

IChO 2004

理论题与解答 · 德国基尔 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2004/

题目 1: 热力学

为了在二月举办他的 18th 岁生日聚会，Peter 计划将父母家花园中的一间小屋改造成带有人造沙滩的游泳池。为了估算加热池水和房屋所需的费用，Peter 获取了天然气组成及其价格的数据。

1.1 写出表 1 中所列天然气的主要组分甲烷和乙烷完全燃烧的化学方程式。假定氮气在所选条件下呈惰性。

根据上述方程式，计算甲烷和乙烷在标准条件 ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ 、 25.0°C) 下燃烧的反应焓、反应熵和吉布斯能，假定所有产物均为气态。

天然气的热力学性质及其组成见表 1。

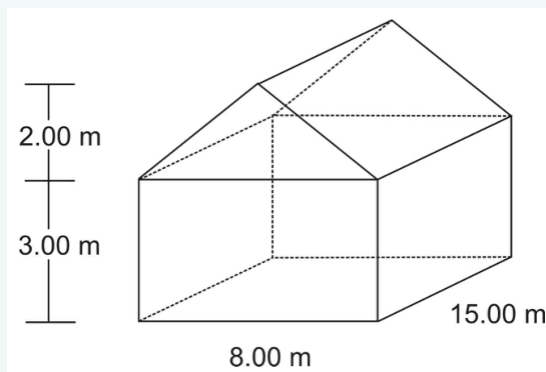
1.2 公用事业公司 PUC 给出的天然气密度为 0.740 g dm^{-3} ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 25.0°C)。

a) 计算 1.00 m^3 天然气中甲烷和乙烷的物质的量 (以摩尔为单位) (天然气、甲烷和乙烷均不是理想气体!)。

b) 计算 1.00 m^3 天然气在标准条件下燃烧时以热能形式释放的燃烧能量，假定所有产物均为气态。(若未求出 1.2a) 中的物质的量，可假定 1.00 m^3 天然气对应于 40.00 mol 天然气。)

根据 PUC 提供的数据，若所有产物均为气态，每 m^3 天然气的燃烧能量为 9.981 kWh 。该值与你在 b) 中所得数值的偏差是多少 (以百分数表示) ?

屋内的游泳池宽 3.00 m 、长 5.00 m 、深 1.50 m (位于地板以下)。自来水温度为 8.00°C ，屋内空气温度为 10.0°C (房屋尺寸见下图)。假定水的密度为 $\rho = 1.00 \text{ kg dm}^{-3}$ ，且空气具有理想气体的行为。



1.3 计算将池水加热至 22.0°C 所需的能量 (以 MJ 为单位)，以及在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力下将屋内初始量的空气 (21.0 % 为 O_2 ，79.0 % 为 N_2) 加热至 30.0°C 所需的能量。

二月，德国北部的室外温度约为 5°C 。由于房屋的混凝土墙壁和屋顶较薄 (20.0 cm)，会发生能量损失。这部分能量释放到周围环境中 (应忽略向水和 / 或地面散失的热量)。墙壁和屋顶的热导率为 $1.00 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 。

1.4 计算在聚会期间（12 小时）将屋内温度维持在 30.0 °C 所需的能量（以 MJ 为单位）。

PUC 供应的天然气每 1.00 m³ 价格为 0.40 €, 电价为每 1.00 kWh 0.137 €。燃气加热设备的租金约为 150.00 €, 而相应电加热器的租金仅为 100.00 €。

1.5 根据 1.3 和 1.4 的计算, Peter 的“冬季游泳池”总共需要多少能量（以 MJ 为单位）? 若燃气加热器的效率为 90.0 %, 他需要多少天然气? 使用天然气或电力的费用分别是多少? 计算时使用 PUC 给出的数值, 并假定电加热器的效率为 100 %。

表 1: 天然气的组成

化学物质	摩尔分数 x	$\Delta_f H^0$ (kJ mol ⁻¹) ⁻¹	S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ⁻¹	C_p^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ⁻¹
CO ₂ (g)	0.0024	-393.5	213.8	37.1
N ₂ (g)	0.0134	0.0	191.6	29.1
CH ₄ (g)	0.9732	-74.6	186.3	35.7
C ₂ H ₆ (g)	0.0110	-84.0	229.2	52.5
H ₂ O (l)	—	-285.8	70.0	75.3
H ₂ O (g)	—	-241.8	188.8	33.6
O ₂ (g)	—	0.0	205.2	29.4

公式:

$$J = E \times (A \times \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \times \Delta T \times d^{-1}$$

J 沿温度梯度（墙壁方向 z ）传递的能量 E 除以面积 A 和时间 Δt

d 墙壁厚度

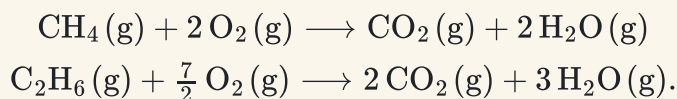
λ_{wall} 热导率

ΔT 房屋内外的温度差

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 配平后的燃烧方程式为



在 298.15 K 下, 每摩尔燃料对应的热力学量为:

燃料	$\Delta_r H^\circ$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta_r S^\circ$ / J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_r G^\circ$ / kJ mol ⁻¹
甲烷 c	-802.5	-5.3	-800.9
乙烷 cc	-1428.4	+46.6	-1442.3

- 1.2(a) 在 1.00 m³ 天然气中:

$$n(\text{CH}_4) = 43.9 \text{ mol}, \quad n(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.496 \text{ mol}.$$

- 1.2(b) 释放的热量为

$$Q = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}.$$

使用未舍入的中间数值计算，PUC 给出的数值约高出 0.086%，即约 0.1%。

- 1.3

$$Q_{\text{water}} = 1.32 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad Q_{\text{air}} = 12.0 \text{ MJ}.$$

- 1.4

$$Q_{\text{loss}} = 1.56 \times 10^3 \text{ MJ}.$$

- 1.5 所需的总热量和天然气体积为

$$Q_{\text{total}} = 2.88 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad V_{\text{gas}} = 89.2 \text{ m}^3.$$

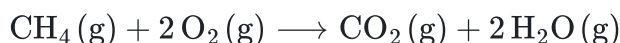
包括设备租金在内，预计使用燃气的费用为 €185.68，使用电力的费用为 €209.77。燃气加热约可节省 €24.09。

解答

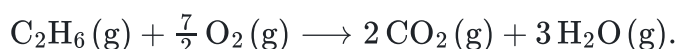
全文涉及的分子为甲烷 c (CH₄)、乙烷 cc (C₂H₆)、氧气 o=o (O₂)、二氧化碳 o=c=o (CO₂)、水 o (H₂O) 和氮气 N#N (N₂)。SMILES 不指明物态；气态水和液态水通过物态标记区分。

1.1 — 燃烧方程式与热力学量

完全燃烧将碳原子转化为二氧化碳，将氢原子转化为水。依次配平碳、氢和氧，得到



和



在题设假定下，氮气保持不变。每个方程式均以一摩尔燃料为基准书写。

对于任一反应，

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{products}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{reactants}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ,$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{products}} \nu_i S_i^\circ - \sum_{\text{reactants}} \nu_i S_i^\circ,$$

且在 $T = 25.0 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$ 时，

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

对于甲烷，使用气态水的数据，

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.6 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.5 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r S^\circ &= [213.8 + 2(188.8)] - [186.3 + 2(205.2)] \\ &= \boxed{-5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -802.5 - (298.15)(-5.3 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-800.9 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

对于乙烷,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= [2(-393.5) + 3(-241.8)] - [-84.0 + \frac{7}{2}(0)] \\ &= \boxed{-1428.4 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r S^\circ &= [2(213.8) + 3(188.8)] - [229.2 + \frac{7}{2}(205.2)] \\ &= \boxed{+46.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -1428.4 - (298.15)(46.6 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-1442.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.2(a) — 甲烷和乙烷的物质的量

由给定的密度可直接求得质量:

$$m = \rho V = (0.740 \text{ g dm}^{-3})(1000 \text{ dm}^3) = 740 \text{ g}.$$

采用常用的摩尔质量

$$\begin{aligned}M(\text{CO}_2) &= 44.01 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{N}_2) &= 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{CH}_4) &= 16.04 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{C}_2\text{H}_6) &= 30.07 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

平均摩尔质量为按摩尔分数加权的平均值, 其中包括不可燃组分:

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \sum_i x_i M_i \\ &= 0.0024(44.01) + 0.0134(28.02) + 0.9732(16.04) + 0.0110(30.07) \\ &= 16.42199 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此

$$n_{\text{total}} = \frac{740}{16.42199} = 45.0615 \text{ mol}.$$

各组分的物质的量为

$$\begin{aligned}n(\text{CH}_4) &= x_{\text{CH}_4} n_{\text{total}} = 0.9732(45.0615) = 43.8539 \text{ mol} \approx \boxed{43.9 \text{ mol}}, \\ n(\text{C}_2\text{H}_6) &= x_{\text{C}_2\text{H}_6} n_{\text{total}} = 0.0110(45.0615) = 0.495677 \text{ mol} \approx \boxed{0.496 \text{ mol}}.\end{aligned}$$

这些质量和摩尔分数关系不要求气体具有理想气体的行为。

1.2(b) — 燃烧热及与 PUC 数据的比较

在恒压下, 释放的热量等于燃烧焓的负值。只有甲烷和乙烷对燃烧热有贡献:

$$\begin{aligned}Q_{\text{released}} &= -[n(\text{CH}_4)\Delta_r H_{\text{CH}_4}^\circ + n(\text{C}_2\text{H}_6)\Delta_r H_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ] \\ &= (43.8539)(802.5) + (0.495677)(1428.4) \\ &= 35900.8 \text{ kJ} \\ &= 35.9008 \text{ MJ}.\end{aligned}$$

由于 $1 \text{ kWh} = 3.600 \text{ MJ}$,

$$Q_{\text{released}} = \frac{35.9008}{3.600} = 9.97243 \text{ kWh}.$$

因此, 保留三位有效数字,

$$\boxed{Q_{\text{released}} = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}}.$$

按题目要求，以计算值为基准，

$$\begin{aligned}\text{偏差} &= \frac{Q_{\text{PUC}} - Q_{\text{calculated}}}{Q_{\text{calculated}}} \times 100\% \\ &= \frac{9.981 - 9.97243}{9.97243} \times 100\% \\ &= \boxed{0.0859\%}.\end{aligned}$$

因此，PUC 给出的数值约高出 0.09%；这一差异很小，约为 0.1%。

1.3 — 加热池水和初始量的空气

将给定的热容视为在相应温度区间内保持不变。

对于池水，

$$V_{\text{water}} = (3.00)(5.00)(1.50) = 22.5 \text{ m}^3 = 2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3.$$

其质量为

$$m_{\text{water}} = (1.00 \text{ kg dm}^{-3})(2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3) = 2.25 \times 10^4 \text{ kg}.$$

采用 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n_{\text{water}} = \frac{2.25 \times 10^7 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 1.24861 \times 10^6 \text{ mol}.$$

温度升高量为

$$\Delta T_{\text{water}} = 22.0 - 8.00 = 14.0 \text{ K}.$$

因此，

$$\begin{aligned}Q_{\text{water}} &= n_{\text{water}} C_{p,\text{water}} \Delta T_{\text{water}} \\ &= (1.24861 \times 10^6)(75.3)(14.0) \text{ J} \\ &= 1316.29 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.32 \times 10^3 \text{ MJ}}.\end{aligned}$$

对于空气，房屋由一个长方体及其顶部的一个三棱柱组成。其体积为

$$\begin{aligned}V_{\text{air}} &= (8.00)(15.00)(3.00) + \frac{1}{2}(8.00)(2.00)(15.00) \\ &= 360 + 120 \\ &= 480 \text{ m}^3.\end{aligned}$$

游泳池位于地板以下，因此不扣除其体积。

在初始温度 $T_i = 283.15 \text{ K}$ 下，利用理想气体状态方程，并取 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，得到

$$n_{\text{air}} = \frac{pV}{RT_i} = \frac{(1.013 \times 10^5)(480)}{(8.314)(283.15)} = 2.06549 \times 10^4 \text{ mol}.$$

混合气体的摩尔热容为

$$\begin{aligned}C_{p,\text{air}} &= 0.210 C_p(\text{O}_2) + 0.790 C_p(\text{N}_2) \\ &= 0.210(29.4) + 0.790(29.1) \\ &= 29.163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

题目指定在恒压下加热初始量的空气，因此应使用 C_p ：

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{air}} &= n_{\text{air}} C_{p,\text{air}} (30.0 - 10.0) \\
 &= (2.06549 \times 10^4)(29.163)(20.0) \text{ J} \\
 &= 12.0472 \text{ MJ} \\
 &\approx \boxed{12.0 \text{ MJ}}.
 \end{aligned}$$

1.4 — 聚会期间的热量损失

热量通过四面墙壁（包括两面三角形山墙）和两个倾斜屋面传递。

矩形墙面的面积为

$$A_{\text{rectangular}} = 2(15.00)(3.00) + 2(8.00)(3.00) = 138.0 \text{ m}^2.$$

三角形山墙的总面积为

$$A_{\text{gables}} = 2 \left[\frac{1}{2} (8.00)(2.00) \right] = 16.0 \text{ m}^2.$$

从屋檐到屋脊的斜面长度为

$$s = \sqrt{(8.00/2)^2 + (2.00)^2} = \sqrt{20.00} = 4.47214 \text{ m}.$$

因此，屋顶面积为

$$A_{\text{roof}} = 2(15.00)(4.47214) = 134.164 \text{ m}^2.$$

向室外传导热量的总面积为

$$A = 138.0 + 16.0 + 134.164 = 288.164 \text{ m}^2.$$

温度差、厚度和持续时间分别为

$$\Delta T = 30.0 - 5 = 25 \text{ K}, \quad d = 0.200 \text{ m}, \quad \Delta t = 12(3600) = 43200 \text{ s}.$$

