

IChO 2007

理论题与解答 · 俄罗斯联邦莫斯科 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2007/

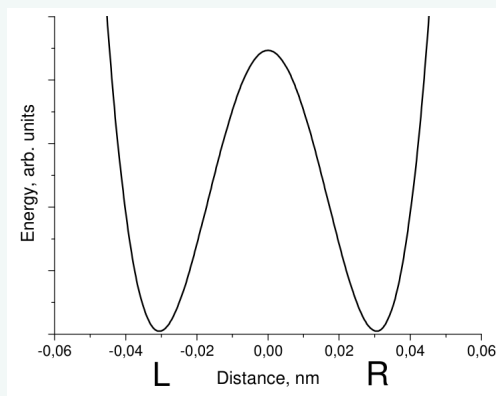
题目 1: 质子隧穿

质子穿过能垒的隧穿是一种重要效应，在许多含氢键的复杂物种（DNA、蛋白质等）中都可以观察到。丙二醛是能够发生分子内质子转移的最简单分子之一。

1.1 写出丙二醛的结构简式，并画出其两种能与丙二醛处于平衡的异构体的结构。

1.2 在水溶液中，丙二醛是一种弱酸，其酸性强度与乙酸相近。指出具有酸性的氢原子。解释其酸性（在答题纸上选择一个选项）。

下图给出了分子内质子转移的能量曲线（能量随质子运动距离（单位为 nm）的变化关系）。能量曲线呈对称的双势阱形状。

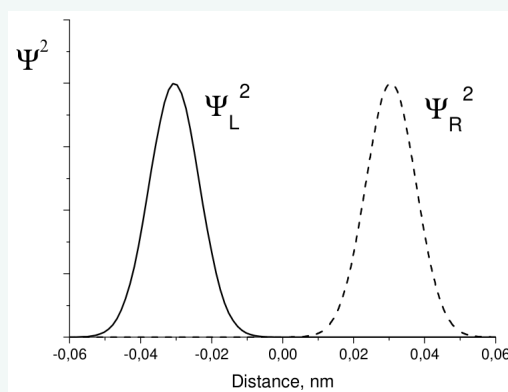


1.3 画出与此曲线上两个极小值相对应的结构。

一个质子在两个原子之间离域，并以角频率 $\omega = 6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 在两个极小值位置 L 和 R 之间振荡。质子的概率密度随时间的变化如下：

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t)],$$

波函数 $\Psi_L(x)$ 和 $\Psi_R(x)$ 分别描述局域于左势阱和右势阱中的质子：



1.4 写出三个时刻的概率密度表达式：(a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$ 。画出这三个函数的示意图。

1.5 无需计算，确定在 $t = \pi/(2\omega)$ 时在左势阱中找到质子的概率。

1.6 质子从一个势阱移至另一个势阱需要多长时间？质子在转移过程中的平均速率是多少？

1.7 根据能量曲线，估算形成氢键的质子的位置不确定度。估算质子速率的最小不确定度。将此值与 1.6 中所得的值比较，并对质子隧穿得出结论（在答题纸上选择一个选项）。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: 丙二醛（亦称丙烷二醛）， $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ，SMILES 为 O=CCC=O 。其两种烯醇式几何异构体为 (Z)-3-羟基丙-2-烯醛， $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$ ，以及 (E)-3-羟基丙-2-烯醛， $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$ 。
- 1.2: 中央 CH_2 基团上的两个等价氢原子中的任意一个都可发生第一级解离。在烯醇式中，相应的酸性氢位于 OH 上。其共轭碱为丙二醛烯醇负离子， $\text{O}=\text{C}[\text{CH}^-]\text{C}=\text{O}$ ，负电荷在两个羰基上离域，使其得到稳定。

- **1.3:** 两个极小值对应于 **(Z)-3-羟基丙-2-烯醛** 的两种等价的、具有分子内氢键的排列：L, $\text{O}=\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$, 以及 R, $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 。在保持重原子骨架固定的情况下, L 中的质子与左侧氧原子成键, R 中的质子与右侧氧原子成键; 双键随之发生转移。
- **1.4:**
 - (a) $\Psi^2(x, 0) = \Psi_{\text{L}}^2(x)$: 左侧的峰。
 - (b) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_{\text{L}}^2(x) + \Psi_{\text{R}}^2(x)]$: 两个相同的峰, 每个峰均缩放为原来的一半。
 - (c) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_{\text{R}}^2(x)$: 右侧的峰。
- **1.5:** $P_{\text{L}} = 1/2 = 50\%$ 。
- **1.6:** $t_{\text{transfer}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s} = 4.85 \text{ ps}$; 由图估算的平均转移速率为 $\bar{v} \approx 12 \text{ m s}^{-1}$ 。
- **1.7:** 以完整间距作为位置不确定度的尺度, $\Delta x \sim 0.060 \text{ nm}$, 可得 $\Delta v_{\text{min}} \sim 5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$, 约为平均转移速率的 40 倍。对于两个概率相等的窄峰, 严格按均方根偏差估算可得约 $1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$ 。因此, 无法用具有精确定值的经典速度和轨迹来描述这种隧穿转移。

