ☐

(c) 扩展的共轭体系 ☐

(d) 羟基 ☐

(在正确的方框中标上 X。)

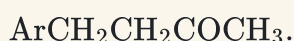
题目译自官方英文原文。

答案

下文中, Ar 表示 4-羟基-3-甲氧基苯基, 其片段 SMILES 为 [*]c1cc(OC)c(O)cc1。通配符标记与侧链相连的键。

- 6.1: 标记 (c) 酮羰基和 (d) 酚羟基。
- 6.2(i): 3-氧代丁基侧链, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$; 片段 SMILES 为 [*]CCC(=O)C。
- 6.2(ii): 一个甲氧基, 片段 SMILES 为 [*]OC, 此外还有已确定的酚羟基, 片段 SMILES 为 [*]O。
- 6.2(iii): 将侧链连接的环碳定为 C1, 则甲氧基位于 C3, 羟基位于 C4。因此, 羟基与甲氧基处于邻位, 羟基与侧链处于对位, 甲氧基与侧链处于间位。

- 6.3: 姜酮, 4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丁烷-2-酮:



SMILES: CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1。

- 6.4 — A: 香兰素, 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛。

SMILES: O=Cc1cc(OC)c(O)cc1。

- 6.4 — B: 丙酮, 丙烷-2-酮。

SMILES: CC(=O)C。

- 6.4 — C: 脱氢姜酮, 以通常生成的 *E* 型缩合产物表示, 即 (3*E*)-4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丁-3-烯-2-酮。

SMILES: CC(=O)/C=C/c1cc(OC)c(O)cc1。

- 6.5(i): D 是 O-三甲基硅基姜酮在甲基一侧形成的烯醇锂盐。酚氧已被保护, 末端甲基已转变为烯醇盐的末端亚甲基。

SMILES: C=C([O-])CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1.[Li+]。

- 6.5(ii): [6]-姜酚, 5-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)癸烷-3-酮:



未指定构型的 SMILES: CCCCC(O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1。

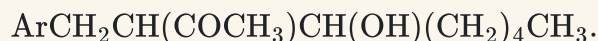
其正确的分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 。题述非手性合成得到外消旋体。

- 6.5(iii): (5*R*)-[6]-姜酚。

SMILES: CCCC[C@@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1。

在费歇尔投影式中, 若将 $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ 置于立体中心上方、 $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 置于下方, 则应将 H 置于左侧, OH 置于右侧。

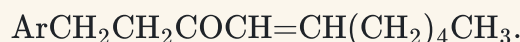
- 6.5(iv): E, 3-(4-羟基-3-甲氧基苄基)-4-羟基壬烷-2-酮:



未指定构型的 SMILES: CC(=O)C(Cc1cc(OC)c(O)cc1)C(O)CCCC。

- 6.5(v): 标记 (b), 非对映异构体的混合物。存在两对对映异构体, 不存在内消旋形式。

- 6.5(vi): [6]-姜烯酚, 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)癸-4-烯-3-酮:



预期的主要 4*E* 型产物的 SMILES 为 CCCCC/C=C/C(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1。

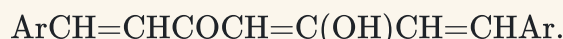
- 6.6(i): 二酮式姜黄素, (1*E*,6*E*)-1,7-双(4-羟基-3-甲氧基苯基)庚-1,6-二烯-3,5-二酮:



两个外侧双键均为 *E* 构型。

SMILES: C0c1cc(/C=C/C(=O)CC(=O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O。

- 6.6(ii): 形成氢键的姜黄素烯醇式互变异构体, (1*E*,4*Z*,6*E*)-5-羟基-1,7-双(4-羟基-3-甲氧基苯基)庚-1,4,6-三烯-3-酮:



SMILES: C0c1cc(/C=C/C(=O)/C=C(O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O。

使烯醇羟基朝向剩余的羰基氧, 以形成分子内氢键。

- 6.6(iii): 标记 (c), 扩展的共轭体系。

解答

6.1 — 官能团检验

氯化铁(III), [Fe+3].[Cl-].[Cl-].[Cl-], 对酚羟基给出特征性的阳性检验结果。

2,4-二硝基苯肼, NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-], 用于检验醛或酮的羰基。按照本题的预期解释, 托伦检验呈阴性排除了醛的可能性。因此, 该羰基为酮羰基。

托伦试剂中的活性离子为二氨合银(I)离子, [NH3]->[Ag+]<-[NH3]; 其配位几何构型为直线形。

因此, 这些检验所支持的选项为 (c) 和 (d)。甲氧基由后续的 NMR 证据确定。

6.2 — 侧链、取代基及其相对位置

对于姜酮 C11H14O3, 不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(11) + 2 - 14}{2} = 5.$$

苯环贡献四个不饱和度, 酮羰基贡献第五个。因此, 侧链中不需要额外的碳碳双键或环。

NMR 信号归属如下:

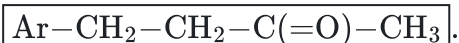
δ , ppm	积分值	归属与推断
2.04	3	直接与羰基相连的甲基, <chem>-COCH3</chem> 。由于相邻的羰基碳上没有质子, 因此呈单峰。
2.69, 2.71	4	两个相邻的亚甲基, <chem>-CH2CH2-</chem> , 各自近似呈三重峰。其中一个位于苄位, 另一个与酮羰基相邻。
3.81	3	甲氧基, <chem>-OCH3</chem> 。
5.90	1	可交换的酚羟基质子。
6.4–6.8	3	三个芳香质子: 在简化的谱图中, 两个质子彼此相邻, 另一个质子可视为孤立质子。

