

IChO 2002

理论题与解答 · 荷兰格罗宁根 · 10 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2002/

题目 1: 你生命中的氧

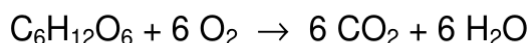
主题 1 – 生命化学

生命的运转依赖于化学。理解和监测生命过程在化学领域备受关注。

题目 1

你生命中的氧

氧对我们每个人都至关重要。氧经肺进入人体，并由血液输送到体内各组织。在那里，氧可以通过氧化糖类来提供能量：

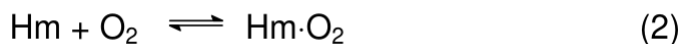


该反应每消耗一摩尔氧气释放 400 kJ 的能量。血液对 O_2 的摄取发生在血红蛋白 (Hb) 中的四个血红素 (Hm) 基团上。

游离 Hm 由一个 Fe^{2+} 离子与一个 porphyrin²⁻ 配体的四个 N 原子配位而成。氧气可以结合在 Fe^{2+} 的配位位点上，形成 $\text{Hm} \cdot \text{O}_2$ 配合物。一氧化碳也可以类似地发生配位，形成 $\text{Hm} \cdot \text{CO}$ 配合物。CO 是一种毒物，因为它与 Hm 的结合比 O_2 更强。下列反应的平衡常数 K_1 ：



是下列反应的平衡常数 K_2 的 10 000 倍：



每个 Hb 分子可以摄取四个 O_2 分子。血液与 O_2 接触时，所吸收的氧量占此最大量的比例取决于氧分压，如图 1 (曲线 1) 所示。图中还给出了含有两种缺陷型 Hb 的血液所对应的曲线 (2) 和 (3)。这两种缺陷型 Hb 存在于某些遗传病患者中。

相关数据：肺中的 O_2 分压为 15 kPa；肌肉中的氧分压为 2 kPa。通过心脏和肺的最大血液流量为 $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 。血液中的红细胞占血液体积的 40 %；细胞内 Hb 的浓度为 340 kg m^{-3} ；Hb 的摩尔质量为 64 kg mol^{-1} 。 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。 $T = 298 \text{ K}$ 。

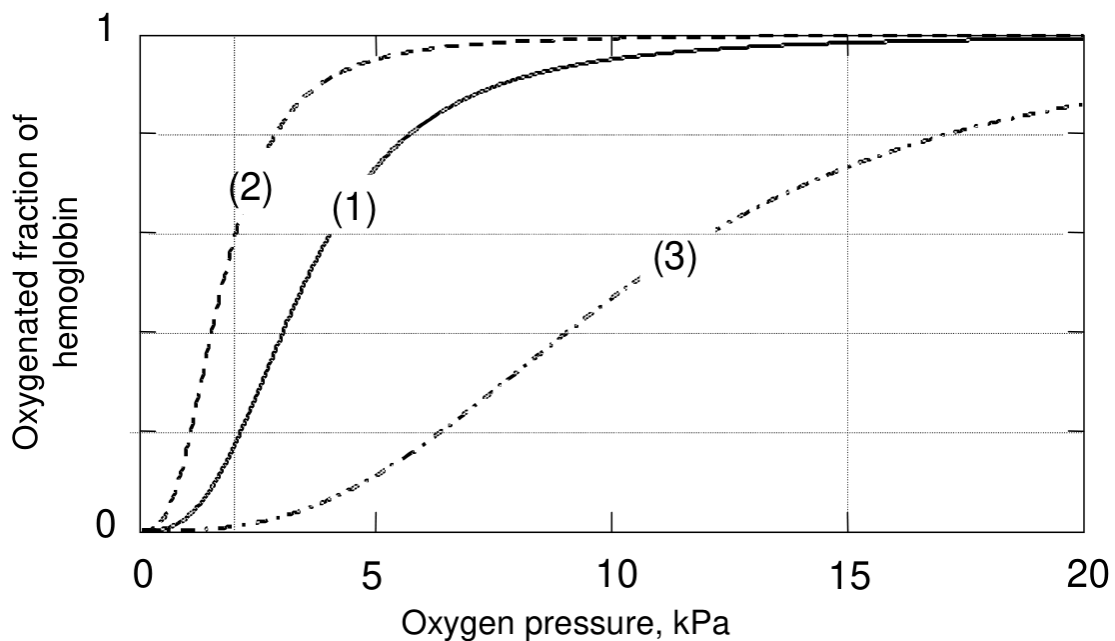


图 1

1.1 利用反应的 K 与标准吉布斯能 ΔG^0 之间的关系，计算血红蛋白反应 (1) 和 (2) 的 ΔG^0 值之差。

1.2 对于这三种不同类型的 Hb，根据图 1 估算一摩尔 Hb 从肺到肌肉再返回肺的过程中向肌肉组织释放的 O_2 的物质的量（保留 2 位有效数字）。

1.3 特殊的 S 形摄氧曲线 1 源于 Hb 的精细结构特征。曲线 2 所示的缺陷型 Hb 并非最优，原因是：

- ☐ 与 O_2 的结合太弱。
- ☐ 与 O_2 的结合太强。
- ☐ 最大携氧容量太低。
- ☐ 这种缺陷由一氧化碳中毒引起。

1.4 计算含有正常 Hb (1) 的血液能够向组织释放多少氧气（以 mol s^{-1} 为单位）。

1.5 计算人体能够产生的最大功率（假设其受氧输送的限制）。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: $\Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。一氧化碳结合反应的标准吉布斯能低 22.8 kJ mol^{-1} 。
- 1.2: 对于曲线 (1)、(2) 和 (3)，每摩尔 Hb 释放的 O_2 分别约为 $3.2, 1.6, 2.9 \text{ mol}$ 。
- 1.3: 选择第二个方框：“与 O_2 的结合太强。”
- 1.4: $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ 的 O_2 。
- 1.5: $1.1 \times 10^3 \text{ W} = 1.1 \text{ kW}$ 。

解答

结合能力比较所涉及的小分子为分子氧（双原子氧） O_2 ，其 SMILES 为 $o=o$ ，以及一氧化碳 CO ，其 SMILES 为 $[C-]\#[O+]$ 。Hm 表示题目中定义的血红素结合位点；这些计算不需要其详细结构。

1.1

对于结合平衡



和



标准吉布斯能与平衡常数之间的关系为

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

将反应 (1) 和 (2) 的相应值相减，得

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ &= -RT \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \\ &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) \ln(10\,000) \\ &= -2.2819 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-22.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

负号表示一氧化碳结合反应的标准吉布斯能更有利。

1.2

令 $f(p)$ 为图 1 所示的氧合比例。由于每个 Hb 分子可以结合四个氧分子，一摩尔 Hb 携带 $4f(p)$ 摩尔 O_2 。

因此，在一次完整循环中向肌肉释放的量为

$$n_{\text{released}} = 4[f(15 \text{ kPa}) - f(2 \text{ kPa})] \quad \text{每 mol Hb 释放的 } O_2 \text{ 的 mol 数.}$$

从图中读取的近似值如下：

Hb 曲线	肺中的氧合比例, $f(15)$	肌肉中的氧合比例, $f(2)$	每摩尔 Hb 释放的氧量
(1), 正常型	0.98	0.18	$4(0.98 - 0.18) = \boxed{3.2 \text{ mol}}$
(2), 缺陷型	1.00	0.60	$4(1.00 - 0.60) = \boxed{1.6 \text{ mol}}$
(3), 缺陷型	0.74	0.01	$4(0.74 - 0.01) = 2.92 \approx \boxed{2.9 \text{ mol}}$

返回肺后，Hb 的载氧量恢复，为下一次循环做好准备。

1.3

曲线 (2) 在比正常 Hb 更低的氧分压下就达到较高的氧合程度，表明其与氧的结合更强。在肌肉中的氧分压 2 kPa 下，其氧合比例仍约为 60%，因此它所携带的大部分氧仍处于结合状态，而没有被输送给组织。

因此，应选择：

☐ 与 O_2 的结合太强。

它在肺中基本上已完全氧合；其缺陷在于氧的释放。

1.4

题目给出的 Hb 浓度是红细胞内的浓度，而红细胞占血液体积的 40%。因此，全血中的 Hb 浓度为

$$c_{\text{Hb}} = \frac{0.40(340 \text{ kg m}^{-3})}{64 \text{ kg mol}^{-1}} = 2.125 \text{ mol m}^{-3}.$$

在最大血液流量下，Hb 的摩尔流量为

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{Hb}} &= (4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(2.125 \text{ mol m}^{-3}) \\ &= 8.50 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

正常 Hb 每摩尔可输送约 3.2 摩尔氧气，因此

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{O}_2} &= (8.50 \times 10^{-4} \text{ mol Hb s}^{-1}) \left(3.2 \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol Hb}} \right) \\ &= 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.5

每消耗一摩尔氧气释放的能量为 400 kJ。使用未经舍入的氧输送速率中间值，得

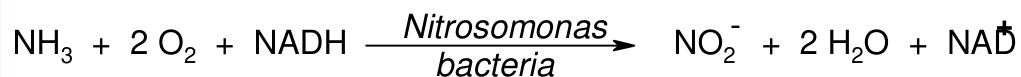
$$\begin{aligned}P_{\text{max}} &= \dot{n}_{\text{O}_2} (400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= (2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1})(400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 1.088 \text{ kJ s}^{-1} \\ &\approx \boxed{1.1 \text{ kW}}.\end{aligned}$$

这就是在题设氧输送限制下的最大化学能释放速率。

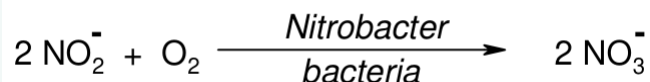
解答已与官方解答核对。

题目 2：自然界中的氮循环

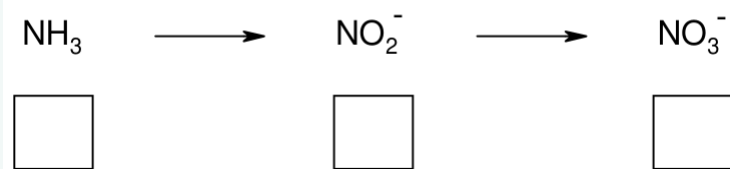
当浓度超过 1 ppm 时，氨对海洋动物具有毒性。硝化细菌在将 NH_3 先转化为亚硝酸盐、再转化为硝酸盐的过程中起着重要作用，硝酸盐是氮在土壤中的储存形式。



NADH 是辅酶烟酰胺二核苷酸 (NAD) 的生物化学还原剂形式， NAD^+ 是辅酶 NAD 的氧化态形式。



2.1 给出下列一系列物质中 N 的氧化数：（填写在化合物下方的方框中）



亚硝酸盐的分光光度分析基于其与指示剂的反应。反应得到的有色产物在 $\lambda = 543 \text{ nm}$ 处具有最大吸光度。进行定量分析时，必须绘制校准曲线，即以一系列标准溶液中亚硝酸盐的浓度为横坐标，以最大吸收波长 $\lambda = 543 \text{ nm}$ 处的吸光度为纵坐标作图。

2.2 在最大吸收波长处进行测量，是因为：

- ☐ 不存在杂质的干扰。
- ☐ 不存在杂散光的影响。
- ☐ 测量的准确度最佳。
- ☐ 以上说法均不正确。

标出正确答案。

使用单光束分光光度计测量吸收。然而，有 5 % 的光，即所谓的杂散光 I_s ，直接照射到检测器上（见图 2）。

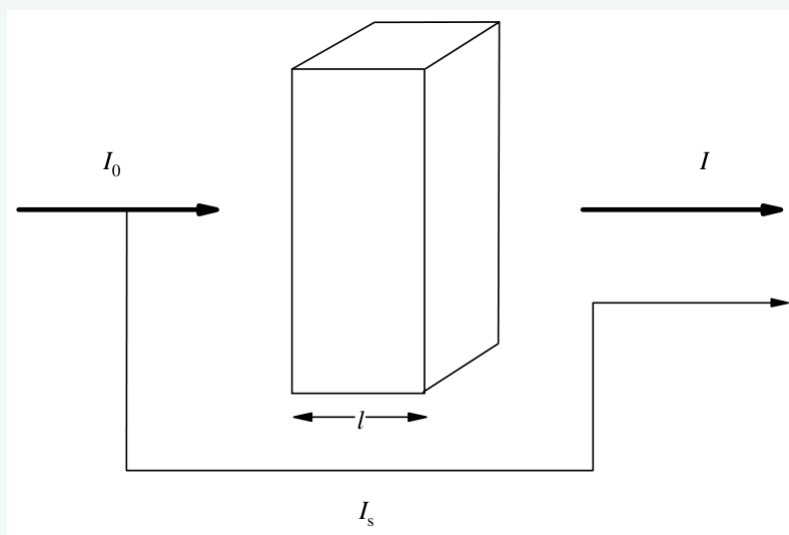


图 2

2.3 若 $\varepsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $l = 1 \text{ cm}$ 且 $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，计算分光光度计显示的吸光度 A 的值。

在测定水中亚硝酸盐时，测得以下数据。

表 1

亚硝酸盐氮的浓度 (ppm)	543 nm 处的吸光度 (1.000 cm 比色皿)
空白	0.003 (由溶剂中的杂质引起)
0.915	0.167
1.830	0.328

2.4 根据上述数据，使用扣除溶剂杂质影响后的数值，确定校准曲线 $A = mc + b$ 的斜率 m 和截距 b （写出计算过程）。

下表给出某水样的两次平行分析结果。测量在 543 nm 波长处进行，使用 2.000 cm 比色皿。

表 2

水样	吸光度
分析 1	0.562
分析 2	0.554

计算亚硝酸盐氮的浓度 (c , 单位为 ppm) 时，可使用根据 1.000 cm 比色皿中的测量结果，通过最小二乘法得到的方程

$$\text{校正后的吸光度} = 0.1769c + 0.0015 \quad (\text{a})$$

进行计算。

2.5 计算亚硝酸盐氮的平均浓度，分别以 ppm 和 $\mu\text{g cm}^{-3}$ 表示。

提示：使用第 2.4 题中的空白值。

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 氨, NH_3 , SMILES N: -3; 亚硝酸根离子, NO_2^- , SMILES O=N[O-]: +3; 硝酸根离子, NO_3^- , SMILES [O-][N+](=O)[O-]: +5。
- 2.2: 选择第三项: “测量的准确度最佳。”
- 2.3: $A = 0.540$ 。
- 2.4: $m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}$, $b = 0.003$ 。
- 2.5: $\bar{c} = 1.55 \text{ ppm} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}$ ，以氮计，并按光程对溶剂空白值进行换算。对空白值采用另一种解释时，即从光程为 2.000 cm 的每个读数中减去未经换算的 0.003，以这两种单位表示的结果均为 1.56。

解答

2.1

各原子的氧化数之和等于总电荷。在这些物种中，氢的氧化数为 +1，氧的氧化数为 -2。以 x 表示氮的氧化数：

$$\begin{aligned}\text{NH}_3: \quad x + 3(+1) &= 0 & \implies x = -3, \\ \text{NO}_2^-: \quad x + 2(-2) &= -1 & \implies x = +3, \\ \text{NO}_3^-: \quad x + 3(-2) &= -1 & \implies x = +5.\end{aligned}$$

