

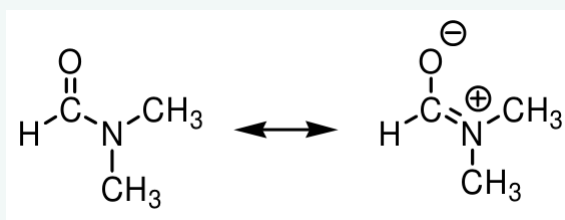
IChO 2005

理论题与解答 · 台湾台北 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2005/

题目 1: 酰胺和酚的化学

羧酸与胺缩合生成酰胺产物。例如，甲酸与二甲胺缩合生成 N,N-二甲基甲酰胺（DMF），其结构可用下列共振结构描述。



1.1 预测 N,N-二甲基甲酰胺（化合物 A）、N-甲基乙酰胺（ $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ ，化合物 B）和丙酰胺（化合物 C， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ）的熔点顺序。按熔点从高到低的顺序，将答案填写如下：

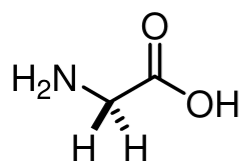
_____ > _____ > _____ （填入化合物代号 A, B, C）

1.2 羰基通常可通过其在红外光谱中的特征强吸收来识别。吸收位置取决于 $\text{C}=\text{O}$ 键的强度，而键的强度又反映在其键长上。在酰胺中，羰基的强度可由上述共振结构来说明。例如，环己酮的羰基（ $\text{C}=\text{O}$ ）在 1715 cm^{-1} 处出现吸收。与环己酮比较，预测丙酰胺中羰基的吸收带。从以下选项中选择答案。

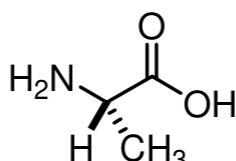
- (a) 1660 cm^{-1} ，因为羰基键长较短。
- (b) 1660 cm^{-1} ，因为羰基键长较长。
- (c) 1740 cm^{-1} ，因为羰基键长较短。
- (d) 1740 cm^{-1} ，因为羰基键长较长。

1.3 甘氨酸（ $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ）是一种 α -氨基酸。三个甘氨酸分子可通过酰胺键连接形成三肽 Gly-Gly-Gly，同时脱去两个水分子。画出该三肽的结构式。

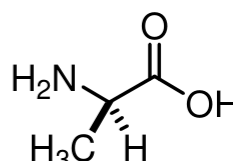
1.4 当 α -氨基酸含有取代基时，就可能存在旋光异构体。例如，L-丙氨酸和 D-丙氨酸是一对对映异构体。以下列三种氨基酸——甘氨酸、L-丙氨酸和 D-丙氨酸——为缩合反应的起始原料，能形成的所有可能的直链三肽共有多少种？



Glycine (Gly)



L-Alanine (L-Ala)



D-Alanine (D-Ala)

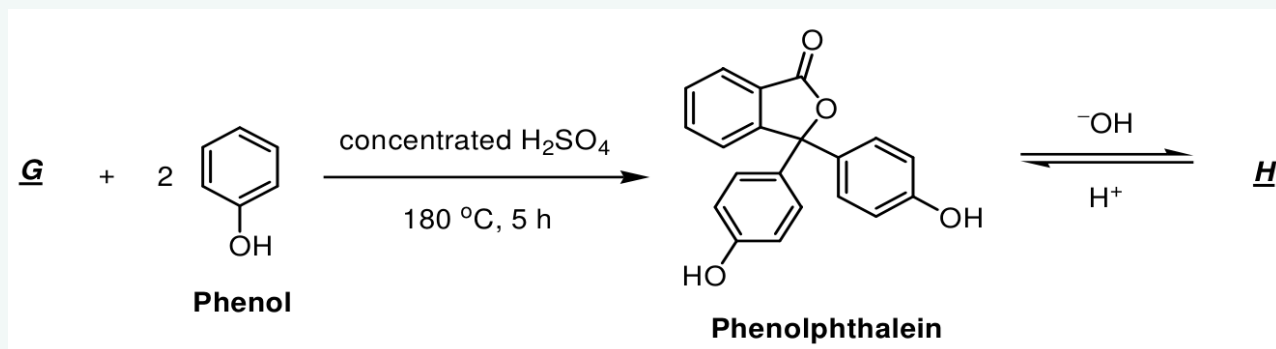
1.5 在 1-4 中合成的三肽中，有多少种具有旋光性？

如今，聚丙烯酰胺凝胶电泳（PAGE）已广泛用于蛋白质和核酸的分析。然而，聚酰胺凝胶最早的应用之一是通过薄层色谱分离酚类化合物。带有不同取代基的酚类化合物具有不同的酸性。酸性越强，与 PAGE 凝胶的结合越强。

1.6 预测苯酚（化合物 D）、4-甲基苯酚（化合物 E）和 4-硝基苯酚（化合物 F）与聚酰胺凝胶的结合亲和力。按结合亲和力从高到低的顺序，将答案填写如下：

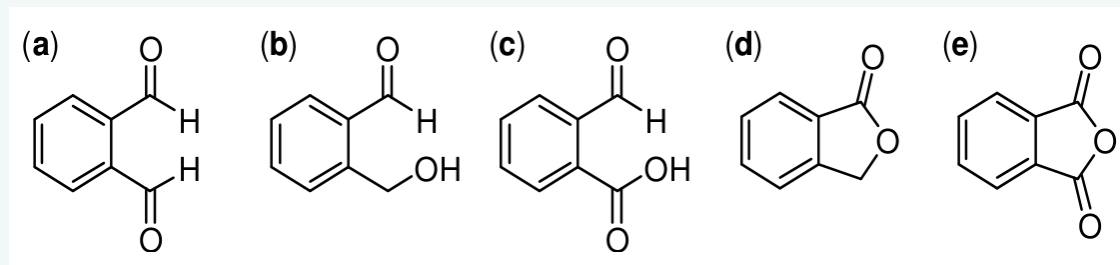
_____ > _____ > _____ （填入化合物代号 D、E 和 F）

分子在紫外-可见光谱（UV-vis 光谱）中的最大吸收波长与链中共轭双键的数目有关。含有超过 5 个共轭双键的化合物往往会吸收可见光，从而呈现其互补色。例如，酚酞是一种常用的酸碱指示剂，在酸性和中性溶液中无色，而在碱性溶液（*pH* 8.3–10.0）中呈粉红色。



1.7 画出由酚酞衍生的 H 的结构式，该物种使 NaOH 水溶液呈粉红色。

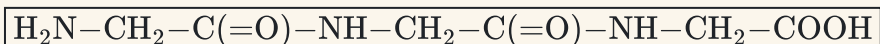
1.8 制备酚酞的一种简单方法是使化合物 G 与 2 当量的苯酚缩合。要完成这一转化，选用哪种试剂作为 G 最有效？从下列化合物中选择答案。



题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 $C > B > A$: 丙酰胺 $\text{CCC}(=\text{O})\text{N}$ > N-甲基乙酰胺 $\text{CC}(=\text{O})\text{NC}$ > N,N-二甲基甲酰胺 $\text{CN}(\text{C})\text{C}=\text{O}$ 。
- 1.2 (b): 1660 cm^{-1} ，因为羰基键较长。
- 1.3 甘氨酸甘氨酸甘氨酸（三甘氨酸）， $\text{NCC}(=\text{O})\text{NCC}(=\text{O})\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$ ：



- 1.4 27 种直链三肽。
- 1.5 26 种具有旋光性的三肽，组成 13 对对映异构体。

- 1.6 $F > D > E$: 4-硝基苯酚 Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1 > 苯酚 Oc1ccccc1 > 4-甲基苯酚 (对甲酚) Cc1ccc(O)cc1。
- 1.7 H 是酚酞开环形成的酞式二阴离子, $C_{20}H_{12}O_4^{2-}$ 。其一个共振式为 O=C([O-])c1ccccc1C(=C1C=CC(=O)C=C1)c1ccc([O-])cc1。
- 1.8 (e): G 是邻苯二甲酸酐, O=C1OC(=O)c2ccccc21。

解答

1.1

这三种酰胺是构造异构体, 具有相同的分子式 C_3H_7NO 。它们形成分子间氢键的能力不同, 这是作出预测的主要依据。

化合物	酰胺类型	每个分子中 N—H 键的数目
A, N,N-二甲基甲酰胺	叔酰胺	0
B, N-甲基乙酰胺	仲酰胺	1
C, 丙酰胺	伯酰胺	2

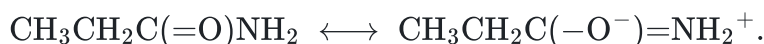
三者均含有可作为氢键受体的羰基氧。丙酰胺具有两个可作为氢键供体的氢原子, 能够形成广泛的分子间氢键网络。N-甲基乙酰胺具有一个这样的氢原子, 而 N,N-二甲基甲酰胺则没有。

因此, 预计由氢键维系的晶格强度从 A 到 B 再到 C 依次增大, 得到

$$C > B > A.$$

1.2

丙酰胺中氮原子的孤电子对离域至羰基:



丙酰胺的电荷分离共振式的 SMILES 为 CCC([O-])=[NH2+]。

这一共振式的贡献使羰基键具有一定的单键性质。因此, 与环己酮 O=C1CCCCC1 中的羰基键相比, 酰胺的羰基键较长, 伸缩振动的力常数较小。

在简谐振子近似下,

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

其中, k 为力常数, μ 为有效约化质量。较小的力常数使吸收波数低于 1715 cm^{-1} 。

因此, 正确选项为

$$(b): 1660 \text{ cm}^{-1}, \text{ 因为羰基键长较长.}$$

1.3

甘氨酸的 SMILES 为 NCC(=O)O。连接三个甘氨酸分子需要形成两个肽键, 每形成一个肽键就脱去一个水分子 O :



产物是甘氨酰甘氨酰甘氨酸, 也称为三甘氨酸, NCC(=O)NCC(=O)NCC(=O)O。

所要求的结构图为一 条直链，一端为游离氨基，另一端为游离羧基，中间含有两个 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}^-$ 肽键。每个氨基酸残基的 α -碳处均为 CH_2 基团。

1.4

可用的残基如下：

氨基酸	构型	SMILES
甘氨酸	非手性	<chem>NCC(=O)O</chem>
L-丙氨酸	<i>S</i>	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>
D-丙氨酸	<i>R</i>	<chem>N[C@H](C)C(=O)O</chem>

三个位置中的每一个都可以独立地由这三种残基中的任意一种占据。允许重复使用同一种残基，1.3 中的 Gly-Gly-Gly 就是一个例子。

肽序列从氨基端读向羧基端。由于这两个末端不同，将序列反转通常会得到不同的肽。

因此，

$$N = 3 \times 3 \times 3 = \boxed{27}.$$

1.5

Gly-Gly-Gly 不含立体中心，是非手性的。其余每一种肽都至少含有一个丙氨酸残基。

取镜像时，每个被丙氨酸占据的位置上的 L-丙氨酸与 D-丙氨酸相互交换，而甘氨酸保持不变。由于氨基端和羧基端不同，不存在能够将链反转并使不同残基位置彼此等价的对称操作。因此，混合含有 L/D 残基的序列不会形成内消旋肽。

只有 Gly-Gly-Gly 与其镜像相同。因此，

$$N_{\text{具有旋光性}} = 27 - 1 = \boxed{26}.$$

它们组成

$$\frac{26}{2} = \boxed{13}$$

对映异构体。这里计数的是单个肽物种；一对对映异构体的等摩尔混合物的净旋光度为零。

1.6

题目指出，酚的酸性越强，与凝胶的结合越强。根据共轭碱的稳定性，可以确定酸性顺序：

母体化合物	共轭碱	共轭碱的 SMILES
D, 苯酚	苯氧负离子	<chem>[O-]c1ccccc1</chem>
E, 4-甲基苯酚	4-甲基苯氧负离子	<chem>Cc1ccc([O-])cc1</chem>
F, 4-硝基苯酚	4-硝基苯氧负离子	<chem>[O-]c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>

对位硝基通过诱导效应和共振效应吸电子，使共轭碱稳定，从而增强酸性。甲基具有给电子作用，使相应酚的酸性弱于未取代的苯酚。

因此，

$$\text{酸性: } F > D > E.$$

根据题目给出的酸性与凝胶结合之间的关系，

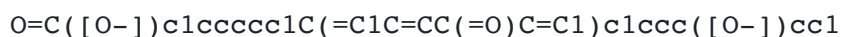
$$\boxed{\text{结合亲和力: } F > D > E}.$$

酚羟基中的氢可以与凝胶中的酰胺羰基氧形成氢键；在这一相互作用中，酸性较强的酚是较强的氢键供体。

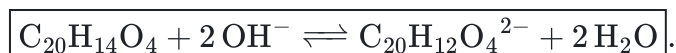
1.7

中性**酚酞** O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21 含有闭合的内酯环和一个呈四面体构型的中心碳原子。该碳原子阻断了两个来源于苯酚的环之间的共轭。

在题目所述的碱性指示剂变色范围内，脱去两个质子并打开内酯环，得到**醌式酚酞二阴离子** **H**：



配平后的净离子方程式为



其中，氢氧根离子 $[\text{OH}^-]$ 由氢氧化钠水溶液 $[\text{Na}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ 提供。