积分所得的质子总数为

$$3 + 4 + 3 + 1 + 3 = 14,$$

与分子式相符。

6.2(i). 乙酰基中的甲基和两个相互耦合的亚甲基要求结构为

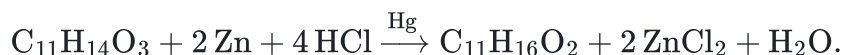


仅凭给出的化学位移, 无法将这两个间距很小的亚甲基共振信号分别归属于苜位和羰基邻位。

6.2(ii). 位于 $\delta 3.81$ 的 3H 单峰表明存在甲氧基。加上酚羟基和侧链, 芳环上共有三个取代基。

6.2(iii). 克莱门森还原除去酮羰基氧后, 分子内氢键仍然存在。因此, 其氢键受体必定是甲氧基氧。羟基和甲氧基必须彼此相邻, 使酚羟基能够朝向醚氧。

为完整起见, 还原产物为 **4-丁基-2-甲氧基苯酚**, CCCCc1cc(OC)c(O)cc1。配平后的克莱门森还原反应可表示为

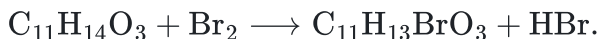


芳香区的 NMR 峰型和溴化结果使结构归属得以完成。酚羟基对溴化有很强的邻、对位定位作用。若只有一个这样的位置可发生取代, 则:

- 一个邻位被甲氧基占据;
- 对位被侧链占据;
- 另一个邻位仍可发生溴化。

将侧链连接的位置编号为 C1, 则甲氧基位于 C3, 羟基位于 C4, 溴化发生在 C5。

产物 **4-(3-溴-4-羟基-5-甲氧基苯基)丁烷-2-酮** 的 SMILES 为 CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)c(Br)c1。其生成反应配平为



按原来的芳环编号, H5 和 H6 给出芳香区两个主要的双重峰, 而 H2 给出近似单峰。简化的数据忽略了较小的远程耦合。

6.3 — 姜酮

满足全部证据的结构为



其中 Ar 为 4-羟基-3-甲氧基苯基。

绘制时, 在环上 C1 处按亚甲基-亚甲基-羰基碳-甲基的顺序连接一条四碳链, 在环上 C3 处连接甲氧基, 在环上 C4 处连接羟基。这就是姜酮, 其名称和 SMILES 已列于答案中。

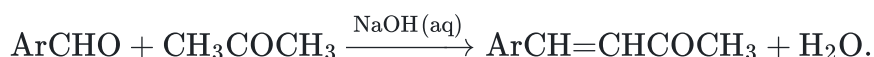
6.4 — 姜酮的合成

最后一步加氢表明, C 是相应的共轭烯酮:



断开其中新形成的碳碳双键, 可得到醛组分**香兰素 A**和酮组分**丙酮 B**。

配平后的羟醛缩合反应方程式为

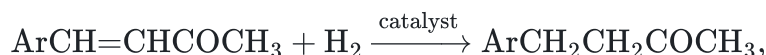


用分子式表示为

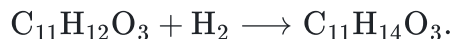


氢氧根使体系在平衡时生成低浓度的丙酮烯醇盐。其碳原子进攻醛的羰基碳，同时醛羰基的 π 电子移向氧。经质子转移生成 β -羟基酮，随后消去水，形成共轭烯酮 **C**，即脱氢姜酮。

再选择性地 将碳碳双键加氢，即得到姜酮：



或



E 型烯酮通常是优势缩合产物；无论烯烃具有哪种几何构型，加氢后都会得到相同的饱和产物。

6.5(i) — D 的形成与结构

必须先保护酚羟基，以免其消耗强碱。

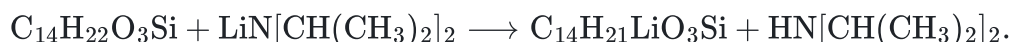
相关试剂及受保护的中间体如下：

名称	SMILES
三甲基氯硅烷	<chem>C[Si](C)(C)Cl</chem>
六甲基二硅氮烷	<chem>C[Si](C)(C)N[Si](C)(C)C</chem>
O-三甲基硅基姜酮	<chem>CC(=O)CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1</chem>
二异丙基氨基锂，LDA	<chem>CC(C)[N-]C(C)C.[Li+]</chem>
二异丙胺	<chem>CC(C)NC(C)C</chem>

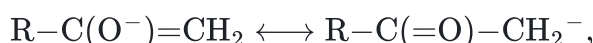
用六甲基二硅氮烷进行保护的总反应配平后可表示为



在预期的动力学控制烯醇盐生成条件下，大位阻碱优先从位阻较小的末端甲基上夺取一个质子。去质子化反应为



因此，**D** 可由下列共振式表示



并带有锂反离子，其中 R 为受保护的芳基-乙基残基。

绘制 **D** 时，保留芳环上的甲氧基，将酚羟基替换为 $-\text{OSiMe}_3$ ，并将末端的 $-\text{COCH}_3$ 单元替换为 $-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}_2$ ，同时配以 Li^+ 。

答案中的 SMILES 指定了形式上的离子对。本题未指定锂的配位及聚集状态。

这种动力学控制的烯醇化通常在 -78°C 下进行；给出的反应图中印为 78°C 。

6.5(ii) — 姜酮的形成与结构

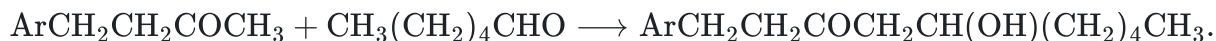
己醛，CCCCC=O，提供一个连有戊基取代基的醛基碳。

D 的末端碳进攻己醛的羰基碳。醛羰基转变为醇盐；酸性后处理使其质子化，并脱去酚氧上的三甲基硅基保护基。

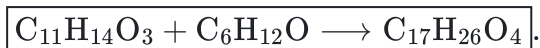
所得碳骨架为



碳骨架形成的总反应为羟醛加成：



因此,



这一结果独立确定了姜酚的正确分子式, 不依赖于印刷文本中相互矛盾分子式。

计入锂反离子和硅基的水解, 配平后的后处理总反应方程式为



含硅产物为**三甲基硅醇**, $\text{c}[\text{Si}](\text{C})(\text{C})\text{O}$ 。

该主要产物中只形成一个立体中心。由于起始原料和试剂均为非手性, 除非加入拆分或不对称反应步骤, 否则合成会得到等量的两种对映异构体。仅凭引言中的 (+) 符号, 无法确定其为 *R* 构型还是 *S* 构型。