解答

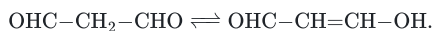
1.1 一 丙二醛及其烯醇式异构体

丙二醛的三碳链两端各含有一个醛基:



其名称为**丙烷二醛**, 也称**丙二醛**, SMILES 为 $\text{O}=\text{CCC}=\text{O}$ 。

醛基可利用中央碳原子上的一个氢发生酮式-烯醇式互变异构:



产物 **3-羟基丙-2-烯醛** 的碳碳双键上, 每个碳原子均连接两个不同的取代基, 因此它有两种几何异构体:

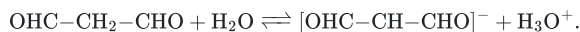
异构体	SMILES	绘图要求
(Z)-3-羟基丙-2-烯醛	$\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$	将 CHO 和 OH 取代基置于碳碳双键的同侧。
(E)-3-羟基丙-2-烯醛	$\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$	将 CHO 和 OH 取代基置于碳碳双键的两侧。

二者均可通过互变异构与丙二醛相互转化。在对称的起始分子的不同端发生烯醇化, 不会产生额外的、不同的构造异构体。

1.2 一 酸性氢与共轭碱的稳定化

在二醛结构中, 标出中央 CH_2 碳原子上的一个氢。解离前, 这两个氢是等价的; 失去其中任意一个都会得到相同的共轭碱。

水溶液中的解离可表示为



这里, 水的 SMILES 为 O , 水合氢离子的 SMILES 为 $[\text{OH}3+]$, 阴离子为**丙二醛烯醇负离子**, 用 $\text{O}=\text{C}[\text{CH-}]\text{C}=\text{O}$ 表示。

该阴离子有三个主要的共振贡献式:

形式负电荷的位置	共振贡献式的 SMILES
中央碳原子	$\text{O}=\text{C}[\text{CH-}]\text{C}=\text{O}$
左侧氧原子	$[\text{O-}]\text{C}=\text{CC}=\text{O}$
右侧氧原子	$\text{O}=\text{CC}=\text{C}[\text{O-}]$

这些是**同一个离域离子**的不同表示, 并非处于平衡的不同物种。负电荷分布在包含两个羰基的共轭骨架上, 其中负电荷位于电负性较大的氧原子上的贡献式起重要作用。这使共轭碱得到稳定, 并解释了其酸性。

在烯醇式互变异构体中, 脱去羟基上的氢会产生相同的离域共轭碱。因此, 在二醛式中, 酸性位点描述为中央碳原子上的氢; 在烯醇式中, 则为羟基上的氢。

1.3 一 两个极小值处的结构

质子在具有分子内氢键的 **(Z)-3-羟基丙-2-烯醛** 的两个氧原子之间转移。

解读以下结构时, 应保持氧-碳-碳-碳-氧骨架的空间取向相同:

极小值	结构简式	名称与 SMILES
L	$\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	(Z)-3-羟基丙-2-烯醛 , $\text{O}=\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$
R	$\text{OHC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	(Z)-3-羟基丙-2-烯醛 , $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$

绘图时, 将近似平面的链弯曲, 使两个氧原子彼此相向, 形成一个包含所转移氢原子的六元氢键环。

- **L:** 画出左侧氧原子与氢之间的共价键, 并用点线表示氢与右侧氧原子之间的氢键: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 。左侧碳氧键为单键, 右侧碳氧键为双键。
- **R:** 画出氢与右侧氧原子之间的共价键, 并用点线表示氢与左侧氧原子之间的氢键: $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 。左侧碳氧键为双键, 右侧碳氧键为单键。

碳碳双键同时发生转移。SMILES 编码了原子连接关系和烯烃的几何构型, 但朝内的构象和表示氢键的点线必须另行画出。

这两种排列在对称性上等价, 因此两个势阱的深度相同。它们并不是第 1.1 部分中的 E 和 Z 异构体。

1.4 一 概率密度与示意图

利用半角公式改写给定表达式:

$$\Psi^2(x, t) = \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_{\text{L}}^2(x) + \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_{\text{R}}^2(x).$$

(a) 当 $t = 0$ 时:

$$\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x).$$

画出题目所给的左侧峰, 其中心约位于 -0.030 nm, 保持其原有形状和高度。

(b) 当 $t = \pi/(2\omega)$ 时:

由于 $\cos(\omega t) = \cos(\pi/2) = 0$,

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2}\Psi_L^2(x) + \frac{1}{2}\Psi_R^2(x).$$

画出两个相同的峰, 中心分别约位于 -0.030 和 $+0.030$ nm。每个分量的宽度保持不变, 但高度为原来的一半, 积分面积为 $1/2$ 。

(c) 当 $t = \pi/\omega$ 时:

由于 $\cos(\omega t) = \cos \pi = -1$,

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x).$$

画出题目所给的右侧峰, 其中心约位于 $+0.030$ nm, 保持其原有形状和高度。

1.5 — 左势阱中的概率

在 $t = \pi/(2\omega)$ 时, 概率密度在两个势阱之间对称分布。总概率为一, 因此每个势阱中的概率为

$$P_L = \frac{1}{2}.$$

1.6 — 转移时间与平均速率

质子在 $t = 0$ 时从左局域态出发, 并在 $\omega t = \pi$ 时首次到达右局域态。因此,

$$t_{\text{transfer}} = \frac{\pi}{\omega} = \frac{\pi}{6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}} = \boxed{4.85 \times 10^{-12} \text{ s}}.$$

这是振荡周期的一半。

由图可知, 两个极小值的位置约为 -0.030 和 $+0.030$ nm, 因此它们的间距为

$$d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

题目要求的以距离除以时间进行的估算为

$$\bar{v} = \frac{d}{t_{\text{transfer}}} = \frac{6.0 \times 10^{-11} \text{ m}}{4.848 \times 10^{-12} \text{ s}} = 12.4 \text{ m s}^{-1} \approx \boxed{12 \text{ m s}^{-1}}.$$

精度受从图中读取距离的精度限制。

1.7 — 位置与速度的不确定度

由图可得, 质子离域的特征距离为

$$\Delta x \sim d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

利用位置-动量不确定关系,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2},$$

对于非相对论性质子, 有 $\Delta p_x = m_p \Delta v_x$ 。因此,

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m_p \Delta x}.$$

采用标准常数

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg},$$

根据图像得到的估算为

$$\Delta v_{\min} \sim \frac{1.055 \times 10^{-34}}{2(1.673 \times 10^{-27})(6.0 \times 10^{-11})} = \boxed{5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}}.$$

与第 1.6 部分比较,

$$\frac{\Delta v_{\min}}{\bar{v}} \approx \frac{525}{12.4} \approx 42.$$

这里需要区分两种相差二倍的取值约定。在精确的不确定关系中, Δx 表示**标准差**, 而不是完整的空间跨度。当两个峰对应的概率相等时, 以 ± 0.030 nm 为中心的两个窄峰所对应的位置标准差约为 0.030 nm。这一估算给出

$$\Delta v_{\min} \sim 1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1},$$

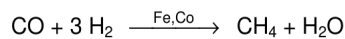
由此得到的结论相同。

速度的不确定度远大于以距离除以时间得到的速率。 因此, 第 1.6 部分给出的是一个特征转移速率, 但它并不能确定一条以精确确定的速度穿过能垒的经典轨迹。该转移过程需要用量子力学描述。

解答已与官方解答核对。

题目 2：纳米化学

铁系金属是催化 CO 加氢反应（Fischer-Tropsch 反应）的有效催化剂



催化剂（例如钴）通常以具有球形结构的固体纳米颗粒形式使用（图 1）。减小催化剂的尺寸可显著提高其催化活性。然而，不希望发生的副反应会使催化剂氧化：



反应容器中形成块体固态氧化钴。这会导致催化剂质量的不可逆损失。固态氧化钴也可能沉积在 Co(s) 的表面。在这种情况下，催化剂表面周围会形成新的球形壳层（见图 2），催化活性随之下降。

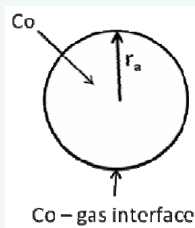


图 1

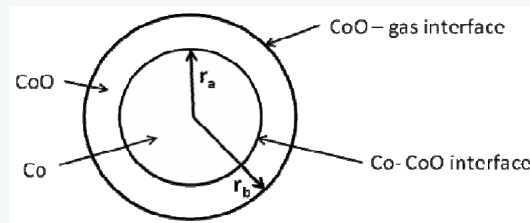


图 2

下面考察形成纳米颗粒如何影响反应 (1) 的平衡。

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r} V$$

2.1 计算 $T = 500 \text{ K}$ 时反应 (1) 的标准吉布斯能 $\Delta_r G^0(1)$ 和平衡常数。

2.2 当钴催化剂以球形颗粒（图 1）的形式分散，且半径分别为下列数值时，计算反应 (1) 的平衡常数：

- (a) 10^{-8} m ，
- (b) 10^{-9} m 。

Co-气体界面的表面张力为 0.16 J m^{-2} 。CoO 形成块体相。

将参与 Fischer-Tropsch 反应的混合气体（CO、CH₄、H₂、H₂O）通入含有钴催化剂的反应容器中。总压为 $p = 1 \text{ bar}$ ，温度为 $T = 500 \text{ K}$ 。混合气体中氢气的摩尔分数（%）为 0.15 %。