在左、中、右三个方框中分别填入 -3、+3 和 +5。

上面给出的离子 SMILES 各自表示一个共振贡献式；实际的氮—氧成键具有离域性。

2.2

比尔-朗伯定律为

$$A = \epsilon lc.$$

在吸收峰处, ϵ 最大, 因此浓度灵敏度

$$\frac{\partial A}{\partial c} = \epsilon l,$$

也最大。对于给定的较小吸光度不确定度, 这会减小由吸光度推算出的浓度的不确定度。

此外, 在平滑的吸收峰处,

$$\frac{d\epsilon}{d\lambda} = 0,$$

因此, 波长设置的微小误差对吸光度的影响较小。这些考虑支持**第三项说法**。在吸收峰处测量并不能消除杂质吸收或杂散光。

2.3

穿过溶液的光所对应的吸光度为

$$A_{\text{true}} = \epsilon lc = (6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})(1 \times 10^{-4} \text{ M}) = 0.600.$$

因此, 其透射比为

$$T_{\text{true}} = 10^{-0.600} = 0.2511886.$$

如分支光路图所示, 5% 的入射光绕过比色皿, 而 95% 的入射光穿过比色皿。到达检测器的光占入射光的总比例为

$$T_{\text{measured}} = 0.05 + 0.95T_{\text{true}} = 0.05 + 0.95(0.2511886) = 0.2886292.$$

因此,

$$A_{\text{measured}} = -\log_{10}(0.2886292) = 0.5396597 \approx 0.540.$$

杂散光使检测到的光强增大, 从而使显示的吸光度降低。

2.4

从每个标准溶液的吸光度中减去溶剂空白值:

$$A_1 = 0.167 - 0.003 = 0.164, \quad A_2 = 0.328 - 0.003 = 0.325.$$

通过两个校正后的标准点的直线, 其斜率为

$$m = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0.325 - 0.164}{(1.830 - 0.915) \text{ ppm}} = 0.175956 \text{ ppm}^{-1}.$$

其截距为

$$b = A_1 - mc_1 = 0.164 - (0.175956 \text{ ppm}^{-1})(0.915 \text{ ppm}) = 0.003.$$

所以,

$$m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}, \quad b = 0.003$$

校准直线为

$$A = (0.175956 \text{ ppm}^{-1})c + 0.003.$$

吸光度和 b 均为无量纲量。减去溶剂空白值并不意味着通过两个实测标准点的直线必须具有零截距。

2.5

使用题目给出的最小二乘校准方程,

$$A_{\text{corrected, 1 cm}} = (0.1769 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.0015.$$

样品读数是在 2.000 cm 比色皿中测得的, 而该校准方程和表中列出的溶剂空白值均对应于 1.000 cm 比色皿。

根据比尔-朗伯定律, 溶剂杂质产生的吸光度与光程成正比。因此, 2.000 cm 比色皿中的空白值为

$$A_{\text{blank, 2 cm}} = 0.003 \frac{2.000}{1.000} = 0.006.$$

先减去这一空白值再除以二, 等效于先将读数除以二, 再减去 0.003:

$$A_{1,\text{corrected, 1 cm}} = \frac{0.562}{2} - 0.003 = 0.278,$$
$$A_{2,\text{corrected, 1 cm}} = \frac{0.554}{2} - 0.003 = 0.274.$$

因此,

$$c_1 = \frac{0.278 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.56303 \text{ ppm},$$
$$c_2 = \frac{0.274 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.54042 \text{ ppm}.$$

平均值为

$$\bar{c} = \frac{1.56303 + 1.54042}{2} = 1.55172 \text{ ppm} \approx 1.55 \text{ ppm}.$$

对于稀水溶液, 取 $\rho \approx 1.00 \text{ g cm}^{-3}$,

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg kg}^{-1} \approx 1 \text{ mg L}^{-1} = 1 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

因此,

$$\bar{c} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

这两个结果均为亚硝酸盐氮的浓度, 因此无需换算为亚硝酸根离子的总质量。

解答已与官方解答核对。

题目 3: 菊粉, 一种新型可再生原料

主题 II – 与工业相关的化学

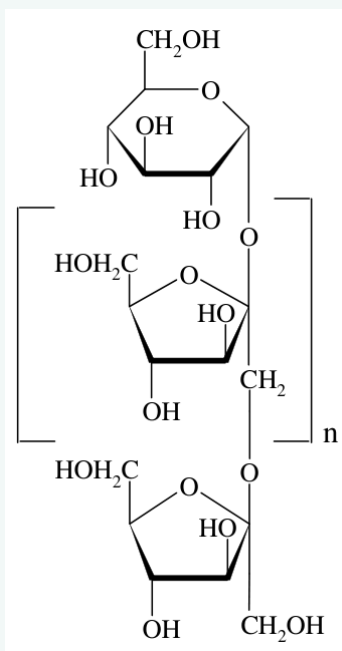
在日常生活中, 我们使用许多工业规模生产的产品。掌握其背后的化学原理是这一行业的核心。

题目 3

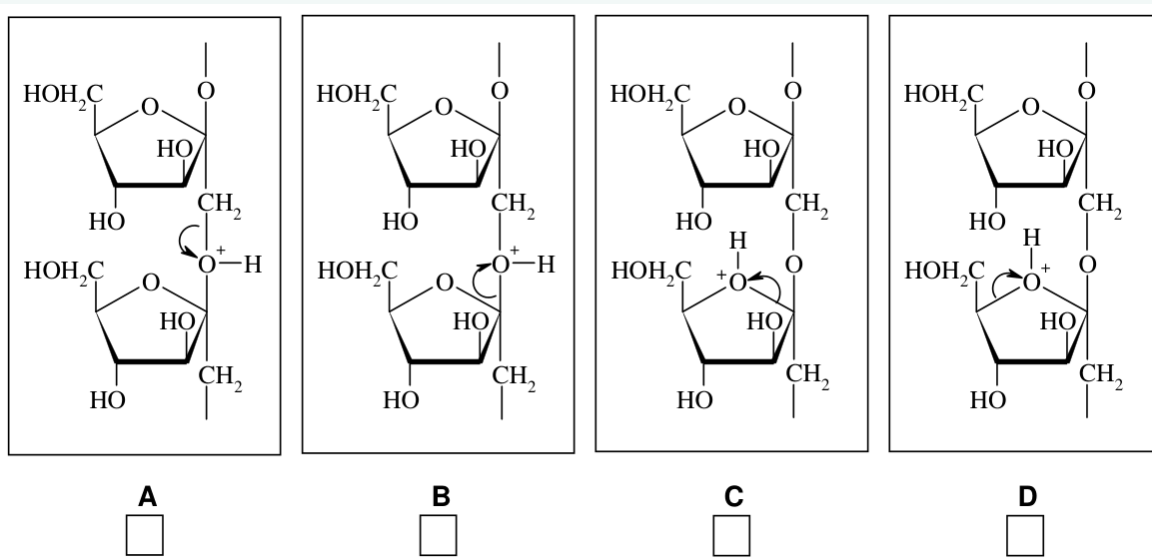
菊粉, 一种新型可再生原料

比利时和荷兰从菊苣根中生产菊粉。由于菊粉对肠道菌群有益, 因此被用作食品添加剂。菊粉还可用来制取甜度为蔗糖 1.9 倍的果糖, 以及用于口香糖中的甘露醇。菊粉是由果糖单元组成的线性聚合物, 其一端有一个葡萄糖单元; 其哈沃斯投影式如左图所示。本题中的菊粉含有 10 个果糖单元 (

$n = 9$) 。



3.1 菊粉可在 H^+ 催化条件下水解。从以下四个选项（A、B、C 和 D）中指出最可能发生的 C–O 键断裂方式。



标出能最有效地实现水解的正确断键机理。

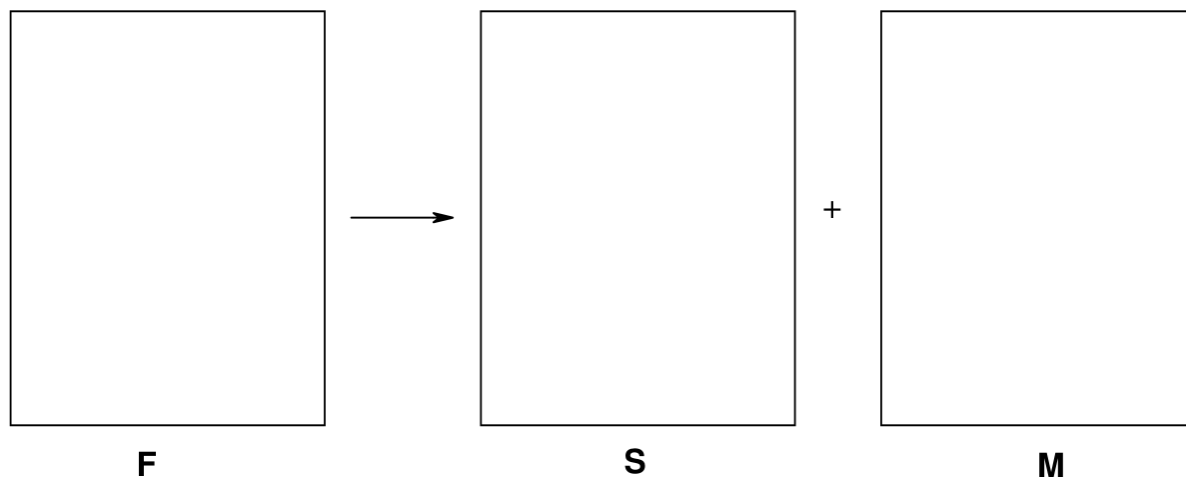
使用同位素标记的水进行水解，可借助现代核磁共振（NMR）技术获得有关水解机理的信息，该技术能够“看见”氘（ ^2H ）和氧同位素 ^{17}O 。

3.2 指出哪种同位素标记的水最适合用于这一目的。标出正确答案。

- ☐ $^2\text{H}_2\text{O}$
- ☐ $\text{H}_2\ ^{17}\text{O}$
- ☐ $^2\text{H}_2\ ^{17}\text{O}$
- ☐ 以上均不适用。

催化加氢时，葡萄糖生成山梨醇（S），而果糖（F）生成甘露醇（M）和山梨醇（S）。

3.3 画出果糖 (F)、山梨醇 (S) 和甘露醇 (M) 的费歇尔投影式。



将 1.00 mol 菊粉加入 2.00 kg 水中，并加入催化剂，在 95 °C 下通过一步工艺进行水解和加氢。果糖加氢生成甘露醇 / 山梨醇的选择性之比为 7 / 3。

3.4 得到的甘露醇和山梨醇各为多少摩尔？

M:

S:

反应完成后，除去催化剂，并将反应混合物冷却至 25 °C。M 在 25 °C 的水中的溶解度为 0.40 mol kg⁻¹，而 S 的溶解度很高，不会析出。

3.5 计算将有多少摩尔的 M 析出。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: B — 质子化的糖苷键在果糖的异头碳 C2 处断裂。
- 3.2: H₂¹⁷O，氧-17 标记的水，[¹⁷OH₂]。
- 3.3: 所需结构为：
 - F: D-果糖，OCC(=O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO。
 - S: 山梨醇 (D-葡萄糖醇)，OC[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO。
 - M: D-甘露醇，OC[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO。

它们的费歇尔投影式详见下文 3.3 部分。 – 3.4: $n(M) = 7.00 \text{ mol}$, $n(S) = 4.00 \text{ mol}$ 。 –

3.5: 析出 6.27 mol 甘露醇。

解答

3.1 — 酸催化的键断裂

果糖残基通过糖苷键相连，该键连接一个残基的异头碳 C2 与另一个残基上连接于 C1 的氧原子。

在 **B** 中，桥氧被质子化，该氧原子与异头碳 C2 之间的键断裂。弯箭头表示成键电子对转移至质子化的氧原子上。由此，离去片段上形成醇羟基，果糖残基上形成一个氧代碳正离子中心。相邻环氧原子的供电子作用使正电荷得到稳定。

随后，水 o 进攻异头碳。之后的去质子化生成异头羟基，并使酸催化剂再生；酸催化剂表示为 H^+ ， $[H^+]$ 。

考察其他选项即可解释为何优先选择这一途径：

- **A** 会在 C1 处生成一个未得到稳定的伯碳正离子。
- **C** 会使呋喃果糖环开环，却不直接断开两个残基之间的连接。
- **D** 在非异头碳处使环断裂，无法获得 **B** 中有利的氧代碳正离子稳定作用。

因此，**B** 通过有利的异头碳反应途径直接切断聚合物链。

3.2 一 同位素标记水的选择

选择氧-17 标记的水， $H_2^{17}O$ ， $[^{17}OH_2]$ 。

在机理 **B** 中，进攻的水分子中的氧原子成为果糖 C2 处新形成的羟基中的氧原子。原来的桥氧仍连接于另一片段的 C1。因此，氧同位素的位置可以确定水在水解过程中进入的位置。

氘代水 ^2H_2O ， $[^2H]O[^2H]$ ，提供的信息较少，因为羟基上的氢容易与溶剂发生交换。因此，无论是否发生糖苷键断裂，氘都会出现在许多羟基上。

双重标记的水 $^2H_2^{17}O$ ， $[^2H][^{17}O][^2H]$ ，可以提供有用的氧标记，但其中的氘标记并不增加任何必要的位置信息。因此，最佳选择是仅对氧进行标记的水。

3.3 一 费歇尔投影式与加氢

采用竖直的六碳链，编号为顶端 **C1** 至底端 **C6**，两端均为 CH_2OH 。所需的排列如下：

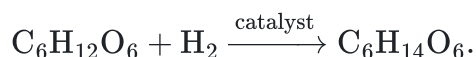
碳原子	D-果糖, F	山梨醇, S	甘露醇, M
C2	羰基, C=O	OH 在右侧	OH 在左侧
C3	OH 在左侧	OH 在左侧	OH 在左侧
C4	OH 在右侧	OH 在右侧	OH 在右侧
C5	OH 在右侧	OH 在右侧	OH 在右侧

在每个立体中心碳原子上，氢位于与 OH 相对的另一侧水平位置。在果糖的投影式中，将羰基氧画在 C2 右侧，并用双键连接。按照费歇尔投影式的通常约定，水平键朝向观察者，竖直键背向观察者。立体化学 SMILES 已在答案部分给出。

果糖加氢时，C2 处的酮基被还原，并形成一个新的立体中心。C2 的两种可能构型分别生成山梨醇和甘露醇，而 C3、C4 和 C5 的构型保持不变。

作为对比，D-葡萄糖的开链 SMILES 为 $O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$ 。将其 C1 处的醛基还原为 CH_2OH ，即可得到山梨醇，而不形成新的立体中心。

氢分子为 H_2 ， $[H][H]$ 。每一种单独的加氢反应——葡萄糖生成山梨醇、果糖生成山梨醇或果糖生成甘露醇——均具有以下配平的化学计量关系：



因此，一摩尔果糖生成的己六醇产物总量为一摩尔。

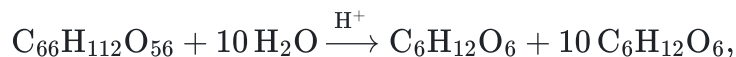
3.4 — 甘露醇和山梨醇的物质的量

每个菊粉分子含有一个葡萄糖残基和十个果糖残基：11 个单糖残基通过 10 个糖苷键连接。

由十一个单糖分子的缩合可得分子式：

$$11(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 10(\text{H}_2\text{O}) = \text{C}_{66}\text{H}_{112}\text{O}_{56}.$$