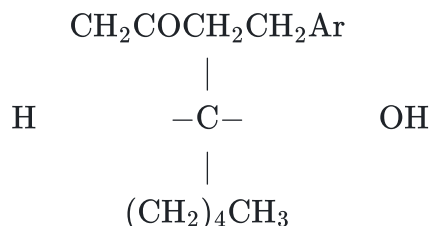
6.5(iii) — *R* 对映异构体的费歇尔投影式

在姜酚的 C5 处, CIP 优先顺序为



两条碳链在第一层比较时相同: 均以亚甲基碳开始。在下一层比较中, 羰基碳的等效相连原子序列为 (O, O, C), 其优先级高于烷基链的序列 (C, H, H)。

一个合适的费歇尔投影式为



水平键朝向观察者, 竖直键背向观察者。这里优先级最低的基团 H 朝向观察者, 因此须将 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 顺序的表观旋转方向反转, 得到 *R* 构型。

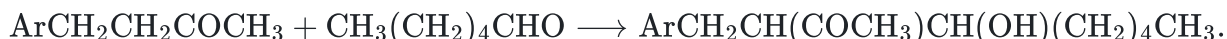
相应的立体化学 SMILES 为 CCCC[C@@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1。

6.5(iv) — 次要产物 E 的构造

姜酮羰基的另一侧也有一个可发生烯醇化的亚甲基。少量分子在该处去质子化后再与己醛加成, 得到



配平后的加成总反应为



这就是 **3-(4-羟基-3-甲氧基苄基)-4-羟基壬烷-2-酮**, 即 E。它与姜酚具有相同的分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$, 但原子连接方式不同。

6.5(v) — E 的立体异构体

E 有两个立体中心, 分别为其壬烷-2-酮母体链上的 C3 和 C4。分子不存在能产生内消旋形式的内部对称性。

四种构型及其明确指定构型的 SMILES 如下:

E 的立体异构体	SMILES
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>

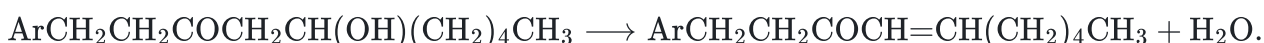
E 的立体异构体	SMILES
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>

前两种构成一对对映异构体，后两种构成另一对。属于不同对的异构体互为非对映异构体。两对异构体的相对含量不必相等。

因此，正确答案为 (b)，非对映异构体的混合物。

6.5(vi) — 脱水生成姜烯酚

姜酚是一种 β -羟基酮。酸催化脱水除去 C5 上的羟基和 C4 上的一个氢，生成与酮羰基共轭的碳碳双键：



用分子式表示的反应方程式为



产物为 [6]-姜烯酚。将双键画在侧链的 C4 与 C5 之间，紧邻 C3 羰基。

空间拥挤程度较小的 *E* 型烯酮预期为优势产物。给出的数据确定了共轭烯键的位置，但未独立测定其几何构型。

6.6(i) — 二酮式姜黄素的结构与立体化学

戊烷-2,4-二酮又称乙酰丙酮，其 SMILES 为 CC(=O)CC(C)=O。

其两个末端甲基与两分子香兰素缩合，得到



用分子式表示的配平方程式为



这一结构可解释 NMR 数据：

- 两个相同的取代芳环给出相互等价的芳香质子信号组，与姜酚的信号相似。
- 中央的 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ 基团在 $\delta 3.5$ 附近给出一个 2H 单峰，与题目给出的两个羰基之间碳原子上质子的 3.4–3.6 范围一致。
- 分子对称性使四个烯键质子分成两组，每组两个，给出两个 2H 双重峰。
- $J = 16 \text{ Hz}$ 位于题目给出的反式范围内，且超出给出的顺式范围。因此，两个外侧双键均为 *E* 构型。

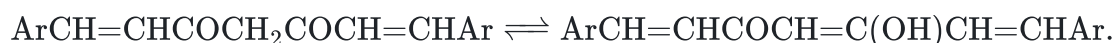
其不饱和度也相符：

$$\text{DBE} = \frac{2(21) + 2 - 20}{2} = 12.$$

其中，两个苯环贡献八个，两个羰基贡献两个，另外两个碳碳双键贡献两个。

6.6(ii) — 烯醇式

利用中央亚甲基上的一个氢，使一个羰基发生烯醇化，得到



分子式仍为 $C_{21}H_{20}O_6$ 。酸或碱催化的质子转移使一个羰基转变为烯醇羟基，同时形成中央的碳碳双键。将烯醇羟基和剩余的羰基氧画在中央骨架的同一侧。有利的中央 *Z* 型排列允许形成 $O-H\cdots O$ 氢键，从而闭合成一个六元准环。两个外侧双键保持其 *E* 构型。

答案中给出的 SMILES 编码了 *1E, 4Z, 6E* 构型。它本身并未编码氢键，也未编码有利于共轭的近似平面构象。

6.6(iii) — 黄色的来源

正确选项为 **(c)**，扩展的共轭体系。

芳环、烯键以及羰基或烯醇基团构成扩展的共轭体系。在烯醇式互变异构体中，共轭沿中央链连续延伸。这使电子激发所需的能量降低到足以使吸收进入可见光区；对光谱中紫光至蓝光区域的吸收使其呈现所观察到的黄色。