要准确画出所示的共振式：

- 断开内酯环中环氧原子与中心碳原子之间的键，使内酯开环。生成的羧酸根基团位于原稠合苯环上与中心碳取代基相邻的邻位。
- 用单键将中心碳原子分别连接到该苯环和一个对位带有氧负离子基团的苯环。
- 用双键将中心碳原子连接到第二个来源于苯酚的环。将此环画成醌式结构，使羰基位于环外双键的对位，并在环内画出两个 $\text{C}=\text{C}$ 键。
- 在苯氧负离子的氧原子上标一个负电荷，并在一个羧酸根氧原子上标一个负电荷，使总电荷为 $2-$ 。

去质子化的酚羟基氧原子给出电子，同时发生环内 π 键的移动和内酯键的断裂，从而形成这一共轭结构。在一个等价的共振式中，两个来源于苯酚的环所承担的羰基和苯氧负离子的角色互换。

该 SMILES 表示一个共振式；实际电子结构中的成键和电荷均发生离域。中心碳原子此时呈平面三角形构型，使共轭体系得以扩展，从而将吸收移至可见光区，并产生粉红色。

1.8

正确试剂是**邻苯二甲酸酐** O=C1OC(=O)c2ccccc21，对应选项 **(e)**。

其环状酸酐部分提供了形成内酯骨架所需的两个相邻的、来源于羰基的碳原子。酸活化使其能够与苯酚缩合，苯酚的羟基将取代反应导向对位。引入两个苯酚分子并形成内酯后，即得到酚酞。

配平后的总反应为



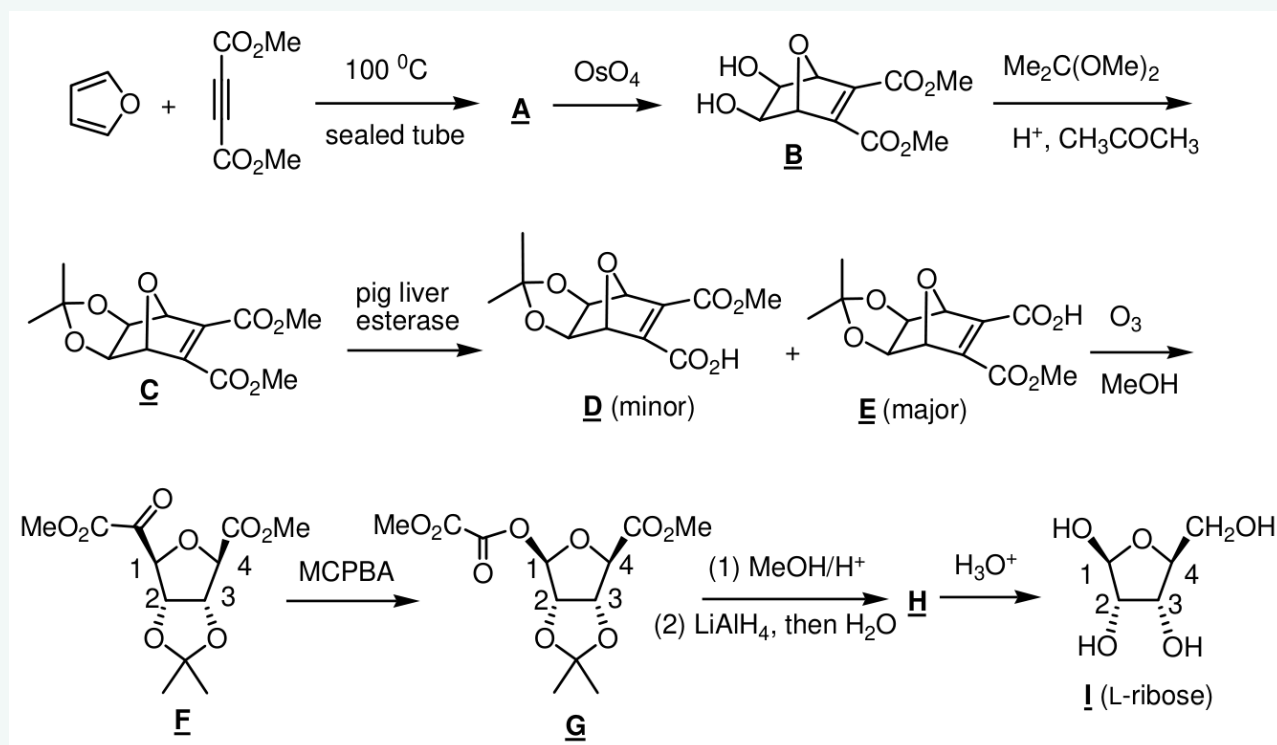
反应物和产物分别为邻苯二甲酸酐、苯酚 Oc1ccccc1 和酚酞 O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21。

所述条件为使用浓硫酸 OS(=O)(=O)O，在 180°C 下反应 5 h。酸促进缩合反应，在净反应方程式中不被消耗。以酸酐为起始原料时，净生成的副产物为一个水分子。

解答已与官方解答核对。

题目 2：有机合成与立体化学

天然糖类通常通过植物的光合作用生成。然而，非天然糖类可以通过有机合成制备。下图给出了非天然 L-核糖（化合物 I）的合成路线。



2.1 化合物 **A** 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。画出 **A** 的结构式。

2.2 根据 **A** 到 **C** 的反应序列中所述的化学过程，判断下列说法是否正确（用 T 表示正确，F 表示错误）。

- ___ (a) 在 **A** 到 **B** 的反应中， OsO_4 是氧化剂。
- ___ (b) 在 **B** 到 **C** 的反应中，生成的副产物为 MeOH 。
- ___ (c) 在 **B** 到 **C** 的转化中，质子起催化剂的作用。
- ___ (d) 在没有 $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ 的情况下，仍会生成 **C**，但产率较低。

猪肝酯酶是一种能将酯水解为羧酸的酶。用猪肝酯酶水解 **C**，得到由对映异构体 **D** 和 **E** 组成的混合物，其中 **E** 为主要组分。该混合物的比旋光度为 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37.1^\circ$ 。通过重结晶进一步纯化，得到纯 **E**，其比旋光度为 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.0^\circ$ 。

2.3 重结晶前，产物混合物中 **D/E** 的摩尔比是多少？写出计算过程。

2.4 **F** 与间氯过氧苯甲酸 (MCPBA) 反应，得到产物 **G**。判断下列说法是否正确（用 T 表示正确，F 表示错误）。

- ___ (a) 该反应使化合物 **F** 氧化。
- ___ (b) 插入的氧原子来源于 MCPBA。
- ___ (c) 反应前后 C-1 的 *R/S* 标记保持不变。

H 的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ 。**H** 的核磁共振氢谱数据如下：

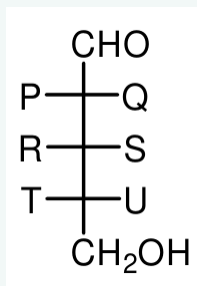
^1H NMR (CDCl_3) δ 1.24 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 3.24 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, 2H), 4.33 (m, 1H); 4.50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.89 (s, 1H)。

2.5 画出 **H** 的构型式。

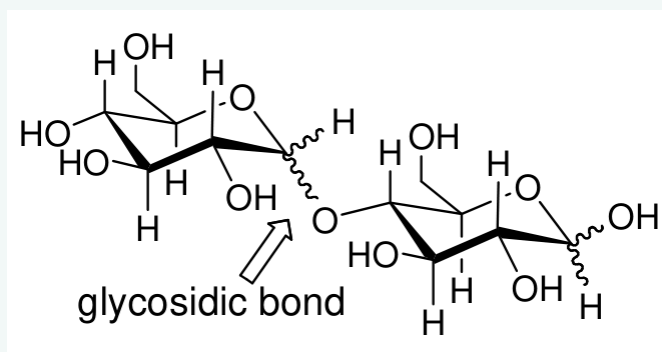
2.6 标出化合物 **I** 中 C-1、C-2、C-3 和 C-4 的 R/S 构型。按如下格式作答：

C-1: ; **C-2**: ; C-3: ; **C-4**: 。

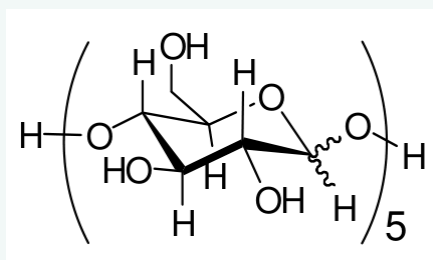
2.7 化合物 **I** (L-核糖) 的 Fischer 投影式中, P、Q、R、S、T 和 U 分别是什么?



二糖是由两个单糖单元通过糖苷键连接而成的化合物。多糖所含的单糖单元少则十个，多则数千个。下面是一个二糖的例子：



2.8 如果五糖 **J** 由五个 D-葡萄糖单元组成，它有多少种非对映异构体？



由 D-葡萄糖衍生的五糖 **J**

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1 **A** 为 7-氧杂双环[2.2.1]庚-2,5-二烯-2,3-二甲酸二甲酯：
COC(=O)C1=C(C(=O)OC)[C@H]2C=C[C@@H]1O2
- 2.2 (a) T; (b) T; (c) T; (d) T。

- 2.3 $D/E = 0.138$, 或 $D:E = 1:7.24$ 。混合物中约含 12.1 mol% 的 D 和 87.9 mol% 的 E。
- 2.4 (a) T; (b) T; (c) F。尽管 C-1 的空间构型保持不变, 其构型标记仍由 F 中的 S 变为 G 中的 R。
- 2.5 H 为 2,3-O-异丙叉- β -L-呋喃核糖甲苷:
CO[C@H]1O[C@@H](CO)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12
 按照 G 所采用的取向, 将 C-1 上的甲氧基和 C-4 上的羟甲基画为实楔形键; 保留 C-2 和 C-3 与丙酮缩酮氧原子之间的虚线键。
- 2.6 $C-1: S; C-2: S; C-3: R; C-4: S$ 。
 图示的 I 为 β -L-呋喃核糖:
O[C@H]1O[C@@H](CO)[C@H](O)[C@@H]1O
- 2.7 $P = R = T = OH; Q = S = U = H$ 。三个羟基均位于 Fischer 投影式的左侧。
- 2.8 $2^5 = 32$ 种互为非对映异构体的构型。

解答

2.1 — A 的鉴定

呋喃 c1ccoc1 与 乙炔二甲酸二甲酯 COC(=O)C#CC(=O)OC 发生 Diels-Alder 环加成反应。呋喃提供含四个电子的二烯组分, 炔烃提供含两个电子的亲二烯体组分。

原子守恒的反应方程式为



反应中没有原子被消去。原炔键的两个碳原子之间保留一个 π 键, 呋喃二烯组分的两个内部碳原子之间也保留一个 π 键。呋喃原有的氧原子成为双环产物中的桥。

画 A 时, 以 B 的结构为基础, 去掉其两个羟基, 并在原来连接这两个羟基的碳原子之间恢复一个双键。两个甲酯基仍连接在另一个双键上。这样便得到答案 2.1 中已给出名称及编码的双环结构。

2.2 — 氧化与二醇的保护

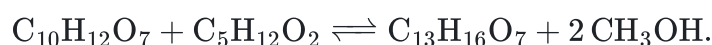
(a) 正确。四氧化锇 O=[Os](=O)(=O)=O 使 A 中未取代的双键发生同面二羟基化, 生成顺式邻二醇 B。有机底物发生二电子氧化。

配平后的氧化半反应方程式为



(b) 正确。B 的两个羟基与 2,2-二甲氧基丙烷 COC(C)(C)OC 反应, 形成 C 中的环状异丙叉缩酮, 即丙酮缩酮。该试剂的两个甲氧基均可作为甲醇 CO 离去。

配平后的净反应方程式为



因此, 该净反应每形成一个丙酮缩酮分子, 就生成两个甲醇分子。

(c) 正确。质子化有利于甲氧基的断裂以及随后二醇氧原子对其进行的取代。去质子化使酸催化剂再生。因此, 质子起催化作用, 而不是按化学计量消耗。

(d) 正确。体系中还存在丙酮 $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ ，它本身也能在酸催化下与二醇反应：



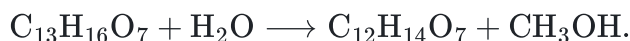
这一平衡会生成水 O ，从而促进逆反应。二甲氧基试剂有助于推动丙酮缩酮的形成；它还可以按下式消耗水：



因此，即使没有 2,2-二甲氧基丙烷，丙酮和酸仍能使 **C** 生成，但在所述条件下效率较低。

2.3 一对映异构体组成

酯酶使一个甲酯基水解：



由于 **D** 和 **E** 是对映异构体，它们在相同条件下的比旋光度大小相等、符号相反：

$$[\alpha]_D = +49.0^\circ, \quad [\alpha]_E = -49.0^\circ.$$

设其摩尔分数分别为 x_D 和 x_E 。两者摩尔质量相同，因此比旋光度可用这两个摩尔分数进行加权：

$$\begin{aligned} x_D + x_E &= 1, \\ -37.1^\circ &= x_D(49.0^\circ) + x_E(-49.0^\circ). \end{aligned}$$

因此，

$$x_E - x_D = \frac{37.1}{49.0} = 0.75714.$$

由此可知，以 **E** 为过量组分的一对映体过量为 75.7%，且

$$x_D = \frac{1 - 0.75714}{2} = 0.12143, \quad x_E = \frac{1 + 0.75714}{2} = 0.87857.$$