配平的水解反应为



其中，第一个产物项为葡萄糖，第二个为果糖。因此，1.00 mol 菊粉生成

$$n(\text{葡萄糖}) = 1.00 \text{ mol}, \quad n(\text{果糖}) = 10.0 \text{ mol}.$$

果糖加氢的选择性之比为

$$\text{M} : \text{S} = 7 : 3.$$

因此

$$n(\text{M}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{7}{10} = \boxed{7.00 \text{ mol}},$$

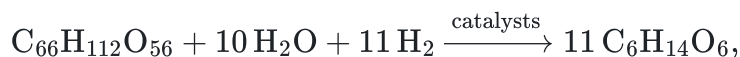
而由果糖生成的山梨醇为

$$n(\text{S}; \text{来自果糖}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{3}{10} = 3.00 \text{ mol}.$$

葡萄糖另生成 1.00 mol 山梨醇：

$$n(\text{S}) = 3.00 + 1.00 = \boxed{4.00 \text{ mol}}.$$

水解与加氢合并后的配平反应为



其中，十一摩尔产物分为七摩尔甘露醇和四摩尔山梨醇。

3.5 — 甘露醇的析出

每摩尔菊粉水解消耗十摩尔水：

$$n(\text{消耗的水}) = 10(1.00 \text{ mol}) = 10.0 \text{ mol}.$$

取 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$ ，剩余水的质量为

$$\begin{aligned} m(\text{水}) &= 2.00 \text{ kg} - (10.0 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \\ &= 1.82 \text{ kg}. \end{aligned}$$

加氢不改变这一水量衡算。

在 25°C 下，仍溶解在水中的甘露醇的物质的量为

$$n(\text{M}; \text{溶解}) = (0.40 \text{ mol kg}^{-1})(1.82 \text{ kg}) = 0.728 \text{ mol}.$$

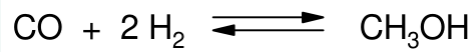
保留这些数字直至最后的减法计算，

$$\begin{aligned} n(\text{M}; \text{析出}) &= 7.00 - 0.728 \\ &= 6.272 \text{ mol} \\ &\approx \boxed{6.27 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

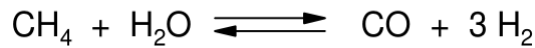
解答已与官方解答核对。

题目 4：甲醇的生产

甲醇 (CH_3OH) 是一种用于生产汽油添加剂和许多常见塑料的化学品。某甲醇生产厂采用以下反应：



氢气和 CO 通过以下反应制得：



该厂的三个装置，即用于生产氢气 / 一氧化碳的“重整炉”、“甲醇反应器”以及用于将甲醇与 CO 和 H_2 分离的“分离器”，如图 1 所示。图中用 α 、 β 、 γ 和 δ 标出了四个位置。

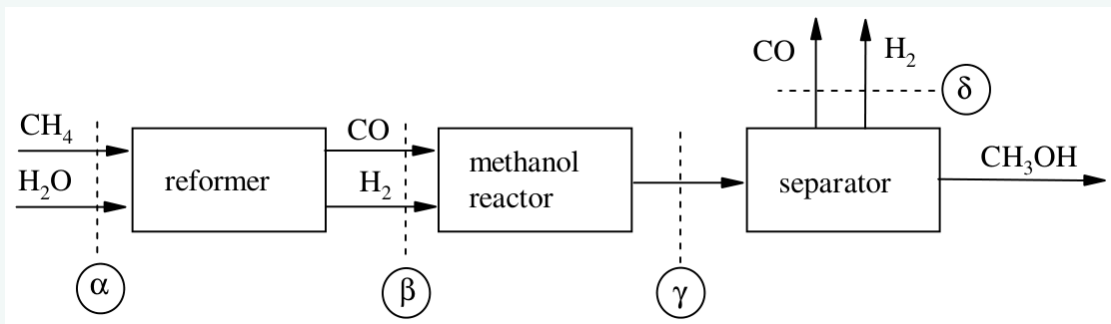


图 1

γ 处的甲醇流量为 $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$ 。该厂的设计使 $2/3$ 的 CO 转化为甲醇。 δ 处剩余的 CO 和 H_2 用于加热第一个反应器。假设重整炉中的反应完全进行。

4.1 计算 β 处 CO 和 H_2 的流量。

4.2 计算 γ 处 CO 和 H_2 的流量。

4.3 计算 α 处所需的 CH_4 和 H_2O 的流量。

4.4 在 γ 处，所有物质均为气态。利用以下方程，计算 γ 处 CO、 H_2 和 CH_3OH 的分压，以 MPa 为单位：

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

其中， n_i 为化合物 i 的流量， p_i 为其分压， n_{tot} 为所考察位置处的总流量， p 为体系的总压。（ $p = 10 \text{ MPa}$ ）

当甲醇反应器足够大时，反应达到平衡。 γ 处的分压满足以下方程：

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

其中， p_0 为常数（0.1 MPa）， K_p 是温度的函数，其关系如图 2 所示（纵轴采用对数刻度）。

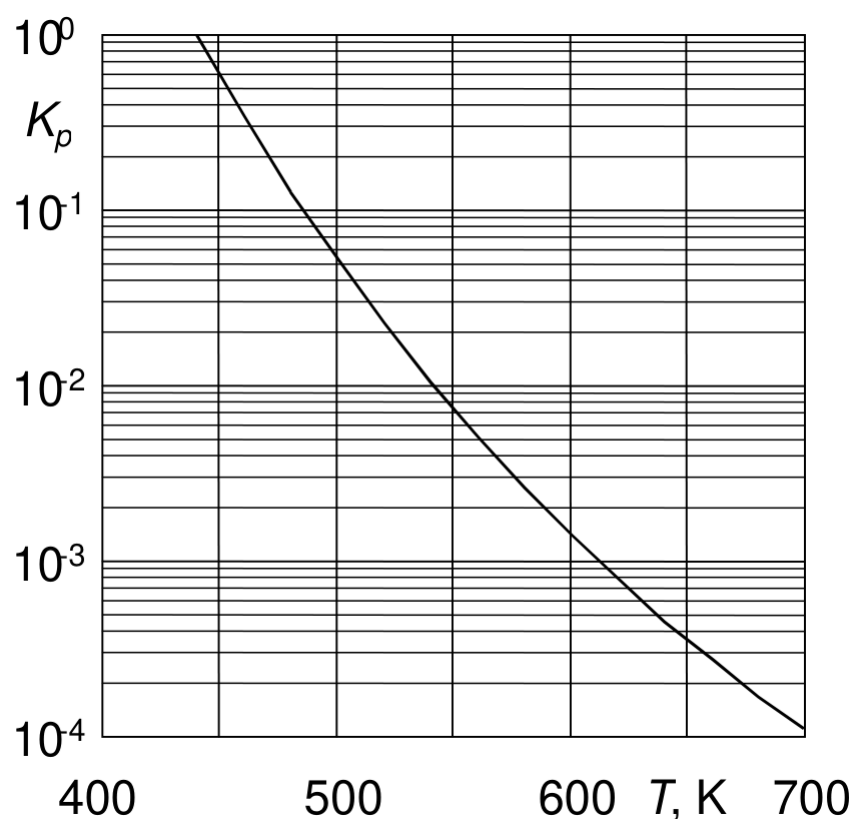


图 2

4.5 计算 K_p ，并指出为达到此平衡，反应必须在什么温度 T 下进行。

题目译自官方英文原文。

答案

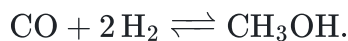
下文使用的分子名称及 SMILES：一氧化碳，CO，[C-]#[O+]；氢气，H₂，[H][H]；甲烷，CH₄，c；水，H₂O，o；甲醇，CH₃OH，co。

- 4.1: $n[\text{CO}, \beta] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \beta] = 4.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$ 。
- 4.2: $n[\text{CO}, \gamma] = 5.00 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \gamma] = 2.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$ 。
- 4.3: $n[\text{CH}_4, \alpha] = n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$ 。
- 4.4: 在 γ 处, $p_{\text{CO}} = 1.25 \text{ MPa}$, $p_{\text{H}_2} = 6.25 \text{ MPa}$, $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2.50 \text{ MPa}$ 。
- 4.5: $K_p = 5.12 \times 10^{-4}$ ，无量纲； $T \approx 640 \text{ K}$ ，由图 2 读出。

解答

4.1 — 进入甲醇反应器的流量

配平后的甲醇合成反应为



每生成一摩尔甲醇，消耗一摩尔一氧化碳。因此，生成 1000 mol s^{-1} 的甲醇需要消耗 1000 mol s^{-1} 的一氧化碳。由于这占进入反应器的一氧化碳的 $2/3$,

$$\frac{2}{3} n[\text{CO}, \beta] = 1000 \text{ mol s}^{-1},$$

得到

$$n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

按题意，重整反应完全进行，其配平后的反应方程式为



每生成一摩尔一氧化碳，同时生成三摩尔氢气。因此，

$$n[\text{H}_2, \beta] = 3 n[\text{CO}, \beta] = 3(1500),$$

$$n[\text{H}_2, \beta] = 4500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.2 — 离开甲醇反应器的流量

减去生成甲醇时消耗的量：

$$n[\text{CO}, \gamma] = (1500 - 1000) \text{ mol s}^{-1} = 500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2, \gamma] = (4500 - 2 \times 1000) \text{ mol s}^{-1} = 2500 \text{ mol s}^{-1}.$$

甲醇流量为题目给出的 1000 mol s^{-1} 。

4.3 — 所需的甲烷和水的进料流量

重整反应每生成一摩尔一氧化碳，消耗甲烷和水各一摩尔。完全进行的重整反应必须提供 1500 mol s^{-1} 的一氧化碳，因此，按化学计量关系所需的进料流量为

$$n[\text{CH}_4, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.4 — γ 处的分压

气体总流量为

$$n_{\text{tot}, \gamma} = (500 + 2500 + 1000) \text{ mol s}^{-1} = 4000 \text{ mol s}^{-1}.$$

在 $p = 10 \text{ MPa}$ 下，利用 $p_i = p n_i / n_{\text{tot}}$,

$$p_{\text{CO}} = (10 \text{ MPa}) \frac{500}{4000} = 1.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{H}_2} = (10 \text{ MPa}) \frac{2500}{4000} = 6.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = (10 \text{ MPa}) \frac{1000}{4000} = 2.50 \text{ MPa}.$$

这些分压之和为 10.00 MPa ，符合要求。

4.5 — 平衡常数和温度

将各分压和 $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ 代入给定的表达式：

$$\begin{aligned}
 K_p &= \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \\
 &= \frac{(2.50 \text{ MPa})(0.1 \text{ MPa})^2}{(1.25 \text{ MPa})(6.25 \text{ MPa})^2} \\
 &= \boxed{5.12 \times 10^{-4}}.
 \end{aligned}$$

压力单位相消，因此 K_p 为无量纲量。

在图 2 采用对数刻度的纵轴上，该值位于 10^{-3} 和 10^{-4} 之间，对应于

$$\log_{10} K_p = -3.291.$$

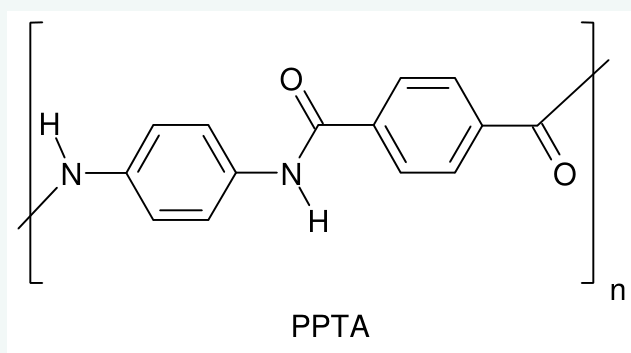
从这一高度沿水平方向找到曲线，再竖直向下找到温度轴，即得

$$\boxed{T \approx 640 \text{ K}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：芳纶，高性能高分子材料

芳香族聚酰胺（芳纶）是一类高强度、高性能的聚合物纤维，可用于复合材料、防弹衣、高品质滑雪板、安全头盔等。芳纶 PPTA 以 Kevlar® (DuPont) 和 Twaron® (Teijin) 的商品名销售，其生产地包括荷兰北部。PPTA 分子链整齐地堆积成具有片层结构的纤维。

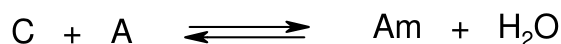


PPTA

5.1 画出这些片层的结构（三条链即可）。

对于两种单体以等物质的量进行的聚合反应，平均链长为 $\bar{P}_n$ ，转化率为 p ，它等于已反应的官能团所占的分数，链的总数为 N_t ，单体的初始总数为 U_0 。

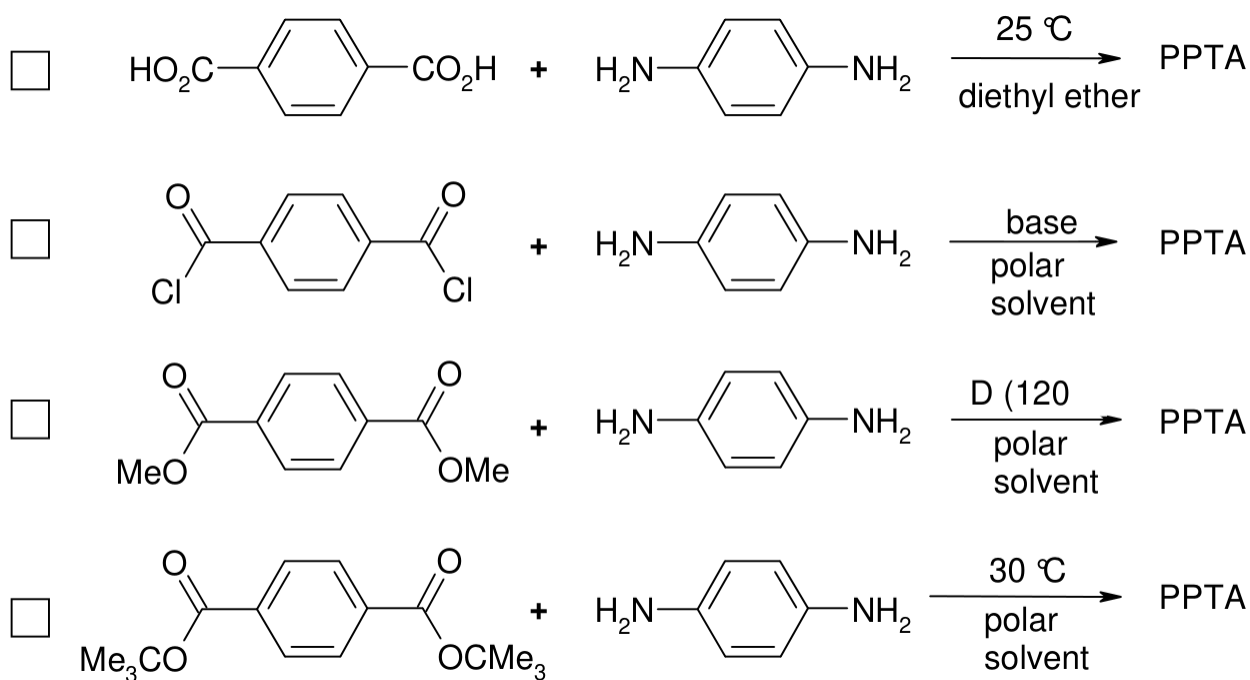
假设聚合平衡可完全由下式描述：



其中，C 代表任意 $-\text{CO}_2$ 基团，A 代表任意 $-\text{NH}_2$ 基团，Am 代表任意酰胺基团。

5.2 计算获得平均链长为 500 的聚合物所需的转化率。

5.3 合成 PPTA 时，考虑以下几种方案。下列哪些反应可行？标出正确答案（可多选）。



5.4 另一种芳纶可通过加热 4-氨基苯甲酸（4-氨基苯羧酸）制得。

(a) 给出这种芳纶的结构 ($n = 4$)