将给定的热流方程变形，得

$$Q_{\text{loss}} = \frac{\lambda A \Delta T \Delta t}{d}.$$

因此，

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{loss}} &= \frac{(1.00)(288.164)(25)(43200)}{0.200} \text{ J} \\
 &= 1.556086 \times 10^9 \text{ J} \\
 &= 1556.09 \text{ MJ} \\
 &\approx \boxed{1.56 \times 10^3 \text{ MJ}}.
 \end{aligned}$$

这就是在聚会期间为维持室内温度而必须补充的热量。

1.5 — 总能量、天然气用量与费用

将各项结果相加，避免过早舍入，

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{total}} &= Q_{\text{water}} + Q_{\text{air}} + Q_{\text{loss}} \\
 &= 1316.287 + 12.047 + 1556.086 \\
 &= 2884.42 \text{ MJ} \\
 &\approx \boxed{2.88 \times 10^3 \text{ MJ}}.
 \end{aligned}$$

对于**燃气加热**，使用 PUC 给出的单位体积能量：

$$q_{\text{gas}} = 9.981 \text{ kWh m}^{-3} = 35.9316 \text{ MJ m}^{-3}.$$

在 90.0% 的效率下，每立方米可提供

$$q_{\text{useful}} = 0.900(35.9316) = 32.33844 \text{ MJ m}^{-3}.$$

因此

$$V_{\text{gas}} = \frac{2884.42}{32.33844} = 89.1948 \text{ m}^3 \approx \boxed{89.2 \text{ m}^3}.$$

燃料费用为

$$C_{\text{gas,fuel}} = (89.1948 \text{ m}^3)(0.40 \text{ € m}^{-3}) = 35.68 \text{ €}.$$

计入设备租金，

$$\boxed{C_{\text{gas,total}} \approx 35.68 + 150.00 = 185.68 \text{ €}}.$$

对于电加热，100% 的效率意味着所需的电能为

$$E_{\text{electricity}} = \frac{2884.42}{3.600} = 801.228 \text{ kWh}.$$

电费为

$$C_{\text{electricity,energy}} = (801.228)(0.137) = 109.77 \text{ €}.$$

计入设备租金，

$$\boxed{C_{\text{electricity,total}} \approx 109.77 + 100.00 = 209.77 \text{ €}}.$$

选择燃气预计可节省的费用为

$$\boxed{209.77 - 185.68 = 24.09 \text{ €}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：催化剂表面的动力学

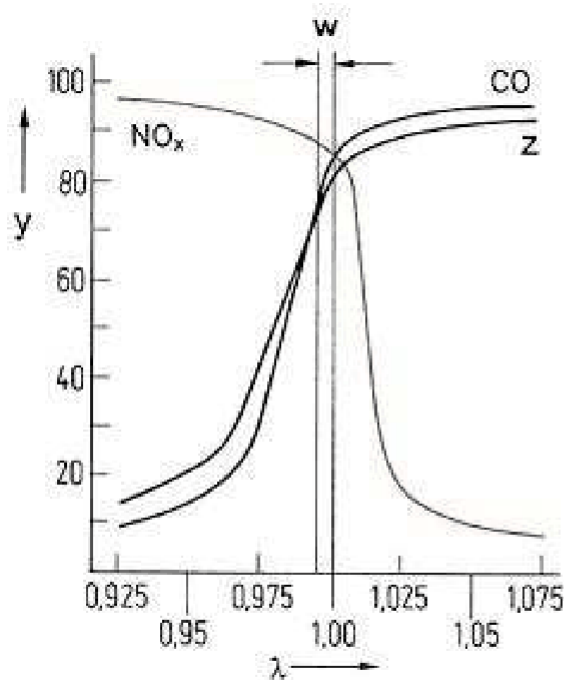
奥托发动机的尾气除含有其他化合物外，还含有主要污染物一氧化碳、一氧化氮以及未燃烧的烃类，例如辛烷。为尽量减少这些污染物，利用受控三元催化转化器将其转化为二氧化碳、氮气和水。

2.1 补全主要污染物在催化剂上发生反应的化学反应方程式。

为了以最佳效果去除奥托发动机尾气中的主要污染物，使用一种称为 lambda 探头的电化学元件测定 λ 值。该探头位于发动机与三元催化转化器之间的尾气气流中。

lambda 值定义为

$$\lambda = \frac{\text{进气口的空气量}}{\text{完全燃烧所需的空气量}}.$$



w: λ -window

y: conversion efficiency (%)

z: Hydrocarbons

2.2 对答题纸上有关 λ 探头的问题作出判断。

气体分子在固体表面的吸附可用一个简单模型，即朗缪尔等温式来描述：

$$\theta = \frac{K \times p}{1 + K \times p}$$

其中， θ 为被气体分子占据的表面位点所占的比例， p 为气体压力， K 为常数。

某种气体在 25°C 下的吸附可用朗缪尔等温式描述，其中 $K = 0.85 \text{ kPa}^{-1}$ 。

2.3 a) 求压力为 0.65 kPa 时的表面覆盖度 θ 。

b) 求表面覆盖率为 15% 时的压力 p 。

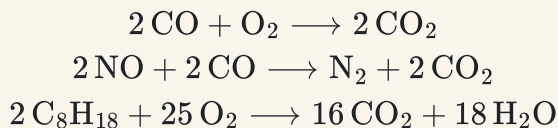
c) 气体分子在固体表面的分解速率 r 取决于表面覆盖度 θ (忽略逆反应) : $r = k\theta$

假设上述朗缪尔等温式成立，给出低气体压力和高气体压力下分解反应的反应级数 (忽略产物)。

d) 另一种气体在金属表面吸附的数据 (25°C 下)

答案

• 2.1



- 2.2 要同时去除三种污染物，必须在 $\lambda = 1$ 附近的狭窄 λ 窗口内运行，该窗口在图中略偏向富燃料一侧。

$\lambda < 1$: 富燃料，空气不足。

$\lambda > 1$: 贫燃料，空气过量。

探头提供随氧含量变化的电压，用于调节空燃比。无法获得答题纸上的各条陈述。

- 2.3(a) $\theta \approx 0.36$ ，即覆盖率约为 36% 。

- 2.3(b) $p \approx 0.21 \text{ kPa}$ 。

- 2.3(c) 低压下， $Kp \ll 1$ ，为一级反应；高压下， $Kp \gg 1$ ，为零级反应。

- 2.3(d) 由图中的直线可得：

$$V_{a,\max} \approx 0.53 \text{ cm}^3, \quad KV_{a,\max} \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}.$$

• 2.4

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}$$

对于仅考虑反应物竞争吸附的情形，

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}.$$

若也将气态二氧化碳作为竞争吸附物种计入，则使用

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}.$$

下文将讨论这一区别。

解答

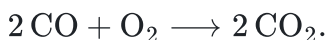
解答中涉及的分子和离子如下：

名称	化学式	SMILES
一氧化碳	CO	[C-]#[O+]
一氧化氮，又称氧化氮	NO	[N]=O
辛烷，以正辛烷（ <i>n</i> -辛烷）为代表	C ₈ H ₁₈	CCCCCCCC
二氧化碳	CO ₂	O=C=O
氮气	N ₂	N#N
水	H ₂ O	O
氧气	O ₂	O=O
氧离子	O ²⁻	[O-2]

辛烷的所有异构体具有相同的燃烧反应化学计量关系。这些 SMILES 描述的是分子本身的化学结构，并未指定它们在钯表面的吸附几何构型。氧气的常规 SMILES 也未指定其三重态电子基态。

2.1 — 催化转化器中的反应

一氧化碳被氧化为二氧化碳：



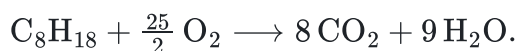
碳的氧化态由 +2 变为 +4。

一氧化氮被还原为氮气，一氧化碳提供还原当量：

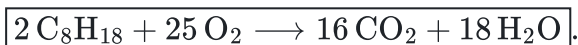


每个氮原子的氧化态由 +2 变为 0，接受两个电子。每个碳原子的氧化态由 +2 变为 +4，提供两个电子。因此，所需的一氧化氮与一氧化碳的物质的量之比为 1 : 1。

一个辛烷分子完全氧化，生成八个二氧化碳分子和九个水分子：



产物中含有 $16 + 9 = 25$ 个氧原子。各系数乘以二，得到整数系数：



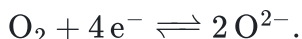
2.2 — Lambda 探头与工作窗口

由 λ 的定义可直接得到：

条件	空气与燃料的混合气	对转化的影响
$\lambda < 1$	富燃料；空气量小于完全燃烧所需的量	有利于一氧化氮的还原，但一氧化碳和烃类的氧化受到供氧量的限制。
$\lambda \approx 1$	近似符合化学计量比	在一个狭窄范围内，氧化与还原能够同时高效进行。
$\lambda > 1$	贫燃料；空气过量	有利于一氧化碳和烃类的氧化，而一氧化氮的还原效率降低。

图中的工作窗口是两条标出的竖线之间的狭窄区域，两条竖线分别位于略低于 $\lambda = 1$ 和近似等于 $\lambda = 1$ 的位置。下降曲线代表氮氧化物；两条上升曲线分别代表一氧化碳和烃类。

常规的氧离子导电型 lambda 探头是一种电化学氧浓差电池。其电极平衡为



氧离子通过固体电解质迁移，电子通过外电路移动。

一侧为参比空气，另一侧为尾气，取参比电极为正极时，理想电池电压为

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{reference}}}{p_{\text{O}_2, \text{exhaust}}} \right).$$

这里， T 为探头的工作温度。

富燃料尾气的氧分压很低，产生相对较高的电压。贫燃料尾气的氧分压较高，产生较低的电压。发动机控制器利用这一信号调节燃料供给，使 λ 保持在工作窗口内。

2.3(a) — 表面覆盖度

利用

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

无量纲乘积为

$$Kp = (0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.65 \text{ kPa}) = 0.5525.$$

因此,

$$\theta = \frac{0.5525}{1.5525} = 0.35588.$$

保留两位有效数字,

$$\theta = 0.36, \quad \text{覆盖率} = 36\%.$$

2.3(b) — 覆盖率为 15% 时的压力

将朗缪尔方程变形,

$$\begin{aligned}\theta(1 + Kp) &= Kp, \\ \theta &= Kp(1 - \theta),\end{aligned}$$

所以

$$p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}.$$

当 $\theta = 0.15$ 时,

$$p = \frac{0.15}{(0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.85)} = 0.20761 \text{ kPa}.$$

因此,

$$p = 0.21 \text{ kPa}.$$

2.3(c) — 极限情况下的反应级数

将朗缪尔等温式代入 $r = k\theta$, 得到

$$r = \frac{kKp}{1 + Kp}.$$

低压下, $Kp \ll 1$:

$$r \approx kKp.$$

速率与压力成正比, 因此该反应为**一级反应**。

高压下, $Kp \gg 1$:

$$r \approx k.$$

表面几乎被完全覆盖。继续增大压力, 覆盖度或速率基本不再增加, 因此该反应为**零级反应**。

这一连续过渡可以通过表观反应级数来表示:

$$n = \frac{d \ln r}{d \ln p} = \frac{1}{1 + Kp}.$$

2.3(d) — 最大吸附体积

根据题目给出的对应关系

$$\theta = \frac{V_a}{V_{a,\max}},$$

朗缪尔方程变为

$$V_a = V_{a,\max} \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

变形后得到直线形式

$$\boxed{\frac{p}{V_a} = \frac{1}{KV_{a,\max}} + \frac{p}{V_{a,\max}}}.$$

因此, 以 p/V_a 对 p 作图, 所得直线具有

$$\text{斜率 } m = \frac{1}{V_{a,\max}}, \quad \text{截距 } b = \frac{1}{KV_{a,\max}}.$$

图的横坐标为以帕斯卡为单位的压力, 纵坐标为 p/V_a , 单位为 Pa cm^{-3} 。由图中直线近似读得,

$$b \approx 600 \text{ Pa cm}^{-3},$$

并利用其在 $p = 1000 \text{ Pa}$ 附近的纵坐标, 得到

$$m \approx \frac{(2500 - 600) \text{ Pa cm}^{-3}}{1000 \text{ Pa}} = 1.9 \text{ cm}^{-3}.$$

因此,

$$V_{a,\max} = \frac{1}{m} \approx \frac{1}{1.9 \text{ cm}^{-3}} = \boxed{0.53 \text{ cm}^3},$$

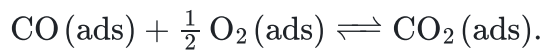
以及

$$KV_{a,\max} = \frac{1}{b} \approx \frac{1}{600 \text{ Pa cm}^{-3}} = \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}}.$$

这些是根据图像得到的第二种气体的估计值。

2.4 — 二氧化碳的生成速率

题目规定的表面平衡为



按质量作用定律解释这一平衡, 其正、逆反应速率为

$$v_1 = k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad v_{-1} = k_{-1} \theta_{\text{CO}_2}.$$

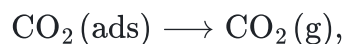
由于这一步相对于脱附过程很快,

$$k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2} \approx k_{-1} \theta_{\text{CO}_2},$$

得到

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

慢步骤为



因此, 采用与 2.3(c) 相同的以表面覆盖度表示速率的约定,

$$r = k_2 \theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

将竞争吸附的共同分母记为

$$D = 1 + \sum_j K_j p_j.$$

由题目给出的等温式可得

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{D}, \quad \theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{D}.$$

代入得

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}.$$

分母的指数为 $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ 。

对于仅考虑反应物竞争吸附的朗缪尔近似,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{3/2}}.$$