所以

$$\frac{n_D}{n_E} = \frac{49.0 - 37.1}{49.0 + 37.1} = \frac{11.9}{86.1} = 0.138$$

或

$$D : E = 1 : 7.24.$$

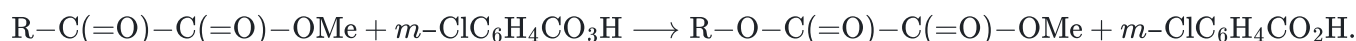
2.4 Baeyer–Villiger 氧化与 C-1 的构型

相关结构如下：

化合物	结构描述	立体化学 SMILES
F	受保护的呋喃核糖基 α -酮酸酯	<chem>COC(=O)C(=O)[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>
G	相应的受保护的草酸呋喃核糖基甲酯	<chem>COC(=O)C(=O)O[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>

所用试剂为 3-氯过氧苯甲酸 O=C(OO)c1cccc(Cl)c1。其还原产物为 3-氯苯甲酸 O=C(O)c1cccc(Cl)c1。

用 *R* 表示通过 C-1 连接的受保护糖残基，配平后的转化方程式为



(a) 正确。这是 **Baeyer–Villiger 氧化**：氧原子插入糖的 C-1 与相邻的酮羰基碳原子之间。

(b) 正确。插入的氧原子来自 MCPBA 的末端过氧氧原子。从机理上看，过氧酸加成生成 Criegee 中间体；糖基迁移的同时，过氧键断裂。

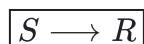
(c) 错误。迁移过程中，发生迁移的 C-1 的**空间构型保持不变**，但其 CIP 优先次序发生变化。

化合物	C-1 的优先次序，由高到低	构型
F	环氧原子 > 酰基碳原子 > C-2 > H	<i>S</i>
G	环外草酸酯氧原子 > 环氧原子 > C-2 > H	<i>R</i>

在 **F** 中，酰基碳原子的优先次序高于 C-2，因为其下一层所连接原子的列表为 (O, O, C)，而 C-2 的相应列表为 (O, C, H)。

在 **G** 中，优先次序最高的两个取代基均以氧原子起始。环外氧原子连接羰基碳原子，其优先次序高于连接饱和 C-4 的环氧原子。

因此，优先次序最高的两项所对应的空间位置互换：



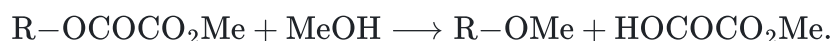
而立体中心并未发生构型翻转。

2.5 — H 的鉴定与构型

这两步操作使 **G** 的取代基发生如下转化：

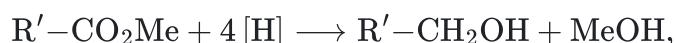
1. 酸性甲醇将异头位草酸酯转化为**甲基糖苷**。
2. **氢化铝锂** $[\text{Li}^+].[\text{AlH}_4^-]$ 将连接在 C-4 上的甲酯基还原为羟甲基。丙酮缩酮保持完整。

第一个官能团变化可用以下配平的净反应式表示：



这里由草酸酯衍生的副产物为**草酸氢甲酯** $\text{COC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。

酯的还原可表示为



其中 $[\text{H}]$ 表示形式上的还原性氢当量。

这些转化得到 **2,3-O-异丙叉-β-L-呋喃核糖甲苷**，其结构见答案 2.5。由其各基团可直接得出分子式：

- 糖骨架中有五个碳原子。
- 丙酮缩酮中有三个碳原子。
- 甲氧基中有一个碳原子。
- 五个氧原子：一个环氧原子、两个丙酮缩酮氧原子、一个甲氧基氧原子和一个醇羟基氧原子。

因此，其分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ ，符合题意。

核磁共振氢谱数据支持这一结构归属：

δ / ppm	积分与峰形	归属
1.24, 1.40	两个单峰，各为 3H	丙酮缩酮中两个不等价的甲基
3.24	多重峰，1H	醇羟基 OH 质子
3.35	单峰，3H	异头位甲氧基

δ / ppm	积分与峰形	归属
3.58	多重峰, 2H	CH ₂ OH
4.33	多重峰, 1H	H-4
4.50, 4.74	两个双峰, $J = 6$ Hz, 各为 1H	相互耦合的 H-2 和 H-3
4.89	单峰, 1H	异头位 H-1

积分总计为 16 个氢。在这种受丙酮缩酮约束的呋喃糖中, β 异头体的 H-1/H-2 耦合很小, 与异头位质子呈单峰相符。绝对立体化学由合成路线确定。

按题目要求画图时, 保留 **G** 的五元糖环和 2,3-丙酮缩酮。将 C-1 上的草酸酯取代基替换为**以实楔形键连接的甲氧基**, 将 C-4 上的甲酯基替换为**以实楔形键连接的羟甲基**。C-2 和 C-3 与丙酮缩酮氧原子之间的两个键仍为虚线键。

随后的酸水解脱去两个保护基:



2.6 — I 的绝对构型

对实际画出的环状结构应用 CIP 规则。

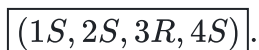
中心	优先次序, 由高到低	结果
C-1	环氧原子 > 羟基氧原子 > C-2 > H	<i>S</i>
C-2	羟基氧原子 > C-1 > C-3 > H	<i>S</i>
C-3	羟基氧原子 > C-4 > C-2 > H	<i>R</i>
C-4	环氧原子 > C-3 > 羟甲基碳原子 > H	<i>S</i>

C-3 处的区别值得注意。两个相邻碳原子最初给出的原子列表均为 (O, C, H)。沿它们的氧原子分支继续比较, 就能区分优先次序:

- 经 C-4 到达的氧原子还与碳原子相连。
- 经 C-2 到达的羟基氧原子与氢原子相连。

因此, C-4 的优先次序高于 C-2。

图示 β -L-呋喃核糖的答案为



游离 L-核糖在溶液中可以在不同形式之间建立平衡; 这些构型标记专指**图示形式的 I**。

2.7 — L-核糖的 Fischer 投影式

开链 **L-核糖**的系统名称为 **(2S,3S,4S)-2,3,4,5-四羟基戊醛**, 其 SMILES 为



将醛基置于顶部、羟甲基置于底部时, **三个羟基均位于左侧**, 三个氢原子均位于右侧。因此,



这里, 羟基取代基可表示为 $[*]\text{O}$, 其中 $*$ 表示它与碳骨架的连接位置; 氢表示为 $[\text{H}]$ 。

开链形式的 C-3 构型标记为 *S*, 而环状 **I** 的 C-3 为 *R*。成环改变了两条碳链路径的 CIP 优先次序, 并不要求该碳原子发生构型翻转。

2.8 — 五糖非对映异构体的数目

D-葡萄糖单元确定了其非异头位立体中心的构型。五个异头碳原子中的每一个均可独立地具有两种构型中的任意一种：

- 其中四个位于糖苷键连接处。
- 第五个是还原端的游离异头中心。

连接方式已由图示确定。链的两端不同，因此将序列反向并不会使原本不同的构型变为同一种构型。

因此，

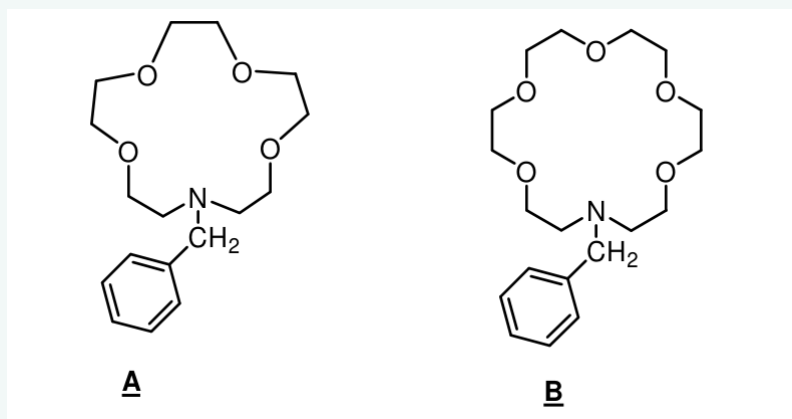
$$N = 2^4 \times 2 = \boxed{32}.$$

它们互为非对映异构体，因为改变这些异头位构型时，其他 D-葡萄糖立体中心的构型保持不变。

解答已与官方解答核对。

题目 3：有机光化学与光物理

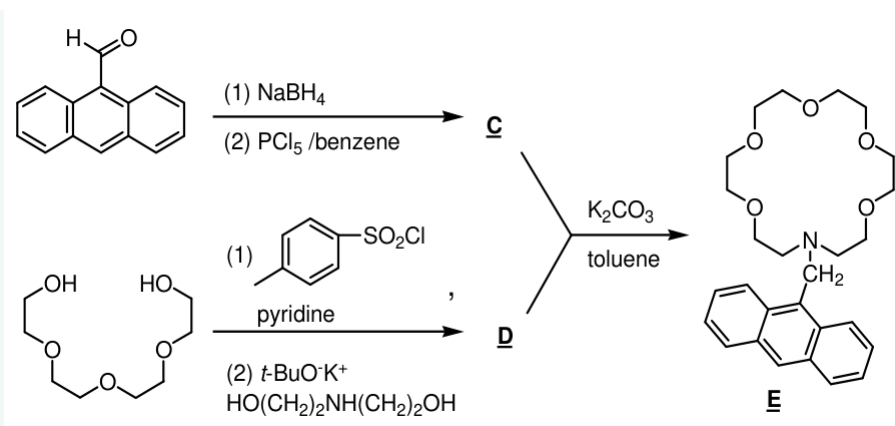
冠醚对碱金属离子的结合能力取决于尺寸。例如，氮杂冠醚 **A** 和 **B** 对 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 的结合常数各不相同。



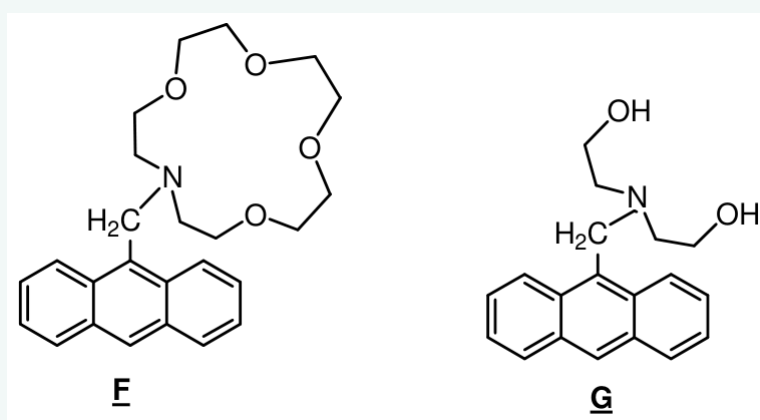
金属离子	半径 (pm)	结合常数 ($\log_{10} K$)	
		化合物 A	化合物 B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

蒽具有很强的荧光，其发射波长以 325 nm 为中心。将氮杂冠醚对碱金属离子的结合选择性与蒽的强荧光特性相结合，研究人员开发出了一种具有金属离子选择性的荧光传感器 **E**。

3.1 写出下列合成中 **C** 和 **D** 的结构式。



为进行对比研究，还合成了如下所示的蒽衍生物 **F** 和 **G**。在中性条件下，这些化合物 **E**、**F** 和 **G** 几乎不发光，这是因为氮的孤对电子向激发态蒽转移，引起了强烈的光诱导电子转移（PET）猝灭过程。



3.2 加入 HCl 水溶液后，哪种化合物会表现出强荧光？从以下选项中选择答案。

- (a) 均不会 (b) 仅 **E** 和 **F** (c) 仅 **G** (d) 全部都会

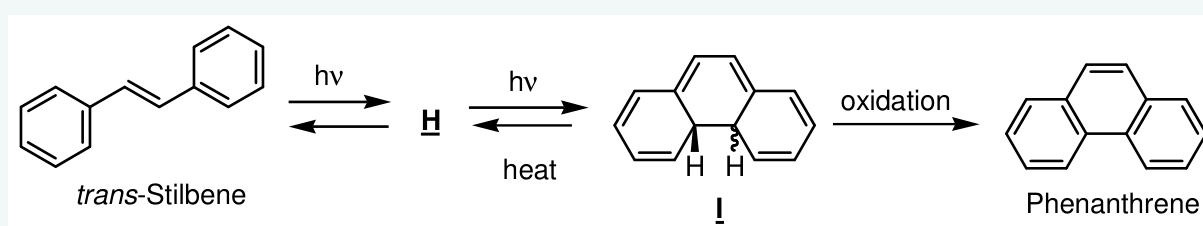
3.3 分别向 **E**、**F** 和 **G** 的甲醇稀溶液 (1×10^{-5} M) 中加入一当量乙酸钾，哪种化合物会表现出最强的荧光？从以下选项中选择答案。

- (a) **E** (b) **F** (c) **G**

3.4 向 **F** 的稀溶液中加入一当量金属乙酸盐，哪种金属乙酸盐会使其产生最强的荧光？从以下选项中选择答案。

- (a) 乙酸钠 (b) 乙酸钾 (c) 乙酸铯 (d) 没有任何差别

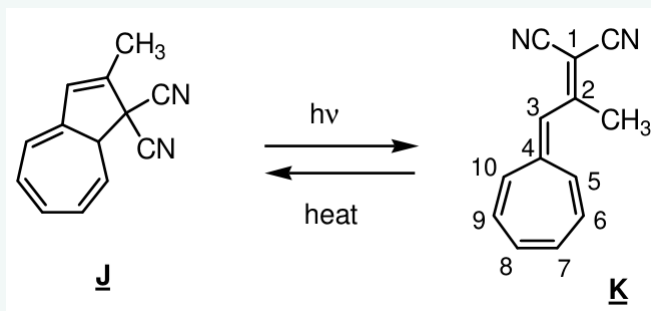
在紫外光照射下，反式二苯乙烯转化为中间体 **H**，后者经光环化反应形成二氢菲 **I**。**I** 进一步氧化生成菲。