(b) 计算平衡时的平均链长（反应在密闭容器中进行）。平衡常数 $K = 576$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: 三条伸展、平行的 PPTA 分子链通过重复出现的链间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 氢键连接成片层。重复片段的 SMILES 和绘图说明见下文。
- 5.2: $p = 0.998 = 99.8\%$ 。
- 5.3: 标出第二个和第三个反应：对苯二甲酰氯与二胺的反应，以及对苯二甲酸二甲酯与二胺在加热条件下的反应。
- 5.4(a): 线性聚对苯甲酰胺四聚体：



其中 R 为对亚苯基。其完整的 SMILES 见下文。

- 5.4(b): 每条链含 $\overline{P}_n = 25$ 个单体残基，平衡转化率为 $p = 0.960$ 。

解答

5.1 — 氢键连接的片层

PPTA 是聚对苯二甲酰对苯二胺。其重复片段的 SMILES 为

[*]Nc1ccc(NC(=O)c2ccc(C(=O)[*])cc2)cc1。

两个 [*] 原子表示向相邻重复单元延伸；这一表示法描述的是共价键的连接关系。

按以下步骤画出题目要求的片层：

1. 画出三条伸展的 PPTA 分子链，使链轴相互平行，酰胺基团主要呈反式构型。
2. 调整相邻分子链的位置，使朝向链间空隙的酰胺 N—H 基团与相邻链上的羰基氧相对。
3. 从该氢原子向氧原子画一条虚线，表示氢键：



4. 沿两处链间空隙重复画出这些接触，使中间的链与两侧的链都形成氢键。

这些近乎线性的供体—氢—受体接触将片层内的分子链结合在一起。SMILES 并未指定它们的空间排列和酰胺基团的构象。

5.2 — 链长为 500 时所需的转化率

每个单体均为双官能团单体，因此初始官能团数为 $2U_0$ 。当转化率为 p 时，已反应的官能团数为 $2U_0p$ 。

每形成一个新的酰胺键，就消耗两个官能团。因此，形成的酰胺键数为 U_0p 。对于不发生环化的线性聚合反应，每形成一个键，独立分子的数目就减少一个：

$$N_t = U_0 - U_0p = U_0(1 - p).$$

因此，数均链长遵循 Carothers 方程：

$$\overline{P}_n = \frac{U_0}{N_t} = \frac{1}{1 - p}.$$

于是，

$$500 = \frac{1}{1 - p} \implies p = 1 - \frac{1}{500} = \boxed{0.998 = 99.8\%}.$$

这里的链长按各个原始单体的残基数计数。

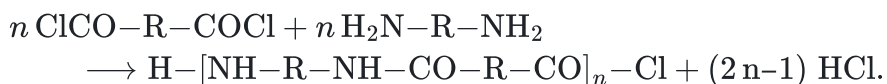
5.3 — 合适的合成路线

各方案中所用的二胺均为**对苯二胺**，也称苯-1,4-二胺，SMILES 为 Nc1ccc(N)cc1。

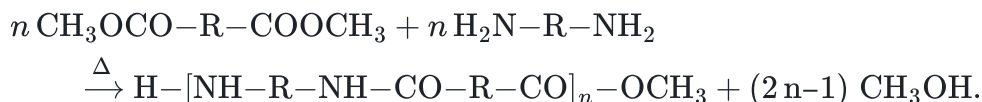
反应方案，自上而下	含羰基的单体及其 SMILES	在所示条件下是否可行？	原因
1	对苯二甲酸， <chem>O=C(O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	否	在 25 °C 下，未经活化的羧酸与胺主要发生酸碱作用。这些条件不能实现有效的脱水酰胺化。
2	对苯二甲酰氯， <chem>O=C(Cl)c1ccc(C(=O)Cl)cc1</chem>	是	酰氯容易使胺发生酰化。碱可吸收生成的酸，并保持胺的亲核性。
3	对苯二甲酸二甲酯， <chem>COC(=O)c1ccc(C(=O)OC)cc1</chem>	是	加热可使酯发生氨解：形成酰胺键，同时脱除甲醇。
4	对苯二甲酸二叔丁酯， <chem>CC(C)(C)OC(=O)c1ccc(C(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem>	否	这种位阻较大且未经活化的叔丁酯在 30 °C 下不能与该芳香族二胺发生有效的氨解反应。

为写出配平的聚合反应方程式，令 R 表示**对亚苯基**，即苯-1,4-二基，其片段 SMILES 为 [*]c1ccc([*])cc1。在下列结构简式中，CO 表示羰基，即 $\text{C}(=\text{O})$ 。

一条由两种单体各 n 个分子形成的代表性有限链含有 $2n - 1$ 个新形成的酰胺键。因此，酰氯路线为



相应的甲酯路线为



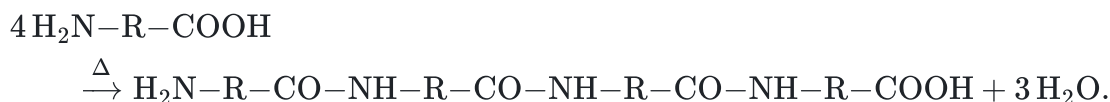
这些方程式明确保留了端基：开头的氢原子补全一个氨基端基，而另一端则保留酰基团或甲酯基团。

副产物分别为**氯化氢**（SMILES 为 `cl`）和**甲醇**（SMILES 为 `co`）。在第二个反应方案中，加入的碱吸收氯化氢。

5.4(a) — 由 4-氨基苯甲酸制备的芳纶

单体为 **4-氨基苯甲酸**，SMILES 为 `Nc1ccc(C(=O)O)cc1`。其氨基与另一分子的羧基反应，生成**聚对苯甲酰胺**。

四个单体形成三个酰胺键，并释放三个水分子，水的 SMILES 为 `o`：



4-氨基苯甲酸的线性四聚体的 SMILES 为

`Nc1ccc(C(=O)Nc2ccc(C(=O)Nc3ccc(C(=O)Nc4ccc(C(=O)O)cc4)cc3)cc2)cc1`。

所要求的结构图应画出四个苯环，每个苯环均在对位取代，并通过三个 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 连接基团依次相连。一端为氨基，另一端为羧基。其分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ 。

5.4(b) — 密闭容器中的平衡链长

采用题目给出的官能团平衡：



设 c_0 为初始单体浓度，单位为 mol L^{-1} 。假定起始单体不含水，每形成一个酰胺键便生成一个水分子，且水保留在密闭容器中。

当转化率为 p 时，

$$[\text{C}] = [\text{A}] = c_0(1-p), \quad [\text{Am}] = [\text{H}_2\text{O}] = c_0p.$$

根据题目中的平衡模型，

$$K = \frac{[\text{Am}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}][\text{A}]} = \frac{(c_0p)^2}{[c_0(1-p)]^2} = \left(\frac{p}{1-p}\right)^2.$$

因此，

$$\frac{p}{1-p} = \sqrt{576} = 24, \quad p = \frac{24}{25} = 0.960.$$

应用 5.2 中的链数关系，

$$\boxed{\bar{P}_n = \frac{1}{1-p} = 25}.$$

因此，平衡时**每条链平均含有 25 个单体残基**。

解答已与官方解答核对。

题目 6：膜中的磷脂

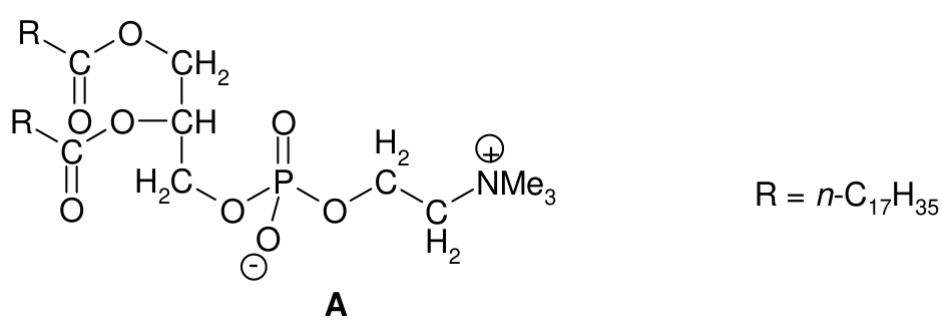
主题 III – 自然界中功能分子的化学

化学面临的一项挑战是揭示自然界的作用机制，以及生物活性分子的结构与其功能之间的关系。

题目 6

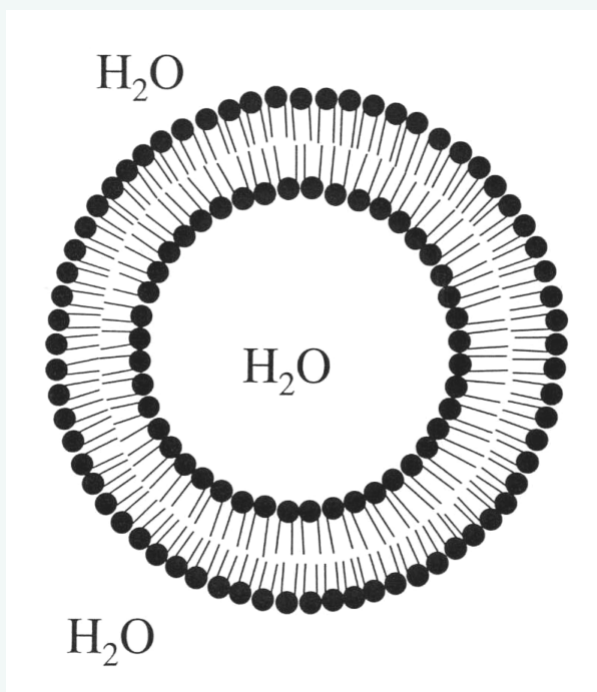
膜中的磷脂

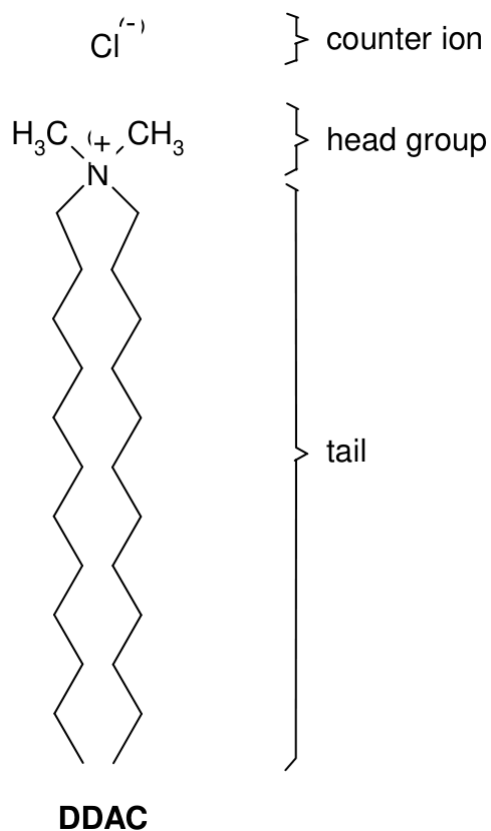
生物细胞膜是复杂的、具有功能的非共价分子组装体，主要由脂质和蛋白质组成。其功能对生命过程至关重要。它们将细胞与周围环境分隔开来，同时也决定细胞内容物与环境之间特定的信息流动。磷脂是细胞膜中最重要的组成成分之一。化合物 **A** 就是一个例子。



当化合物 **A** 分散于水中时（浓度高于一个较低的临界浓度），会形成称为脂质体的封闭双分子层结构。脂质体可作为模型体系，用于研究结构复杂得多的细胞膜的某些化学性质。脂质体是球状聚集体，其极性或离子型头基与水接触，而烷基尾链则被包埋在疏水内核中。双分子层结构包围着一个含水的内部腔室。

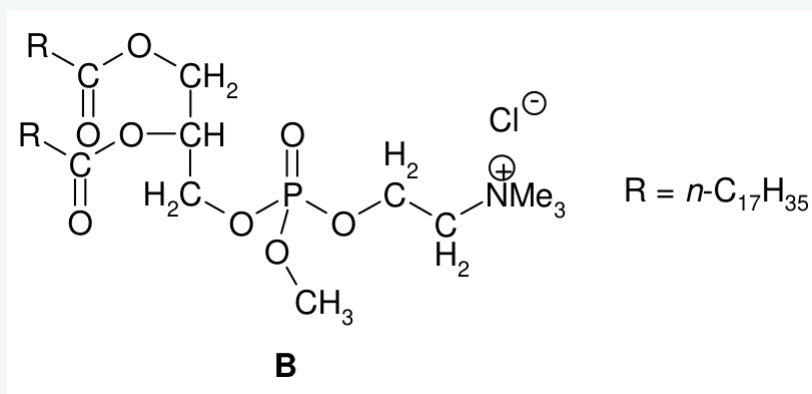
具有两条尾链的合成表面活性剂也会形成类似脂质体的封闭双分子层组装体，但此时称为囊泡。氯化二正十二烷基二甲基铵（DDAC）就是一个例子。





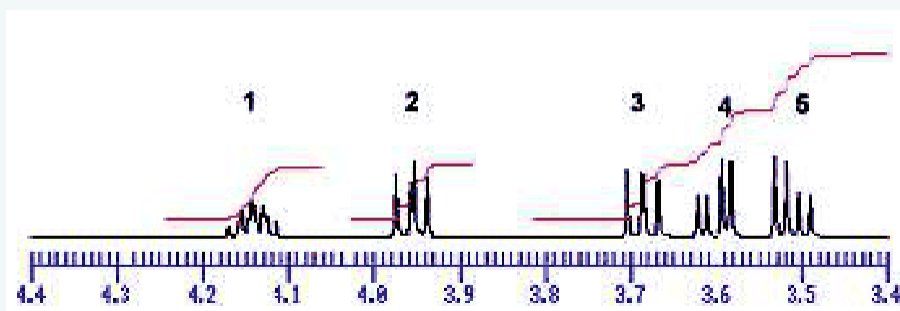
6.1 (a) 化合物 A 可能有多少种立体异构体?

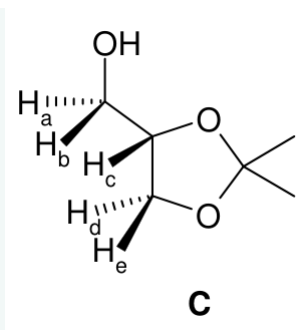
(b) 磷酸三烷基酯 B 可能有多少种立体异构体?



合成化合物 A 的一种前体是由甘油衍生的丙酮缩酮 C。下图给出了化合物 C 的部分 ^1H -NMR 谱。

6.2 ^1H -NMR 谱中哪个编号的信号对应于质子 H_c ?