为完整起见，上述方程式中使用的小分子及离子的名称和 SMILES 如下：

物种	SMILES
水	O
氢气	[H][H]
氢氧化钠	[Na+].[OH-]
溴	BrBr
溴化氢	Br
锌	[Zn]
汞	[Hg]
氯化氢	Cl
氯化锌	[Zn+2].[Cl-].[Cl-]
氮	N
氢离子	[H+]
锂离子	[Li+]
硫酸氢钾	[K+].[O-]S(=O)(=O)O

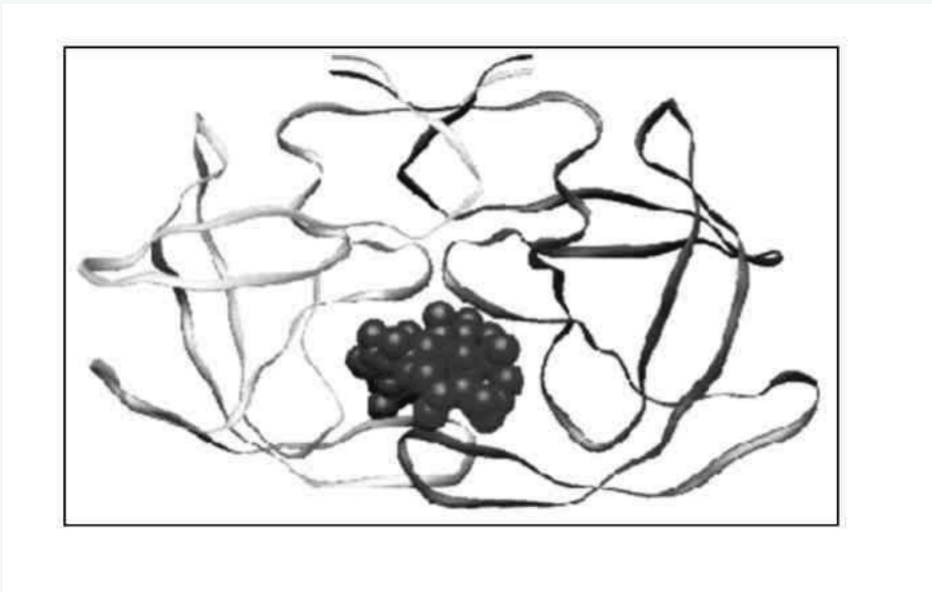
解答已与官方解答核对。

题目 7：肽与蛋白质

[在氨基酸表中，S1–S8 指紧接各表下方列出的结构图。]

题目 7

肽与蛋白质



蛋白质折叠

已知蛋白质（多肽）的主链可以采取多种构象。在一种构象中，主链几乎完全伸展（如平行或反平行 β -折叠片）；在另一种构象中，主链则处于完全折叠的状态（如 α -螺旋）。

7.1 六肽处于完全伸展构象时，其两端之间的距离约为：

- (a) 10 Å ☐
- (b) 15 Å ☐
- (c) 20 Å ☐
- (d) 25 Å ☐

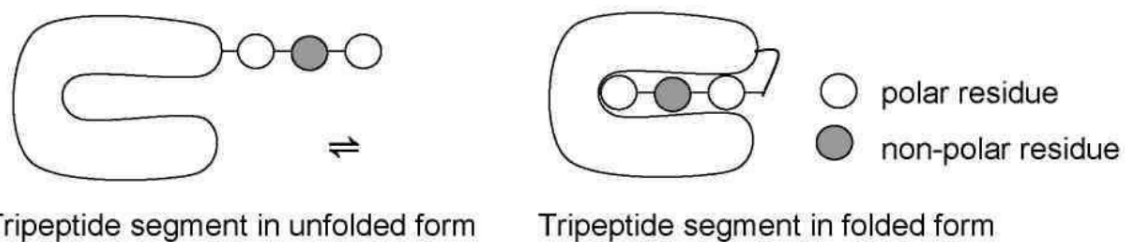
（在正确的方框内标记 X。）

7.2 假设下列六肽采取 α -螺旋构象，请在一个氧原子与同它形成氢键的酰胺 NH 之间画出连接箭头。

7.3 下列六肽（A 和 B）在 pH 7.0 的水溶液中表现出截然不同的构象，尤其是在其丝氨酸羟基被磷酸化之后。A 具有中等程度的螺旋结构，丝氨酸磷酸化后，其螺旋结构增强。B 的螺旋结构较弱，丝氨酸磷酸化后则完全无序。请画出连接箭头，标示导致这种不同表现的残基间相互作用。

考虑大分子蛋白质中一个三肽片段的如下折叠 / 解折叠过程。自由能变化 (ΔG) 取决于未折叠三肽与溶剂（水）的相互作用，以及折叠状态下三肽与蛋白质其余部分的相互作用（见下图）。假设该三肽由一个非极性（疏水性；阴影表示）残基和两个极性（亲水性；无阴影）残基组成。假设相互作用自由能的近似变化如下：

- (a) 非极性残基与溶剂（水）： $\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (b) 非极性残基与蛋白质其余部分： $\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (c) 极性残基与溶剂（水）： $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (d) 极性残基与蛋白质其余部分： $\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$