若提示中的“相关气体组分”包括气态二氧化碳的竞争吸附, 则相应的三组分形式表达式为

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^{3/2}}.$$

将产物吸附的贡献设为零, 即可还原为仅考虑反应物的表达式。

解答已与官方解答核对。

题目 3：一价碱土金属化合物？

过去曾有多篇关于一价钙化合物的报道。直到最近, 这些“化合物”的本质仍不为人知, 但固态化学家对它们依然十分感兴趣。

人们曾尝试用下列物质将 CaCl_2 还原为 CaCl :

(a) 钙 (b) 氢气 (c) 碳

3.1 写出可能生成 CaCl 的相应反应方程式。

尝试用化学计量摩尔比为 1 : 1 的 Ca 还原 CaCl_2 后, 得到一种不均匀的灰色物质。在显微镜下仔细观察, 可以发现银白色的金属颗粒和无色晶体。

3.2 这些金属颗粒和无色晶体分别是什么物质？

尝试用单质氢还原 CaCl_2 时, 生成一种白色产物。元素分析表明, 该样品含钙 52.36 % (质量分数), 含氯 46.32 % (质量分数)。

3.3 确定所生成化合物的实验式。

尝试用单质碳还原 CaCl_2 时, 生成一种红色晶体产物。元素分析测得 Ca 与 Cl 的摩尔比为 $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$ 。这种红色晶体物质水解时, 放出的气体与 Mg_2C_3 水解时放出的气体相同。

3.4 a) 写出水解所生成气体的两种无环构造异构体。

b) CaCl_2 与碳反应生成了什么化合物？

(假定不存在一价钙。)

由于上述尝试均未能生成 CaCl ，需要进一步考虑 CaCl 的假想结构。可以假定， CaCl 很可能以一种简单的晶体结构结晶。

盐中阳离子的半径 $r(\text{M}^{m+})$ 与阴离子的半径 $r(\text{X}^{x-})$ 之比，往往决定某种化合物的晶体结构。下表以 MX 型化合物为例说明这一点。

M 的配位数	X 的周围排列	半径比 $r_{\text{M}}/r_{\text{X}}$	结构类型	CaCl 的估算 $\Delta_{\text{L}}H^0$
3	三角形	0.155 – 0.225	BN	$-663.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
4	四面体	0.225 – 0.414	ZnS	$-704.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
6	八面体	0.414 – 0.732	NaCl	$-751.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
8	立方体	0.732 – 1.000	CsCl	$-758.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{L}}H^0(\text{CaCl})$ 定义为反应 $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}(\text{s})$ 的焓变。

3.5 a) CaCl 可能具有哪种结构类型？

$[r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm} \text{ (估算值)}, r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}]$

判断 CaCl 是否具有热力学稳定性时，除了 CaCl 的晶格能 $\Delta_{\text{L}}H^0$ 之外，还需要考虑其他因素。要判断它是否能稳定存在而不分解为单质，必须知道 CaCl 的标准生成焓 $\Delta_{\text{f}}H^0$ 。

b) 利用玻恩-哈伯循环计算 $\Delta_{\text{f}}H^0(\text{CaCl})$ 的值。

熔化热	$\Delta_{\text{fusion}}H^0(\text{Ca})$		9.3 kJ mol^{-1}
电离焓	$\Delta_{1. \text{IE}}H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^+$	$589.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
电离焓	$\Delta_{2. \text{IE}}H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	$1145.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
汽化热	$\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{Ca})$		$150.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
解离能	$\Delta_{\text{diss}}H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ Cl}$	$240.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
生成焓	$\Delta_{\text{f}}H^0(\text{CaCl}_2)$		$-796.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
电子亲和能	$\Delta_{\text{EA}}H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	$-349.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

要判断 CaCl 在热力学上是否能稳定存在而不歧化为 Ca 和 CaCl_2 ，必须计算这一过程的标准焓变。(在这种情况下，熵变 ΔS 很小，因此其影响可以忽略。)

3.6 从热力学角度看， CaCl 是否会发生歧化？请通过计算作出判断！

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 (a) $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} \rightarrow 2 \text{ CaCl}$ 。
- 3.1 (b) $2 \text{ CaCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ CaCl} + 2 \text{ HCl}$ 。
- 3.1 (c) $4 \text{ CaCl}_2 + \text{C} \rightarrow 4 \text{ CaCl} + \text{CCl}_4$ 。
- 3.2 金属颗粒：钙， Ca 。无色晶体：氯化钙， CaCl_2 。
- 3.3 氯化氢化钙， CaHCl ，其中钙为二价。

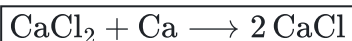
- 3.4 (a) 丙炔, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, SMILES 为 cc#C; 以及丙二烯 (累积二烯), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, SMILES 为 C=C=C。
- 3.4 (b) 氯化碳化钙, $\text{Ca}_3\text{C}_3\text{Cl}_2$ 。
- 3.5 (a) NaCl (岩盐) 型结构, 配位数为 6, 呈八面体配位。
- 3.5 (b) $\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) = -231.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 3.6 会。对于 $2 \text{CaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{s})$, $\Delta_r H^\circ = -332.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在题设的熵贡献可忽略的条件下, 歧化反应在热力学上是有利的。

解答

以下 SMILES 描述的是独立分子或形式上的组成离子, 并不表示固体中延展的晶格。

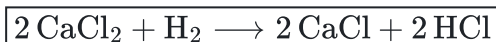
3.1 — 生成氯化钙(I)的假想反应

(a) 钙



氧化态为 $+II$ 的钙得到一个电子, 而单质钙失去一个电子。因此, 两者都会变为钙(I)。

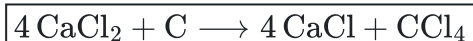
(b) 氢气



两个氢原子的氧化态由 0 变为 $+I$, 提供将两个钙原子从 $+II$ 还原至 $+I$ 所需的两个电子。

涉及的分子物种为氢气, SMILES 为 [H][H], 以及氯化氢, SMILES 为 [H]Cl。

(c) 碳



碳的氧化态由 0 变为 $+IV$, 提供四个电子, 将四个钙原子从 $+II$ 还原至 $+I$ 。四氯化碳的 SMILES 为 ClC(Cl)(Cl)Cl。

这些方程式表示所设想的 CaCl 生成反应, 并不能证明这些反应实际发生。

3.2 — 两种物相的鉴定

银白色颗粒是**金属钙**, Ca , 无色晶体是**氯化钙**, CaCl_2 。

各含一摩尔这两种物质的混合物中, 有两摩尔钙原子和两摩尔氯原子。因此, 尽管它由彼此分离的单质钙相和氯化钙相组成, 其总体原子比仍为 1 : 1。仅凭这一总体比例, 不能证明存在均一的 CaCl 化合物。

氯化钙含有钙(II)离子, Ca^{2+} , SMILES 为 [Ca+2], 以及氯离子, Cl^- , SMILES 为 [Cl-]。

3.3 — 白色产物的实验式

将钙和氯之外的质量百分数归于氢:

$$w(\text{H}) = 100.00 - 52.36 - 46.32 = 1.32\%$$

采用常用的近似原子摩尔质量, $M(\text{Ca}) = 40.08$ 、 $M(\text{Cl}) = 35.45$ 和 $M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$, 则 100.00 g 样品中含有:

元素	质量	物质的量
钙	52.36 g	$52.36/40.08 = 1.306 \text{ mol}$

元素	质量	物质的量
氯	46.32 g	$46.32/35.45 = 1.307 \text{ mol}$
氢	1.32 g	$1.32/1.008 = 1.31 \text{ mol}$

因此,

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) : n(\text{H}) \approx 1 : 1 : 1,$$

实验式为



这就是**氯化氢化钙**。它由钙(II)离子、氯离子和氢负离子组成, 其中氢负离子为 H^- , SMILES 为 $[\text{H}^-]$ 。这些离子的电荷平衡为

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

表示这一组成的形式离子 SMILES 为 $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{H}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ 。

相应的配平反应方程式为

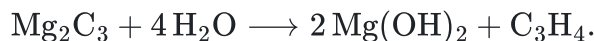


氢同时形成氢负离子和氯化氢; 钙的氧化态仍为 $+II$ 。

3.4 (a) — 两种无环水解产物

在碳化镁 Mg_2C_3 中, 两个镁(II)离子需要一个总电荷为 $4-$ 的三碳碳化物单元来平衡电荷。形式上, 这就是**三碳(4-)离子**, C_3^{4-} ; 其一种路易斯结构形式的 SMILES 为 $[\text{C}-2]=\text{C}=[\text{C}-2]$ 。这种表示法指定的是形式上的成键和电荷分配, 而不是固体中的配位情况。

水解向这一单元提供四个氢原子:



这里, 水的 SMILES 为 o ; 镁(II)离子 Mg^{2+} 的 SMILES 为 $[\text{Mg}^{+2}]$; 氢氧根离子 OH^- 的 SMILES 为 $[\text{OH}^-]$ 。

因此, 该烃的分子式为 C_3H_4 。其不饱和度为

$$\frac{2(3) + 2 - 4}{2} = 2.$$

对于含三个碳原子的无环分子, 两种可能的情况是含有一个三键, 或含有两个累积双键:

名称	结构	SMILES
丙炔	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{CC}\# \text{C}$
丙二烯 (累积二烯)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$

丙炔中含三键的部分呈直线形。在丙二烯中, 三碳骨架呈直线形, 两个末端 CH_2 基团位于相互垂直的平面内; 仅靠 SMILES 并不能显示这一几何构型。

3.4 (b) — 红色晶体化合物的化学式

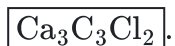
测得的钙与氯之比为

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

三个钙(II)离子和两个氯离子的净电荷为

$$3(+2) + 2(-1) = +4.$$

水解结果表明，剩余的阴离子是一个 C_3^{4-} 单元。一个这样的单元恰好平衡上述电荷，因此得到



因此，产物为**氯化碳化钙(II)**，其形式离子组成为



其配平的水解反应可写为



这既解释了元素比例，也解释了所放出的三碳烃。

3.5 (a) — 预测晶体结构

利用题给半径，

$$\frac{r(\text{Ca}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{120 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0.719.$$

这一数值位于表中的区间

$$0.414 \leq \frac{r_{\text{M}}}{r_{\text{X}}} \leq 0.732.$$

因此，预测的结构为 **NaCl 型，即岩盐型结构**。每个钙(I)离子周围有六个氯离子，呈八面体排列；每个氯离子的最近邻也有六个钙(I)离子。

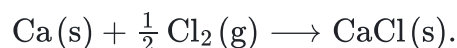
钙(I)离子 Ca^+ 的 SMILES 为 $[\text{Ca}^+]$ 。假想氯化钙(I)的形式离子组成为 $[\text{Ca}^+][\text{Cl}^-]$ ；其晶体中的八面体配位必须另行描述。

应采用的晶格生成焓为

$$\boxed{\Delta_{\text{L}}H^\circ = -751.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3.5 (b) — 玻恩-哈伯循环计算

标准生成反应为



氯分子的 SMILES 为 ClCl ；气态氯原子表示为 $[\text{Cl}]$ ，气态钙原子表示为 $[\text{Ca}]$ 。

下列各步骤相加，得到上述生成反应：

步骤	反应	焓变贡献, kJ mol^{-1}
钙的熔化	$\text{Ca}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{l})$	+9.3
钙的汽化	$\text{Ca}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{g})$	+150.0
钙的第一电离	$\text{Ca}(\text{g}) \longrightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+589.7
半摩尔氯气的原子化	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}(\text{g})$	$+\frac{1}{2}(240.0) = +120.0$
氯原子得到电子	$\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349.0
离子晶格的形成	$\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl}(\text{s})$	-751.9

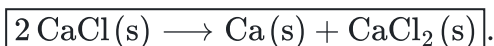
根据盖斯定律，

$$\begin{aligned}
\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) &= \Delta_{\text{fusion}} H^\circ + \Delta_{\text{vap}} H^\circ + \Delta_{1. \text{IE}} H \\
&\quad + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl}) + \Delta_{\text{L}} H^\circ \\
&= 9.3 + 150.0 + 589.7 + 120.0 - 349.0 - 751.9 \\
&= \boxed{-231.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.
\end{aligned}$$

由于假想化合物中含有的是钙(I)，因此不使用第二电离焓。

3.6 — 歧化反应

配平的歧化反应为



一个钙(I)中心被还原为单质钙，另一个则被氧化为钙(II)。

处于标准态的单质钙的标准生成焓为零。因此，

$$\begin{aligned}
\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Ca}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) \\
&= 0 - 796.0 - 2(-231.9) \\
&= \boxed{-332.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.
\end{aligned}$$

这是按所写反应方程式每进行一摩尔反应的焓变，此时消耗两摩尔 CaCl；等价地，每摩尔 CaCl 对应的焓变为 -166.1 kJ 。

按照题目中熵贡献可忽略的假设，

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \approx -332.2 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

因此，歧化反应在热力学上是有利的。尽管由单质生成假想的 CaCl 是放热过程，但金属钙与氯化钙的混合物在热力学上仍然更有利。

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 4：原子质量的测定

元素 X 与氢反应生成一类与烃类似的化合物。5.000 g X 生成 5.628 g 混合物，其中甲烷和乙烷的相应 X 类似物具有与各自原型相同的化学计量组成，二者的物质的量之比为 2 : 1。

4.1 根据这些信息确定 X 的摩尔质量。给出 X 的化学符号以及两种产物的三维结构。

下面这个更复杂的例子具有重要的历史意义。

矿物硫银锗矿是一种化学计量化合物，含有银（氧化态为 +1）、硫（氧化态为 -2）以及一种未知元素 Y（氧化态为 +4）。硫银锗矿中银与 Y 的质量之比为 $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$ 。Y 能形成一种红棕色的低价硫化物（Y 的氧化态为 +2）和一种白色的高价硫化物（Y 的氧化态为 +4）。在氢气流中加热硫银锗矿，得到的升华产物就是这种有色的低价硫化物。其余产物为 Ag_2S 和 H_2S 。要使 10.0 g 硫银锗矿完全转化，需要在 400 K 和 100 kPa 下体积为 0.295 dm^3 的氢气。