3.5 画出化合物 **H** 的结构式。

3.6 化合物 **I** 中所标出的两个氢原子的相对立体化学关系是什么（顺式还是反式）？

二氢萘衍生物 **J** 表现出有趣的光致变色行为。在光照下，无色的二氢萘 **J** 发生光诱导重排，生成相应的乙烯基庚富烯 **K**。该乙烯基庚富烯经热反应转变回二氢萘。



3.7 哪种化合物吸收光的波长更长？从以下选项中选择答案： (a) **J** (b) **K**

3.8 化合物 **K** 可与一当量 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 反应，生成稳定的芳香性盐。**K** 的哪个位置最可能发生质子化？从以下选项中选择答案。

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: **C** 是 9-(氯甲基)蒽；**D** 是 1-氮杂-18-冠-6。
- 3.2: (d) 全部：**E**、**F** 和 **G**。
- 3.3: (a) **E**。
- 3.4: (a) 乙酸钠。
- 3.5: **H** 是顺式二苯乙烯，即 (**Z**)-1,2-二苯基乙烯。
- 3.6: 反式。
- 3.7: (b) **K**。
- 3.8: (b) C-3，生成取代的羧盐。

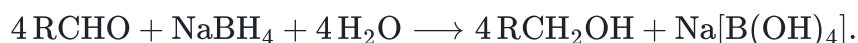
解答

3.1 — **C** 和 **D** 的确定

C 是 9-(氯甲基)蒽，SMILES 为 ClCc1c2ccccc2cc2ccccc12。

起始醛是蒽-9-甲醛，O=Cc1c2ccccc2cc2ccccc12。硼氢化钠将其醛基还原为伯醇，生成 (蒽-9-基)甲醇，OCc1c2ccccc2cc2ccccc12。随后，五氯化磷将羟基替换为氯。

令 **R** 表示蒽-9-基。将后处理过程中的水解包括在内，配平后的还原总反应为



氯化反应为



因此，**C** 的结构图应画出三个呈直线排列的稠合芳环，并在蒽的 9 号碳上连接一个 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 取代基。

D 是 1-氮杂-18-冠-6，SMILES 为 [NH]1CCOCCOCCOCCOCCOCC1。

起始聚醚是**四甘醇**，OCCOCCOCCOCCO。在吡啶中，**对甲苯磺酰氯**，Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1，将其两个末端羟基转化为对甲苯磺酸酯基。

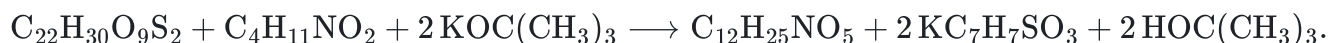
所得的**四甘醇二对甲苯磺酸酯**的 SMILES 为

Cc1ccc(S(=O)(=O)OCCOCCOCCOCCOS(=O)(=O)c2ccc(C)cc2)cc1。

吡啶捕获生成的氯化氢，配平后的反应为



叔丁醇钾使**二乙醇胺**，OCCNCCO，的两个羟基转化为醇盐基团。这些基团取代两个末端的对甲苯磺酸酯基，形成两个新的碳—氧键，并闭合成大环：



产物 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ 即为 **D**。画出一个含有五个氧原子和一个 NH 基团的十八元环，每一对相邻的杂原子之间均由两个亚甲基隔开。在这一环化过程中，氮上仍保留着氢。

最后，仲胺 **D** 进攻 **C** 的氯甲基碳原子。碳酸根脱去氮上的质子，生成叔胺 **E**，即 **N-(蒽-9-基甲基)-1-氮杂-18-冠-6**：

N1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

将碳酸根的中和作用包括在内，配平后的总反应方程式为



其中，有机反应物为 **C** 和 **D**，有机产物为 **E**。

3.2 加入盐酸后的荧光

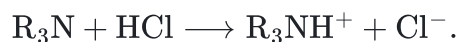
答案是 (d)，三种化合物全部都会。

除 **E** 外，其余化合物为：

- **F: N-(蒽-9-基甲基)-1-氮杂-15-冠-5**,
N1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1
- **G: N-(蒽-9-基甲基)二乙醇胺**,
OCCN(Cc1c2cccc2cc2cccc12)CCO

在每一种中性化合物中，叔胺氮都具有一对孤对电子，能够向激发态蒽提供一个电子。这一 PET 过程与荧光过程竞争，从而使荧光猝灭。

盐酸使氮发生质子化：



氮质子化后的产物为：

离子	名称	SMILES
EH^+	N-质子化的 E	<chem>[NH+]1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1</chem>
FH^+	N-质子化的 F	<chem>[NH+]1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1</chem>
GH^+	N-质子化的 G	<chem>OCC[NH+](Cc1c2cccc2cc2cccc12)CCO</chem>

质子化利用氮的孤对电子形成新的氮—氢键。因此，氮不再能以原来的方式充当电子给体，PET 受到抑制，**E**、**F** 和 **G** 中蒽的强荧光得以恢复。

3.3 — 加入乙酸钾后的荧光

答案是 (a), E。

参照主体化合物为：

- A: N-苄基-1-氮杂-15-冠-5, N1(Cc2ccccc2)CCOCCOCCOCCOCC1
- B: N-苄基-1-氮杂-18-冠-6, N1(Cc2ccccc2)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

E 含有与 B 相同的氮杂-18-冠-6 结合单元，而 F 含有 A 中较小的氮杂-15-冠-5 单元。钾离子与这些参照主体结合时，

$$\log_{10} K_B = 5.00, \quad \log_{10} K_A = 1.83,$$

因此

$$\frac{K_B}{K_A} = 10^{5.00-1.83} \approx 1.5 \times 10^3.$$

由此可见，较大的冠醚为钾(I)，[K⁺]，提供了有利得多的结合位点。G 缺乏预组织化的大环空腔。

钾离子的结合涉及冠醚中的氮、氧给体原子，并降低了氮的孤对电子参与 PET 的能力。因此，E 的荧光增强最为显著。这里以文字描述配位接触及冠醚的折叠构象；中性配体的 SMILES 并未编码这些信息。

上述数值比值适用于表中列出的 A 和 B。它支持对受体的比较，而不需要假定 E 和 F 的确切结合常数。

3.4 — F 的金属离子选择性

答案是 (a)，乙酸钠，SMILES 为 CC(=O)[O-].[Na+]。

F 具有 A 中较小的氮杂-15-冠-5 受体。题目给出的 A 的结合常数满足

$$\log_{10} K(\text{Na}^+) = 2.49 > \log_{10} K(\text{K}^+) = 1.83 > \log_{10} K(\text{Cs}^+) = 1.37.$$

半径为 98 pm 的钠离子较小，与这一受体最为匹配。因此，在这三种盐中，钠离子的结合对 PET 的抑制最强，从而产生最强的荧光。

3.5 — H 的结构

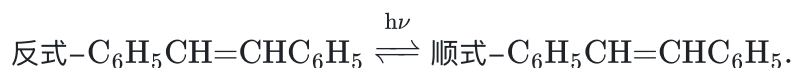
H 是顺式二苯乙烯，也称为 (Z)-1,2-二苯基乙烯：

c1ccccc1/C=C\c1ccccc1

起始物反式二苯乙烯，即 (E)-1,2-二苯基乙烯，的 SMILES 为

c1ccccc1/C=C/c1ccccc1。

光照使中心碳碳双键处能够发生异构化：



绘制 H 时，应将两个苯基画在碳—碳双键的同一侧。这一构型使将要形成新键的两个邻位在反应构象中能够彼此靠近。

3.6 — I 中的相对立体化学关系

所标出的两个氢为反式关系。

该闭环反应涉及一个共轭的六 π 电子体系。光化学 6π 电环化反应以同旋方式进行：两端的轨道体系沿相同方向旋转。对于顺式二苯乙烯的反应构象，这会使两个环稠合处的氢位于相反的两面。

产物为反式-4a,4b-二氢菲。其中一个对映异构体的立体化学 SMILES 为

C1=CC=C[C@H]2C1=CC=C1C=CC=C[C@@H]12。

沿相反方向同旋会生成其镜像。在所要求的结构图中，应将一个所标出的氢画在实楔形键上，另一个画在虚楔形键上。

光环化反应保持分子式 $C_{14}H_{12}$ 不变。随后的氧化除去环稠合处的两个氢，生成菲，
c1ccc2c(c1)ccc1ccccc12。由于未指定氧化剂，其配平后的氧化半反应为



3.7 — 较长波长的吸收

答案是 (b), K。

结构如下：

- J: 1,1-二氰基-2-甲基-1,8a-二氢莫,
CC1=CC2=CC=CC=CC2C1(C#N)C#N
- K: 乙烯基庚富烯，其系统名称为 2-[1-(环庚-2,4,6-三烯-1-亚基)丙-2-亚基]丙二腈，
N#CC(C#N)=C(C)C=C1C=CC=CC=C1

图中未指定 J 的绝对构型，因此其 SMILES 中也未指定绝对构型。

在 J 中，呈四面体构型的二氰基取代碳原子和饱和的环稠合碳原子中断了共轭。开环生成 K 后，共轭体系更加广泛，并包含分子中被二氰基取代的一端。

这降低了相应的电子激发能。由于

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

较低的激发能对应较长的吸收波长：

$$\lambda_{\max,K} > \lambda_{\max,J}.$$

3.8 — K 的质子化

答案是 (b), C-3。

K 中相关部分的连接方式为



其中，链上的 CH 为 C-3，与其相连的环上碳原子为 C-4。

$C_3=C_4$ 键的电子在 C-3 与质子之间形成一个键。因此：

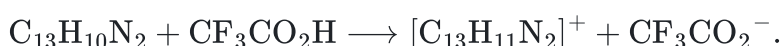
- C-3 变为 CH_2 。
- C-3—C-4 键变为单键。
- 正电荷最初位于 C-4 上。

此时，七元环具有三个双键，且 C-4 上有一个空的 p 轨道。环上的全部七个原子都参与形成一个连续的环境共轭体系，其中含有六个 π 电子：

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

因此，产物是具有芳香性的取代草离子。

与三氟乙酸， $O=C(O)C(F)(F)F$ ，反应时，配平后的反应为



所得的 C-3 质子化的 K 的三氟乙酸盐是一种取代羧盐，其 SMILES 为

N#CC(C#N)=C(C)C[C+]1C=CC=CC=C1.O=C([O-])C(F)(F)F。

这一 SMILES 描绘的是一个局域化的共振式。在实际的芳香性阳离子中，正电荷在整个七元环上离域。结构图应显示侧链通过单键与该环相连，而 C-3 此时带有两个氢。

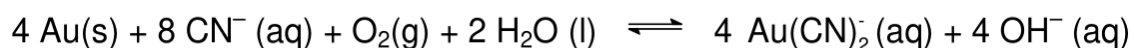
解答已与官方解答核对。

题目 4：亚洲金都

A

亚洲金都

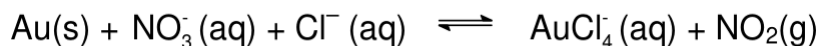
九份是位于台湾东北部山间的一座古老矿业小镇，在这里，你可以真切地感受到台湾的历史遗产。这里曾是亚洲最大的金矿之一的所在地。因此，九份常被称为亚洲金都。传统上，人们使用化合物 KCN 从矿石中提取金。在空气存在的条件下，金溶解于氰化物 (CN^-) 溶液中，形成在水溶液中稳定的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 。



4.A-1 画出 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的结构，表示出各原子的空间排列。

4.A-2 从矿石中提取 20 g 金需要多少克 KCN？写出计算过程。

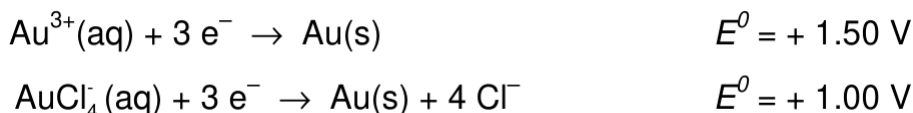
王水是浓盐酸和浓硝酸按 3 : 1 的体积比混合而成的混合物，是炼金术士为“溶解”金而开发的。该过程实际上是氧化还原反应，其简化的化学方程式如下：