脂质体的双分子层可用 V （烃链的体积）、 a_0 （聚集体中磷脂头基的最佳横截面积）和 l_c （烷基所能达到的最大链长）来表征。对于含有 n 个碳原子的无支链烷基尾链，以下公式可给出良好的近似值：

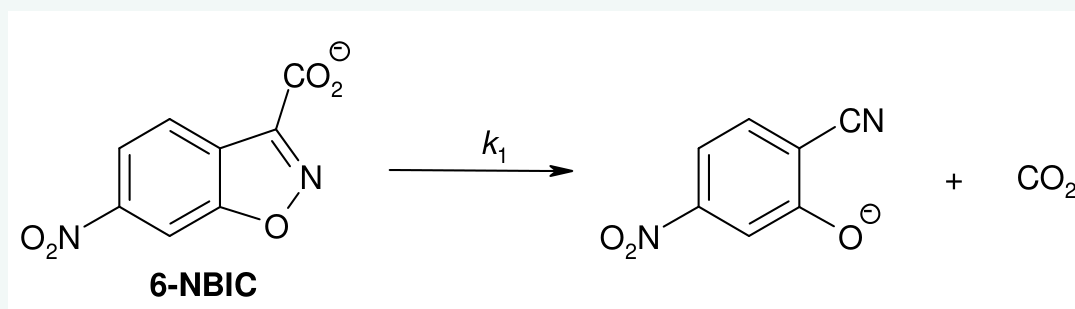
$$V = (27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265n) \text{ nm}$$

当 n 非常大时，尾链间的相互作用相对于头基间的排斥作用占主导地位。

6.3 计算在 n 非常大的情况下头基的最小横截面积。

由 **DDAC** 形成的囊泡（在其临界囊泡浓度 c_{vc} 以上）可催化 6-硝基苯并异噁唑-3-羧酸根（**6-NBIC**）的单分子脱羧反应。



在 25°C 的水中， $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。当 **DDAC** 的浓度达到 c_1 ，使 **6-NBIC** 完全结合到囊泡上时， $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

6.4 画出 $[\text{DDAC}] = 0 \rightarrow 3c_1$ 范围内 k_1 随 $[\text{DDAC}]$ 变化的示意图。

6.5 **DDAC** 囊泡高效催化 **6-NBIC** 脱羧反应的主要原因是：

- ☐ 结合在囊泡表面的 Cl^- 离子催化了脱羧反应。
- ☐ 结合在囊泡上的 **6-NBIC** 的羧酸根基团有效地脱除了水合层。
- ☐ CO_2 在囊泡内部发生强结合。
- ☐ 与 **6-NBIC** 相比，有机反应产物与囊泡结合得更强。

标出正确答案。

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1(a):** 2 种立体异构体，构成一对对映异构体。

- 6.1(b): 4 种立体异构体，构成两对对映异构体。
- 6.2: 信号 1，位于约 $\delta = 4.14$ ppm 处。
- 6.3: 每个头基的面积为 $a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2$ 。
- 6.4: 从 $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 开始；超过 c_{vc} 后，向 $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 上升，在 c_1 处达到平台。此后直至 $3c_1$ 均保持在这一平台。
- 6.5: 第二个选项：结合在囊泡上的 6-NBIC 的羧酸根基团有效地脱除了水合层。

解答

6.1(a) — A 的立体异构体

化合物 A 是二硬脂酰磷脂酰胆碱。其甘油骨架的中央碳原子连接着四个不同的基团：氢、一个酯基氧原子、一个酯化的末端亚甲基和一个磷酸化的末端亚甲基。因此，该碳原子是立体中心。

磷原子不是另一个立体中心。其两个未酯化的氧原子在构造上是等价的：图中一个双键和一个带负电荷的氧原子的画法表示一个共振贡献式。三甲基铵中的氮原子也不是立体中心，因为它的三个取代基是相同的甲基。

因此，分子中只有一个立体中心：

$$N_{\text{立体异构体}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

这两个对映异构体为：

甘油碳原子的构型	异构体 SMILES
<i>R</i> -二硬脂酰磷脂酰胆碱	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>
<i>S</i> -二硬脂酰磷脂酰胆碱	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>

6.1(b) — B 的立体异构体

化合物 B 是二硬脂酰磷脂酰胆碱的磷酸基团经 O-甲基酯化后形成的氯化物盐。

甘油上的立体中心仍然存在。此时，磷原子具有四种不同的含氧配体：一个氧代氧原子、一个甲氧基、一个胆碱衍生基团和一个甘油衍生基团。因此，其近似四面体的排列引入了第二个立体中心。

分子不存在能产生内消旋体的内部对称性，因此

$$N_{\text{立体异构体}} = 2^2 = \boxed{4}.$$

按（甘油碳原子，磷原子）的顺序写出构型：

构型	异构体 SMILES
(<i>R</i> , <i>R</i>)	<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>
(<i>S</i> , <i>R</i>)	<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>
(<i>R</i> , <i>S</i>)	<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>

构型	异构体 SMILES
(S, S)	<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>

两对对映异构体分别为 $(R, R)/(S, S)$ 和 $(R, S)/(S, R)$ 。

6.2 — H_c 的信号归属

化合物 **C** 是甘油丙酮缩酮，也称为异丙叉甘油或 (2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基)甲醇。图示对映异构体为 S 构型，其 SMILES 为 CC1(C)OC[C@H](CO)O1。

次甲基质子 H_c 有四个邻位质子：

$$H_a, H_b, H_d, H_e.$$

每个亚甲基中的两个质子互为非对映异位质子，它们与 H_c 的耦合常数不一定相等。因此， H_c 可产生经四重二重裂分形成的峰型，谱线的重叠或未能分辨会使其呈现复杂的多重峰。

相比之下，其余每个标记的质子各有一个同碳质子和一个邻位次甲基质子，因此其主要裂分峰型较为简单。

所以，位于约 4.14 ppm 处、标记为 **1** 的复杂多重峰对应于 H_c ：

信号 1.

6.3 — 头基的最小面积

在紧密堆积的极限排列中，与一个头基相连的烃链体积占据一个横截面积为 a_0 、链投影长度为 l 的柱状空间：

$$V = a_0 l.$$

由于链的投影长度不能超过 l_c ,

$$a_0 \geq \frac{V}{l_c}.$$

最小面积对应于链的最大伸展长度。采用题目中定义的 V ：

$$\begin{aligned} a_{0,\min} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3}{(0.154 + 0.1265n) \text{ nm}} \\ &= \frac{26.99 \times 10^{-3}}{0.1265} \text{ nm}^2 \\ &= 0.213359 \dots \text{ nm}^2. \end{aligned}$$

因此

$$a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2 \text{ 每个头基}.$$

6.4 — 速率常数随 DDAC 浓度的变化

DDAC 是氯化二正 (n) 十二烷基二甲基铵，SMILES 为 CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)CCCCCCCCCCCC.[Cl-]。

设 f_b 为结合在囊泡上的底物所占的分数。在通常的快速交换描述下，观测到的一级速率常数为

$$k_1 = (1 - f_b)k_w + f_b k_v,$$

其中

$$k_w = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}, \quad k_v = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

以 [DDAC] 为横轴，范围从 0 到 $3c_1$ ；以 k_1 为纵轴，单位为 s^{-1} 。曲线应具有以下特征：

1. **从零到 c_{vc}** ：位于 $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 的近似水平基线。
2. **超过 c_{vc} 后**：随着结合到囊泡上的 6-NBIC 的比例增大，曲线单调上升。
3. **在 c_1 处**：曲线达到完全结合时的数值 $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。
4. **从 c_1 到 $3c_1$** ：保持在 $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的水平平台。

由于该反应是单分子反应，一旦所有底物均已结合，增加囊泡数量就不会提高本征速率常数。平台值约为水相中数值的

$$\frac{k_v}{k_w} = \frac{2.1 \times 10^{-3}}{3.1 \times 10^{-6}} \approx 6.8 \times 10^2$$

倍。因此，在采用线性纵轴刻度时，初始基线非常接近零。

6.5 — 催化效应的来源

相关反应物和产物如下：

物种	SMILES
6-硝基-1,2-苯并异噻唑-3-羧酸根, 6-NBIC	<chem>O=C([O-])c1noc2cc([N+](=O)[O-])ccc12</chem>
2-氰基-5-硝基苯酚根	<chem>N#Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[O-]</chem>
二氧化碳	<chem>O=C=O</chem>

用分子式表示的配平反应方程式为



该转化涉及脱羧和杂环开环：腈基的形成伴随着氮—氧键的断裂，该键的电子对转移至氧原子上，而这个氧原子随后成为苯酚根的氧原子。

在水中（水的 SMILES 为 o），氢键使反应物羧酸根上局域化的电荷得到强烈稳定。与囊泡界面结合会减少这种水合作用。因此，反应物失去的溶剂化稳定作用比过渡态更多；在过渡态中，电荷正随着脱羧和开环而重新分布。这降低了活化自由能，从而加快反应。

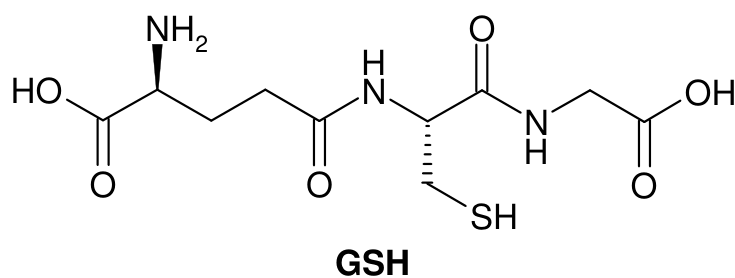
因此，应标出：

结合在囊泡上的 6-NBIC 的羧酸根基团有效地脱除了水合层。

解答已与官方解答核对。

题目 7：谷胱甘肽——一种不可或缺的小肽

谷胱甘肽，简称 GSH，是一种几乎存在于动物所有组织中的小肽。GSH 具有重要的生物学功能，例如对亲电性化学物质进行解毒，以及还原血液中的（有机）过氧化物。亲电性化合物与 GSH 发生不可逆反应（尤其是在肝脏中），生成初级产物；该产物经一系列生物转化，形成所谓的**巯基尿酸**，并通过尿液排出。氧化剂与 GSH 反应生成二硫化物 GSSG，后者可在还原酶的催化下重新转化为 GSH。大多数细胞中的 GSH/GSSG 比值 ≥ 500 。



7.1 (a) GSH 中含有多少个氨基酸残基？

(b) 画出相应氨基酸的结构，并用星号标出手性中心。

从一名接触过丙烯腈 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) 的人的尿液中分离出一种巯基尿酸 **A**，其分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ 。**A** 在 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 中的 ^1H -NMR 谱如图 1 所示。用 D_2O 对该产物进行预处理后， δ 12.8 和 δ 6.8 处的信号消失，信号 3 的峰形简化。

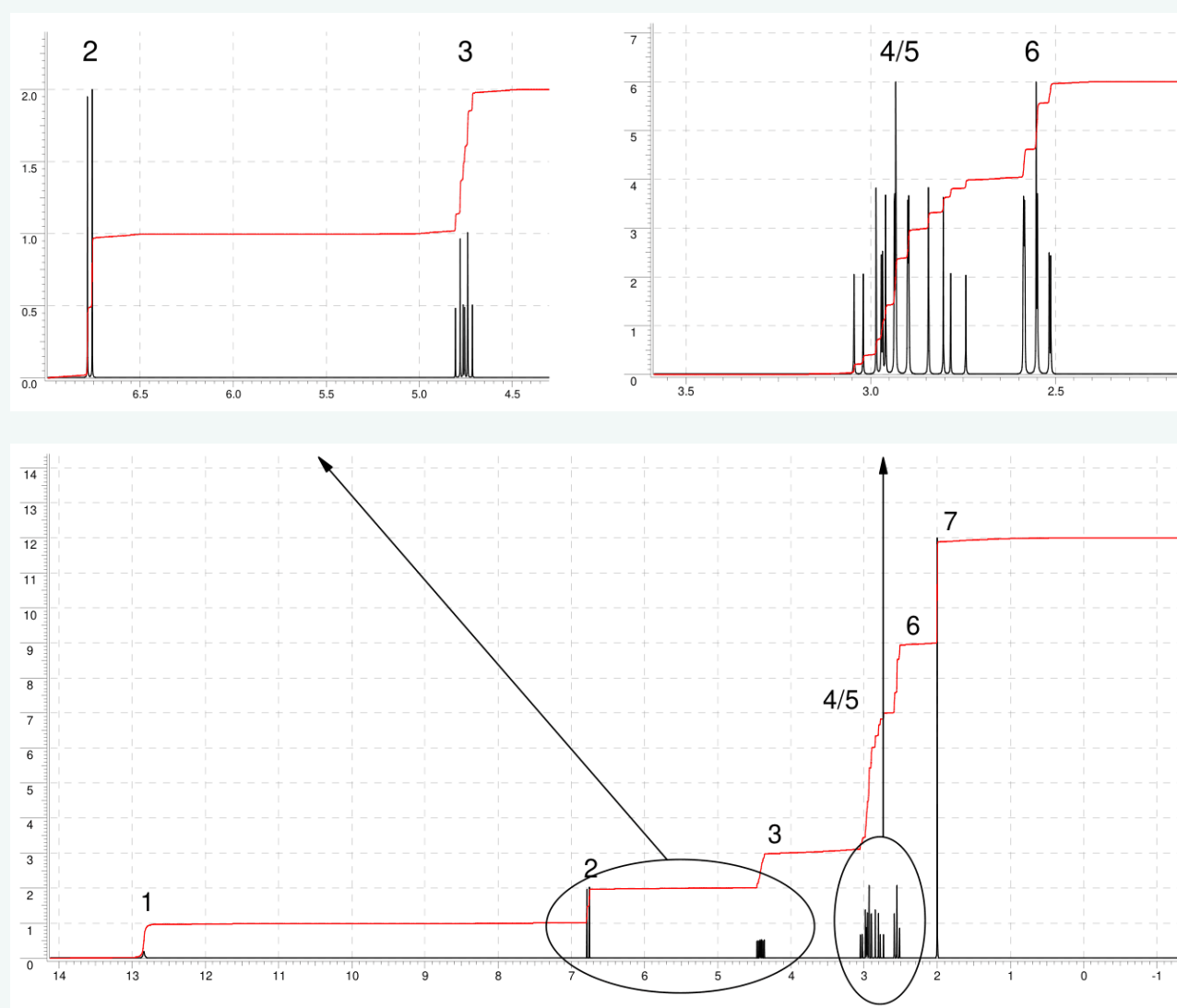


图 1

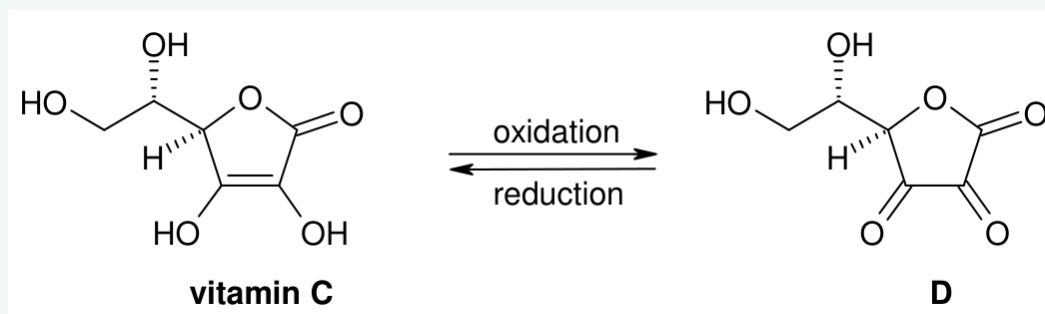
7.2 (a) NMR 信号对应于以下基团中的质子： CH 、 CH_2 、 CH_3 、 OH 和 NH 。在信号 1 — 7 对应的方框中填入相应的含质子基团。