4.2 根据这些信息确定 Y 的摩尔质量。给出 Y 的化学符号以及硫银锗矿的实验式。

原子质量与光谱性质相关。为了确定红外光谱中以波数表示的化学键振动频率 $\tilde{\nu}$ ，化学家使用描述振动频率的胡克定律（注意单位！）：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$ – 键的振动频率，以波数 (cm^{-1}) 表示

c – 光速

k – 力常数，表示键的强度 ($\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$)

μ 为 AB_4 中的约化质量，由下式给出

$$\mu = \frac{3m(A)m(B)}{3m(A) + 4m(B)}$$

$m(A), m(B)$ – 成键的两个原子的质量

已知甲烷中 C–H 键的振动频率为 3030.00 cm^{-1} 。

已知甲烷的 Z 类似物的振动频率为 2938.45 cm^{-1} 。甲烷中 C–H 键的键焓为 $438.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

已知甲烷的 Z 类似物中 Z–H 键的键焓为 $450.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

4.3 利用胡克定律确定 C–H 键的力常数 k 。

假设力常数与键焓成正比，估算 Z–H 键的力常数 k 。

根据这些信息确定 Z 的原子质量。

给出 Z 的化学符号。

题目译自官方英文原文。

答案

- **4.1:** $M(X) \approx 28.1 \text{ g mol}^{-1}$; $X = \text{Si}$, 硅。产物为**甲硅烷**, SiH_4 , SMILES `[SiH4]`, 具有四面体构型; 以及**乙硅烷**, Si_2H_6 , SMILES `[SiH3][SiH3]`, 每个硅原子周围的配位构型近似为四面体, 优先采取交错构象。
- **4.2:** $M(Y) \approx 72.6 \text{ g mol}^{-1}$; $Y = \text{Ge}$, 锗。硫银锗矿的实验式为 Ag_8GeS_6 。
- **4.3:** $k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}$; $k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}$ 。估算的原子质量为 $m(Z) \approx 73.4 \text{ u}$, 据此确定 $Z = \text{Ge}$ 。其甲烷类似物为**甲锗烷**, GeH_4 , SMILES `[GeH4]`。

解答

题目未提供常数表。计算采用以下标准参考摩尔质量

$$M(\text{H}) = 1.008, \quad M(\text{C}) = 12.01, \quad M(\text{Ag}) = 107.87, \quad M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1},$$

以及

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \quad 1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

4.1

甲烷, CH_4 , SMILES `c`, 和乙烷, C_2H_6 , SMILES `cc`, 对应的具有相同化学计量组成的 X 类似物分别为 XH_4 和 X_2H_6 。

设它们的物质的量分别为 $2t$ 和 t 。因此, 混合物中含有

$$n(X) = 2t + 2t = 4t, \quad n(\text{H 原子}) = 4(2t) + 6t = 14t.$$

增加的质量就是氢的质量：

$$m(\text{H}) = 5.628 - 5.000 = 0.628 \text{ g}.$$

因此，

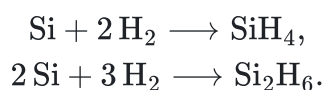
$$t = \frac{0.628 \text{ g}}{14(1.008 \text{ g mol}^{-1})} = 0.04450 \text{ mol},$$

且

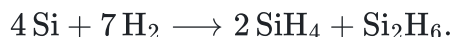
$$M(X) = \frac{5.000 \text{ g}}{4t} = 28.09 \text{ g mol}^{-1} \approx \boxed{28.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

据此确定该元素为硅， $\boxed{\text{Si}}$ 。

与氢气 H_2 (SMILES $[\text{H}][\text{H}]$) 反应生成这些产物的配平方程式为



对于题目指定的混合物，合并后的化学计量关系为



所要求的三维结构如下：

- **甲硅烷**, SiH_4 , SMILES $[\text{SiH}_4]$: 硅原子位于正四面体的中心，四个氢原子位于其顶点。键角约为 109.5° 。
- **乙硅烷**, Si_2H_6 , SMILES $[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3]$: 一个硅—硅单键连接两个基团，每个基团均含有一个与三个氢原子成键的硅原子。每个硅原子周围的配位构型近似为四面体。在优先采取的交错构象中，沿硅—硅键方向观察，后方的三个氢原子相对于前方的三个氢原子旋转了 60° 。

SMILES 指定原子的连接关系；四面体构型和交错构象则由上述描述给出。

4.2

Y 从 +4 氧化态还原至 +2 氧化态，每个 Y 原子需要两个电子。一个氢分子的氧化提供这两个电子。因此，

$$n(Y) = n(\text{H}_2).$$

利用理想气体状态方程，并使用 $1 \text{ kPa dm}^3 = 1 \text{ J}$,

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.295 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 8.8706 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

令 $n = n(Y)$, $M = M(Y)$ 。由质量比可得

$$m(Y) = nM, \quad m(\text{Ag}) = 11.88nM,$$

所以

$$n(\text{Ag}) = \frac{11.88nM}{M(\text{Ag})}.$$

根据给定的氧化态，电中性条件要求矿物中各元素原子的物质的量满足

$$n(\text{Ag}) + 4n(Y) = 2n(\text{S}).$$

因此，

$$n(\text{S}) = n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right).$$

将三种元素的质量相加，得到

$$10.0 \text{ g} = nM + 11.88nM + n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right) M(\text{S}).$$

因此，

$$M = \frac{\frac{10.0 \text{ g}}{n} - 2M(\text{S})}{12.88 + \frac{11.88M(\text{S})}{2M(\text{Ag})}} \approx \boxed{72.6 \text{ g mol}^{-1}}.$$

据此确定该元素为锗， $\boxed{\text{Ge}}$ 。红棕色的低价硫化物是硫化锗(II)， GeS ，白色的高价硫化物是硫化锗(IV)， GeS_2 。

银与锗的原子数之比为

$$\frac{n(\text{Ag})}{n(\text{Ge})} = \frac{11.88M(\text{Ge})}{M(\text{Ag})} \approx \frac{11.88(72.6)}{107.87} \approx 8.$$

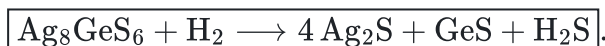
由电中性条件进一步得到

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Ge})} = \frac{8 + 4}{2} = 6.$$

因此，实验式为



该转化的配平方程式为



这里， Ag_2S 是硫化银(I)， H_2S 是硫化氢，SMILES s。这些固态硫化物和硫银锗矿具有延展结构，因此，表示独立分子的 SMILES 无法描述它们的固态结构。

4.3

对于甲烷，使用题目给出的适用于 AB_4 的约化质量表达式：

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3m(\text{C})m(\text{H})}{3m(\text{C}) + 4m(\text{H})}.$$

代入原子质量，

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3(12.01)(1.008)}{3(12.01) + 4(1.008)} \text{ u} = 0.9065508 \text{ u} = 1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

将胡克定律变形，得

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu.$$

由于波数的单位为 cm^{-1} ，因此 c 应采用 cm s^{-1} 为单位：

$$k_{\text{C-H}} = 4\pi^2 (2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2 (3030.00 \text{ cm}^{-1})^2 (1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}).$$

因此，

$$\boxed{k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}}.$$

根据力常数与键焓成正比的假设,

$$\frac{k_{Z-H}}{k_{C-H}} = \frac{450.2}{438.4}.$$

使用第一个结果的未舍入值, 得到

$$k_{Z-H} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}.$$

Z 类似物的约化质量可由下式求得

$$\frac{\mu_{ZH_4}}{\mu_{CH_4}} = \frac{k_{Z-H}}{k_{C-H}} \left(\frac{\tilde{\nu}_{C-H}}{\tilde{\nu}_{Z-H}} \right)^2.$$

因此,

$$\mu_{ZH_4} = 0.9065508 \left(\frac{450.2}{438.4} \right) \left(\frac{3030.00}{2938.45} \right)^2 \text{ u} = 0.9898645 \text{ u}.$$

记 $m_Z = m(Z)$, $m_H = m(H)$, 则

$$\mu_{ZH_4} = \frac{3m_Z m_H}{3m_Z + 4m_H}.$$

解出 m_Z , 得

$$m_Z = \frac{4\mu_{ZH_4} m_H}{3(m_H - \mu_{ZH_4})}.$$

由于分母含有一个较小的差值, 计算时保留额外位数,

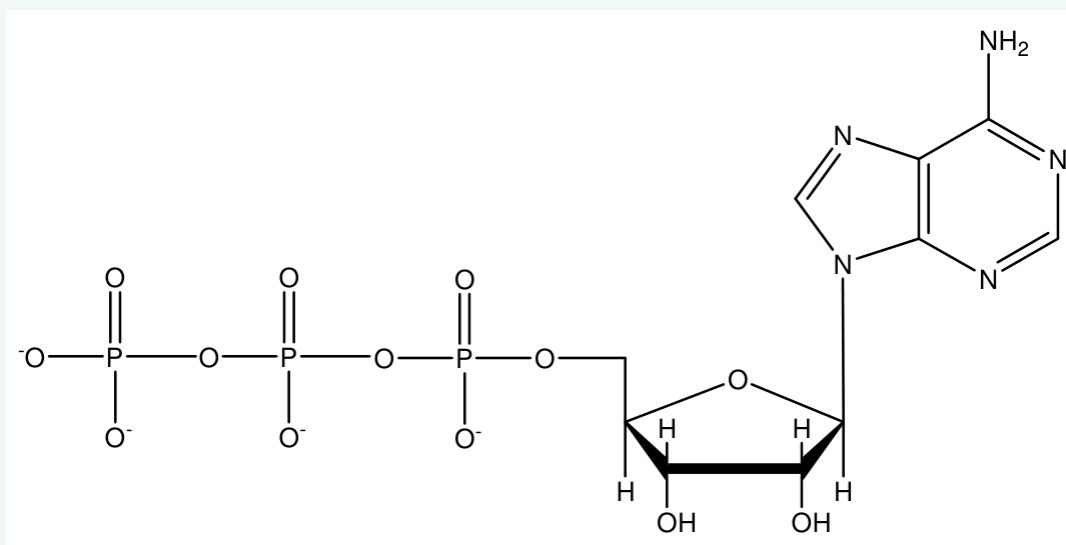
$$m_Z = \frac{4(0.9898645)(1.008)}{3(1.008 - 0.9898645)} \text{ u} \approx \boxed{73.4 \text{ u}}.$$

根据这一估算质量可确定 $Z = \text{Ge}$, 这与 4.2 中确定的锗的质量相符。其甲烷类似物为**甲锗烷**, GeH_4 , SMILES `[GeH4]`, 具有四面体构型。

推算出的 73.4 u 是一个估计值: 所假设的键焓与力常数之间的正比关系是近似的。

解答已与官方解答核对。

题目 5：生物化学中的热力学



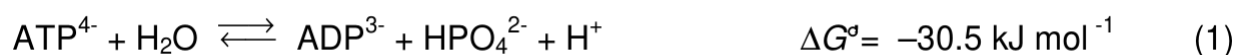
ATP⁴⁻ 的结构

利用 ATP 移动化学平衡：

动物利用食物氧化所释放的自由能，使 ATP、ADP 和磷酸盐的浓度维持在远离平衡的水平。在红细胞中测得的浓度如下：

$$\begin{aligned}c(\text{ATP}^{4-}) &= 2.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{ADP}^{3-}) &= 0.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ mmol dm}^{-3}\end{aligned}$$

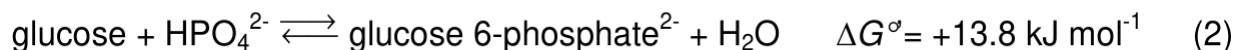
储存在 ATP 中的自由能可通过下列反应释放：



由于大多数活细胞中的 pH 接近 7，生物化学家使用 $\Delta G'^{\circ}$ 代替 ΔG° 。 $\Delta G'^{\circ}$ 的标准态规定 pH 恒定为 7。因此，对于在 $pH = 7$ 时进行的反应，含有 $\Delta G'^{\circ}$ 和 K' 的方程中省略了 H^+ 的浓度。标准浓度为 1 mol dm^{-3} 。

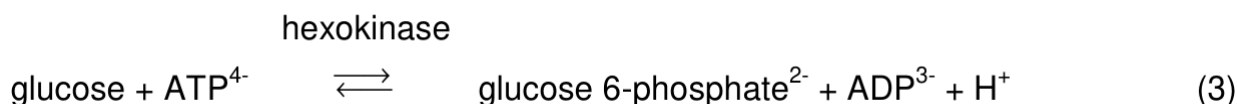
5.1 计算在 25°C 、 $pH = 7$ 时，红细胞中反应 (1) 的实际 $\Delta G'$ 。

活细胞中进行着许多所谓的“合成代谢”反应；由于这些反应的 ΔG 为正，乍看之下，它们在热力学上是不利的。葡萄糖的磷酸化就是一个例子：



5.2 先计算反应 (2) 的平衡常数 K' ，再计算在 25°C 、 $pH = 7$ 时，红细胞中达到化学平衡时的比值 $c(\text{葡萄糖-6-磷酸})/c(\text{葡萄糖})$ 。