4.A-3 写出半反应，并利用它们得到该过程配平的氧化还原反应方程式。

4.A-4 4.A-3 过程中，氧化剂和还原剂分别是什么？

金的化学性质十分不活泼，不能与硝酸反应。然而，金却能与王水反应，这是因为生成了配离子 AuCl_4^- 。考虑以下半反应：



这两个氧化还原电对可以组成一个电化学电池。

4.A-5 计算 25 °C 时 AuCl_4^- 的生成常数：

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$$

4.A-6 HCl 的作用是提供 Cl^- 。在上述反应中， Cl^- 的作用是什么？从以下选项中选择答案。

- (a) Cl^- 是氧化剂
- (b) Cl^- 是还原剂
- (c) Cl^- 是配位剂
- (d) Cl^- 是催化剂

B

金纳米颗粒

金纳米颗粒的合成与表征是当前活跃的研究领域。用于合成金纳米颗粒 (AuNP) 的 Brust-Schiffrin 法可以方便地制备出热稳定性和空气稳定性良好、多分散性较低且粒径分布可控的 AuNP, 其直径范围为 1.5 至 5.2 nm。制备过程简述如下。将 HAuCl_4 水溶液与四正辛基溴化铵的甲苯溶液混合。向该溶液中混入十二烷硫醇, 再用过量的 NaBH_4 处理。甲苯相立即明显变暗, 表明形成了 AuNP。约 24 h 后, 用旋转蒸发仪除去甲苯溶剂, 并在砂芯过滤器上用乙醇和己烷洗涤所得固体, 以除去过量的硫醇。这些 AuNP 可以反复分离并重新溶解于常见的有机溶剂中, 而不会发生不可逆的聚集或分解。

4.B-1 这种制备方法属于自上而下法还是自下而上法? 从以下选项中选择答案。

- (a) 自上而下法, 即将最小结构的尺寸减小至纳米尺度
- (b) 自下而上法, 即操纵单个原子和分子, 使其组成纳米结构

4.B-2 三甲基正辛基溴化铵也可以用作相转移试剂。它可以将 AlCl_4^- 从水相转移至有机相。三甲基正辛基溴化铵具有什么性质, 使其能够用作高效的相转移试剂? 从以下选项中选择答案。

- (a) 分子的一端具有电正性, 另一端具有电负性。
- (b) 分子的一端具有亲水性, 另一端具有疏水性。
- (c) 分子的一端呈酸性, 另一端呈碱性。

4.B-3 NaBH_4 在这一制备过程中的作用是什么? 从以下选项中选择答案。

- (a) 还原剂
- (b) 氧化剂
- (c) 中和剂
- (d) 配位剂

4.B-4 若金纳米颗粒的平均直径为 3 nm, 估算每个纳米颗粒中含有多少个 Au 原子? (Au 的原子半径为 0.144 nm。) 从以下选项中选择答案, 并写出计算过程。

- (a) 10^2
- (b) 10^3
- (c) 10^4
- (d) 10^5

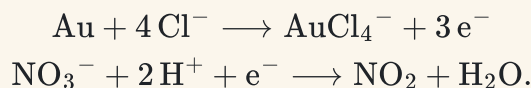
4.B-5 估算纳米颗粒表面上的 Au 原子所占的百分比。从以下选项中选择答案, 并写出计算过程。

- (a) 20 – 30 %
- (b) 40 – 50 %
- (c) 60 – 70 %
- (d) 80 – 90 %

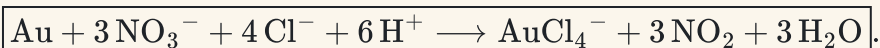
题目译自官方英文原文。

答案

- **4.A-1:** 二氰合金(I)离子, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, SMILES 为 $\text{N}\#\text{C}[\text{Au-}]\text{C}\#\text{N}$ 。全部五个原子按氮—碳—金—碳—氮的顺序排列在一条直线上; 碳—金—碳键角为 180° 。
- **4.A-2:** 需要 13.2 g 氰化钾, KCN , $[\text{K}+].[\text{C-}]\#\text{N}$; 保留两位有效数字约为 13 g。
- **4.A-3:** 半反应为



将它们相加, 得到配平的总反应:



- **4.A-4:** 氧化剂: 硝酸根离子, NO_3^- , $[\text{O-}][\text{N+}](=\text{O})[\text{O-}]$ 。还原剂: 金单质, $\text{Au}(\text{s})$; $[\text{Au}]$ 表示单个金原子。
- **4.A-5:** 四氯合金(III)离子, AuCl_4^- , $[\text{Au-}](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, 的生成常数为 $\boxed{K \approx 2.3 \times 10^{25}}$ 。
- **4.A-6: (c)** — 氯离子, Cl^- , $[\text{Cl-}]$, 是配位剂。
- **4.B-1: (b)** — 自下而上法。
- **4.B-2: (b)** — 具有亲水性的带电头部和具有疏水性的烃链尾部。
- **4.B-3: (a)** — 硼氢化钠, NaBH_4 , $[\text{Na+}].[\text{BH4-}]$, 是还原剂。
- **4.B-4: (b)** — 每个纳米颗粒约含 10^3 个金原子。
- **4.B-5: (b)** — 40–50%; 按外层估算得到约 47%。

解答

以下 SMILES 指明原子的连接关系和形式电荷。在这些共价 SMILES 表示中, 赋予金属的形式电荷并非其氧化态; 配位几何构型另行说明。

4.A-1

每个氰根离子, CN^- , $[\text{C-}]\#\text{N}$, 带有 -1 电荷。因此, 金的氧化态 x 满足

$$x + 2(-1) = -1, \quad x = +1.$$

二配位的金(I)中心具有 d^{10} 电子构型, 呈直线形配位。两个氰根配体均通过其碳原子与金结合。

因此, 应将**二氰合金(I)离子**, $\text{N}\#\text{C}[\text{Au-}]\text{C}\#\text{N}$, 画为



将全部五个原子画在同一条直线上, 其中有两个碳—氮三键和两个金—碳键。用方括号括起整个结构, 并标明总电荷为 -1 。

4.A-2

给定的溶解反应方程式为



因此，每摩尔金需要两摩尔氰根，由两摩尔氰化钾 $[K^+].[C^-] \times 2$ 提供。

采用标准摩尔质量，

$$M(\text{Au}) = 196.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{KCN}) = 39.10 + 12.01 + 14.01 = 65.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

于是

$$n(\text{Au}) = \frac{20 \text{ g}}{196.97 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10154 \text{ mol},$$
$$n(\text{KCN}) = 2(0.10154) = 0.20308 \text{ mol},$$

且

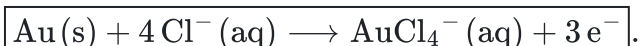
$$m(\text{KCN}) = (0.20308 \text{ mol})(65.12 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{13.2 \text{ g}}.$$

这是理论上的化学计量需求量，保留两位有效数字约为 13 g。

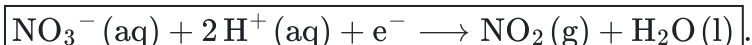
溶解反应方程式中的其他分子或离子物种为氧气 $\text{O}=\text{O}$ 、水 O 和氢氧根离子 $[\text{OH}^-]$ 。

4.A-3

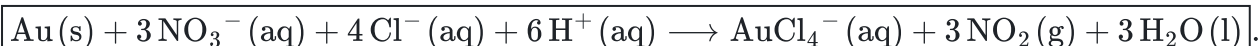
金的氧化态由 0 变为 +3，失去三个电子。计入氯离子的配位作用，氧化半反应为



氮的氧化态由硝酸根中的 +5 变为二氧化氮中的 +4，得到一个电子。用水配平氧原子，用氢离子配平氢原子，得到



将还原半反应乘以三后相加，所有电子均被消去：



两边的总电荷均为 -1，且所有原子均已配平。

各物种为四氯合金(III)离子， AuCl_4^- ， $[\text{Au}^-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ ；硝酸根离子， $[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ ；氯离子， $[\text{Cl}^-]$ ；氢离子， $[\text{H}^+]$ ；二氧化氮， $[\text{O}^-][\text{N}^+]=\text{O}$ ；以及水， O 。该金配合物呈平面正方形。二氧化氮是折线形的自由基分子。

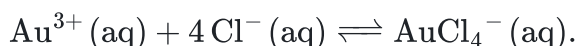
4.A-4

氧化剂是硝酸根离子， NO_3^- ， $[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ ，因为它接受电子并被还原：氮的氧化态由 +5 变为 +4。

还原剂是金单质， $\text{Au}(\text{s})$ ，因为它提供电子，氧化态由 0 升至 +3，被氧化。其原子的 SMILES 为 $[\text{Au}]$ ；这并不表示延展的金属晶格。

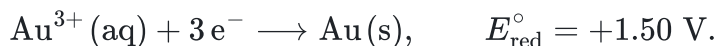
4.A-5

所求的生成平衡为

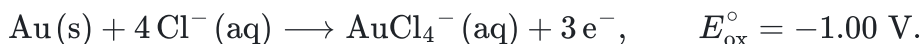


这里，金(III)离子为 $[\text{Au}^{+3}]$ ，四氯合金(III)离子为 $[\text{Au}^-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ 。

将给定的第一个半反应按还原方向使用：



将第二个半反应反向：



两者相加即为所需的生成反应，其中

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.50 - 1.00 = 0.50 \text{ V}.$$

该电化学循环中转移了三个电子。因此，

$$\Delta_r G^{\circ} = -3FE_{\text{cell}}^{\circ} = -RT \ln K,$$

所以

$$\ln K = \frac{3FE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}.$$

代入 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 、 $R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $T = 298.15 \text{ K}$,

$$\log_{10} K = \frac{3(96485)(0.50)}{(8.31446)(298.15) \ln 10} = 25.355.$$

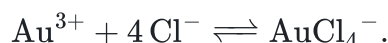
因此

$$K = 10^{25.355} \approx 2.3 \times 10^{25}.$$

热力学平衡常数是无量纲的；题中给出的浓度表达式隐含地将各浓度除以标准浓度。

4.A-6

氯离子 $[\text{Cl}^{-}]$ 与金(III)结合，形成高度稳定的四氯合金(III)配离子：



这大大降低了游离金(III)离子的浓度，有利于金以配合物的形式溶解。氯离子的氧化态仍为 -1 。

因此，答案是 **(c)，配位剂**。

4.B-1

离子态的金前驱体经还原后，再经成核和生长，形成含有许多金原子的纳米颗粒。这些纳米结构由原子或分子形式的起始物种组装而成。

因此，这是 **(b)，自下而上法**。

4.B-2

三甲基正辛基溴化铵的 SMILES 为 CCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Br-]。

其季铵头部带电，具有亲水性，而其含八个碳原子的烷基链具有疏水性，与有机相相容。铵阳离子可以与阴离子缔合，使所形成的离子对能够进入有机相。

题目中所写的被转移阴离子为四氯合铝(III)离子， $[\text{AlCl}_4]^{-}$ ， $[\text{Al}^{-}](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ ，其配位构型为四面体。

因此，所需的性质是 **(b)：一端具有亲水性，另一端具有疏水性**。

4.B-3

硼氢化钠， NaBH_4 ， $[\text{Na}^{+}].[\text{BH}_4^{-}]$ ，提供还原当量，将离子态的金转化为金属金。其中的硼氢根离子 $[\text{BH}_4^{-}]$ 呈四面体构型。

对于金(III)前驱体，金的净还原反应可表示为



因此，硼氢化钠起 **(a)，还原剂** 的作用。

4.B-4

将纳米颗粒和单个金原子均近似为球体。它们的半径为

$$R = \frac{3 \text{ nm}}{2} = 1.5 \text{ nm}, \quad r = 0.144 \text{ nm}.$$

在这一数量级估算中，忽略堆积原子间的空隙，

$$N \approx \frac{V_{\text{particle}}}{V_{\text{atom}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{R}{r}\right)^3.$$

因此

$$N \approx \left(\frac{1.5}{0.144}\right)^3 = 1.13 \times 10^3.$$

考虑堆积空隙会改变数值前因子，但不会改变数量级。因此，答案为

$$\boxed{\text{(b), } 10^3 \text{ 个原子/纳米颗粒}.}$$

4.B-5

将表面原子近似视为厚度为一个原子直径的外壳层：

$$t = 2r = 2(0.144) = 0.288 \text{ nm}.$$

则内部区域的半径为

$$R_{\text{interior}} = R - t = 1.5 - 0.288 = 1.212 \text{ nm}.$$

假设表面壳层与内部区域的平均原子数密度相同，则壳层中的原子数占比等于壳层体积占颗粒体积的比例：

$$f_{\text{surface}} \approx \frac{R^3 - (R - t)^3}{R^3} = 1 - \left(\frac{R - t}{R}\right)^3.$$

因此，

$$f_{\text{surface}} \approx 1 - \left(\frac{1.212}{1.5}\right)^3 = 0.4725.$$

所以，约 47% 的原子位于最外原子层，得到

$$\boxed{\text{(b), 40–50\%}.}$$

解答已与官方解答核对。

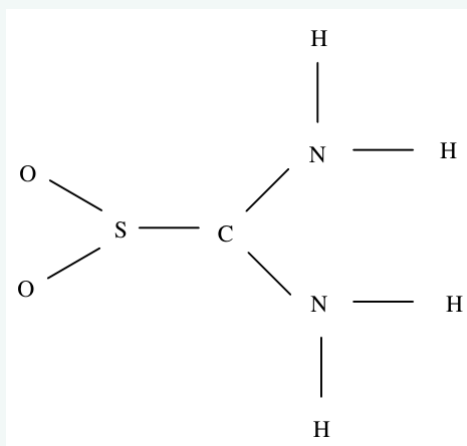
题目 5：路易斯结构

5.1 为下列每种分子各画出一一种路易斯结构。

- a) N_2
- b) NH_3
- c) O_3
- d) SO_3

5.2 画出一氧化碳的路易斯结构，并确定一氧化碳中碳原子和氧原子的形式电荷及氧化态。

硫脲-S,S-二氧化物, $\text{O}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 具有如下骨架结构



5.3 画出硫脲-S,S-二氧化物的路易斯结构, 使所有原子的形式电荷均为零。

5.4 根据价层电子对互斥 (VSEPR) 模型, 按照你在 5.3 中预测的路易斯结构, 硫、碳和氮原子周围的几何构型分别是什么?