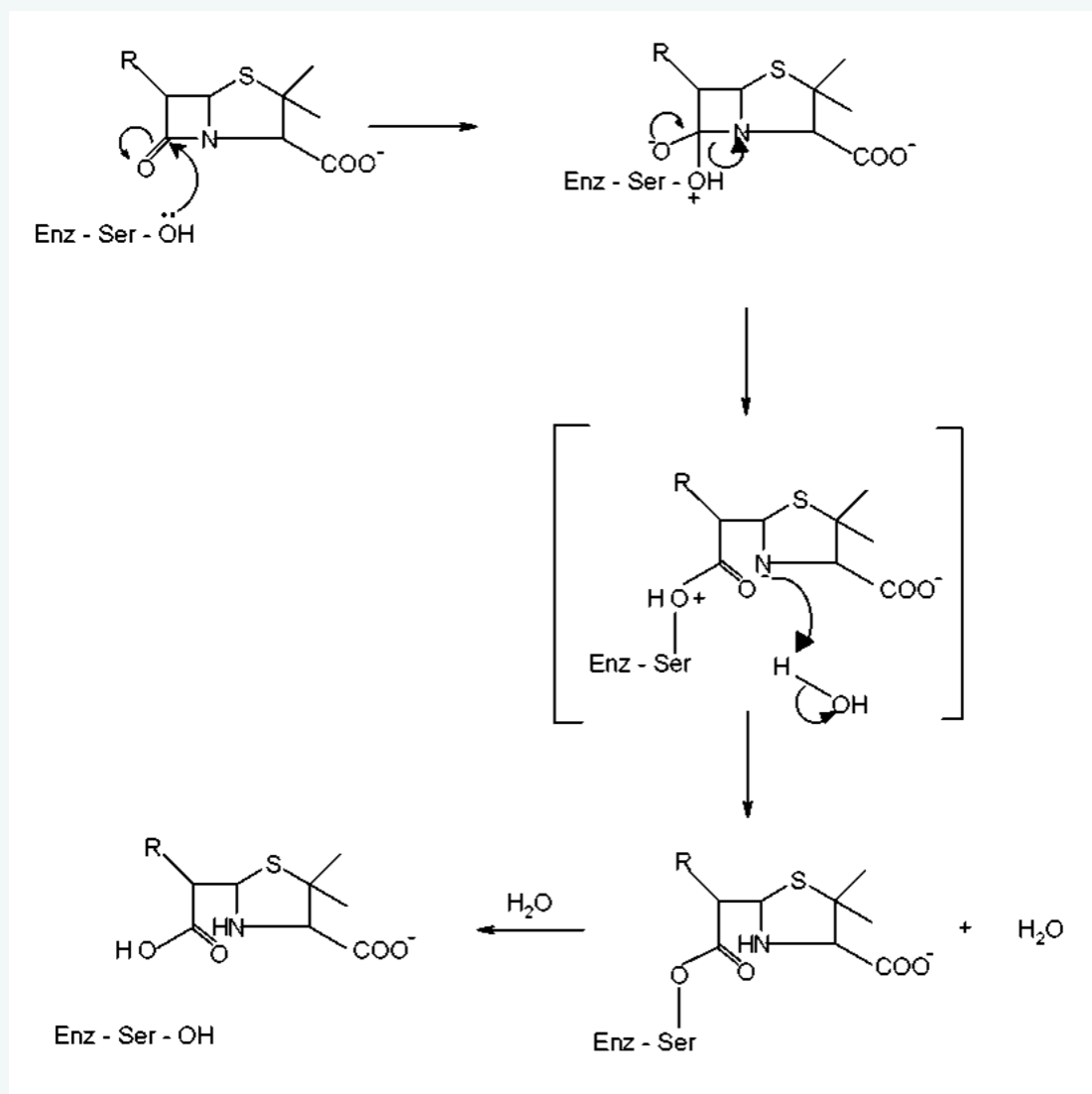


7.4 计算该三肽片段折叠的 ΔG 。

7.5 如果三个残基均为极性残基，计算该三肽片段折叠的 ΔG 。

β -内酰胺酶与耐药性

青霉素类是治疗细菌感染的有效药物。然而，多年来耐药细菌的出现成为令人担忧的问题。对青霉素的耐药性源于细菌分泌一种称为 β -内酰胺酶（也称青霉素酶）的酶，该酶通过打开青霉素的 β -内酰胺环而使其失活。这一 β -内酰胺环开环机制涉及酶活性位点的丝氨酸-OH 的亲核进攻，如下图所示。



研究人员尝试对来自金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 的 β -内酰胺酶进行表征。用放射性标记的 [^{32}P] 磷酸化试剂处理纯酶时，只有活性位点的丝氨酸被标记。分析表明，该丝氨酸{分子量 = 105 质量单位 (Da)}占 β -内酰胺酶质量的 0.35%。

7.6 估算该 β -内酰胺酶的最小分子质量。

7.7 这种大小的蛋白质中所含氨基酸残基的数目约为：

- (a) 100 ☐
- (b) 150 ☐
- (c) 275 ☐
- (d) 375 ☐

[在正确的方框内标记 X。]

为确定其活性位点的结构，使用具有专一性的胰蛋白酶水解该 β -内酰胺酶，得到含有活性位点丝氨酸的六肽 P1。氨基酸分析表明，下列氨基酸以等摩尔比例存在：Glu、Leu、Lys、Met、Phe 和 Ser。用 Edman 试剂（异硫氰酸苯酯）处理 P1，得到苯丙氨酸的苯基硫乙内酰脲（PTH）衍生物和肽 P2。

用溴化氰（CNBr）处理 P1，得到酸性四肽 P3 和二肽 P4。

用 1-氟-2,4-二硝基苯处理 P2，随后完全水解，得到 N-2,4-二硝基苯基-Glu。P1、P2 和 P3 均含有活性位点丝氨酸。

7.8 根据以上信息，推导 P1、P2、P3 和 P4 的氨基酸序列。

7.9 根据附表所给信息，计算 P3 的分子质量，以质量单位（Da）表示。

β -内酰胺酶的活性位点提供了一种独特的微环境，使参与催化的丝氨酸-OH 成为反应性异常强的亲核试剂。 β -内酰胺酶催化反应的一级速率常数为 350 s^{-1} 。溶液中游离丝氨酸-OH（浓度为 1 M）促使青霉素水解的准一级速率常数为 0.5 s^{-1} 。