为了使平衡向葡萄糖-6-磷酸浓度增大的方向移动，将反应 (2) 与 ATP 的水解反应偶联：



5.3 计算反应 (3) 的 $\Delta G'^{\circ}$ 和 K' 。

此时，在 25°C 、 $pH = 7$ 时，红细胞中达到化学平衡时的比值 $c(\text{葡萄糖-6-磷酸})/c(\text{葡萄糖})$ 是多少？

ATP 的合成：

一个成年人每天通过食物摄入约 8000 kJ 的能量 ($\Delta G'$)。

5.4 a) 如果其中一半的能量用于合成 ATP，每天生成的 ATP 质量是多少？假设反应 (1) 的 $\Delta G'$ 为 -52 kJ mol^{-1} ，ATP 的摩尔质量为 503 g mol^{-1} 。

b) 如果 ATP 分子在水解之前的平均寿命为 1 min，人体内平均含有多少质量的 ATP？

c) 未用于合成 ATP 的其余自由能去向何处？请在答题纸上标出。

动物利用食物氧化所获得的能量，将质子泵出一种特化的膜囊泡——线粒体。ATP 合酶是一种酶，当 ADP 和磷酸盐同时合成 ATP 时，它允许质子重新进入线粒体。

5.5 a) 在 $pH = 7$ 时，一个直径为 $1 \mu\text{m}$ 的球形线粒体内有多少个质子 (H^+)？

b) 一个肝细胞含有 1000 个线粒体。若要使每个细胞生成质量为 0.2 fg 的 ATP，需要有多少个质子通过 ATP 合酶进入其中的每个线粒体？假设每合成 1 个 ATP 分子，需要有 3 个质子进入。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: $\Delta G'^{\circ} = -51.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 5.2: $K'_2 = 3.82 \times 10^{-3}$; $c(\text{葡萄糖-6-磷酸})/c(\text{葡萄糖}) = 6.31 \times 10^{-6}$ 。
- 5.3: $\Delta G'_3 = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K'_3 = 8.43 \times 10^2$;
 $c(\text{葡萄糖-6-磷酸})/c(\text{葡萄糖}) \approx 7.6 \times 10^3$ 。
- 5.4(a): 每天生成约 39 kg 的 ATP。
- 5.4(b): 体内平均含有约 27 g 的 ATP。
- 5.4(c): 其余能量以热的形式耗散。
- 5.5(a): 每个线粒体内约有 32 个游离质子。
- 5.5(b): 约有 7.2×10^2 个质子必须进入每个线粒体。

解答

取

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

活度近似取为 $a_i = c_i/c^{\circ}$ ，其中 $c^{\circ} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ；水的活度为 1。在 pH 固定为 7 时，质子活度已计入带撇号的热力学量中。

下文所用化学物种的结构表示如下。葡萄糖的 SMILES 表示开链 D 型结构，以避免任意选择某一种异头体。

物种	SMILES
腺苷-5' -三磷酸根(4-), ATP ⁴⁻	<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@@H](O)[C@H]1O</chem>
腺苷-5' -二磷酸根(3-), ADP ³⁻	<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@@H](O)[C@H]1O</chem>
磷酸氢根, HPO ₄ ²⁻	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
D-葡萄糖, C ₆ H ₁₂ O ₆	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-葡萄糖-6-磷酸根(2-), C ₆ H ₁₁ O ₉ P ²⁻	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
水, H ₂ O	<chem>O</chem>
质子, H ⁺	<chem>[H+]</chem>

5.1 — ATP 水解的实际自由能

反应 (1) 为



其变换反应商为

$$Q'_1 = \frac{[c(\text{ADP}^{3-})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}{c(\text{ATP}^{4-})/c^\circ}.$$

将给定浓度换算为 mol dm⁻³, 得

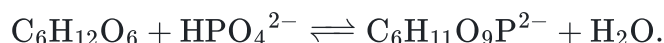
$$Q'_1 = \frac{(0.25 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3})}{2.25 \times 10^{-3}} = 1.833 \times 10^{-4}.$$

因此,

$$\begin{aligned}\Delta G'_1 &= \Delta G_1^{\circ'} + RT \ln Q'_1 \\ &= -30.5 + (8.314 \times 10^{-3})(298.15) \ln(1.833 \times 10^{-4}) \\ &= \boxed{-51.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

5.2 — 未偶联的葡萄糖磷酸化

用分子式表示, 反应 (2) 为



由标准自由能可得

$$\Delta G_2^{\circ'} = -RT \ln K'_2,$$

因此

$$K'_2 = \exp\left(-\frac{13800}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{3.82 \times 10^{-3}}.$$

这是一个无量纲的平衡常数:

$$K'_2 = \frac{c(\text{葡萄糖-6-磷酸})/c^\circ}{[c(\text{葡萄糖})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}.$$

在给定的磷酸盐浓度下,

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{葡萄糖-6-磷酸})}{c(\text{葡萄糖})} &= K'_2 \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c^\circ} \\ &= (3.821 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{6.31 \times 10^{-6}}.\end{aligned}$$

因此, 在这些条件下, 平衡强烈偏向未磷酸化的葡萄糖一侧。

5.3 与 ATP 水解偶联的葡萄糖磷酸化

将反应 (1) 和 (2) 相加, 水和磷酸氢根相互消去。所得的由己糖激酶催化的反应为



标准反应自由能具有加和性:

$$\begin{aligned}\Delta G_3^{\circ'} &= \Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'} \\ &= -30.5 + 13.8 \\ &= \boxed{-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

因此,

$$K'_3 = \exp\left(\frac{16700}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{8.43 \times 10^2}.$$

在固定 pH 下,

$$K'_3 = \frac{c(\text{葡萄糖-6-磷酸}) c(\text{ADP}^{3-})}{c(\text{葡萄糖}) c(\text{ATP}^{4-})}.$$

于是

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{葡萄糖-6-磷酸})}{c(\text{葡萄糖})} &= K'_3 \frac{c(\text{ATP}^{4-})}{c(\text{ADP}^{3-})} \\ &= (8.431 \times 10^2) \frac{2.25}{0.25} \\ &= 7.588 \times 10^3 \\ &\approx \boxed{7.6 \times 10^3}.\end{aligned}$$

这些比值描述的是在给定的代谢物浓度保持不变时, 相应反应的平衡状态。偶联改变了净反应及其自由能; 己糖激酶催化该反应, 但不改变其平衡常数。

5.4(a) 每天的 ATP 生成量

ATP 的合成是反应 (1) 的逆反应:



因此, 假定合成所需的自由能为

$$\Delta G'_{\text{合成}} = +52 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

每天用于合成的能量为

$$E_{\text{合成}} = \frac{8000}{2} = 4000 \text{ kJ}.$$

所以

$$n_{\text{ATP, 每天}} = \frac{4000 \text{ kJ}}{52 \text{ kJ mol}^{-1}} = 76.9 \text{ mol},$$

并且

$$\begin{aligned} m_{\text{ATP, 每天}} &= (76.9 \text{ mol})(503 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 3.87 \times 10^4 \text{ g} \\ &\approx \boxed{39 \text{ kg}}. \end{aligned}$$

这是一天内通过反复周转而合成的 ATP 总质量。

5.4(b) — 体内 ATP 的平均质量

在稳态下，平均存量等于生成速率乘以平均寿命：

$$m_{\text{储库}} = \dot{m}_{\text{合成}} \tau.$$

由于一天有 1440 min,

$$m_{\text{储库}} = \frac{3.869 \times 10^4 \text{ g}}{1440 \text{ min}}(1 \text{ min}) = 26.9 \text{ g} \approx \boxed{27 \text{ g}}.$$

5.4(c) — 其余自由能的去向

在此模型中，其余能量约为每天 4000 kJ，这些能量以热的形式耗散，有助于维持体温。这是在未提供的答题纸上应选择的答案。

5.5(a) — 一个线粒体内的游离质子

在 pH 为 7 时，

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

半径为

$$r = \frac{1 \mu\text{m}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

球体的体积为

$$\begin{aligned} V &= \frac{4\pi r^3}{3} \\ &= \frac{4\pi}{3}(5.0 \times 10^{-7} \text{ m})^3 \\ &= 5.236 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \\ &= 5.236 \times 10^{-16} \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

游离质子的平均数目为

$$\begin{aligned} N(\text{H}^+) &= c(\text{H}^+)VN_{\text{A}} \\ &= (10^{-7})(5.236 \times 10^{-16})(6.022 \times 10^{23}) \\ &= 31.5. \end{aligned}$$

因此，平均而言，约有

$$\boxed{32 \text{ 个游离质子 (每个线粒体)}}$$

。

5.5(b) — 生成 ATP 所需进入的质子数

每个细胞生成的 ATP 质量为

$$0.2 \text{ fg} = 0.2 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

相应的 ATP 分子数为

$$N_{\text{ATP, 细胞}} = \frac{0.2 \times 10^{-15} \text{ g}}{503 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.394 \times 10^5.$$

每合成一个分子需要三个质子进入。将生成量平均分配到 1000 个线粒体，得

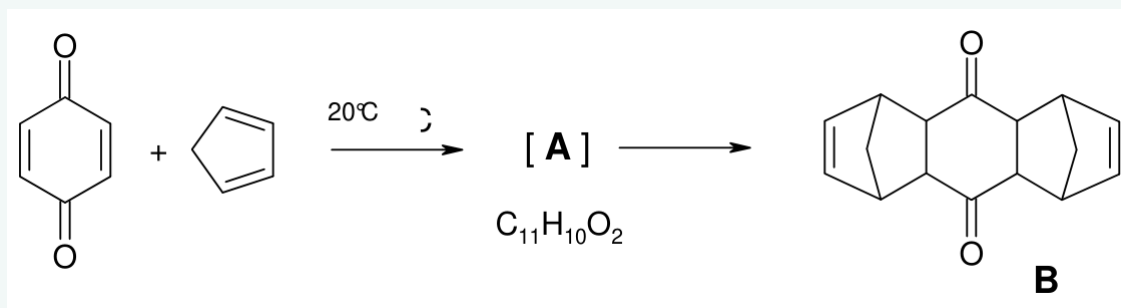
$$\begin{aligned} N_{\text{质子, 每个}} &= \frac{3N_{\text{ATP, 细胞}}}{1000} \\ &= \frac{3(2.394 \times 10^5)}{1000} \\ &= 7.18 \times 10^2 \\ &\approx \boxed{7.2 \times 10^2 \text{ 个质子}}. \end{aligned}$$

这是 ATP 生成过程中累积进入的质子数。质子泵送和缓冲作用使这一数值与 5.5(a) 中计算得到的较少的瞬时游离质子数相容。

解答已与官方解答核对。

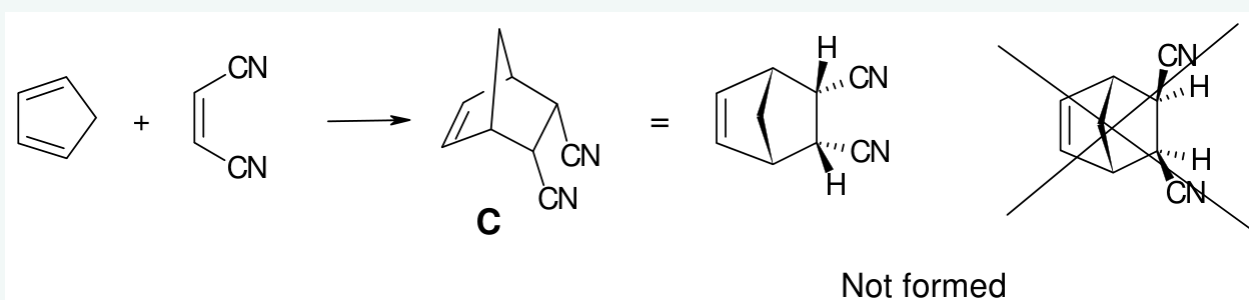
题目 6: Diels–Alder 反应

Diels–Alder 反应是二烯与烯炔之间生成环己烯的协同 [4+2] 环加成反应，于 1928 年在此地基尔被发现。Otto Diels 教授及其合作者 Kurt Alder 将对苯醌与过量的环戊二烯混合，得到如下结果：



6.1 画出 **A** 的结构（无需表示立体化学信息）。

Diels–Alder 反应是具有高度立体专一性的协同单步反应。例如，下面的反应只生成一种立体异构体 **C**



如果改用该烯烃的 *E* 异构体，则会得到另外两种立体异构体 **D1** 和 **D2**。

6.2 给出 **D1** 和 **D2** 的结构。

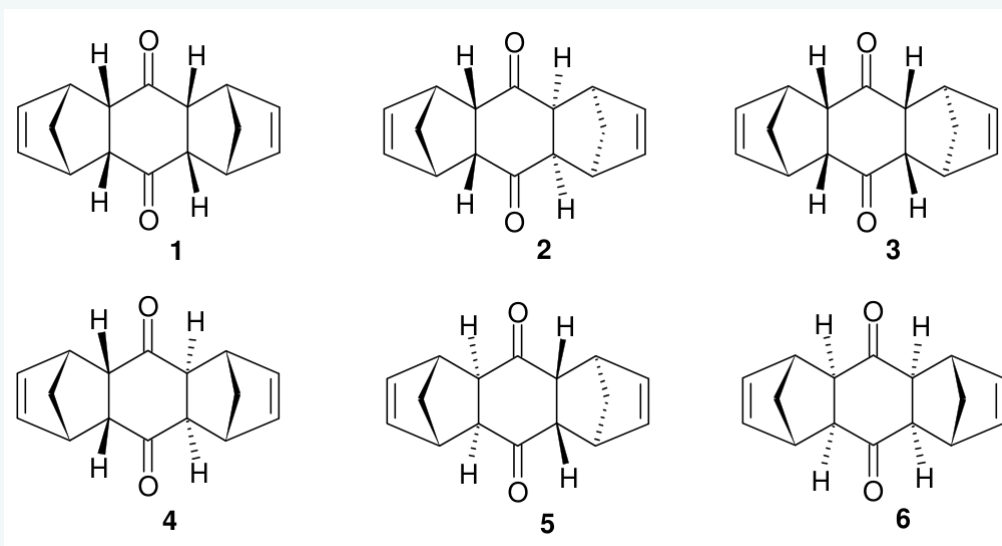
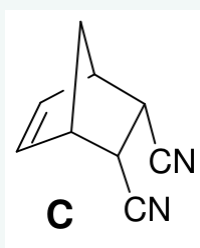
相应地，在最初的反应（由环戊二烯和苯醌生成 **B**）中，Diels 和 Alder 只发现了以下六种可能的 **B** 的立体异构体中的一种（见下一页）。