5.4a 硫原子周围的几何构型是什么? 从以下选项中选择答案。

- a) 三角锥形
- b) 平面三角形
- c) T 形

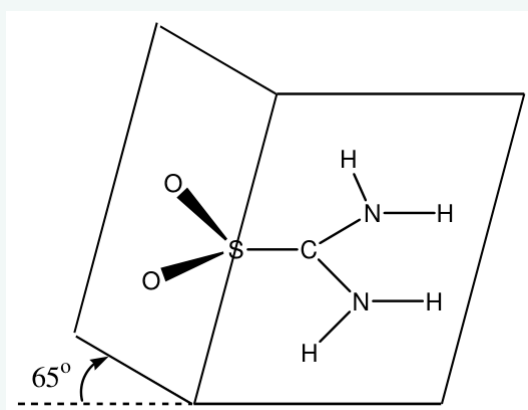
5.4b 同样, C 原子周围的几何构型是什么? 从以下选项中选择答案。

- a) 三角锥形
- b) 平面三角形
- c) T 形

5.4c 最后, N 原子周围的几何构型是什么? 从以下选项中选择答案。

- a) 三角锥形
- b) 平面三角形
- c) T 形

固态中的分子结构通常通过 X 射线衍射分析确定。用这种方法测得的硫脲-S,S-二氧化物结构如下所示:



所有 N、H 原子均与 S、C 原子共面, 且 OSO 平面与 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 平面之间的二面角为 65° 。

5.5 画出与所测定的几何构型相符的路易斯结构及共振式。

题目译自官方英文原文。

答案

- **5.1(a):** 氮气, $N \equiv N$: 一个 $N \equiv N$ 三键, 且每个 N 上有一对孤电子对。
- **5.1(b):** 氨, N : 三个 $N-H$ 单键, 且 N 上有一对孤电子对。
- **5.1(c):** 臭氧, $O=[O^+][O^-]$: $O=O^+-O^-$ 。以双键相连的端位 O、中心 O 和以单键相连的端位 O 分别有两对、一对和三对孤电子对。
- **5.1(d):** 三氧化硫, $O=S(=O)=O$: 三个 $S=O$ 双键; 每个 O 上有两对孤电子对, S 上没有孤电子对。所有形式电荷均为零。
- **5.2:** 一氧化碳, $[C^-] \equiv [O^+]$: 一个三键, 且每个原子上有一对孤电子对。形式电荷: C 为 -1 , O 为 $+1$ 。氧化态: C 为 $+2$, O 为 -2 。
- **5.3:** 硫脲-S,S-二氧化物, $NC(N)=S(=O)=O$: $O=S(=O)=C(NH_2)_2$ 。每个 O 上有两对孤电子对, 每个 N 上有一对, S 和 C 上均没有孤电子对。所有形式电荷均为零。
- **5.4a:** S 周围为 **b) 平面三角形**。
- **5.4b:** C 周围为 **b) 平面三角形**。
- **5.4c:** 每个 N 周围为 **a) 三角锥形**。
- **5.5:** 与几何构型相符的硫脲-S,S-二氧化物共振贡献式包括 $NC(=[NH_2^+])[S^-](=O)=O$ 和 $[NH_2^+]=C(N)[S^-](=O)=O$ 。每个贡献式均具有一个 **S-C 单键**, 且 **S 上有一对孤电子对**。相关的贡献式将负形式电荷置于氧上, 例如 $NC(=[NH_2^+])S(=O)[O^-]$ 。这些共振描述共同解释了 **S 周围呈锥形, 而 C 和 N 周围呈平面形的构型**。

解答

以下电子计数采用

$$\text{形式电荷} = V - n_{\text{nonbonding}} - \sum(\text{键级}),$$

其中, V 为中性原子的价电子数, $n_{\text{nonbonding}}$ 计数的是非键合电子, 而不是电子对。

5.1

a) 氮气, $N \equiv N$ 。

该分子有 $2(5) = 10$ 个价电子。将六个电子用于形成三键, 并在每个氮原子上保留一对孤电子对。两个原子均满足八隅体规则, 且各自的形式电荷为

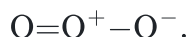
$$5 - 2 - 3 = 0.$$

b) 氨, N 。

共有 $5 + 3(1) = 8$ 个价电子。三个氮-氢单键使用六个电子; 剩余两个电子在氮上构成一对孤电子对。氮满足八隅体规则, 每个氢则具有双电子稳定结构。所有形式电荷均为零。

c) 臭氧, $O=[O^+][O^-]$ 。

共有 $3(6) = 18$ 个价电子。画出一条含有一个双键和一个单键的 $O-O-O$ 链:



这些键含有六个电子。在以双键相连的端位氧上安排两对孤电子对，在中心氧上安排一对，在以单键相连的端位氧上安排三对，恰好用完剩余的十二个电子。

形式电荷为

$$\begin{aligned}\text{以双键相连的端位 O: } & 6 - 4 - 2 = 0, \\ \text{中心 O: } & 6 - 2 - 3 = +1, \\ \text{以单键相连的端位 O: } & 6 - 6 - 1 = -1.\end{aligned}$$

交换单键和双键的位置，即得到等价的共振贡献式。

d) 三氧化硫， $\text{O}=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$ 。

共有 $6 + 3(6) = 24$ 个价电子。一种常用的扩展八隅体路易斯结构含有三个硫—氧双键。这些键使用十二个电子；剩余十二个电子在每个氧上形成两对孤电子对。

硫上没有孤电子对，其成键电子层中有十二个电子。形式电荷为

$$\text{FC}(\text{S}) = 6 - 6 = 0, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

5.2

一氧化碳， $[\text{C}^-] \equiv [\text{O}^+]$ ，有 $4 + 6 = 10$ 个价电子。一个三键加上每个原子上的一对孤电子对，使两个原子均满足八隅体规则。

将成键电子平均分配，即可求得形式电荷：

$$\text{FC}(\text{C}) = 4 - 2 - 3 = -1, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1.$$

求氧化态时，将所有成键电子分配给电负性较大的氧。碳仅保留其两个非键合电子，而氧总共分得八个电子：

$$\text{OS}(\text{C}) = 4 - 2 = +2, \quad \text{OS}(\text{O}) = 6 - 8 = -2.$$

原子	形式电荷	氧化态
C	-1	+2
O	+1	-2

5.3

硫脒-S,S-二氧化物具有

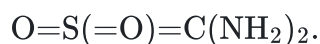
$$2(6) + 6 + 4 + 2(5) + 4(1) = 36$$

个价电子。

在给定骨架且所有形式电荷均为零的条件下：

- 每个氮形成三个单键，其中两个与氢相连，一个与碳相连，并有一对孤电子对。
- 每个氧与硫形成一个双键，并有两对孤电子对。
- 碳的键级总和必须为四。由于它与氮形成两个单键，因此它必须与硫形成一个双键。

所得结构为硫脒-S,S-二氧化物， $\text{NC}(\text{N})=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$ ：



因此，硫形成三个双键，且没有孤电子对。形式电荷的核算如下：

原子	非键合电子数	键级总和	形式电荷
S	0	6	$6 - 0 - 6 = 0$

原子	非键合电子数	键级总和	形式电荷
C	0	4	$4 - 0 - 4 = 0$
每个 N	2	3	$5 - 2 - 3 = 0$
每个 O	4	2	$6 - 4 - 2 = 0$
每个 H	0	1	$1 - 0 - 1 = 0$

该结构含有 24 个成键电子和 12 个非键合电子，合计为所需的 36 个电子。

5.4

在 VSEPR 模型中，一个多重键计作一个电子域。将该模型具体应用于 5.3 中形式电荷均为零的定域结构，可得：

小题	中心原子	成键电子域数	孤电子对数	VSEPR 类型	预测的几何构型及选项
5.4a	S	3	0	AX_3	b) 平面三角形
5.4b	C	3	0	AX_3	b) 平面三角形
5.4c	每个 N	3	1	AX_3E	a) 三角锥形

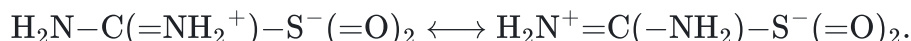
选项中的“平面三角形”就是通常所说的平面三角形构型。

5.5

实验结构图显示，硫周围呈锥形构型， $SC(NH_2)_2$ 部分呈平面结构。仅靠形式电荷均为零的结构无法解释这些特征。

从该结构出发，将碳—硫 π 电子对移至硫上，并将氮上的一对孤电子对用于形成碳—氮 π 键。这是共振中的电子分配方式，不涉及原子的移动。

一对合适的硫脲—S,S-二氧化物共振贡献式为：



它们的 SMILES 分别为 NC(=[NH2+])[S-](=O)=O 和 [NH2+]=C(N)[S-](=O)=O。

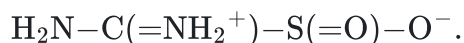
要完整画出每个共振贡献式：

- 用单键连接硫与碳，用双键连接硫与每个氧。
- 在硫上标出一对孤电子对及形式电荷 -1 。
- 用双键连接碳与其中一个氮。该氮还形成两个 N—H 键，没有孤电子对，形式电荷为 $+1$ 。
- 用单键连接碳与另一个氮。该氮还形成两个 N—H 键，并有一对孤电子对。
- 在每个氧上标出两对孤电子对。
- 交换两个氮原子的作用，即得到第二个共振贡献式。

非零形式电荷可通过下式核实：

$$FC(S) = 6 - 2 - 5 = -1, \quad FC(N_{\text{以双键相连}}) = 5 - 0 - 4 = +1.$$

相关的共振贡献式将负形式电荷置于氧上。其中一个是硫脲—S,S-二氧化物，NC(=[NH2+])S(=O)[O-]：



这里硫仍有一对孤电子对，但其形式电荷为零：

$$FC(S) = 6 - 2 - 4 = 0.$$

以单键相连的氧有三对孤电子对，电荷为 -1 ；以双键相连的氧有两对孤电子对。分别独立交换两个氮的作用和两个氧的作用，可得到四个此类共振贡献式。

这些共振描述解释了相应的几何构型：

- **硫**：三个成键邻原子和一对孤电子对构成 AX_3E 型的三角锥形构型。
- **碳**：三个成键电子域构成平面三角形构型。
- **氮**：氮—碳—氮基团中的电子离域使两个碳—氮键均具有部分双键性质。氮周围的平面构型使所需的轨道重叠成为可能。
- **相对取向**：这些共振贡献式中的碳—硫单键允许出现实验所示的非共面排列。路易斯结构和基本的 VSEPR 模型无法确定二面角为 65° 这一具体数值。

解答已与官方解答核对。

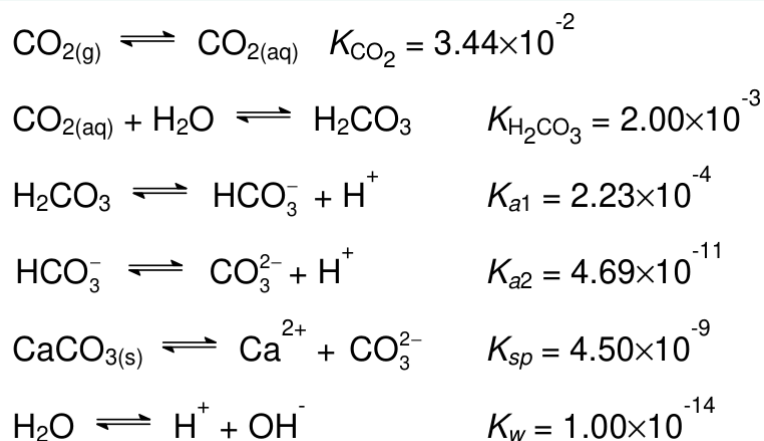
题目 6：水的碱度与 CO_2 的溶解度

水的碱度与 CO_2 的溶解度

水接受 H^+ 离子的能力称为碱度。碱度在水处理以及天然水体的化学和生物学中具有重要意义。通常，水中产生碱度的碱性物种是 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 。当 pH 值低于 7 时，水中的 H^+ 会显著降低碱度。因此，在仅有 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 对碱度作出贡献的介质中，碱度的完整表达式可写为

$$\text{碱度} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

不同物种对碱度的贡献取决于 pH。相关化学方程式和平衡常数（298 K 时）如下所示：



注意：必须写出计算过程。

6.1 天然水（河水或湖水）通常含有溶解的 CO_2 。当水中 $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 时， $[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}]$ 的比值为：

$$(a) : 1.00 : (b).$$

计算 (a) 和 (b)。

6.2 大气中的气态 CO_2 可视为对与空气处于平衡的水的碱度作出贡献的物质。计算在 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 298 K 下，与含有 0.0360 %（摩尔比） CO_2 的未受污染空气处于平衡的纯水中 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 的浓度 (mol dm^{-3})。（假设标准压力 = $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）。

如果你无法解答本题，请在后续计算中假设 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 的浓度等于 $1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。

CO_2 在水中的溶解度 (S) 可定义为

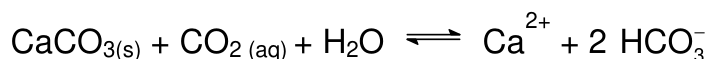
$$S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