7.10 根据以上信息，计算该亲核试剂在酶活性位点的有效浓度？

能够与青霉素竞争结合 β -内酰胺酶活性位点的分子可以抑制该酶。三种不同抑制剂形成的抑制剂-内酰胺酶复合物的解离常数（ K_D ）如下：

抑制剂	解离常数（ K_D ）
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

7.11 指出这些抑制剂中哪一种能最有效地保护青霉素免遭 β -内酰胺酶作用。[在正确的方框内标记 X]

- A ☐
- B ☐
- C ☐

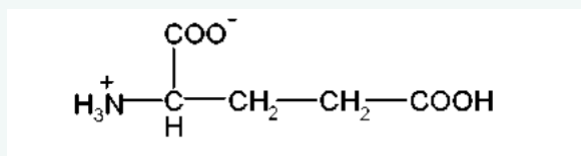
通过理性设计得到了一种 β -内酰胺酶抑制剂。该抑制剂与酶活性位点结合后，丝氨酸的 OH 基团发起亲核进攻，使抑制剂的 β -内酰胺部分开环，并消去 Br^- 。由此生成一种活泼的亲电试剂，它捕获活性位点的残基 X，使酶失活。

7.12 根据以上信息，确定图示抑制剂使酶失活过程中生成的亲电试剂（A）以及形成的最终产物（B）。

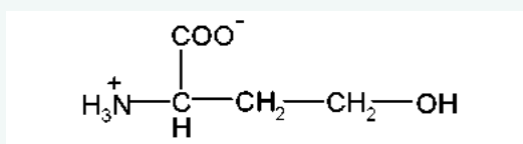
表

氨基酸	结构	分子质量 (Da)
Glu — 谷氨酸	S1	147
Hms — 高丝氨酸	S2	119
Leu — 亮氨酸	S3	131
Met — 甲硫氨酸	S4	149
Lys — 赖氨酸	S5	146
Phe — 苯丙氨酸	S6	165

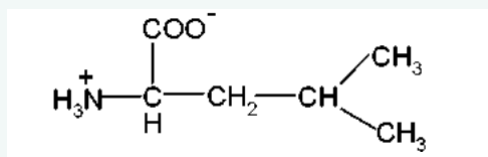
S1:



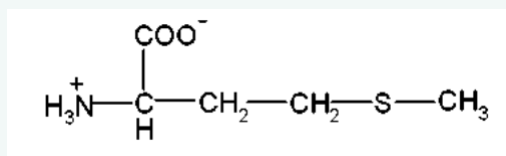
S2:



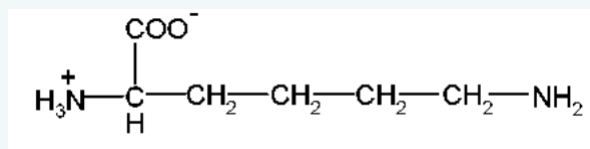
S3:



S4:



S5:



S6:

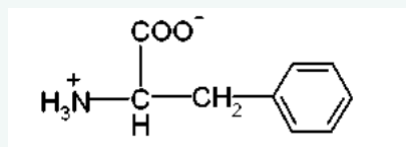
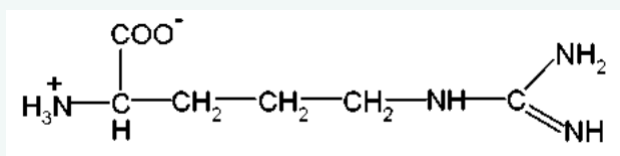


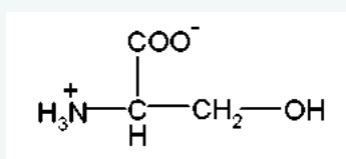
表 (续)

氨基酸	结构	分子质量 (Da)
Arg — 精氨酸	S7	174
Ser — 丝氨酸	S8	105

S7:



S8:



题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1: (c), 约 20 Å。
- 7.2: 将残基 i 的羰基氧与残基 $i + 4$ 的酰胺氢相连。对于该六肽: $1 \rightarrow 5$ 和 $2 \rightarrow 6$ 。
- 7.3: 磷酸化引入负电荷。有利的磷酸基团—阳离子相互作用可增强 A 的螺旋结构; 不利的静电相互作用可降低 B 的螺旋结构的稳定性。缺少序列, 无法确定具体发生相互作用的残基。
- 7.4: $\Delta G_{\text{fold}} = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 7.5: $\Delta G_{\text{fold}} = +6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 7.6: $M_{\text{min}} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da} = 30 \text{ kDa}$ 。
- 7.7: (c), 约 275 个残基。
- 7.8: 从 N 端至 C 端书写的序列:
- P1: Phe—Glu—Ser—Met—Leu—Lys。
- P2: Glu—Ser—Met—Leu—Lys。
- P3: Phe—Glu—Ser—Hms, 采用高丝氨酸形式。
- P4: Leu—Lys。
- 7.9: 对于表中所指的高丝氨酸形式, $M(\text{P3}) = 482 \text{ Da}$ 。
- 7.10: $c_{\text{eff}} = 7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$ 。
- 7.11: C, 其 K_D 最小。
- 7.12: A 是 β -内酰胺开环并消去溴离子后, 由抑制剂衍生而来的亲电中间体; B 是它被残基 X 共价捕获后形成的产物。缺少抑制剂结构图, 无法确定它们的具体结构。