2.3 混合气体中水的摩尔分数（%）最低达到多少时，催化剂才可能发生不希望出现的自发氧化，从而使体系中出现块体固态 CoO？假设钴催化剂以下列形式存在：

- (a) 块体相
- (b) $r_a = 1 \text{ nm}$ 的球形纳米颗粒（图 1）。

2.4 在比值 $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ 和温度保持不变的条件下，为防止 Co 纳米颗粒自发氧化形成块体 CoO，你会建议：

- (a) 增大 r_a ；
- (b) 减小 r_a ；
- (c) 改变 r_a 没有影响。

现在假设固态氧化钴在钴纳米颗粒周围形成球形壳层。在这种情况下，纳米颗粒同时含有反应物（Co）和产物（CoO）（图 2）。

在以下各问中，将表面张力记为 $\sigma_{\text{CoO-gas}}$ 、 $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ ，半径记为 r_a 、 r_b ，摩尔体积记为 $V(\text{Co})$ ； $V(\text{CoO})$ 。

2.5 写出 CoO 的标准摩尔吉布斯函数表达式。

2.6 写出 Co 的标准摩尔吉布斯函数表达式。

提示。如果一个纳米颗粒被两个球形界面包围，则其中心的附加压力由下式给出

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i 、 σ_i 分别为球形界面 i 的半径和表面张力。

2.7 用 $\sigma_{\text{CoO-gas}}$ 、 $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ 、 r_a 、 r_b 、 $V(\text{Co})$ ； $V(\text{CoO})$ 和 $\Delta_r G^0(1)$ 表示反应 (1) 的标准吉布斯能 $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ 。

2.8 当 Co 开始自发氧化时，纳米颗粒中两层的半径 (图 2) 几乎相等，即 $r_a = r_b = r_0$ ，且 $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$ 。假设 $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$ 。答题纸上的哪幅图正确描述了 $\Delta_r G^0(1, r_0)$ 随 r_0 的变化关系？

2.9 在比值 $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ 和温度保持不变的条件下，为防止 Co 纳米颗粒自发形成 CoO 外层，你会选择：

- a) 增大 r_0
b) 减小 r_0
c) 改变 r_0 没有影响。

。

参考数据：

物质	ρ , g cm ⁻³	$\Delta_f G_{500}^0$, kJ mol ⁻¹
Co (固态)	8.90	
CoO (固态)	5.68	-198.4
H ₂ O (气态)		-219.1

题目译自官方英文原文。

答案

为使表达简洁，定义

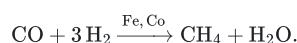
$$\sigma_o = \sigma_{\text{CoO-gas}}, \quad \sigma_i = \sigma_{\text{CoO-Co}}, \quad V_c = V(\text{Co}), \quad V_o = V(\text{CoO}).$$

- 2.1: $\Delta_r G^0(1) = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K_{\text{bulk}} = 6.88 \times 10^{-3}$ 。
- 2.2: (a) $K(10^{-8} \text{ m}) = 7.24 \times 10^{-3}$; (b) $K(10^{-9} \text{ m}) = 1.14 \times 10^{-2}$ 。
- 2.3: 水的摩尔分数阈值: (a) 21.8% ; (b) 13.1% 。高于相应阈值时，正向氧化反应自发进行。
- 2.4: (a) 增大 r_a 。
- 2.5: $G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}$ 。
- 2.6: $G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right)$ 。
- 2.7: $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b}(V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}$ 。
- 2.8: $\Delta_r G^0(1, r_0) = \Delta_r G^0(1) + A/r_0$ ，其中 $A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0$ 。曲线单调递减，向上弯曲，并在 r_0 增大时从上方趋近于 $+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 2.9: (b) 减小 r_0 ，采用 2.8 中的表面张力假设。

解答

涉及的分子物种为一氧化碳，CO，[c-]#[o+]; 甲烷，CH₄，c; 氢气，H₂，[H][H]; 以及水，H₂O，o。钴是金属固体：[co] 表示单个原子，而非其金属晶格。氧化钴(II)是离子固体：[co+2].[o-2] 表示其组成离子，但不指定其晶格。