在 298 K 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下，与未受污染空气处于平衡的水中，大气 CO_2 的溶解度随碱度而变化。

6-3 求大气 CO_2 在纯水中的溶解度 (mol dm^{-3})。忽略水的电离。

6.4 求大气 CO_2 在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液中的溶解度 (mol dm^{-3})。

在 298 K、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下，未受污染的空气与 CaCO_3 饱和的天然水处于平衡。可能存在以下主要平衡：



6.5 计算上述方程式的平衡常数。

如果你无法解答本题，请在后续计算中假设平衡常数 $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$ 。

6.6 计算与大气 CO_2 处于平衡的 CaCO_3 饱和天然水中 Ca^{2+} 的浓度 (mg dm^{-3})。

如果你无法解答本题，请在后续计算中假设 $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 40.1 \text{ mg dm}^{-3}$ 为其浓度。

6.7 求上述溶液的碱度 (mol/L)。

6.8 在一个 CaCO_3 饱和的地下湖中，水的 CO_2 含量很高。测得该湖中 Ca^{2+} 的浓度高达 100 mg dm^{-3} 。假设湖水及其上方的空气构成一个封闭体系，计算与这一 Ca^{2+} 含量处于平衡的空气中 CO_2 的有效压力 (Pa)。

题目译自官方英文原文。

答案

除按要求在 **6-3** 中忽略水的电离外，以下结果均保留所有给定的平衡。括号内的备选结果采用近似 $[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$ 。

- **6.1:** $a = 4.48 \times 10^{-4}$, $b = 4.69 \times 10^{-4}$; 因此，比值为 $4.48 \times 10^{-4} : 1.00 : 4.69 \times 10^{-4}$ 。
- **6.2:** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- **6-3:** $S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- **6.4:** $S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- **6.5:** $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$ 。
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}$ (采用近似时为 20.4 mg dm^{-3})。
- **6.7:** 碱度 = $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (采用近似时为 $1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)。
- **6.8:** $p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}$ (采用近似时为 $4.26 \times 10^3 \text{ Pa}$)。

解答

下文所用物种的名称和 SMILES 如下：

物种及名称	SMILES
CO ₂ , 二氧化碳	O=C=O
H ₂ O, 水	O
H ₂ CO ₃ , 碳酸	O=C(O)O
HCO ₃ ⁻ , 碳酸氢根 (重碳酸根) 离子	O=C(O)[O-]
CO ₃ ²⁻ , 碳酸根离子	O=C([O-])[O-]
H ⁺ , 氢离子 (质子)	[H+]
OH ⁻ , 氢氧根离子	[OH-]
Ca ²⁺ , 钙离子	[Ca+2]
Na ⁺ , 钠离子	[Na+]
CaCO ₃ , 碳酸钙	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
NaOH, 氢氧化钠	[Na+].[OH-]

这些盐的 SMILES 以彼此分离的离子表示，并不描述其晶格。SMILES 也不区分气态与水溶液状态，且不表示水溶液中的溶剂化；H⁺ 是溶剂化质子的惯用简写。

采用理想溶液的平衡表达式，浓度以 mol dm⁻³ 为单位，并默认使用单位标准浓度。纯水和固体碳酸钙的活度均为 1。质量换算时，取 $M(\text{Ca}) = 40.1 \text{ g mol}^{-1}$ 。

6.1

由两级酸的电离可得

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

将碳酸氢根的浓度归一化为 1.00,

$$a = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-7}}{2.23 \times 10^{-4}} = \boxed{4.48 \times 10^{-4}},$$

$$b = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{4.69 \times 10^{-4}}.$$

因此，在指定的氢离子浓度下，碳酸氢根在这三种物种中占绝对优势。

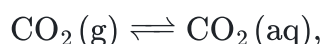
6.2

二氧化碳的摩尔分数和分压分别为

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0.0360}{100} = 3.60 \times 10^{-4},$$

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2}P = (3.60 \times 10^{-4})(1.01 \times 10^5) = 36.36 \text{ Pa}.$$

对于



给定的平衡常数采用相对于标准压力的压力：

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

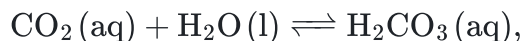
$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = (3.44 \times 10^{-2}) \frac{36.36}{1.01 \times 10^5} (1 \text{ mol dm}^{-3}) = 1.2384 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

这是以分子形式溶解的二氧化碳的浓度，而非所有溶解的含碳物种浓度之和。

6-3

水合反应为



因此

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}[\text{CO}_2(\text{aq})] = (2.00 \times 10^{-3})(1.2384 \times 10^{-5}) = 2.4768 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

定义

$$h = [\text{H}^+], \quad A = K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3] = 5.523264 \times 10^{-12} \text{ M}^2.$$

则

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}.$$

忽略水的电离，电中性条件要求

$$h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

第二级电离程度很小，因此初步近似为

$$h \simeq \sqrt{A} = 2.3502 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

事实上，

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \simeq 2.00 \times 10^{-5},$$

这验证了上述近似。保留较小的碳酸根项可得

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.35012 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 4.68981 \times 10^{-11} \text{ M}.$$

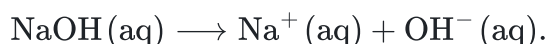
于是

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 2.35012 \times 10^{-6} + 4.68981 \times 10^{-11} \\ &= 1.47589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

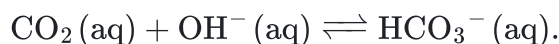
$$S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

6.4

氢氧化钠完全电离：



大气中的二氧化碳主要通过以下反应消耗氢氧根：



因此，最终的氢氧根浓度并不等于初始氢氧化钠的分析浓度。保持不变的钠离子浓度为

$$[\text{Na}^+] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

与同一大气处于平衡使 $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ 、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 和 A 固定为上文求得值。由电中性条件可得

$$[\text{Na}^+] + h = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} + \frac{K_w}{h}.$$

因此

$$1.00 \times 10^{-3} = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} - h.$$

等价地,

$$h^3 + (1.00 \times 10^{-3})h^2 - (A + K_w)h - 2K_{a2}A = 0.$$

其正根为

$$h = 5.62533 \times 10^{-9} \text{ M},$$

由此得到

$$\begin{aligned} &= 9.81856 \times 10^{-4} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.18602 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.77767 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

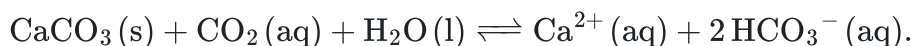
因此,

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 9.81856 \times 10^{-4} + 8.18602 \times 10^{-6} \\ &= 1.00245 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

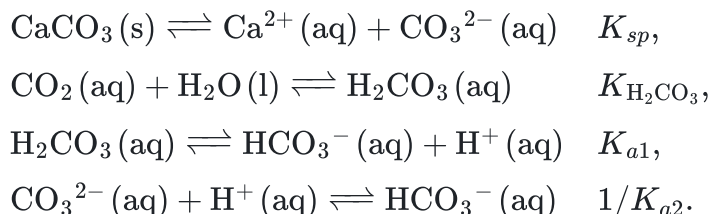
$$\boxed{S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.5

所求的配平反应式为



将下列平衡相加即可得到该反应:



反应相加时, 其平衡常数相乘, 因此

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{sp}K_{\text{H}_2\text{CO}_3}K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{(4.50 \times 10^{-9})(2.00 \times 10^{-3})(2.23 \times 10^{-4})}{4.69 \times 10^{-11}}.$$

$$\boxed{K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}}$$

其活度表达式为

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}a_{\text{HCO}_3^-}^2}{a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}.$$

按此处采用的浓度约定, 其计算表达式为

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}.$$

6.6

令 $x = [\text{Ca}^{2+}]$ 。若碳酸氢根是占主导地位的阴离子，由电中性条件可得

$$[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x.$$

于是，由主要平衡得到

$$K_{\text{eq}} \simeq \frac{x(2x)^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]},$$

因此

$$x \simeq \left(\frac{K_{\text{eq}}[\text{CO}_2(\text{aq})]}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{(4.27932 \times 10^{-5})(1.2384 \times 10^{-5})}{4} \right)^{1/3} = 5.09791 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

这一近似给出

$$[\text{Ca}^{2+}] \simeq (5.09791 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = \boxed{20.4 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

为保留所有给定的平衡，采用完整的电荷平衡式

$$2x + h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-],$$

并结合

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}, \quad x = \frac{K_{sp}h^2}{K_{a2}A}.$$

代入后得到一个方程：

$$\frac{2K_{sp}h^2}{K_{a2}A} + h = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

其正解为

$$h = 5.45130 \times 10^{-9} \text{ M}, \quad x = 5.16232 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

相应的阴离子浓度为

$$\begin{aligned} &= 1.01320 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.71702 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.83442 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

因此，完整的平衡计算给出

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = (5.16232 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

碳酸氢根占主导地位的近似使计算结果比此结果低约 1.25%。

6.7

将 6.6 中的电荷平衡式重排，

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

因此，对于指定的碳酸钙—二氧化碳—水体系，

$$\text{碱度} = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

采用完整的平衡计算结果，

$$\text{碱度} = 2(5.16232 \times 10^{-4}) = 1.03246 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

$$\boxed{\text{碱度} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

若改用近似的钙离子浓度，则得到

$$\boxed{\text{碱度} \simeq 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

6.8

换算测得的钙离子浓度：

$$x = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{100 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{40.1 \text{ g mol}^{-1}} = 2.49377 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

碳酸钙饱和条件确定了碳酸根浓度：

$$D = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{x} = \frac{4.50 \times 10^{-9}}{2.49377 \times 10^{-3}} = 1.80450 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

由第二级酸的电离可得，

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{Dh}{K_{a2}}.$$

因此，完整的电荷平衡式为

$$2x + h = \frac{Dh}{K_{a2}} + 2D + \frac{K_w}{h},$$

或

$$\left(\frac{D}{K_{a2}} - 1\right)h^2 - (2x - 2D)h + K_w = 0.$$

与题目所述高 CO_2 含量的水相对应的根给出

$$h = 1.29536 \times 10^{-7} \text{ M}, \quad [\text{HCO}_3^-] = 4.98397 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

此时，利用 6.5 中的平衡可确定以分子形式溶解的二氧化碳浓度：

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{x[\text{HCO}_3^-]^2}{K_{\text{eq}}} = \frac{(2.49377 \times 10^{-3})(4.98397 \times 10^{-3})^2}{4.27932 \times 10^{-5}} = 1.44755 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

应用亨利定律，

$$p_{\text{CO}_2} = p^\circ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{K_{\text{CO}_2}} = (1.01 \times 10^5) \frac{1.44755 \times 10^{-3}}{3.44 \times 10^{-2}} = 4.25007 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

$$\boxed{p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

采用更简单的近似 $[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x$,

$$p_{\text{CO}_2} \simeq p^\circ \frac{4x^3}{K_{\text{eq}}K_{\text{CO}_2}} = \boxed{4.26 \times 10^3 \text{ Pa}}.$$

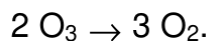
无需知道上方气相空间的体积：水相的平衡组成决定了所需的平衡分压。

解答已与官方解答核对。

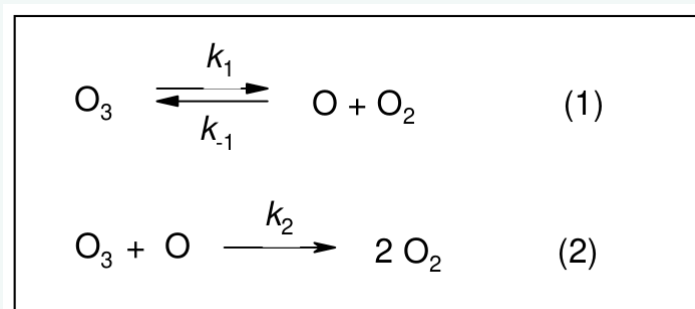
题目 7：臭氧的动力学行为

臭氧 (O_3) 是氧的一种存在形式。它是平流层中的一种天然组分，在那里保护地球免受危害生命的紫外辐射。臭氧吸收这一区域的光后，会转化为氧分子。

臭氧分解的总反应为：



所提出的机理之一可表示为：



其中， k_1 、 k_{-1} 和 k_2 为速率常数。

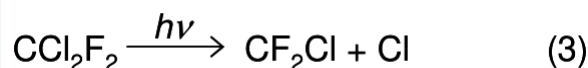
7.1 根据上述机理，假设步骤 2 不可逆，写出 t 时刻 O_3 、 O_2 和 O 生成（或消耗）的微分速率方程。

7.2 作出适当的假设可以简化速率定律的推导。假设 O 原子的浓度迅速达到平衡，则可由反应 (1) 的平衡常数求出其浓度。第二步为速率决定步骤。在这一平衡近似下，推导 O_3 消耗的微分速率方程，将其表示为 O_2 和 O_3 浓度的函数。

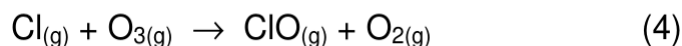
7.3 另一种常用的假设是氧原子的生成速率与消耗速率相等（称为稳态）。在稳态近似下，即 $d[\text{O}]/dt = 0$ ，证明速率方程为：

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

高层大气中臭氧被破坏 ($2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$) 的一条途径由氟利昂催化。例如，当 CCl_2F_2 （氟利昂-12）迁移到高层大气时， CCl_2F_2 的紫外光解可按下列反应产生 Cl 原子：