提示：

- 注意 **C** 的生成具有立体专一性

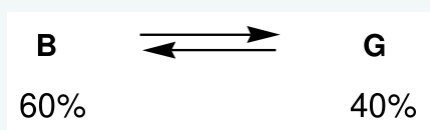
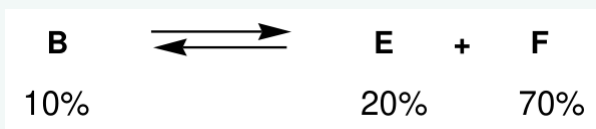
以及

- 生成的是空间位阻较小的异构体。



6.3 他们分离得到的是上图所示 **B** 的六种立体异构体 1–6 中的哪一种？

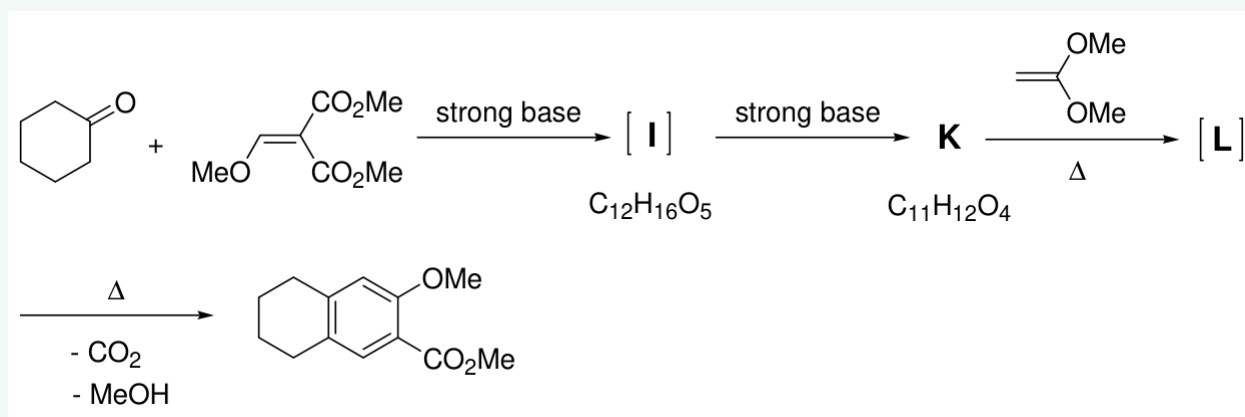
将最初分离得到的立体异构体 **B**（熔点 mp: 157 °C）长时间加热（15h, 120 °C）后，Diels 和 Alder 得到了两种新的立体异构体 **E**（mp: 153 °C）和 **F**（mp: 163 °C）。在 25 °C 下，用催化量的强碱使 **B** 达到平衡，得到了另一种立体异构体 **G**（mp: 184 °C）。



6.4 对答题纸上有关 Diels–Alder 反应的问题作出判断。

提示：回答此问时，无需知道（上图所示）六种立体异构体 1 – 6 中的哪一种分别对应 E、F 或 G。

Diels–Alder 反应在以下反应序列中也起着重要作用。



6.5 画出 I、K 和 L 的结构。

提示：

- K 只有一个甲基。
- L 是 K 与图示烯烃的 Diels–Alder 加成产物。

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1 — A： 单次 Diels–Alder 加成产物，三环[6.2.1.0^{2,7}]十一碳–4,9–二烯–3,6–二酮，C₁₁H₁₀O₂。
不含立体化学信息的 SMILES: O=C1C=CC(=O)C2C3C=CC(C3)C12。
- 6.2 — D1 和 D2： 反式–双环[2.2.1]庚–5–烯–2,3–二甲腈的两个对映异构体，以外消旋混合物的形式生成。每个异构体均有一个内型（endo）氰基和一个外型（exo）氰基。
D1, (2*R*, 3*R*) 对映异构体: N#C[C@H]1[C@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2。
D2, (2*S*, 3*S*) 对映异构体: N#C[C@@H]1[C@@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2。
D1 和 D2 的标号可以互换。
- 6.3 — B： 异构体 2，即对苯醌与两分子环戊二烯形成的异面–内型,内型（anti–endo,endo）加成产物，C₁₆H₁₆O₂。其两个亚甲基桥位于相反的两面。
含立体化学信息的 SMILES: O=C1[C@H]2[C@H]3C=C[C@H](C3)[C@H]2C(=O)[C@@H]2[C@@H]3C=C[C@@H](C3)[C@H]12。
- 6.4： 本题意在说明 B 最初生成时的动力学内型选择性，以及随后加热时的可逆平衡过程。在 120 °C 下，平衡时的含量为 F > E > B；在 25 °C 下，平衡有利于 B 而非 G。熔点不能决定这一平衡次序。答题纸上的具体问题未能获得。
- 6.5：
 - I: 2–[(2–氧代环己基)亚甲基]丙二酸二甲酯，C₁₂H₁₆O₅，以其酮式表示：
COC(=O)C(=CC1CCCCC1=O)C(=O)OC。

- K: 2-氧代-5,6,7,8-四氢-2H-色烯-3-甲酸甲酯, 一种稠合 α -吡喃酮, $C_{11}H_{12}O_4$:
COC(=O)C1=CC2=C(CCCC2)OC1=O.
- L: K 与 1,1-二甲氧基乙烯形成的外消旋三环内酯 Diels-Alder 加成产物, $C_{15}H_{20}O_6$ 。连接两个甲氧基的碳原子与 K 中二烯带有酯基的一端成键。其两个对映异构体的 SMILES 为:
COC(=O)[C@]12C=C3CCCC[C@@]3(C1(OC)OC)OC2=O
COC(=O)[C@@]12C=C3CCCC[C@]3(C1(OC)OC)OC2=O.

解答

6.1 — 单加成产物 A 的形成

反应物为 1,3-环戊二烯, C1=CC=CC1, 和 1,4-苯醌, O=C1C=CC(=O)C=C1。

苯醌的一个双键充当亲二烯体。环加成形成两个碳-碳 σ 键, 同时原二烯内部的两个碳原子之间保留一个双键。苯醌的另一个双键仍可参与第二次环加成。

原子守恒关系为



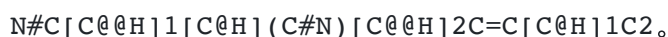
因此, A 就是答案中所列的单加成产物。

画结构时, 保留带有两个羰基的六元醌环。将其中一个双键改为稠合降冰片烯单元的共用单键; 醌环另一侧的双键保持不变。不要添加表示立体化学的楔形键或虚线键。

6.2 — 烯烃构型的保持

图示亲二烯体为顺丁烯二腈, 即 (Z)-丁-2-烯二腈, N#C/C=C\C#N。其两个氰基呈顺式关系。

图示产物 C 为顺式-内型-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲腈:



Diels-Alder 反应对两个参与反应的 π 体系均以同面方式进行。因此, 亲二烯体中呈顺式关系的取代基在产物中仍呈顺式关系, 而反式取代基仍呈反式关系。

替代试剂为反丁烯二腈, 即 (E)-丁-2-烯二腈, N#C/C=C/C#N。因此, 它生成的降冰片烯产物具有反式氰基:



一个氰基为内型, 另一个为外型。两种可能的产物互为镜像, 即 D1 和 D2, 其含立体化学信息的 SMILES 已在上文给出。在非手性试剂和条件下, 两者等量生成。

按题目要求画结构时, 采用与 C 相同的降冰片烯骨架:

- 在一幅结构图中, 将上方的氰基画在实楔形键上, 下方的氰基画在虚楔形键上。
- 在另一幅结构图中, 将这两个氰基的取向对调。
- 在每个带取代基的碳原子上, 氢原子的指向均与其氰基相反。

顺式/反式关系的保持体现了**立体专一性**。优先生成特定的顺式产物 C 而非另一种顺式排布, 则进一步体现了本题所示的**内型选择性**。

6.3 — 异构体 2 的选择

第二分子环戊二烯加成到剩余的源自醌的双键上:



总反应为



将 C 所示的内型关系应用于两次加成后，只有**异构体 1 和 2** 符合内型,内型的要求。

候选异构体	两个亚甲基桥的关系	结果
1	同面, syn	空间拥挤程度较大
2	异面, anti	空间拥挤程度较小

第二分子环戊二烯从单加成产物位阻较小的一面接近。因此,

$$\boxed{\text{B} = \text{异构体 2}}.$$

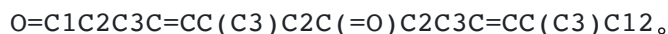
在所给异构体 2 的投影式中，左侧的桥及左侧两个环稠合处的氢均用实楔形键表示；右侧的桥及右侧两个环稠合处的氢均用虚线键表示。这正是上文 B 的 SMILES 所表示的构型。

6.4 — 平衡实验所支持的结论

题中印出的 **E + F** 表示立体异构体的混合物，而非由一分子 B 各生成一分子 E 和 F 的反应。配平的相互转化关系分别为



这四种物质的分子式均为 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 。E、F 和 G 是具有相同双加成产物骨架的立体异构体；该骨架不指定立体化学的 SMILES 为



解释这些实验时，无需确定各自的构型。

动力学与热力学解释。 最初的加成选择性地生成内型,内型的 B。这是本题意在展示的动力学内型选择性实例。长时间加热使体系能够达到平衡，此时 F 为主要产物。热致相互转化可通过逆 Diels–Alder 裂解及再次加成发生。

碱通过脱除并重新引入羰基邻位的氢，为立体化学平衡提供另一条途径。催化剂改变达到平衡的速率，但不改变固定温度下给定反应的平衡常数。

平衡比。 按照通常的理想混合物假设解释这些百分比，

$$K_{\text{B} \rightarrow \text{E}} = \frac{20}{10} = 2, \quad K_{\text{B} \rightarrow \text{F}} = \frac{70}{10} = 7 \quad \text{在 } 120^\circ\text{C},$$

而

$$K_{\text{B} \rightarrow \text{G}} = \frac{40}{60} = \frac{2}{3} \quad \text{在 } 25^\circ\text{C}.$$

为使说明完整，相应的标准吉布斯能差可由下式求得：

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

采用标准气体常数 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ：

转化	温度	K	ΔG°
$\text{B} \rightarrow \text{E}$	393.15 K	2	$-2.27 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{B} \rightarrow \text{F}$	393.15 K	7	$-6.36 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{E} \rightarrow \text{F}$	393.15 K	3.5	$-4.10 \text{ kJ mol}^{-1}$

转化	温度	K	ΔG°
B $\rightarrow$ G	298.15 K	2/3	+1.01 kJ mol ⁻¹

因此，按上述解释，

$$G_F^\circ < G_E^\circ < G_B^\circ \quad \text{在 } 120^\circ\text{C},$$

且

$$G_B^\circ < G_G^\circ \quad \text{在 } 25^\circ\text{C}.$$

熔点不足以作为稳定性的判据。 G 的已知熔点最高，但 B/G 平衡有利于 B。熔点涉及固-液平衡，仅凭熔点无法对反应混合物中各异构体的稳定性进行排序。

这两个实验在不同温度下进行，且涉及不同的参与平衡的物质。它们**不能**确立 B、E、F 和 G 在同一温度下的统一稳定性次序，也不能确定活化能、反应焓或反应熵。

6.5 — I、K 和 L 的确定

起始原料为：

物质	名称	SMILES
环酮	环己酮	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
活化烯烃	2-(甲氧基亚甲基)丙二酸二甲酯	<chem>COC=C(C(=O)OC)C(=O)OC</chem>
后续使用的亲二烯体	1,1-二甲氧基乙烯	<chem>C=C(OC)OC</chem>

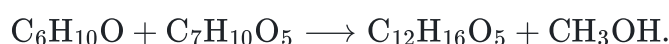
I 的形成。 强碱使环己酮生成烯醇负离子；其负电荷位于氧原子上的共振式为 [O-]C1=CCCCC1。

烯醇负离子的碳原子进攻活化烯烃中带有甲氧基的碳原子。消去**甲氧基负离子** C[O-] 后，恢复活化双键。所得酮具有如下侧链



该侧链连接在环己酮的一个 α -碳原子上。这就是 I，即 2-[(2-氧代环己基)亚甲基]丙二酸二甲酯。

表示形式上失去**甲醇** CO 的中性有机物原子守恒关系为



画结构时，以环己酮为基础，将上述侧链连接到两个等价 α -碳原子中的任意一个上。答案中的 SMILES 未指定这一可烯醇化中心的构型。

K 的形成。 在该 α -碳原子上进一步脱质子，生成共轭烯醇负离子。由 I 衍生的烯醇负离子的一种氧负离子表示式为



其氧原子在分子内进攻一个甲酯基的羰基。消去甲氧基负离子后闭合成六元内酯环，得到稠合的 α -吡喃酮 K：



一个甲酯基转化为内酯；另一个仍为甲酯基。因此，K 恰好只有一个甲基，符合要求。

为准确画出结构，将 α -吡喃酮的氧原子编号为 1，羰基碳编号为 2，其余环碳原子编号为 3-6。K 具有：

- C3 上的一个甲酯基；
- C3=C4 和 C5=C6 两个双键；

- 原环己酮环中连接 C5 和 C6 的四亚甲基链。

L 的形成。 K 中的共轭二烯为 $C3=C4-C5=C6$ 。它与 1,1-二甲氧基乙烯发生环加成：



最终的芳香产物确定了所需的区域化学关系。要使甲氧基与酯基相邻：

- 在 K 的 C3 与亲二烯体中带有两个甲氧基的碳原子之间形成一个键；
- 在 K 的 C6 与亲二烯体的亚甲基碳原子之间形成一个键；
- 将剩余双键保留在 $C4=C5$ ；
- 保留内酯桥 $C3-C2(=O)-O1-C6$ 。