配平后的催化反应为



本题始终考察的氧化平衡为



计算时采用

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

2.1 一块体反应的吉布斯能和平衡常数

处于标准态的单质钴和氢气的标准生成吉布斯能均为零。因此，

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1) &= \Delta_f G^0(\text{CoO}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2) - \Delta_f G^0(\text{Co}) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-198.4) + 0 - 0 - (-219.1) \\ &= +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

由于 $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$,

$$K_{\text{bulk}} = \exp\left(-\frac{20700}{8.314 \times 500}\right) = 6.88 \times 10^{-3}.$$

块体纯固体的活度为 1。将气体视为理想气体，则

$$K_{\text{bulk}} = \frac{p(\text{H}_2)/p^0}{p(\text{H}_2\text{O})/p^0} = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

因此， K 是无量纲量。

2.2 — 钴纳米颗粒的平衡常数

钴的摩尔体积为

$$V_c = \frac{M(\text{Co})}{\rho(\text{Co})} = \frac{58.93}{8.90} = 6.621 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 6.621 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

表面修正项使反应物钴的摩尔吉布斯能升高：

$$G_{\text{Co}}^0(r_a) = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a}.$$

由于氧化物产物仍为块体，

$$\Delta_r G^0(1, r_a) = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a}.$$

因此，

$$K(r_a) = K_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a RT}\right).$$

取 $\sigma_{\text{Co-gas}} = 0.16 \text{ J m}^{-2}$ ：

部分	$r_a, \text{ m}$	$2\sigma V_c/r_a, \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0(1, r_a), \text{ kJ mol}^{-1}$	$K(r_a)$
(a)	10^{-8}	0.2119	20.488	7.24×10^{-3}
(b)	10^{-9}	2.1188	18.581	1.14×10^{-2}

钴颗粒越小，其摩尔吉布斯能越大，因而越有利于氧化生成块体氧化物。

2.3 — 水的最低摩尔分数

在给定的气体组成下，

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

由于反应消耗和生成的气体分子数相等，总压相消。

当满足下列条件时，正向氧化反应在热力学上有利：

$$\Delta_r G < 0 \iff Q < K \iff x_{\text{H}_2\text{O}} > \frac{x_{\text{H}_2}}{K}.$$

因此，临界组成为

$$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{K}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0.15}{100} = 0.0015.$$

对于 **(a) 块体钴**，使用未经舍入的平衡常数，

$$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = \frac{0.0015}{0.00687714} = 0.2181,$$

所以

$$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = 21.8\%.$$

对于 **(b) $r_a = 1 \text{ nm}$ 的钴颗粒**，

$$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = \frac{0.0015}{0.0114490} = 0.1310,$$

所以

$$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = 13.1\%.$$

在这些阈值处， $\Delta_r G = 0$ ；严格而言，在给定的氢气摩尔分数下，正向氧化反应要自发进行，水的摩尔分数必须略高于相应阈值。

2.4 — 防止钴氧化生成块体氧化物

在温度和气体分压比固定时，

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

因此

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial r_a} = \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a^2} > 0.$$

增大颗粒半径会提高反应吉布斯能，从而抑制氧化：

$$\text{选择 (a): 增大 } r_a.$$

2.5 — 氧化物壳层的摩尔吉布斯函数

对于图 2 中的几何结构，氧化物壳层位于半径为 r_b 的外界面以内。其压力高于外部气体压力，差值为

$$P_{\text{CoO}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b}.$$

恒温下，近似不可压缩的相满足 $dG_m = V_m dP$ 。因此，

$$G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}.$$

2.6 — 钴内核的摩尔吉布斯函数

钴内核承受跨越两个界面产生的压力增量：

$$P_{\text{Co}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b} + \frac{2\sigma_i}{r_a}.$$

因此，

$$G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right).$$

2.7 — 具有氧化物壳层的颗粒的反应吉布斯能

从氧化物的修正项中减去钴的修正项。气体的贡献保持不变：

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b} - \left(\frac{2\sigma_o V_c}{r_b} + \frac{2\sigma_i V_c}{r_a} \right).$$

因此，

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}.$$

2.8 — 与初始半径的关系

令 $r_a = r_b = r_0$ 且 $\sigma_o = 2\sigma_i$ ：

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1, r_0) &= \Delta_r G^0(1) + \frac{4\sigma_i}{r_0} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_0} \\ &= \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_i}{r_0} (2V_o - 3V_c). \end{aligned}$$

氧化物的摩尔体积为

$$V_o = \frac{58.93 + 16.00}{5.68} = 13.192 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

因此，

$$2V_o - 3V_c = 2(13.192) - 3(6.621) = 6.520 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} > 0.$$

定义

$$A = 2\sigma_i (2V_o - 3V_c) > 0.$$

所求函数为

$$\Delta_r G^0(1, r_0) = 20.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{A}{r_0},$$