7.4 氯原子可以催化臭氧的破坏。所提出的 Cl 催化机理中，缓慢的第一步如下：



假设该机理包含两个步骤，提出机理中的第二步。

7.5 Cl 催化臭氧破坏反应的活化能为 2.1 kJ mol^{-1} ，而无催化剂时该反应的活化能为 14.0 kJ mol^{-1} 。估算在 25°C 时，催化反应与非催化反应的速率常数之比。假设两个反应的指前因子相同。

答案

• 7.1

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + 2k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}].\end{aligned}$$

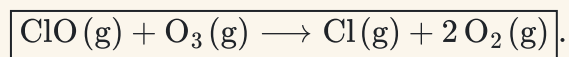
• 7.2 若直接将平衡时的正、逆反应速率相消，则有

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}.$$

• 7.3

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

• 7.4



• 7.5

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2$$

——这是一个约为 120 的无量纲比值。

解答

机理中出现的各物种如下所示。

化学式	名称	SMILES
O ₃	臭氧	O=[O+][O-]
O ₂	氧气	O=O
O	氧原子	[O]
Cl	氯原子	[Cl]
ClO	一氧化氯自由基	Cl[O]
CCl ₂ F ₂	二氯二氟甲烷（氟利昂-12）	FC(F)(Cl)Cl
CF ₂ Cl	氯二氟甲基自由基	F[C](F)Cl

臭氧的 SMILES 表示其一个共振式；实际分子呈折线形，氧—氧键彼此等价。这些 SMILES 未指定电子自旋态，包括氧分子的三重态基态。反应 (3) 所示的光解涉及碳—氯键的均裂，成键电子分别归属于两个自由基碎片，每个碎片获得一个电子。

7.1

对于基元反应



定义反应事件的速率为

$$v_1 = k_1[\text{O}_3], \quad v_{-1} = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2], \quad v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}].$$

步骤 (1) 每发生一次正向反应，就消耗一个臭氧分子，并生成一个氧原子和一个氧分子。逆向反应的作用恰好相反。步骤 (2) 每发生一次反应，就消耗一个臭氧分子和一个氧原子，并生成两个氧分子。因此，

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -v_1 + v_{-1} - v_2, \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= v_1 - v_{-1} + 2v_2, \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2. \end{aligned}$$

代入各速率表达式，即得答案中的三个展开后的方程。

利用原子守恒进行检验，有

$$\frac{d}{dt}(3[\text{O}_3] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}]) = 0.$$

若浓度以 mol L^{-1} 表示，则 k_1 的单位为 s^{-1} ，而 k_{-1} 和 k_2 的单位为 $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

7.2

步骤 (1) 达到平衡时，

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2],$$

所以

$$K_c = \frac{[\text{O}][\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad [\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}.$$

在 7.1 的臭氧物料衡算式中，直接按平衡关系 $v_1 = v_{-1}$ 将两项相消，得到

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{eq}}.$$

因此，

$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}}.$$

此表达式对臭氧为二级，对氧气为负一级。此处采用的平衡速率相消与接下来施加的稳态条件不同。

7.3

氧原子的稳态条件为

$$0 = \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - (k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3])[\text{O}].$$

由此可得,

$$[\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

同一条件也可写为

$$v_1 - v_{-1} = v_2.$$

将其代入臭氧物料衡算式, 得到

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 = 2v_2.$$

于是,

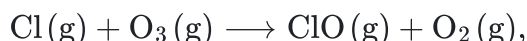
$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

系数 2 源于化学计量关系: 步骤 (2) 消耗一个臭氧分子, 而步骤 (1) 的净正向反应又消耗另一个臭氧分子, 以补充步骤 (2) 中消耗的氧原子。

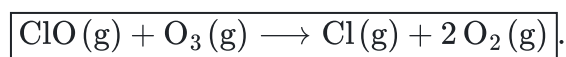
7.4

第二步必须消耗一氧化氯中间体, 使氯催化剂再生, 并使总反应成为 $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$ 。

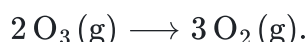
从所要求的总反应中减去给定的第一步,



得到



将这两步相加, Cl 和 ClO 均被消去, 剩下



所提出的步骤中, 一个氯原子和四个氧原子均守恒。氯得到再生, 因此是催化剂; 一氧化氯先生成, 随后被消耗, 因此是中间体。

7.5

阿伦尼乌斯方程为

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

由于假设指前因子相等,

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT}\right).$$

活化能之差和温度分别为

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= (14.0 - 2.1) \text{ kJ mol}^{-1} = 11900 \text{ J mol}^{-1}, \\ T &= 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}.\end{aligned}$$

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

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp \left[\frac{11900 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = e^{4.8007} = 121.6.$$

因此,

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2.$$

解答已与官方解答核对。

题目 8：蛋白质折叠

大多数蛋白质在受热或化学作用而变性时，通常只以天然态 (N) 和去折叠态 (U) 两种形式存在，不存在浓度可观且与天然态和去折叠态处于平衡的其他稳定中间态。对于这些蛋白质，折叠—去折叠平衡可用以下简单的化学方程式描述：



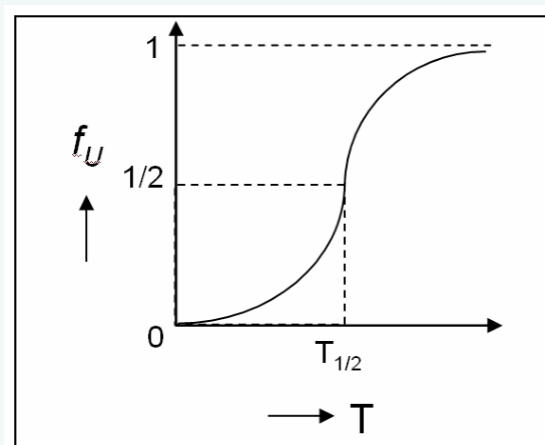
其中，N 和 U 分别表示蛋白质的折叠态（天然态）和去折叠态（变性态）。 $K(T)$ 为该过程在绝对温度 T 下的平衡常数。

8.1 当平衡时天然态和变性态的比例相等，该过程的平衡常数是多少？

8.2 当平衡时天然态和变性态的比例相等，该过程的标准自由能变化 ($\Delta G^\circ(T)$) 是多少？用 SI 单位表示答案。

8.3 若 $(C_N)_{\text{eq}}$ 和 $(C_U)_{\text{eq}}$ 分别表示溶液中 N 和 U 的平衡浓度， C 为蛋白质的总浓度，则在平衡条件下，去折叠蛋白质占蛋白质总量的分数为 $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$ 。推导用平衡常数 K 表示 f_U 的表达式。在答题纸上写出完整的推导过程。

通过升高溶液温度使蛋白质变性时，去折叠蛋白质的分数随温度升高而增大，如下图所示。



变性曲线的中点对应于 $f_U = \frac{1}{2}$ 和 $T = T_{1/2}$ 。后者通常称为变性温度。温度高于 $T_{1/2}$ 时， f_U 增大至 $\frac{1}{2}$ 以上；而温度低于 $T_{1/2}$ 时， f_U 减小至 $\frac{1}{2}$ 以下。

8.4 在温度低于和高于 $T_{1/2}$ 时， $\Delta G^\circ(T)$ 的正负号分别是什么？从以下选项中选择答案。

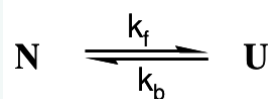
a) 在低于和高于 $T_{1/2}$ 时均为负。

- b) 在低于和高于 $T_{1/2}$ 时均为正。
- c) 在低于 $T_{1/2}$ 时为正，但在高于 $T_{1/2}$ 时为负。
- d) 在低于 $T_{1/2}$ 时为负，但在高于 $T_{1/2}$ 时为正。

8.5 当温度 (i) 升高至 $T_{1/2}$ 以上和 (ii) 降低至 $T_{1/2}$ 以下时，该过程的标准吉布斯自由能变化如何改变？从以下选项中选择答案。

- a) 两种情况下均减小。
- b) 两种情况下均增大。
- c) 在升高至 $T_{1/2}$ 以上时增大，但在降低至 $T_{1/2}$ 以下时减小。
- d) 在升高至 $T_{1/2}$ 以上时减小，但在降低至 $T_{1/2}$ 以下时增大。

蛋白质去折叠与再折叠的动力学近年来已成为一个研究热点。我们可以将该过程的化学方程式改写如下：



其中， k_f 和 k_b 分别表示正向和逆向反应的速率常数，假定正向和逆向过程都是遵循一级反应动力学的基元步骤。

8.6 对于上述用于描述蛋白质折叠—去折叠过程的简单化学方程式和基元动力学步骤，平衡常数 K 与速率常数 k_f 和 k_b 之间有什么关系？

8.7 推导总过程的速率方程，即仅用速率常数、 C_U 和 $(C_U)_{eq}$ 表示 dC_U/dt 。

题目译自官方英文原文。

答案

- **8.1:** $K = 1$ ，无量纲。
- **8.2:** $\Delta G^\circ(T) = 0 \text{ J mol}^{-1}$ 。
- **8.3:** $f_U = \frac{K}{1 + K}$ 。
- **8.4:** (c) — 低于 $T_{1/2}$ 时为正，高于 $T_{1/2}$ 时为负。
- **8.5:** (d) — 相对于在 $T_{1/2}$ 时的值， ΔG° 在加热至中点温度以上时减小，在冷却至中点温度以下时增大。
- **8.6:** $K = \frac{k_f}{k_b}$ 。
- **8.7:** $\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b)[(C_U)_{eq} - C_U]$ 。

解答

下文始终以去折叠过程 $N \rightarrow U$ 为正向过程。这些标记表示同一种蛋白质的天然构象和去折叠构象。题目未指定其分子结构，因此无法为其指定唯一的 SMILES；普通 SMILES 也不能描述折叠构象。

8.1

对于两态平衡 $N \rightleftharpoons U$ ，在此处采用的浓度模型中，平衡常数为

$$K(T) = \frac{(C_U)_{\text{eq}}}{(C_N)_{\text{eq}}}.$$

比例相等意味着浓度相等，因此

$$\boxed{K(T) = 1}.$$

该比值无量纲，因此 K 也无量纲。

8.2

标准反应吉布斯能与平衡常数满足

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

代入 $K = 1$ ，得

$$\boxed{\Delta G^\circ(T) = -RT \ln 1 = 0 \text{ J mol}^{-1}}.$$

8.3

由蛋白质总浓度守恒，得

$$C = (C_N)_{\text{eq}} + (C_U)_{\text{eq}}.$$

由于

$$(C_U)_{\text{eq}} = K(C_N)_{\text{eq}},$$

去折叠蛋白质的分数为

$$\begin{aligned} f_U &= \frac{(C_U)_{\text{eq}}}{(C_N)_{\text{eq}} + (C_U)_{\text{eq}}} \\ &= \frac{K(C_N)_{\text{eq}}}{(1 + K)(C_N)_{\text{eq}}} \\ &= \boxed{\frac{K}{1 + K}}. \end{aligned}$$

等价地，

$$K = \frac{f_U}{1 - f_U}.$$

8.4

在低于变性中点的温度下，

$$f_U < \frac{1}{2} \implies K = \frac{f_U}{1 - f_U} < 1.$$

因此 $\ln K < 0$ ，且由于 $R, T > 0$ ，

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K > 0.$$

在高于中点的温度下,

$$f_U > \frac{1}{2} \implies K > 1 \implies \Delta G^\circ(T) < 0.$$

因此答案为 (c):

$$\begin{cases} \Delta G^\circ(T) > 0, & T < T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) = 0, & T = T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) < 0, & T > T_{1/2}. \end{cases}$$

8.5

在 $T_{1/2}$ 时, 两种状态的分子数相等, 因此 $K = 1$ 且 $\Delta G^\circ = 0$ 。

(i) 加热至 $T_{1/2}$ 以上使去折叠蛋白质的分数增大, 得到 $K > 1$ 。因此, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 变为负值: 它相对于中点处的值减小。

(ii) 冷却至 $T_{1/2}$ 以下使去折叠蛋白质的分数减小, 得到 $K < 1$ 。因此, ΔG° 变为正值: 它相对于中点处的值增大。

因此, 题目所要求的选项为

$$\boxed{(d)}.$$

8.6

一级正向反应和逆向反应的速率为

$$r_f = k_f C_N, \quad r_b = k_b C_U.$$

平衡时, 这两个速率相等:

$$k_f (C_N)_{\text{eq}} = k_b (C_U)_{\text{eq}}.$$

整理得

$$K = \frac{(C_U)_{\text{eq}}}{(C_N)_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}.$$

两个一级反应速率常数的 SI 单位均为 s^{-1} , 因此它们的比值无量纲。

8.7

在恒定温度下, 去折叠蛋白质的净生成速率为

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C_N - k_b C_U.$$

蛋白质总浓度守恒:

$$C_N + C_U = C.$$

代入 $C_N = C - C_U$, 得

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C - (k_f + k_b) C_U.$$

平衡时, 导数为零, 因此

$$k_f C = (k_f + k_b) (C_U)_{\text{eq}}.$$

消去 C , 得到所求的速率方程:

$$\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b) [(C_U)_{eq} - C_U].$$

该方程正确地预测：当 C_U 低于平衡浓度时，它会增大；当其高于平衡浓度时，它会减小。当浓度以 mol m^{-3} 表示时，速率的单位为 $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ 。

解答已与官方解答核对。