由此得到 L，其连接方式和相对立体化学由答案中两个对映异构体的 SMILES 表示。从 K 的两面分别加成，生成这对外消旋异构体。

L 向芳香产物的转化。 加热使内酯桥脱出二氧化碳 $O=C=O$ 。随后，含有两个甲氧基的部分失去甲醇，完成芳构化：



产物为 3-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-2-甲酸甲酯，

COC(=O)c1cc2c(cc1OC)CCCC2。

亲二烯体中的一个甲氧基仍连接在芳环上，与甲酯基相邻。完整的中性有机物原子守恒关系为



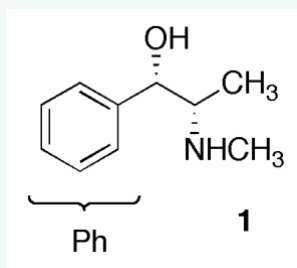
解答已与官方解答核对。

题目 7：药物中的立体化学

Cahn-Ingold-Prelog 规则用于描述分子的立体化学。

7.1 按照 Cahn-Ingold-Prelog (CIP) 体系中的优先次序，对答题纸上的基团进行排序。

伪麻黄碱 (1) 是许多常见感冒药（例如鼻用喷雾剂）中的一种成分。



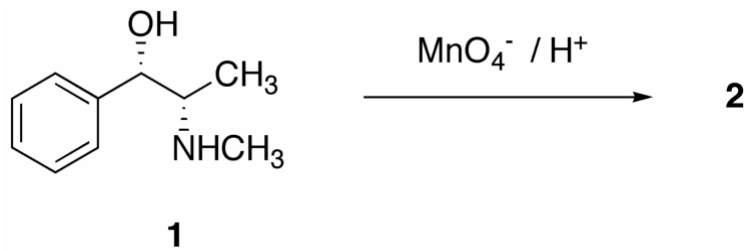
7.2 在答题纸上用星号 * 标出 1 中的立体中心。

按照优先次序对 1 中各立体中心上的取代基进行排序，并确定各立体中心的绝对构型 (*R* 或 *S*)。

7.3 画出 1 的纽曼投影式或锯架式。

画出 1 的费歇尔投影式。

在温和条件下，用酸性高锰酸盐溶液处理 1，可得到兴奋剂甲卡西酮 2：



7.4 画出化合物 **2** 立体化学正确的结构式，并写出该反应配平后的氧化还原方程式。在方程式中标明所有形式氧化数发生变化的原子的具体氧化数。

用 LiAlH_4 处理 **2**，只生成化合物 **3**，其熔点与 **1** 不同。



7.5

- 画出 **3** 立体化学正确的结构式。
- 判断答题纸上有关异构体的陈述是否正确。
- 画出一个结构模型，解释为何由 **2** 只生成 **3**。

题目译自官方英文原文。

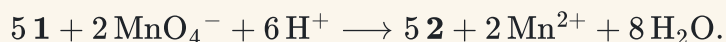
答案

全文中， C_1 指直接与苯基相连且带有醇羟基或羰基的碳原子； C_2 指与其相邻、带有甲氨基的碳原子。

- 7.1: 答题纸上的基团列表缺失，因此无法还原其确切排序。对于本题中可见的取代基类型，CIP 优先次序由高到低为
 $-\text{OH} > -\text{NHCH}_3 > -\text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > -\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > -\text{Ph} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ 。
- 7.2: 标出 C_1 和 C_2 。两者均为 *S* 构型。
- 在 C_1 处: $\text{OH} > \text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > \text{Ph} > \text{H}$ 。
- 在 C_2 处: $\text{NHCH}_3 > \text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$ 。

化合物 **1** 为 (1*S*,2*S*)-伪麻黄碱，即 (1*S*,2*S*)-2-(甲氨基)-1-苯基丙-1-醇，CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1。

- 7.3: 沿 C_1 指向 C_2 的方向观察，一种正确的交叉式纽曼投影为：前方的苯基位于 12 点钟方向，羟基位于 4 点钟方向，氢位于 8 点钟方向；后方的甲氨基位于 2 点钟方向，甲基位于 6 点钟方向，氢位于 10 点钟方向。对于苯基在上、甲基在下的费歇尔投影式，将 C_1 上的羟基放在右侧，将 C_2 上的甲氨基放在左侧。
- 7.4: 化合物 **2** 为 (2*S*)-甲卡西酮，即 (2*S*)-2-(甲氨基)-1-苯基丙-1-酮，CN[C@H](C)C(=O)c1ccccc1。配平后的氧化还原方程式为



发生变化的氧化数为 C_1 : $0 \rightarrow +\text{II}$ ，以及锰的 $+\text{VII} \rightarrow +\text{II}$ 。

- **7.5(a):** 化合物 3 为 (1R,2S)-麻黄碱, 即 (1R,2S)-2-(甲氨基)-1-苯基丙-1-醇, CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1。在原图中, 只需反转带有羟基的立体中心的构型。
- **7.5(b):** 1 和 3 是非对映异构体, 具体而言, 是 C_1 差向异构体。该醇的原子连接方式允许存在四种构型立体异构体, 构成两对对映异构体; 其中没有内消旋体。
- **7.5(c):** 氧、氮与铝形成的螯合结构限制了酮的构象。氢负离子从与 C_2 上甲基相反的一面接近羰基——在下文所述模型中为 **Si 面**——使 $C_1 = R$, 同时保持 $C_2 = S$ 。

解答

7.1 — CIP 优先次序

CIP 比较按以下步骤进行:

1. 比较直接与立体中心相连的原子的原子序数。原子序数越大, 优先次序越高。
2. 对于同一元素的不同同位素, 质量数越大, 优先次序越高。
3. 如果直接相连的原子相同, 则将与这些原子向外相连的原子按原子序数由大到小排列, 逐层比较, 直到出现第一个差异。
4. 比较时, 用复制原子的方式处理多重键。

由于答题纸上的列表缺失, 无法对其中未知的基团给出具体答案。不过, 所给结构中涉及的所有取代基类型均可排序:

优先次序由高到低	基团	片段 SMILES	首个相关比较项
1	羟基	[*]O	直接相连的氧原子
2	甲氨基	[*]NC	直接相连的氮原子
3	羟基(苯基)甲基	[*]C(O)c1ccccc1	碳原子下一层为 (O, C, H)
4	1-(甲氨基)乙基	[*]C(NC)C	碳原子下一层为 (N, C, H)
5	苯基	[*]c1ccccc1	碳原子下一层为 (C, C, C)
6	甲基	[*]C	碳原子下一层为 (H, H, H)
7	氢	[*][H]	直接相连的氢原子

这里, [*] 表示片段 SMILES 中的连接位点。苯基的比较包含由其芳香成键方式引入的复制碳原子。

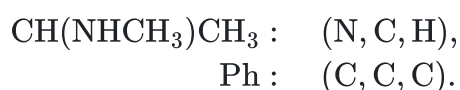
7.2 — 立体中心与绝对构型

侧链为



两个次甲基碳原子均连接四个不同的取代基, 因此应在两者上各标一个星号。仲胺氮原子会发生快速的三角锥反转, 因此不计为额外的构型稳定的立体中心。

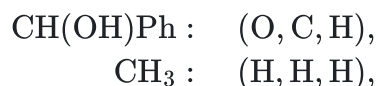
在 C_1 处, 氧的优先次序最高, 氢最低。两个碳取代基通过以下比较加以区分:



由于氮的优先次序高于碳,



在 C_2 处，氮的优先次序最高。其余碳基团的比较为



因此



在所给图中，连接羟基和甲氨基的键均为背向观察者的虚楔线。因此，在每个中心处，省略的氢原子均朝向观察者。

在每个中心处，图中可见的 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 顺序均为顺时针。由于优先次序为 4 的基团朝向观察者，应将该结果反转：两个中心均为 S 构型。

因此，**1** 为 $\boxed{(1S, 2S)}$ 。

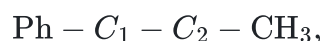
7.3 — 纽曼投影式与费歇尔投影式

对于**纽曼投影式**，沿 $C_1 - C_2$ 键，从带有醇羟基的碳原子朝带有氨基的碳原子方向观察。将 C_1 画为中心点，将 C_2 画为后方的圆。

碳原子	取代基	钟点位置
前方, C_1	苯基	12
前方, C_1	羟基	4
前方, C_1	氢	8
后方, C_2	甲氨基	2
后方, C_2	甲基	6
后方, C_2	氢	10

这是一个苯基与甲基处于对位交叉位置的交叉式构象。其两个中心的构型为 S, S 。钟点位置确定的是构象，而普通的立体化学 SMILES 不编码构象信息。

对于**费歇尔投影式**，按以下顺序画出竖直链：



其中苯基在上，甲基在下。水平取代基按下表放置：

中心	左侧	右侧
C_1	H	OH
C_2	NHCH ₃	H

水平键朝向观察者；竖直键背向观察者。由此得到所需的 S, S 构型。

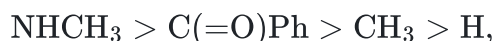
7.4 — 氧化产物与氧化还原配平

氧化将仲醇转化为酮：



羰基碳原子呈平面三角形，因此 C_1 不再是立体中心。 C_2 处没有任何键断裂，其空间构型得以保留。

其 CIP 优先次序也保持不变：



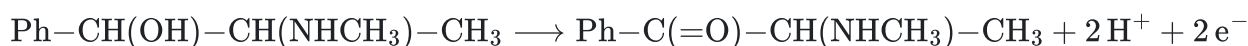
因为羰基取代基的下一层原子为 (O, O, C)，而甲基的下一层原子为 (H, H, H)。因此，**2** 是 $2S$ 构型的酮。

画 **2** 时，将原骨架中带有醇羟基的碳原子替换为羰基。保留 C_2 处连接甲氨基的虚楔线键，使其背向观察者，而氢原子朝向观察者。

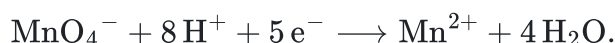
对于发生变化的氧化数：

- 在带有醇羟基的碳原子处，一个 C—O 键贡献 +1，一个 C—H 键贡献 -1，碳—碳键的贡献为零。因此， C_1 最初的氧化数为 0。
- 在酮中，C=O 键贡献 +2，因此 C_1 的氧化数变为 +II。
- 锰的氧化数从高锰酸根中的 +VII 变为 +II。

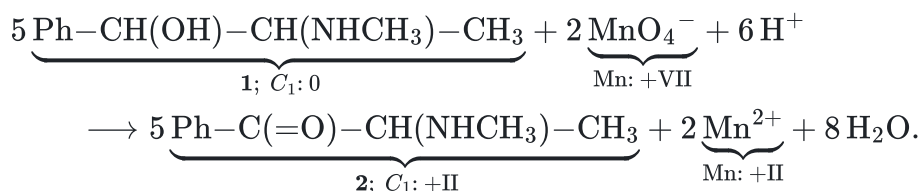
半反应方程式为



和



将第一个半反应乘以 5，第二个乘以 2，得到配平后的方程式，并标明所有发生变化的氧化数：



五个醇分子失去十个电子，两个高锰酸根离子得到十个电子。两边的净电荷均为 +4。

无机物种为高锰酸根离子， $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ ；氢离子， $[\text{H}+]$ ；锰(II)离子， $[\text{Mn}+2]$ ；以及水，O。

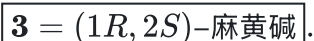
方程式使用的是题目所示的中性有机物结构。在酸性介质中，它们的胺基被质子化：质子化的 (1S,2S)-伪麻黄碱， $\text{C}[\text{NH}_2+][\text{C}@@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{c1ccccc1}$ ，以及质子化的 (2S)-甲卡西酮， $\text{C}[\text{NH}_2+][\text{C}@@\text{H}](\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$ 。在方程式两边均使用这些形式时，氧化还原反应的系数保持不变。

7.5(a) — 化合物 3 的确定

还原恢复醇羟基，并在 C_1 处形成一个新的立体中心。原有的 $C_2 = S$ 中心保持不变。因此，两种可能的醇构型为



第一种是起始化合物 **1**。由于题目指明所得产物是熔点不同的另一种化合物，因此产物为



按要求作图时，保留原有的碳骨架和连接甲氨基的虚楔线键。将连接羟基的键从虚楔线改为朝向观察者的实楔线；此时其氢原子背向观察者。

等价地，在苯基在上、甲基在下的费歇尔投影式中：

中心	左侧	右侧
C_1	OH	H
C_2	NHCH ₃	H

7.5(b) — 异构体关系

化合物 **1** 和 **3** 的原子连接方式完全相同，且两个立体中心中恰有一个的构型不同。因此，它们是非对映异构体，具体而言，是 C_1 处的差向异构体。

全部构型立体异构体如下：

构型	名称	SMILES
(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)	(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)–伪麻黄碱, 1	<chem>CN[C@@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)	(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)–伪麻黄碱	<chem>CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)–麻黄碱, 3	<chem>CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)–麻黄碱	<chem>CN[C@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem>

对映异构体对为



分子不存在使内消旋形式成为可能的内部对称性，因此四种异构体均具有手性。在相同的非手性条件下，纯对映异构体具有相同的熔点；非对映异构体则可能具有不同的熔点。不能仅凭 *R* 或 *S* 构型描述推断旋光方向的正负。

化合物 **2** 具有一个立体中心，因此有两个对映异构体。其镜像为 (**2*R***)–甲卡西酮，CN[C@H](C)C(=O)c1ccccc1。它与上述任一种醇都不是同分异构体：其分子式为 $C_{10}H_{13}NO$ ，而 **1** 和 **3** 的分子式为 $C_{10}H_{15}NO$ 。

7.5(c) — 立体选择性还原的结构模型

所用试剂为**氢化铝锂**， $[Li^+].[AlH_4^-]$ 。一个合适的模型是**整合控制的还原**：羰基氧原子和氨基氮原子与同一个铝中心配位，形成一个由铝、氧、 C_1 、 C_2 和氮组成的五元环。