信号	1	2	3	4/5	6	7
质子						

(b) 化合物 A 中有多少个碳原子不连接任何质子？

(c) 画出化合物 A 的结构。

维生素 C（抗坏血酸）与氧化剂反应生成脱氢抗坏血酸 D



7.3 食用新鲜水果和蔬菜有益健康

- ☐ 因为维生素 C 与 GSH 形成配合物。
- ☐ 因为维生素 C 与亲电性化合物反应。
- ☐ 因为维生素 C 清除氧化剂，防止 GSH 发生不必要的消耗。
- ☐ 原因有很多，但都与 GSH 无关。

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1(a): 三个氨基酸残基。
- 7.1(b):
- L-谷氨酸: N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O。用星号标出其 α -碳原子；该碳原子具有 *S* 构型。
- L-半胱氨酸: N[C@@H](CS)C(=O)O。用星号标出其 α -碳原子；该碳原子具有 *R* 构型。
- 甘氨酸: NCC(=O)O。它没有手性中心。
- 7.2(a): 1: OH; 2: NH; 3: CH; 4/5: 两个 CH_2 基团; 6: CH_2 ; 7: CH_3 。
- 7.2(b): 三个: 羧基碳原子、酰胺羰基碳原子和腈基碳原子。
- 7.2(c): N-乙酰基-S-(2-氰乙基)-L-半胱氨酸, CC(=O)N[C@@H](CSCC#N)C(=O)O。其 α -碳原子具有 *R* 构型。
- 7.3: 选择第三项陈述: “因为维生素 C 清除氧化剂，防止 GSH 发生不必要的消耗。”

解答

7.1(a)

GSH 是 γ -L-谷氨酰-L-半胱氨酰甘氨酸，其 SMILES 为 N[C@@H](CCC(=O)N[C@@H](CS)C(=O)NCC(=O)O)C(=O)O。

两个酰胺键将一个谷氨酸残基、一个半胱氨酸残基和一个甘氨酸残基连接起来。因此，GSH 含有三个**氨基酸残基**。谷氨酰基通过谷氨酸的侧链羧基形成连接。

7.1(b)

游离氨基酸具有以下结构。CH 基团上方的星号标记该基团的碳原子。

氨基酸	标出手性中心的结构	构型
L-谷氨酸	$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	<i>S</i>
L-半胱氨酸	$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{SH}$	<i>R</i>
甘氨酸	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	非手性

谷氨酸和半胱氨酸的 α -碳原子各自连接四个不同的取代基。甘氨酸的 α -碳原子连接两个相同的氢原子，因此不具有手性。

L-半胱氨酸具有 *R* 构型，是因为其含硫侧链的 CIP 优先次序高于羧基；这并不改变其作为 L-氨基酸的命名。

7.2(a)

积分曲线的增量给出质子数：

信号	近似 δ / ppm	质子数	归属
1	12.8	1	羧酸的 OH
2	6.8	1	酰胺的 NH
3	4.8	1	CH
4/5	2.7–3.1	合计 4	两个 CH_2 基团
6	2.55	2	CH_2
7	2.0	3	CH_3

经 D_2O 处理后，信号 1 和 2 消失，表明它们对应可交换的氢。 $\delta 12.8$ 处极低场的信号是羧酸质子的特征。因此，信号 2 对应 NH 质子。

信号 3 的积分对应一个质子，归属于氨基酸的 α -CH。氘交换后其峰形简化，表明其原有裂分的一部分来自与相邻 NH 质子的耦合。

其余积分表明存在三个亚甲基和一个甲基。氢原子总数为

$$1 + 1 + 1 + 4 + 2 + 3 = 12$$

个，与 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ 一致。

7.2(b)

与碳相连的氢属于一个 CH、三个 CH_2 和一个 CH_3 基团。这些基团共含有

$$1 + 3 + 1 = 5$$

个碳原子。由于 A 含有八个碳原子，因此不连接氢原子的碳原子数为

$$\boxed{8 - 5 = 3}.$$

在所确定的结构中，它们是两个羰基碳原子和一个腈基碳原子。

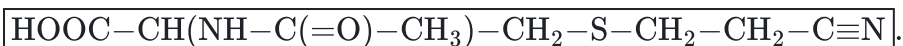
7.2(c)

丙烯腈 $C=CC\equiv N$ 是一种活化烯烃。GSH 中半胱氨酸的硫原子对其末端烯碳原子发生共轭加成，生成以下片段



半胱氨酸部分提供羧基、 α -CH 以及另一个与硫相连的亚甲基。脱去谷氨酰基和甘氨酰基部分，并将剩余的氨基乙酰化，即生成巯基尿酸。

$\delta 2.0$ 附近的甲基信号与酰胺 NH 共同支持存在 N-乙酰基，即 $-NH-C(=O)-CH_3$ 。将这些片段组合起来，得到



因此，A 为 **N-乙酰基-S-(2-氰乙基)-L-半胱氨酸**， $CC(=O)N[C@@H](CSCCC\equiv N)C(=O)O$ 。绘制结构时，应将 α -碳原子画成从 GSH 的半胱氨酸残基保留下来的 *R* 构型。

该结构能够解释每一个信号：

- 羧酸和酰胺上的氢产生信号 1 和 2。
- α -CH 产生信号 3。
- 两个与硫相邻的亚甲基产生相互重叠的信号 4/5。
- 与腈基相邻的亚甲基产生信号 6。
- 乙酰基中的甲基产生信号 7。

其氢原子数为 $1_{OH} + 1_{NH} + 1_{CH} + 6_{CH_2} + 3_{CH_3} = 12$ 。其三个氧原子属于羧酸和酰胺，两个氮原子属于酰胺和腈基。

作为进一步检验，其不饱和度为

$$DBE = \frac{2(8) + 2 + 2 - 12}{2} = 4.$$

两个羰基贡献两个不饱和度，腈基的三键再贡献两个不饱和度。

7.3

选择**第三项陈述**。

维生素 C，即 **L-抗坏血酸**， $OC[C@H](O)[C@H]1OC(=O)C(O)=C1O$ ，还原氧化剂，同时自身被氧化为**脱氢抗坏血酸 D**， $OC[C@H](O)[C@H]1OC(=O)C(=O)C1=O$ ，如题目所示。相应的配平氧化半反应为



维生素 C 通过向氧化剂提供电子，减少清除这些氧化剂所必需消耗的 GSH，从而有助于维持还原型谷胱甘肽的含量。

解答已与官方解答核对。

题目 8：照明灯

主题 IV – 与光和能量有关的化学

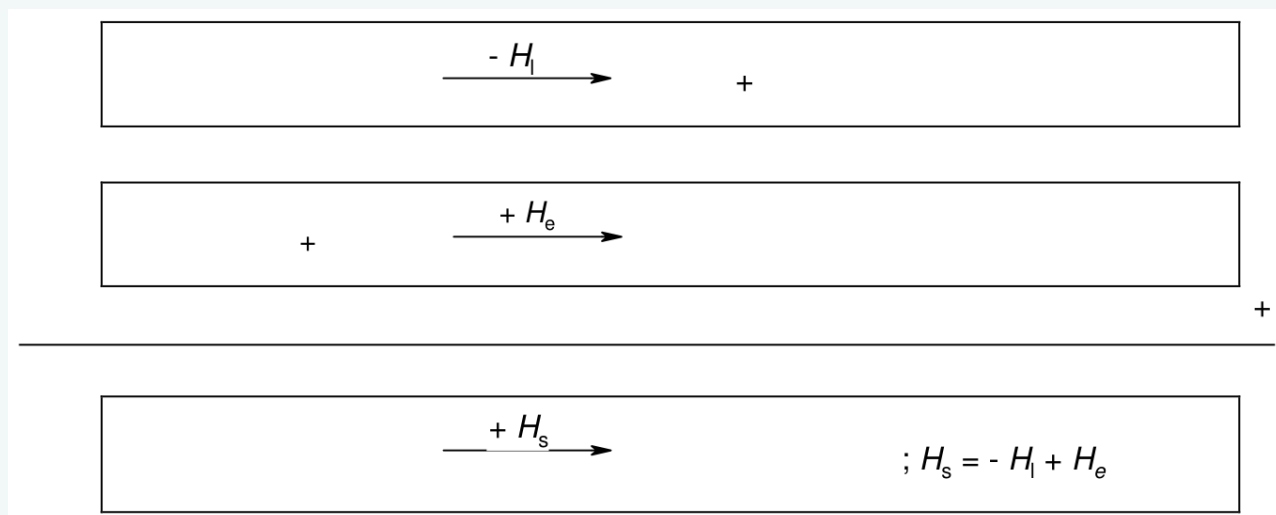
化学在满足我们对光和能量的需求方面发挥着重要作用。如果没有人工照明和用于出行的能源，我们的生活将难以想象。

题目 8

照明灯

荷兰自 1891 年起就开始制造照明灯。与最初的灯相比，如今的灯已有巨大的改进，尤其是在引入气体放电灯之后。灯的使用寿命已提高了数个数量级。光的颜色也是一个重要方面。如今，人们在灯中加入了诸如 CeBr_3 之类的稀土金属化合物，使灯的色温达到 6000 K。这些化合物在室温下是离子固体，加热时会部分升华，形成由中性金属卤化物分子组成的蒸气。为了获得较高的蒸气压，升华焓应尽可能低。

8.1 给出 CeBr_3 经由单核离子蒸气升华的热化学循环（盖斯定律）。（ $H_l = H_{\text{lattice}}$ ； $H_e = H_{\text{electrostatic}}$ ； $H_s = H_{\text{sublimation}}$ ； H 不是绝对值， H 表示 ΔH ）



固体的晶格能可用玻恩-朗德公式计算：

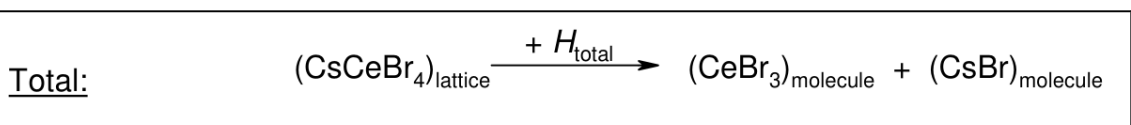
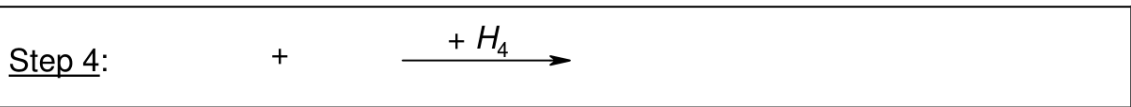
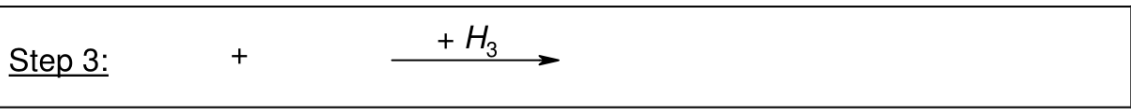
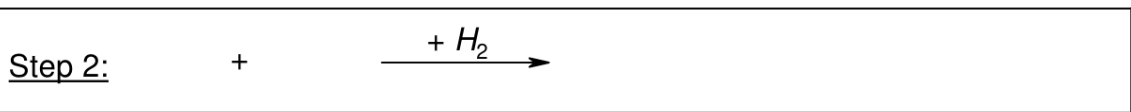
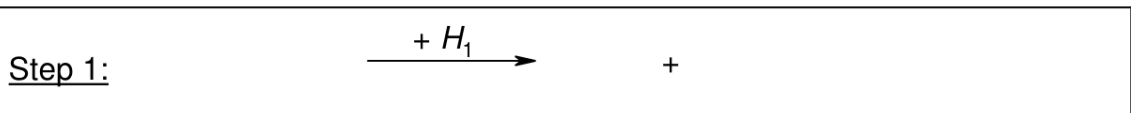
$$H_l = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

当离子半径以 nm 为单位代入时，因子 $f e^2$ （将晶格能计算为以 kJ mol^{-1} 为单位的数值所需的因子）的值为 139。该晶格的马德隆常数 A 为 2.985。玻恩指数 n 为 11。离子的电荷数 Z_+ 和 Z_- 为整数（ Z_- 为负数）。计算气态 CeBr_3 的能量（由离子形成时）可使用同一玻恩-朗德公式，但不含 A 。气相中 CeBr_3 的结构为平面三角形。 Ce^{3+} 的半径为 0.115 nm， Br^- 的半径为 0.182 nm。

8.2 计算 CeBr_3 的升华焓（取整数；注意正负号！）

为了制造性能更好的灯，人们尝试向灯中的 CeBr_3 加入化学计量的 CsBr ，在室温下形成固态 CsCeBr_4 。升华温度降低时，灯的使用寿命也会相应延长。 CsCeBr_4 晶格具有 NaCl 型结构，其中阳离子为 Cs^+ ，配阴离子为四面体形的 CeBr_4^- 。 CsCeBr_4 升华后形成由 CsBr 和 CeBr_3 分子组成的蒸气。

8.3 写出此过程的热化学循环（盖斯定律）中各步的反应方程式，其中某些步骤涉及气相中的 CeBr_4^- 离子、单核离子和/或中性分子。



8.4 计算 CsCeBr_4 的升华焓（取整数）。

对该过程中的所有步骤均使用玻恩-朗德公式，并同时给出各步的能量（注意正负号！）。 NaCl 的马德隆常数为 1.75。晶格中 $\text{Cs}-\text{Ce}$ 的距离为 0.617 nm。 CeBr_4^- 阴离子呈四面体形，其棱长与四面体顶点到重心的距离（体半径）之比为 $(2\sqrt{6})/3 = 1.633$ 。 CsBr 的玻恩指数为 11。 Cs^+ 的半径为 0.181 nm。

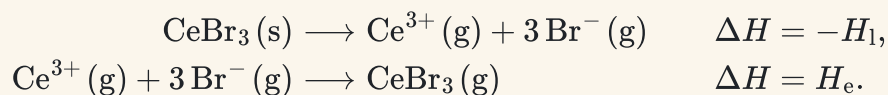
8.5 根据前面的答案得出结论：加入 CsBr 是否是一个好主意？勾选正确答案。

- ☐ 加入 CsBr 会适得其反。
- ☐ 加入 CsBr 没有影响。
- ☐ 加入 CsBr 是有利的。
- ☐ 根据这些数据无法给出明确的答案。

题目译自官方英文原文。

答案

• 8.1



因此， $\text{CeBr}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CeBr}_3(\text{g})$ ，且

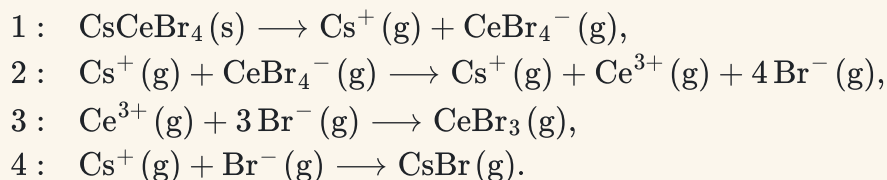
$$\boxed{H_s = -H_1 + H_e}.$$

• 8.2

$$H_1 = -3810, \quad H_e = -3092, \quad \boxed{H_s = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