解答

7.1 — 伸展六肽的长度

在伸展的肽主链中，每个残基沿肽链方向贡献约 3.3–3.5 Å 的长度。因此，六个残基的近似长度为

$$L \approx 6(3.3-3.5) \text{ Å} \approx 20-21 \text{ Å}.$$

因此，合适的选项是 (c)，20 Å。这是肽链的近似长度，而不是两个精确指定的末端原子之间的距离。

7.2 — α-螺旋中的氢键

从 N 端至 C 端对残基编号。α-螺旋的特征氢键连接



对于六个残基，可能形成的两对内部氢键为：

- 残基 1 的羰基氧与残基 5 的酰胺氢。
- 残基 2 的羰基氧与残基 6 的酰胺氢。

在答题纸的结构图上，在这些原子之间画出连接箭头。羰基氧是氢键受体，酰胺基是氢键供体。这些连接描述了螺旋的空间排列；普通 SMILES 不编码该构象及其氢键。

7.3 — 丝氨酸磷酸化的影响

在 pH 7 时，未修饰的丝氨酸侧链呈电中性。其磷酸酯带负电荷，主要以带两个负电荷的磷酸基团形式存在。因此，磷酸化同时改变氢键和静电相互作用。

下表以游离氨基酸离子的形式给出了相关氨基酸的结构。在实际肽链中，它们的 α-氨基和 α-羧基则参与构成主链。

名称	SMILES
L-丝氨酸，两性离子	<chem>[NH3+][C@@H](CO)C(=O)[O-]</chem>
O-磷酸-L-丝氨酸，含带两个负电荷的磷酸基团	<chem>[NH3+][C@@H](COP(=O)([O-])[O-])C(=O)[O-]</chem>
L-精氨酸，质子化胍基形式	<chem>[NH3+][C@@H](CCCNC(=[NH2+])N)C(=O)[O-]</chem>
L-赖氨酸，侧链氨基质子化	<chem>[NH3+][C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
L-谷氨酸根	<chem>[NH3+][C@@H](CCC(=O)[O-])C(=O)[O-]</chem>

与观察结果一致的一种静电解释如下：

- **A:** 磷酸基团靠近带正电荷的侧链，例如精氨酸的胍基正离子或赖氨酸的铵基。相互吸引的离子对在氢键的增强作用下，使螺旋排列稳定。
- **B:** 磷酸基团靠近另一个带负电荷的基团，例如谷氨酸的羧酸根。排斥作用使这种排列失稳。

在 α-螺旋中，序列位置相差三个或四个的残基可以相互靠近，因此它们在序列中的位置很重要。

对于这样的排列，在 A 中画出从磷酸基团的氧到附近阳离子侧链的吸引连接，并在 B 中标出磷酸基团与附近阴离子基团之间的排斥作用。磷酸化之前，涉及丝氨酸羟基的相应接触是氢键，而不是磷酸基团形成的盐桥。

这些绘图说明是有条件的。 由于缺少 A 和 B 的序列，无法指定具体残基编号，也无法确定这些特定侧链是否存在。与带电末端或螺旋偶极的相互作用也可能有所贡献；仅凭所述构象变化，不能唯一确定这些接触。

7.4 — 含一个非极性残基和两个极性残基时的折叠

使用

$$\Delta G_{\text{fold}} = G_{\text{folded}} - G_{\text{unfolded}}.$$

对于未折叠片段，三个残基均与水相互作用：

$$G_{\text{unfolded}} = 8 + 2(-16) = -24 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

对于折叠片段，它们与蛋白质其余部分相互作用：

$$G_{\text{folded}} = -4 + 2(-14) = -32 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

因此，

$$\Delta G_{\text{fold}} = -32 - (-24) = -8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

等价地说，将非极性残基埋入蛋白质内部贡献 -12 kJ mol^{-1} ，而将每个极性残基埋入内部则需要付出 $+2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 的自由能代价。

7.5 — 含三个极性残基时的折叠

每个极性残基的相互作用自由能变化为

$$-14 - (-16) = +2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

因此，

$$\Delta G_{\text{fold}} = 3(+2) = +6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

在题目给出的简化相互作用能模型下，折叠是不利的。

7.6 — β -内酰胺酶的最小分子质量

最小的可能酶分子含有一个被标记的活性位点丝氨酸。使用题目给出的丝氨酸质量 105 Da ，

$$\frac{105 \text{ Da}}{M_{\text{min}}} = \frac{0.35}{100} = 0.0035.$$

于是

$$M_{\text{min}} = \frac{105}{0.0035} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da}.$$

如果每个酶分子中有 n 个被标记的丝氨酸，则推算出的质量为此值的 n 倍。因此，一个被标记的丝氨酸给出最小值。

7.7 — 残基数目的近似值

蛋白质中氨基酸残基的常用近似平均质量为 110 Da 。因此，

$$N \approx \frac{30\,000 \text{ Da}}{110 \text{ Da residue}^{-1}} \approx 273 \text{ 个残基}.$$

最接近的选项为 (c)，275。

7.8 — P1-P4 的序列

根据四项裂解和标记观察结果，可以确定序列。

1. 胰蛋白酶确定 C 端残基。

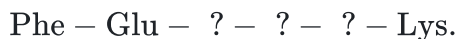
胰蛋白酶切断赖氨酸或精氨酸 C 端一侧的肽键。P1 含有赖氨酸而不含精氨酸，因此其 C 端残基为 Lys。