其中 A/r_0 采用相容的单位。

其导数为

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dr_0} = -\frac{A}{r_0^2} < 0, \quad \frac{d^2\Delta_r G^0}{dr_0^2} = \frac{2A}{r_0^3} > 0.$$

所需图像以 $r_0 > 0$ 为横轴，以 $\Delta_r G^0(1, r_0)$ 为纵轴。在半径较小时，曲线陡峭下降，向上弯曲，随后逐渐变平，并从上方趋近于水平渐近线

$$\Delta_r G^0 = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

。在给定的数学模型内，当 $r_0 \rightarrow 0^+$ 时，它趋于 $+\infty$ 。

2.9 — 防止钴形成氧化物壳层

在 2.8 的假设下，

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) + \frac{A}{r_0} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}, \quad A > 0.$$

在温度和气体比例固定时，减小 r_0 会增大正的贡献项 A/r_0 。这使氧化物壳层的形成在热力学上更不利。

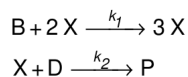
选择 (b): 减小 r_0 。

解答已与官方解答核对。

题目 3：不稳定的化学反应

许多化学反应表现出不稳定的动力学行为。在不同条件（浓度和温度）下，这类反应可以按不同模式进行：稳定、振荡或混沌。这些反应大多包含自催化基元步骤。

考虑一个包含自催化步骤的简单反应机理：



(B 和 D 是反应物, X 是中间体, P 是产物)。

3.1 写出这一两步机理的总反应方程式。写出 X 的速率方程。

3.2 利用稳态近似推导反应速率方程。求出以下反应级数:

(i) 对 B 的分反应级数;

(ii) 对 D 的分反应级数;

(iii) 反应的总级数。

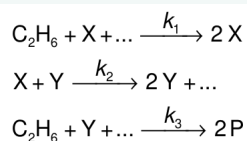
设反应在开放体系中进行, 不断向混合物中加入反应物 B 和 D, 使其浓度保持恒定且相等: $[\text{B}] = [\text{D}] = \text{const.}$

3.3 不求解动力学方程, 画出下列情况下的动力学曲线 $[\text{X}](t)$:

$$1) [\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}; \quad 2) [\text{X}]_0 < \frac{k_2}{k_1}.$$

3.4 不求解动力学方程, 画出反应在密闭容器中进行时的动力学曲线 $[\text{X}](t)$, 初始浓度为: $[\text{B}]_0 = [\text{D}]_0$, $[\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}$ 。

具有多种中间体的反应可能表现出复杂得多的动力学行为。考虑乙烷在氧气中冷焰燃烧的一个简化反应机理:



在特定条件下, 该反应表现出振荡行为:

中间体为过氧化物 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 和醛 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, P 为稳定产物。

3.5 确定 X、Y 和 P。填补反应机理中的空白。

不稳定反应的行为通常受温度控制, 因为温度会影响速率常数。在上述氧化机理中, 只有当 $k_1 \geq k_2$ 时才可能发生浓度振荡。实验测得的阿伦尼乌斯方程参数如下:

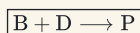
步骤	$A, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_A, \text{kJ mol}^{-1}$
1	1.0×10^{11}	90
2	3.0×10^{12}	100

3.6 可能出现振荡状态的最高温度是多少? 写出计算过程。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1



$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}].$$

- 3.2 在非零稳态分支上,

$$[\text{X}]_{\text{ss}} = \frac{k_2[\text{D}]}{k_1[\text{B}]}, \quad v = \frac{k_2^2}{k_1} \frac{[\text{D}]^2}{[\text{B}]}.$$

对 B 的反应级数为 -1, 对 D 的反应级数为 2, 总反应级数为 1。

- 3.3 记 $K = k_2/k_1$ 。1. 当 $[\text{X}]_0 > K$ 时, 曲线持续上升, 凹向上, 并在理想化模型中于有限时间内趋于无穷大。2. 当 $0 < [\text{X}]_0 < K$ 时, 曲线持续下降并趋于零。如果初始浓度高于 $K/2$, 曲线先凹向下, 在 $K/2$ 处经过拐点, 随后凹向上; 如果初始浓度等于或低于 $K/2$, 则此后曲线凹向上。
- 3.4 曲线从 $[\text{X}]_0$ 开始上升, 达到唯一的极大值后下降, 并趋近水平渐近线

$$[\text{X}]_{\infty} = [\text{X}]_0.$$

- 3.5 采用保持碳骨架不变的结构归属:

物种	名称	化学式	SMILES
X	乙基过氧化氢	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	ccoo
Y	乙醛 (醋醛)	CH_3CHO	cc=O
P	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	cco