所列各能量的单位均为 kJ mol^{-1} 。

- 8.3 四个步骤的一种自洽排列顺序为



将它们相加，得



- 8.4 按照上述顺序：

$$\boxed{H_1 = +358, \quad H_2 = +3542, \quad H_3 = -3092, \quad H_4 = -348 \quad (\text{kJ mol}^{-1})}$$

$$\boxed{H_{\text{total}} = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

- 8.5 勾选“加入 CsBr 是有利的。”

解答

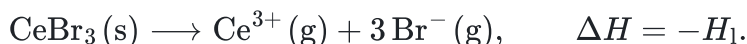
8.1 — 溴化铈(III)的热化学循环

所涉及的物种为铈(III)离子 Ce^{3+} ，SMILES 为 $[\text{Ce}+3]$ ；溴离子 Br^- ，SMILES 为 $[\text{Br}-]$ ；以及中性的气态溴化铈(III) CeBr_3 ，其连通形式的 SMILES 为 $[\text{Ce}](\text{Br})(\text{Br})\text{Br}$ 。该气态分子呈平面三角形，Ce 位于中心，三个 Br 原子位于等边三角形的顶点。SMILES 并不指定这种几何构型。

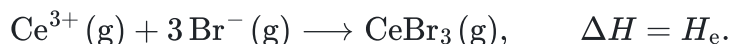
固态溴化铈(III)形成延展的离子晶格；其化学式单元的组成可表示为 $[\text{Ce}+3] \cdot [\text{Br}-] \cdot [\text{Br}-] \cdot [\text{Br}-]$ 。

给定的玻恩-朗德表达式使用带正负号的离子电荷数。因此， $H_1 < 0$ 描述的是由彼此分离的气态离子形成晶格的过程。破坏晶格因而需要 $-H_1 > 0$ 。

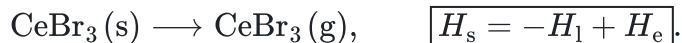
在第一个反应框中填入



在第二个框中填入气态离子结合成中性分子的反应：



将这些方程式相加，所有气态离子均被消去。因此，底部框中应填入



8.2 — 溴化铈(III)的升华焓

定义公用因子

$$C = fe^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 139 \left(1 - \frac{1}{11}\right) = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

Ce-Br 间距为

$$r = 0.115 + 0.182 = 0.297 \text{ nm}.$$

对每摩尔 CeBr_3 使用一次给定的晶格能表达式，得

$$H_1 = C \frac{(3)(-1)(2.985)}{0.297} = -3810.06 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

对于气态分子，使用规定的不含马德隆常数的表达式，将每一对不同离子之间的能量求和。

其中有三对相互吸引的 Ce-Br 离子对。此外，还有三对相互排斥的 Br-Br 离子对，它们的间距可由 120° 的 Br-Ce-Br 夹角求得：

$$d_{\text{Br-Br}} = \sqrt{r^2 + r^2 - 2r^2 \cos 120^\circ} = \sqrt{3}r = 0.514419 \text{ nm}.$$

因此

$$\begin{aligned} H_e &= C \left[3 \frac{(3)(-1)}{r} + 3 \frac{(-1)(-1)}{\sqrt{3}r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-9 + \frac{3}{\sqrt{3}} \right) \\ &= -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

吸引作用的贡献为 $-3829.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，而溴离子之间排斥作用的贡献为 $+736.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

由盖斯定律得

$$\begin{aligned} H_s &= -(-3810.06) + (-3092.27) \\ &= 717.78 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此，按要求取整数，得

$$H_s(\text{CeBr}_3) = +718 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

8.3 一 四溴合铈(III)酸铯的热化学循环

新增的物种如下：

物种	名称	SMILES	几何构型
Cs^+	铯离子	[Cs+]	单原子
CeBr_4^-	四溴合铈(III)酸根离子	[Ce-](Br)(Br)(Br)Br	Ce 位于 Br 原子构成的正四面体的中心
CsBr(g)	溴化铯分子	[Cs]Br	双原子

连通形式的 SMILES 表示连接关系和总电荷。特别是，[Ce-] 上的形式电荷并不表示氧化态：在 CeBr_4^- 中，Ce 的氧化态为 +3。四面体几何构型必须另行说明。

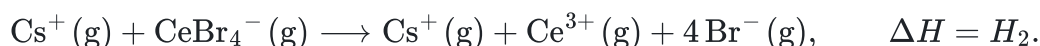
固态四溴合铈(III)酸铯 CsCeBr_4 的化学式单元可表示为 $[\text{Cs}+].[\text{Ce-}](\text{Br})(\text{Br})(\text{Br})\text{Br}$ 。其延展的岩盐型晶格由铯阳离子和四面体形的配阴离子组成。

按如下方式填写四个反应框。

1. 将晶格拆解为组成它的气态离子：

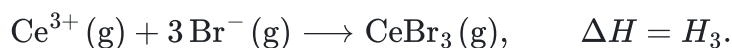


2. 将配阴离子解离为单核离子：



铯离子是旁观离子，对此步骤的净焓变贡献为零。

3. 形成一个气态溴化铈(III)分子：



4. 形成一个气态溴化铯分子：



相加后，所有中间离子均被消去：



$$\boxed{H_{\text{total}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4}.$$

8.4 — 四溴合铯(III)酸铯的升华焓

以下计算均使用 $C = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}$ 。

对于**步骤 1**，晶格包含电荷数为 $+1$ 和 -1 的离子。它们的间距为题目给定的 Cs—Ce 距离，即 0.617 nm 。将晶格形成过程逆转，得

$$H_1 = -C \frac{(+1)(-1)(1.75)}{0.617} = +358.41 \text{ kJ mol}^{-1},$$

所以

$$\boxed{H_1 = +358 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

对于**步骤 2**，先计算由单核离子形成四面体形配阴离子的能量，再将其变号。

四个 Ce—Br 距离均为 $r = 0.297 \text{ nm}$ 。六对 Br—Br 离子对中的每一对都位于四面体的一条棱的两端，因此

$$d_{\text{Br-Br}} = 1.633r = 1.633(0.297) = 0.485001 \text{ nm}.$$

配离子的形成能为

$$\begin{aligned} E_4 &= C \left[4 \frac{(3)(-1)}{r} + 6 \frac{(-1)(-1)}{1.633r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-12 + \frac{6}{1.633} \right) \\ &= -3542.34 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

解离是其逆过程：

$$H_2 = -E_4 = +3542.34 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_2 = +3542 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

对于**步骤 3**，气态 CeBr_3 的形成能已在 8.2 中计算：

$$H_3 = -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \boxed{H_3 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

对于**步骤 4**，铯离子与溴离子之间的间距为

$$r_{\text{Cs-Br}} = 0.181 + 0.182 = 0.363 \text{ nm}.$$

其中只有一对相互吸引的离子对，且不含马德隆因子：

$$H_4 = C \frac{(+1)(-1)}{0.363} = -348.11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_4 = -348 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

将未取整的数值相加，得

$$\begin{aligned} H_{\text{total}} &= 358.41 + 3542.34 - 3092.27 - 348.11 \\ &= 460.37 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此,

$$H_s(\text{CsCeBr}_4) = +460 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

此数值以每摩尔固态 CsCeBr_4 计, 该过程生成各一摩尔的气态 CeBr_3 和 CsBr 。

8.5 — 加入溴化铯的影响

在这两个升华过程中, 每摩尔起始含铯固体均生成一摩尔气态 CeBr_3 , 但

$$460 \text{ kJ mol}^{-1} < 718 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

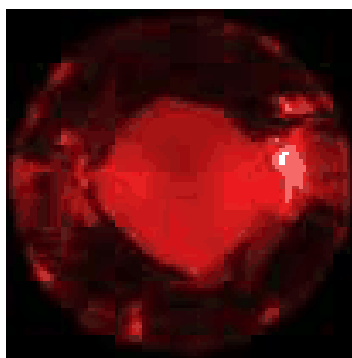
根据题目规定的焓判据, 加入 CsBr 因而使气化更为有利, 并使灯能够在较低的温度下工作, 从而延长灯的使用寿命。

勾选第三个选项: “加入 CsBr 是有利的。”

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

题目 9: 红色红宝石

红宝石晶体呈深红色, 因用于珠宝首饰而广为人知。鲜为人知的是, Maiman 于 1960 年制造的第一台激光器, 其核心是一块大的红宝石晶体。红宝石的红色源于掺入无色氧化铝 (Al_2O_3) 晶体中的 Cr^{3+} 离子对光的吸收。 Cr^{3+} 离子的 $3d$ 壳层中有 3 个电子, 光的吸收是由电子在能量较低和较高的 $3d$ 轨道之间跃迁引起的。



9.1 指出四个吸收光谱中哪一个属于红宝石。

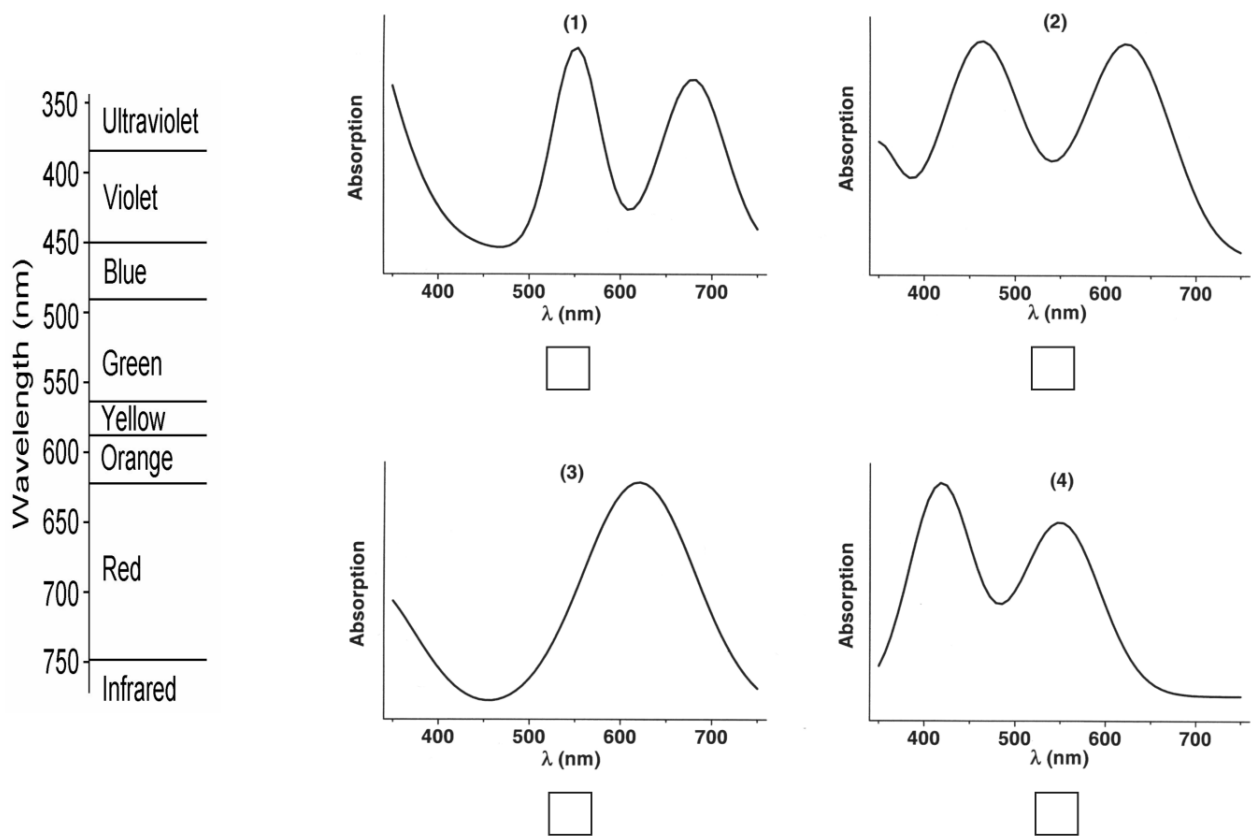


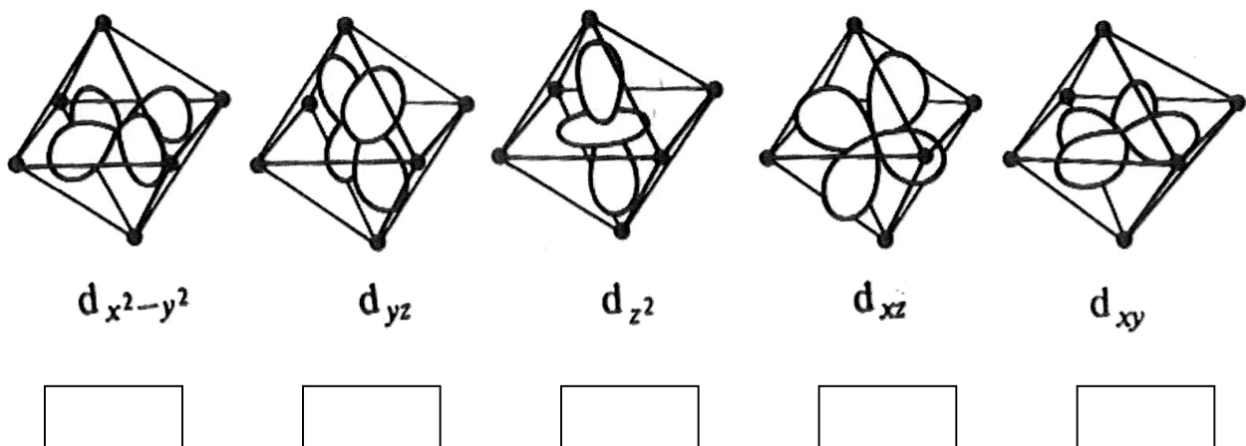
图 1

红宝石激光器所用的棒为圆柱体，长 15.2 cm，直径为 1.15 cm。 Cr^{3+} 离子的质量百分含量为 0.050%。 Al_2O_3 的密度为 4.05 g cm^{-3} 。Cr 的原子质量 = 52 u。 ($1 \text{ u} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$)。

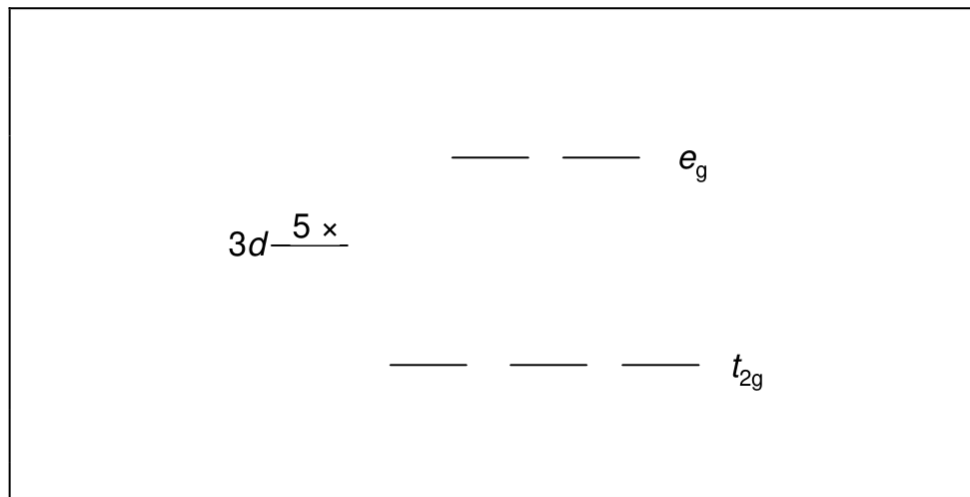
9.2 计算这根激光棒中有多少个 Cr^{3+} 离子。

在红宝石中， Cr^{3+} 离子由 6 个氧离子以八面体构型配位。五个 3d 轨道的形状如下所示。下方框图显示了五个 3d 轨道分裂为一组能量较低三个轨道 (t_{2g}) 和一组能量较高的两个轨道 (e_g) 的情况。