该模型的绘图方式描述如下：

1. 将五元整合环画成大致位于纸面内，铝在顶部，氧在左上方，氮在右上方， C_1 在左下方， C_2 在右下方。保留 C_1 与氧之间的羰基双键。
2. 将苯基从 C_1 向环外画出，指向纸面内的左下方。
3. 在 C_2 处，用朝向观察者的实楔线连接甲基，用背向观察者的虚楔线连接氢原子。此排列使 $C_2 = S$ 。
4. 画出氢负离子从纸面后方进攻 C_1 ，即从与凸出的甲基相反的一侧进攻。

从正面观察，羰基取代基的优先次序为氧第一、 C_2 第二、苯基第三。它们按顺时针排列，因此正面为 **Re 面**。相应地，背面为 **Si 面**，受到 C_2 上甲基的位阻较小。

氢负离子 $[H^-]$ 向该 Si 面转移，使羰基的 π 电子对移至氧原子上。后处理过程中的质子化生成醇。在该图中，新引入的氢原子背向观察者，其余基团的优先次序按顺时针排列，因此新形成的中心为 $C_1 = R$ 。

因此，产物为 (**1*R*, 2*S***)–**3**。该模型明确给出了整合结构的几何形状、进攻方向和电子移动；普通 SMILES 编码产物的构型，但不编码这些机理细节。

解答已与官方解答核对。

题目 8：胶体

在纳米尺度上将无机组分与有机组分相结合，可以得到性能优异的材料。因此，杂化纳米粒子的合成具有研究价值。

(本题中始终取 $T = 298.15 \text{ K}$)

溶液 A 是浓度为 1.780 g dm^{-3} 的 CaCl_2 水溶液。

溶液 B 是浓度为 1.700 g dm^{-3} 的 Na_2CO_3 水溶液。

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37 \quad pK_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$$

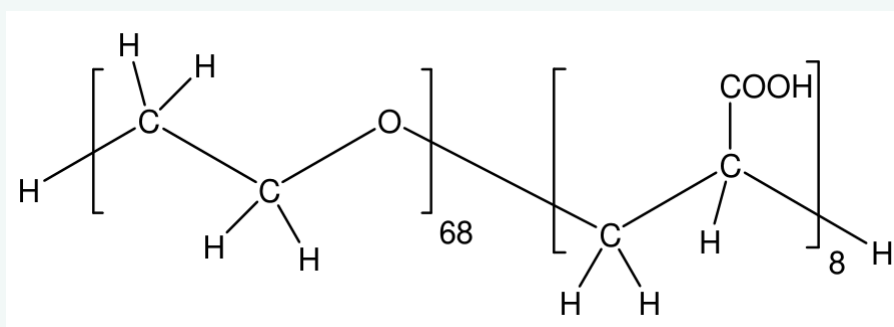
8.1 作出合理假设，计算溶液 B 的 pH 。

将 100 cm^3 溶液 A 与 100 cm^3 溶液 B 混合，得到溶液 C。将溶液 C 的 pH 调至 10。有沉淀生成。

$$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \times 10^{-6} \quad K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \times 10^{-9}$$

8.2 分别通过计算，说明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 是否会存在于沉淀中。

在一个类似的实验中， 100 cm^3 溶液 A 中还含有 2 g 共聚物，该共聚物由两个水溶性嵌段组成：聚氧化乙烯嵌段和聚丙烯酸嵌段：



该聚合物不发生任何化学反应（酸的质子解离除外），却有显著的作用：将两种溶液（A+B）混合后，观察不到沉淀。体系中形成了表面附着有聚合物链的碳酸钙小颗粒。附着的聚合物阻止晶体进一步生长，使杂化粒子保留在溶液中。

8.3 （在答题纸上）圈出附着于正在生长的碳酸钙晶体表面的聚合物嵌段。

为表征这些杂化粒子，将其从制备溶液中分离出来，并转移至 50 cm^3 的 NaOH 水溶液（ $c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ mol dm}^{-3}$ ）中。加入 200 cm^3 水，将溶液稀释。假设新溶液中仅含杂化粒子，不含额外的钙离子或碳酸根离子。所有酸性基团均参与酸碱平衡。

- 测得新溶液的 pH 为 12.30。
- 通过电子显微镜只能观察到无机颗粒（看不到聚合物）：观察到直径为 100 nm 的球形颗粒。
- 测得杂化粒子（无机部分与有机部分合计）的摩尔质量为 $M = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$ 。
- 测得粒子的电荷为 $Z = -800$ （以元电荷为单位的电荷数）。

$$(pK_a(\text{COOH}, \text{共聚物}) = 4.88)$$

8.4 最初加入的聚合物（2 g）中，有多少仍存在于杂化粒子中？

8.5 通过计算确定生成了哪一种晶型的碳酸钙。

晶型	密度
方解石	2.71 g cm^{-3}
球霏石	2.54 g cm^{-3}
霏石	2.95 g cm^{-3}

题目译自官方英文原文。

答案

- **8.1:** $pH \approx 11.24$ 。采用通常的水解程度很小的近似，得到 11.27。
- **8.2:** 碳酸钙， CaCO_3 ， $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ ，**会沉淀**。氢氧化钙， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$ ，**不会沉淀**。
- **8.3:** 圈出右侧的聚丙烯酸嵌段，该嵌段含有八个重复单元。其酸式重复单元的 SMILES 为 $[*]\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[*]$ ；其去质子化形式为 $[*]\text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])[*]$ 。
- **8.4:** 形式上的酸碱计算得到 $m_{\text{polymer}} \approx 2.0 \text{ g}$ ，基本上为初始聚合物的 100%。
- **8.5:** 单个粒子的数据给出 $\rho \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}$ ，由此确定其为碳酸钙的一种多晶型——**球霏石**。

结合全部所给数据，8.4 和 8.5 的结果无法同时满足总体物料衡算。8.4 中的滴定得到 $4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的羧酸根电荷，即 $5.640 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 每个带有 800 个电荷的粒子；按所给摩尔质量计算，这将对应 $4.52 \times 10^3 \text{ g}$ 杂化材料，而初始的钙和聚合物仅能提供约 2.16 g。

解答

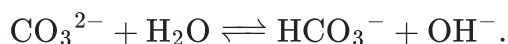
采用 298.15 K 时的 $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ 、 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 以及标准原子摩尔质量。以浓度近似代替活度，并忽略题目所述混合与稀释以外的体积变化。

8.1 — 溶液 B 的 pH

碳酸钠 $[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ 的分析浓度为

$$C_B = \frac{1.700 \text{ g dm}^{-3}}{105.99 \text{ g mol}^{-1}} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

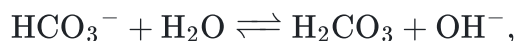
碳酸根离子 $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ 与水 O 反应，生成碳酸氢根离子 $\text{OC}(=\text{O})[\text{O}-]$ 和氢氧根离子 $[\text{OH}-]$ ：



相应的碱解离常数为

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.33}} = 2.138 \times 10^{-4}.$$

进一步水解生成碳酸 $\text{OC}(=\text{O})\text{O}$ 的反应



其 $K'_b = K_w/K_{a1} = 2.34 \times 10^{-8}$ ，在此可以忽略。水的自解离对氢氧根离子浓度的贡献也可忽略不计。

令 $x = [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$ 。则

$$K_b = \frac{x^2}{C_B - x},$$

因此

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2} = 1.748 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

于是,

$$pOH = 2.7575, \quad \boxed{pH = 11.2425 \approx 11.24}.$$

若进一步忽略碳酸根离子的消耗,

$$x \approx \sqrt{K_b C_B}, \quad pH \approx \frac{pK_w + pK_{a2} + \log C_B}{2} = 11.27.$$

求解二次方程的计算避免了最后这一近似: 约有 10.9% 的碳酸根离子发生水解。

8.2 — 沉淀的组成

对于氯化钙 $[Ca^{+2}] \cdot [Cl^-] \cdot [Cl^-]$,

$$c_A = \frac{1.780}{110.98} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

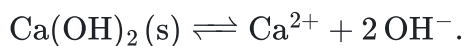
等体积混合使两种物质的分析浓度均减半:

$$C_{Ca} = 8.019 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{carbonate}} = 8.020 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

在 $pH = 10$ 时,

$$[OH^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

氢氧化钙的溶解平衡为



钙(II)离子 $[Ca^{+2}]$ 的浓度不可能超过 C_{Ca} 。因此, 可能达到的最大离子积为

$$Q_{Ca(OH)_2} \leq (8.019 \times 10^{-3})(10^{-4})^2 = 8.019 \times 10^{-11}.$$

由于

$$8.019 \times 10^{-11} \ll 6.46 \times 10^{-6},$$

$$\boxed{Ca(OH)_2 \text{ 不会沉淀.}}$$

对于碳酸钙, 必须考虑碳酸根离子的质子化。在 $pH = 10$ 时,

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 10^{pK_{a2}-pH} = 10^{0.33} = 2.138.$$

此外,

$$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = 10^{6.37-10} = 2.34 \times 10^{-4},$$

因此碳酸的贡献可以忽略。所以, 在沉淀形成前,

$$[CO_3^{2-}] \approx \frac{8.020 \times 10^{-3}}{1 + 2.138} = 2.56 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

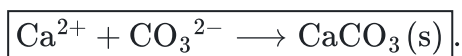
初始离子积为

$$Q_{\text{CaCO}_3} = (8.019 \times 10^{-3})(2.56 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-5}.$$

因为

$$2.05 \times 10^{-5} \gg 3.31 \times 10^{-9},$$

所以碳酸钙会沉淀：



碳酸钙的沉淀进一步降低了钙离子浓度，更加说明氢氧化钙不会沉淀。

8.3 — 附着于晶体的聚合物嵌段

圈出右侧带下标 8 的括号所括起的整个嵌段，该嵌段含有侧基 COOH 。

这是聚丙烯酸嵌段：

- 酸式重复单元： $[\ast]\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[\ast]$ 。
- 去质子化的聚丙烯酸根重复单元： $[\ast]\text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])[\ast]$ 。

带负电的羧酸根基团吸附在正在生长的晶体表面的钙位点上。水合的聚氧化乙烯嵌段（重复单元的 SMILES 为 $[\ast]\text{CCO}[\ast]$ ）伸展到周围的水中，提供空间位阻稳定作用。

这里的 $[\ast]$ 表示聚合物链的延续；丙烯酸嵌段的重复单元数为八，氧化乙烯嵌段的重复单元数为 68。图中未指定立构规整性。这些片段 SMILES 不描述吸附链的空间排列。

8.4 — 保留的聚合物量

题目预期的滴定物料衡算将所加氢氧根离子的消耗归因于聚合物的酸性基团：



其中 R 表示聚合物主链。

在测得的 pH 下，

$$\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = 10^{12.30-4.88} = 2.63 \times 10^7.$$

因此，酸性基团的去质子化分数为

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{4.88-12.30}} = 0.999999962 \approx 1.$$

加入的氢氧化钠 $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ 提供的氢氧根离子物质的量为

$$n_{\text{OH}^-,0} = (0.050 \text{ dm}^3)(0.19 \text{ mol dm}^{-3}) = 9.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

最终体积为

$$V = 0.050 + 0.200 = 0.250 \text{ dm}^3.$$

由于 $p\text{OH} = 14.00 - 12.30 = 1.70$,

$$[\text{OH}^-]_{\text{final}} = 10^{-1.70} = 1.995 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

因此

$$n_{\text{OH}^-, \text{final}} = (0.250)(1.995 \times 10^{-2}) = 4.988 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

由此，根据这一物料衡算推得的去质子化羧基的物质的量为

$$n_{\text{carboxylate}} = 9.50 \times 10^{-3} - 4.988 \times 10^{-3} = 4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

每条聚合物链含有八个酸性基团，因此

$$n_P = \frac{n_{\text{carboxylate}}}{8\alpha} = 5.640 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

图示的聚合物链含有 68 个氧化乙烯重复单元、八个丙烯酸重复单元以及两个末端氢原子。其酸式的摩尔质量约为

$$M_P = 68(44.052) + 8(72.062) + 2(1.008) = 3574 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$m_P = n_P M_P = (5.640 \times 10^{-4})(3574) = 2.016 \text{ g.}$$

按所给测量数据的精度，

$$m_P \approx 2.0 \text{ g,} \quad \text{保留比例} \approx 100\%.$$

计算值略高于初始的 2 g，这一微小偏差与舍入误差相符：恰好 2.000 g 聚合物完全中和时，将得到 $pH \approx 12.303$ 。

8.5 — 碳酸钙的晶型

对于电中性且符合化学计量组成的碳酸钙核，粒子的负电荷归因于聚合物中去质子化的羧基。每条链贡献约八个负元电荷。因此，每个粒子上附着的聚合物链数为

$$N_P = \frac{|Z|}{8\alpha} \approx \frac{800}{8} = 100.$$

考虑到酸性氢原子的失去，每摩尔杂化粒子中有机部分的质量为

$$M_{\text{organic}} \approx 100(3574 - 8(1.008)) = 3.57 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，无机部分的贡献为

$$M_{\text{inorganic}} = 8.01 \times 10^8 - 3.57 \times 10^5 = 8.0064 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}.$$

电子显微镜给出的是**无机部分**的直径。因此

$$r = 50 \text{ nm} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ cm,}$$

每个粒子的无机部分体积为

$$V_{\text{inorganic}} = \frac{4\pi r^3}{3} = 5.236 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.$$

每个粒子的无机部分质量为

$$m_{\text{inorganic}} = \frac{M_{\text{inorganic}}}{N_A} = 1.330 \times 10^{-15} \text{ g.}$$

因此，

$$\rho = \frac{m_{\text{inorganic}}}{V_{\text{inorganic}}} = \frac{1.330 \times 10^{-15}}{5.236 \times 10^{-16}} \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}.$$

这与表中球霰石的密度相符：

单个粒子的数据表明其为球霰石。

球霏石、方解石和霏石的离子组成都可用 $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$ 表示。这一 SMILES 无法区分它们的晶格。

解答已与官方解答核对。