各空白依次为**氧气** O₂, o=o; **水** H₂O, o; 以及**水** H₂O, o。完整配平的反应机理见下文。

• 3.6

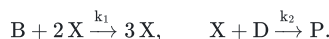
$$T_{\max} = \frac{10\,000}{R \ln 30} \approx 354 \text{ K} \quad (\text{约 } 81^\circ\text{C}).$$

解答

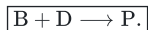
3.1

在第一个反应机理中, B、D、X 和 P 都是未指明具体身份的物种, 因此无法给出其分子名称和 SMILES。

各步骤为



将它们相加并消去中间体, 得到



由于这些步骤是基元步骤, 其速率为

$$v_1 = k_1[\text{B}][\text{X}]^2, \quad v_2 = k_2[\text{X}][\text{D}].$$

第一步每发生一次, **净生成一个 X**, 而第二步消耗一个。因此,

$$\boxed{\frac{d[\text{X}]}{dt} = (3 - 2)v_1 - v_2 = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}].}$$

3.2

稳态近似令中间体的净生成速率近似等于零:

$$0 \simeq [\text{X}] (k_1[\text{B}][\text{X}] - k_2[\text{D}]).$$

除零浓度解外, 非零定态浓度为

$$[\text{X}]_{\text{ss}} = \frac{k_2[\text{D}]}{k_1[\text{B}]}.$$

代入产物生成速率, 得到

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{D}][\text{X}]_{\text{ss}} = \boxed{\frac{k_2^2 [\text{D}]^2}{k_1 [\text{B}]}.$$

因此:

$$\boxed{n_{\text{B}} = -1, \quad n_{\text{D}} = 2, \quad n_{\text{overall}} = -1 + 2 = 1.}$$

另一个定态分支 $[\text{X}] = 0$ 对应的反应速率为零。非零分支给出了题目所要求的形式上的速率定律, 不过当反应物浓度保持不变时, 该分支是不稳定的, 如下一个小题所示。

3.3

定义

$$x = [\text{X}], \quad x_0 = [\text{X}]_0, \quad C = [\text{B}] = [\text{D}] > 0, \quad K = \frac{k_2}{k_1}.$$

这里 K 具有浓度单位。动力学方程变为

$$\dot{x} = Ck_1x(x - K).$$

定态浓度为 $x = 0$ 和 $x = K$ 。无需求解方程, 即可根据 $\dot{x}$ 的正负确定变化方向。

每幅示意图均以时间为横轴, 以 x 为纵轴。

情况 1: $x_0 > K$ 。

因子 x 和 $x - K$ 均为正, 因此 x 增大。此外,

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x} > 0.$$

因此, 曲线从高于 K 的位置出发, 持续上升, 且越来越陡。其无界增长发生在有限时间内: 由于 $x \geq x_0$,

$$\dot{x} \geq Ck_1 \left(1 - \frac{K}{x_0}\right) x^2,$$

所以 $1/x$ 的下降速率至少为某个固定的正值, 直至降为零。因此, 理想化示意曲线在有限时刻具有一条竖直渐近线。

情况 2: $0 < x_0 < K$ 。

此时 $\dot{x} < 0$, 因此浓度下降。它渐近地趋于零, 曲线逐渐变平并趋近时间轴。

曲线的凹向可由下式确定:

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x}.$$

由于 $\dot{x} < 0$:

- 当 $K/2 < x < K$ 时, 曲线凹向下。
- 在 $x = K/2$ 处, 曲线有一个拐点。

- 当 $0 < x < K/2$ 时, 曲线凹向上。

因此, 初始浓度高于 $K/2$ 时, 得到的是具有一个拐点的下降曲线; 初始浓度等于或低于 $K/2$ 时, 此后的曲线凹向上。

为完整起见, $x_0 = 0$ 时浓度始终为零, $x_0 = K$ 时浓度始终恰好为 K 。后一个定态是不稳定的: 向上的微小偏离会不断增大, 而向下的微小偏离则会使浓度趋于零。

3.4

在密闭容器中, 令

$$b = [\text{B}], \quad d = [\text{D}], \quad x = [\text{X}], \quad b_0 = d_0 = C_0.$$