2. Edman 降解确定第一个残基。

释放出苯丙氨酸衍生物，说明 P1 以 Phe 开头。P2 是剩余的五肽。

3. P2 的 N 端标记确定 P1 的第二个残基。

二硝基苯基—Glu 产物说明 P2 以 Glu 开头。因此，P1 的部分序列为



4. 溴化氰确定甲硫氨酸的位置。

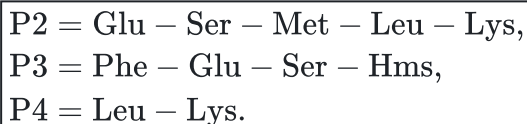
溴化氰 BrCN 在甲硫氨酸的 C 端一侧切断肽键。六肽若产生长度分别为四和二位的片段，则 Met 应位于第 4 位或第 2 位。第 2 位已确定为 Glu，因此 Met 必须位于第 4 位。

P3 是含四个残基的 N 端片段，并含有活性位点 Ser。唯一剩余的位置是第 3 位。因此，Leu 位于第 5 位。

所以



溴化氰裂解将 N 端片段末端的甲硫氨酸转变为高丝氨酸衍生物。采用表中所指的开链高丝氨酸形式，得到



谷氨酸侧链使 P3 呈酸性。

以下 SMILES 表示中性肽形式，具有天然 L 构型和普通 α -肽键：

- **P1 — L-苯丙氨酰-L-谷氨酰-L-丝氨酰-L-甲硫氨酰-L-亮氨酰-L-赖氨酸：**
N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCSC)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O
- **P2 — L-谷氨酰-L-丝氨酰-L-甲硫氨酰-L-亮氨酰-L-赖氨酸：**
N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCSC)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O
- **P3 — L-苯丙氨酰-L-谷氨酰-L-丝氨酰-L-高丝氨酸：**
N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCO)C(=O)O
- **P4 — L-亮氨酰-L-赖氨酸：**
N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O

对于最终转化至开链高丝氨酸的过程，用这些中性肽形式书写的配平总裂解反应为



其他物种为水 O 、硫氰酸甲酯 $\text{CSC}\#N$ 和溴化氢 $[\text{H}]\text{Br}$ 。最初形成的高丝氨酸内酯是下文所讨论差别的原因。

7.9 — P3 的分子质量

P3 含有 Phe、Glu、Ser 和 Hms。L-高丝氨酸为 $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CCO})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。

线性四肽含有三个肽键，因此其质量等于四个游离氨基酸的质量之和减去三个水分子的质量：

$$\begin{aligned} M(\text{P3}) &= 165 + 147 + 105 + 119 - 3(18) \\ &= \boxed{482 \text{ Da}}. \end{aligned}$$

对于溴化氰裂解后的末端残基，**不能使用**甲硫氨酸的质量。

从化学过程来看，溴化氰裂解最初在末端生成**高丝氨酸 γ -内酯**，它可以水解为高丝氨酸。相应的 P3 内酯为 L-苯丙氨酰-L-谷氨酰-L-丝氨酰-L-高丝氨酸 γ -内酯：



其水解反应为



因此，该内酯的质量为 $482 - 18 = 464 \text{ Da}$ 。所给表格中的高丝氨酸条目支持以 **482 Da** 作为预期答案。

7.10 — 亲核试剂的有效浓度

对于游离丝氨酸参与的反应，准一级速率常数为

$$k_{\text{obs}} = k_2[\text{丝氨酸}].$$

在 1 mol L^{-1} 时，

$$k_2 = \frac{0.5 \text{ s}^{-1}}{1 \text{ mol L}^{-1}} = 0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

令酶促反应的速率常数等于 $k_2 c_{\text{eff}}$ ，以此定义有效浓度：

$$c_{\text{eff}} = \frac{350 \text{ s}^{-1}}{0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \boxed{7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}}.$$

这是一个**动力学有效摩尔浓度**：在这种比较条件下，使溶液反应达到相同速率所需的浓度。它并不是酶内部实际的体相浓度。

7.11 — 最有效的抑制剂

对于可逆结合，

$$\text{E} + \text{I} \rightleftharpoons \text{EI}, \quad K_D = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{[\text{EI}]}.$$

较小的 K_D 意味着较强的结合。在相同的游离抑制剂浓度下，它也意味着与抑制剂结合的酶所占比例更大：

$$f_{\text{bound}} = \frac{[\text{I}]}{K_D + [\text{I}]}.$$

由于

$$5.0 \times 10^{-9} < 1.0 \times 10^{-6} < 2.0 \times 10^{-3},$$

在可比的浓度条件下，**抑制剂 C** 最有效。题目未给出其分子结构，因此不能由其 K_D 推断分子名称或 SMILES。

7.12 — 亲电试剂的形成与酶的失活

要确定 A 和 B 的结构，缺失的抑制剂结构图是必不可少的。所给信息确定了以下机理框架：

1. **丝氨酸进攻 β -内酰胺羰基。** 从丝氨酸氧原子的孤电子对画一条弯箭头指向羰基碳，再从羰基 π 键画另一条弯箭头指向氧原子。
2. **β -内酰胺环打开。** 四面体中间体的解离伴随着必要的质子转移，断开内酰胺的酰基碳-氮键。初始产物是丝氨酸酰化酶酯。其酯键可用通式 $[*]C(=O)O[*]$ 表示，其中通配符分别代表来源于抑制剂和酶的部分。
3. **溴离子被消去。** 溴离子为 $[Br-]$ 。它的离去生成亲电试剂 **A**。未给出的抑制剂原子连接方式决定了哪一根键断裂、形成哪一根新键或哪一种 π 体系，以及亲电中心位于何处。
4. **残基 X 捕获 A。** 从 X 上具有亲核性的孤电子对画一条箭头指向 A 的亲电原子，并画出相应的电子重新分布。生成的共价加合物即为 **B**，它使酶失活。

文字说明并未指明与溴相连的碳原子、抑制剂的取代基或 X 的化学身份。因此，在不凭空编造缺失结构信息的前提下，无法给出 A 和 B 的唯一化学名称、完整 SMILES、详细产物结构图或原子守恒的总反应方程式。

解答已与官方解答核对。