9.3 在下方方框中指出哪些 3d 轨道 (d_{z^2} 、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xz}) 属于 t_{2g} 组，哪些属于 e_g 组。



9.4 用箭头表示 Cr^{3+} 处于最低能态时，其三个 3d 电子在五个 d 轨道中的分布及自旋磁矩的方向。



将红宝石放在一架（无磁性的）天平上。当天平平衡时（图 2），将一块磁铁放在有红宝石的一侧的正下方。

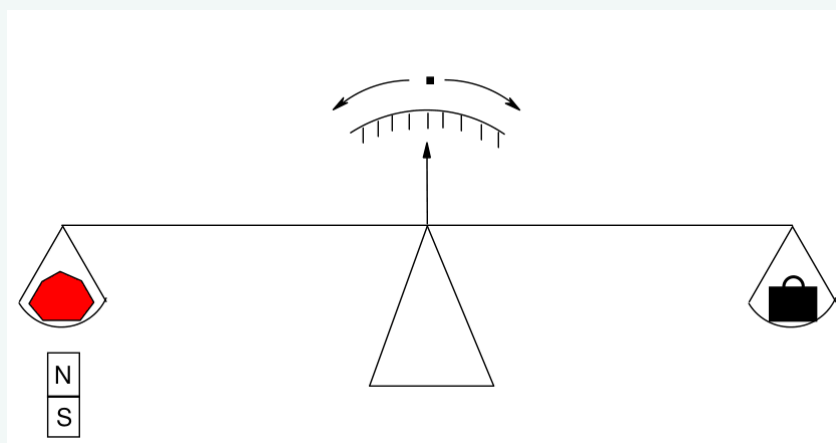


图 2

9.5 指出红宝石将发生什么变化（勾选正确答案）

- ☐ 磁铁吸引红宝石（红宝石向下移动）
- ☐ 磁铁对红宝石没有影响（红宝石不动）
- ☐ 磁铁排斥红宝石（红宝石向上移动）
- ☐ 磁铁使红宝石振荡（红宝石上下移动）

题目译自官方英文原文。

答案

- 9.1: 光谱 (4)。
- 9.2: 3.7×10^{20} 个铬(III)离子, Cr^{3+} , SMILES 为 $[\text{Cr}+3]$ 。
- 9.3: $t_{2g} : d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$; $e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 。在方框中从左到右填入 $e_g, t_{2g}, e_g, t_{2g}, t_{2g}$ 。
- 9.4: $t_{2g}^3 e_g^0$: 每个 t_{2g} 轨道中各有一个电子, 三个电子的自旋均平行; 两个 e_g 轨道均为空。
- 9.5: 磁铁吸引红宝石（红宝石向下移动）。

解答

9.1

红宝石呈红色，是因为它对其他可见光波长的吸收比对红光波长的吸收更强。

光谱 (4) 在紫光至蓝光区域和绿光区域有强吸收，而在红光区域的吸收很弱，尤其是在约 650–750 nm 范围内。因此，红光更容易透过，使晶体呈现红色。勾选光谱 (4) 下方的方框。

9.2

圆柱形棒的体积为

$$V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L = \pi \left(\frac{1.15 \text{ cm}}{2} \right)^2 (15.2 \text{ cm}) = 15.79 \text{ cm}^3.$$

利用给定的密度，求得其质量为

$$m_{\text{rod}} = \rho V = (4.05 \text{ g cm}^{-3})(15.79 \text{ cm}^3) = 63.94 \text{ g}.$$

铬的质量分数为

$$w = \frac{0.050}{100} = 5.0 \times 10^{-4}.$$

因此，保留用于避免舍入误差的额外位数，得到

$$m_{\text{Cr}} = w m_{\text{rod}} = (5.0 \times 10^{-4})(63.94 \text{ g}) = 0.03197 \text{ g} = 3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

用给定的原子质量计算每个铬(III)离子的质量，得到

$$m_{\text{ion}} = (52)(1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

于是

$$N = \frac{m_{\text{Cr}}}{m_{\text{ion}}} = \frac{3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}}{8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}} = 3.682 \times 10^{20}.$$

给定的铬质量百分含量有两位有效数字，因此

$$N = 3.7 \times 10^{20} \text{ 个铬(III)离子.}$$

9.3

每个铬(III)离子 Cr^{3+} ([Cr+3]) 周围都有六个氧离子 O^{2-} ([O-2])，呈八面体排列。这些单个离子的 SMILES 不表示晶体的配位几何构型。

以金属—氧方向作为笛卡尔坐标轴：

- d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道直接指向周围的离子。其中的电子受到更强的静电排斥，因此这些轨道构成能量较高的 e_g 组。
- d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{xz} 轨道指向这些方向之间。它们受到的排斥较小，构成能量较低的 t_{2g} 组。

因此，

$$t_{2g} = \{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}\}, \quad e_g = \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}.$$

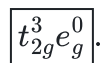
图中的轨道依次为 $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} , d_{xy} ，因此在方框中从左到右填入：

$$e_g, \quad t_{2g}, \quad e_g, \quad t_{2g}, \quad t_{2g}.$$

9.4

三个 $3d$ 电子占据能量较低的三个 t_{2g} 轨道。洪特规则要求，电子在成对之前，先以平行自旋分别单独占据简并轨道。

因此，基态的电子排布为



在答题纸的图中，在下方的三条 t_{2g} 能级线上各画一个向上的箭头，并使上方的两条 e_g 能级线均保持空白。三个向下的箭头表示等价的相反取向。

共有三个未成对电子，总自旋为

$$S = 3 \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2}.$$

9.5

三个未成对电子使铬(III)中心具有顺磁性。按照本题所采用的处理方式，红宝石因此受到吸引，趋向磁铁附近磁场较强的区域。

由于磁铁位于红宝石下方，磁力方向向下。选择第一个选项：

磁铁吸引红宝石（红宝石向下移动）。

解答已与官方解答核对。

题目 10：车辆动力电池

随着人们日益关注内燃机车辆造成的污染，以电池供电的电动汽车（EV）很可能在未来 50 年内越来越普及。目前电动汽车在商业上取得的成功十分有限，其原因在于电池的性能和成本必须能够与传统动力汽车相媲美。

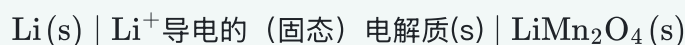
铅酸蓄电池广泛用作车辆及牵引用的便携式电源。能够高效充电的铅酸蓄电池的能量密度为 45 Wh/kg。

在当前电动汽车电池的发展中，最有前景的长期解决方案是可充电的轻质锂离子电池。世界各地正在深入研究这类电池，它们也有望用于储存太阳能电池产生的电能。其重量为铅酸蓄电池的 1/3。锂用作负极，具有很高的比容量和电极电势。一种常见的正极材料是对环境无害的尖晶石型 LiMn_2O_4 。尖晶石结构由氧离子呈立方最密堆积形成的基体构成，位于四面体空隙中的锂离子和位于八面体空隙中的锰离子使该结构稳定。在 LiMn_2O_4 中，一半锰离子的氧化态为 +3，另一半为 +4。

铅酸蓄电池可表示为：



锂电池可表示为：



放电时形成嵌入产物 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。电池充电时生成 Li(s) 和 LiMn_2O_4 。

10.1 写出铅酸蓄电池放电时各电极上的电化学反应。

10.2 写出锂离子电池放电时各电极上的电化学反应。

10.3 给出 LiMn_2O_4 尖晶石结构中锂离子和锰离子的配位数。

一辆质量为 1000 kg 的典型家用汽车行驶 50 km 至少需要 5 kWh 的能量，这相当于消耗约 5.0 升或 3.78 kg 汽油。这种传统汽车的油箱容积为 50 L。油箱重量为 10 kg。燃油消耗对应的行驶里程为 10 km L^{-1} 。

10.4 若将汽油箱替换为电动汽车中具有等效供能能力的电池，分别计算采用 (a) 铅酸蓄电池和 (b) 锂电池时汽车增加的重量。假设所有情况下发动机的效率相同。计算：

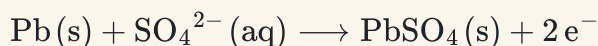
(a) 铅酸蓄电池汽车增加的重量。

(b) 锂电池汽车增加的重量。

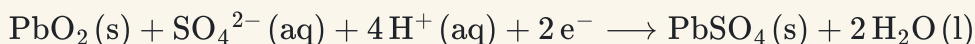
题目译自官方英文原文。

答案

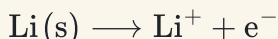
- **10.1** 负极（阳极）：



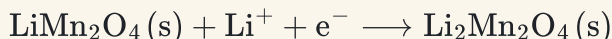
正极（阴极）：



- **10.2** 负极（阳极）：



正极（阴极）：



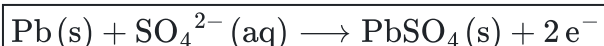
- **10.3** 锂离子：4，四面体配位。锰离子：6，八面体配位。
- **10.4(a)** 名义最小增加质量：约 $1.1 \times 10^3 \text{ kg}$ ；计算结果为 $1063.3 \dots \text{ kg}$ 。
- **10.4(b)** 名义最小增加质量：约 $3.2 \times 10^2 \text{ kg}$ ；计算结果为 $322.6 \dots \text{ kg}$ 。

解答

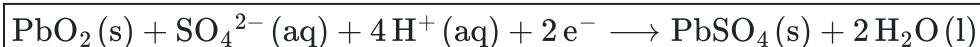
10.1 — 铅酸蓄电池

放电时，负极发生氧化反应，正极发生还原反应。

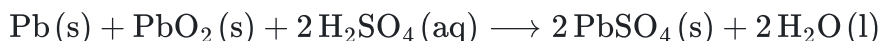
在负极，金属铅被氧化，氧化态由 0 变为 +2。它与硫酸根离子结合，生成固态硫酸铅(II)：



在正极，氧化铅(IV)中的铅被还原，氧化态由 +4 变为 +2，也生成硫酸铅(II)。用水配平氧，用氢离子配平氢：



每个半反应均转移两个电子。将两者相加，得到用硫酸表示的放电总反应：



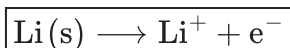
这里涉及的分子和离子的名称及 SMILES 如下：

物种	名称	SMILES
SO_4^{2-}	硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
H^+	氢离子（质子）	<chem>[H+]</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
H_2SO_4	硫酸	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>

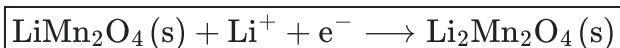
水溶液中的氢离子符号表示溶剂化的质子。金属及晶态电极材料具有延展结构，其晶格不能用分子 SMILES 表示。

10.2 — 锂电池

在负极，金属锂被氧化为锂离子，释放一个电子：



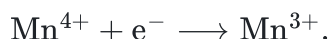
锂离子穿过固态电解质。在正极，通过锂离子的嵌入和电子的接受，锰酸锂转化为题目所述的嵌入产物：



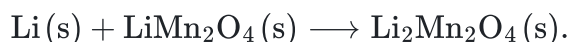
利用电中性条件确定还原过程。取锂的氧化态为 +1，氧为 -2，则锰的氧化态之和为：

$$\begin{aligned}\text{LiMn}_2\text{O}_4 : \quad 8 - 1 &= 7, \\ \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4 : \quad 8 - 2 &= 6.\end{aligned}$$

因此，最初的一对锰(III)/锰(IV)中心转变为两个锰(III)中心。每个化学式单位接受一个电子，形式上可表示为：



因此，放电总反应为：



这些离子分别为锂离子， Li^+ ，[Li+]；锰(III)离子， Mn^{3+} ，[Mn+3]；以及锰(IV)离子， Mn^{4+} ，[Mn+4]。锰离子占据氧化物晶格中的位置；这些 SMILES 表示其形式电荷，但并不描述该晶格。

10.3 — 配位数

配位数是阳离子周围最近邻氧离子的数目。氧离子 O^{2-} 的 SMILES 为 [O-2]。

- 锂离子占据**四面体空隙**：每个锂离子有四个最近邻氧离子，位于四面体的顶点。因此，

$$\text{CN}(\text{Li}^+) = 4.$$

- 锰离子占据**八面体空隙**：每个锰离子有六个最近邻氧离子，位于八面体的顶点。因此，

$$\text{CN}(\text{Mn}^{3+}) = \text{CN}(\text{Mn}^{4+}) = 6.$$

这些配位几何构型是晶体结构的性质，单个离子的 SMILES 并不能表达这些性质。

10.4 — 车辆增加的质量

等效电池必须提供汽车行驶一满箱汽油所能达到的续航里程所需的能量：

$$R = (50 \text{ L})(10 \text{ km L}^{-1}) = 500 \text{ km}.$$

采用题目给出的最低能量需求，

$$E_{\min} = \frac{5 \text{ kWh}}{50 \text{ km}} (500 \text{ km}) = 50 \text{ kWh} = 5.0 \times 10^4 \text{ Wh}.$$

满箱汽油的质量为

$$m_{\text{petrol}} = (50 \text{ L}) \left(\frac{3.78 \text{ kg}}{5.0 \text{ L}} \right) = 37.8 \text{ kg}.$$

替换油箱及其中的燃油所移除的质量为

$$m_{\text{removed}} = 10 + 37.8 = 47.8 \text{ kg}.$$

因此,

$$\Delta m = m_{\text{battery}} - 47.8 \text{ kg}.$$

由于假设效率相同, 无须额外进行相对效率修正。计算采用题目给出的能耗; 题目未给出随车辆质量增加而修正能耗的关系式。

10.4(a) — 铅酸蓄电池

能量密度为 45 Wh kg^{-1} , 因此

$$m_{\text{lead-acid}} = \frac{5.0 \times 10^4 \text{ Wh}}{45 \text{ Wh kg}^{-1}} = 1111.1 \dots \text{ kg}.$$

因此,

$$\Delta m_{\text{lead-acid}} = 1111.1 \dots - 47.8 = 1063.3 \dots \text{ kg} \approx 1.1 \times 10^3 \text{ kg}.$$

10.4(b) — 锂电池

储存相同能量时, 锂电池的质量为铅酸蓄电池的三分之一:

$$m_{\text{lithium}} = \frac{1111.1 \dots}{3} = 370.37 \dots \text{ kg}.$$

因此,

$$\Delta m_{\text{lithium}} = 370.37 \dots - 47.8 = 322.57 \dots \text{ kg} \approx 3.2 \times 10^2 \text{ kg}.$$

这些是名义最小估计值, 因为题目给出的能量需求为每行驶 50 km“至少”需要 5 kWh。

解答已与官方解答核对。