各方程为

$$\dot{b} = -v_1, \quad \dot{d} = -v_2, \quad \dot{x} = v_1 - v_2.$$

所以

$$\frac{d}{dt}(x + b - d) = 0.$$

利用反应物初始浓度相等这一条件,

$$\boxed{x + b - d = x_0, \quad x = x_0 + d - b.}$$

初始时,

$$\dot{x}_0 = C_0 x_0 (k_1 x_0 - k_2) > 0,$$

因此浓度上升。

此后浓度不可能越过 x_0 而降至其下方: 在任何满足 $x = x_0$ 的时刻, 守恒关系要求 $b = d$, 因此, 只要还有反应物剩余, 就有

$$\dot{x} = b x_0 (k_1 x_0 - k_2) > 0$$

成立。

由于 $x \geq x_0 > 0$, 两种反应物都不断被消耗, 浓度趋于零。例如,

$$\dot{b} \leq -k_1 x_0^2 b, \quad \dot{d} \leq -k_2 x_0 d.$$

由守恒关系于是得到

$$\boxed{x_\infty = x_0.}$$

曲线恰有一个极大值。在驻点处, $v_1 = v_2 = v > 0$, 并且

$$\ddot{x} = -k_1 v x^2 + k_2 v x = v x (k_2 - k_1 x) < 0,$$

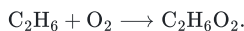
因为 $x \geq x_0 > K$ 。因此, 每个驻点都是严格极大值点; 其间不可能出现极小值。

所要求的示意曲线从 x_0 出发, 上升至唯一一个切线水平的峰值, 然后下降并逐渐变平, 从上方趋近 x_0 。所给条件不能确定曲线初始的凹向。

3.5

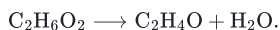
乙烷的化学式为 C_2H_6 , SMILES 为 `cc`。

在第一步中, 一个乙烷分子转化为一个额外生成的 X 分子。加入氧气, 得到



因此, X 是过氧化物。保留乙烷的碳骨架, 得到**乙基过氧化氢**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$, `ccoo`。

第二步净消耗一个过氧化物分子, 并净生成一个另一种中间体的分子。配平后的关系为



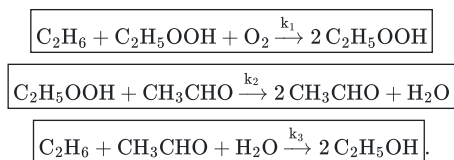
因此, Y 是醛类中的**乙醛**, CH_3CHO , `cc=O`, 缺失的产物是水。

在第三步中, 乙烷、乙醛与加入的水合计具有如下组成:



其中含有四个碳原子、十二个氢原子和两个氧原子。因此, 两个 P 分子中, 每个分子的分子式均为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。保持碳骨架不变的产物为**乙醇**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, `cco`。

因此, 完整的反应机理为



这三个方程式中的碳、氢、氧原子数均守恒。将它们相加后, 两种中间体和水均被消去, 得到总的部分氧化反应:



3.6

阿伦尼乌斯方程为

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right).$$

因此

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{RT}\right) = \frac{1}{30} \exp\left(\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

所给条件 $k_1 \geq k_2$ 要求

$$\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \geq \ln 30.$$

所以,

$$T \leq \frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{R \ln 30}.$$

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

$$T_{\max} = \frac{10\,000}{8.314 \ln 30} \text{ K} = 353.6 \text{ K}.$$

由此得

$$T_{\max} \approx 354 \text{ K} \approx 81^\circ \text{C}.$$

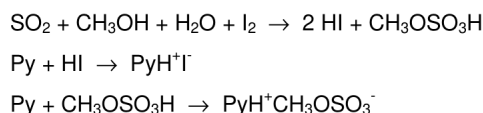
这是所给必要条件允许的温度上限; 仅凭这一条件, 并不能保证在每个更低的温度下都会出现振荡。

解答已与官方解答核对。

题目 4: 费歇尔滴定法测定水分

费歇尔滴定法测定水分

经典费歇尔法测定水分时, 用含有过量 SO_2 和吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py) 的碘甲醇溶液——费歇尔试剂, 滴定样品的甲醇溶液 (或悬浊液)。滴定过程中发生下列反应:



碘含量通常以与 1 cm^3 滴定剂溶液反应的水的毫克数表示 (以下记为 T , mg cm^{-3}), 即与 1.00 cm^3 碘溶液反应的水的质量 (mg)。T 通过滴定已知含水量的样品来实验测定。例如, 样品可以是水合物, 也可以是水的甲醇标准溶液。在后一种情况下, 应考虑到甲醇本身可能含有一定量的水。

所有计算均请使用精确到小数点后 2 位的原子量。

4.1 有时在不含甲醇的吡啶介质中进行水分滴定。在这种情况下, I_2 与 SO_2 和 H_2O 将如何反应? 写出配平的反应方程式。

计算下列各种情况下碘溶液的 T 值:

4.2 滴定 1.352 g 二水合酒石酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 时, 消耗了 12.20 cm^3 费歇尔试剂溶液。

4.3 将已知质量的水 (21.537 g) 置于 1.000 dm^3 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度。滴定 10.00 cm^3 所得溶液需要 22.70 cm^3 费歇尔试剂溶液, 而滴定 25.00 cm^3 甲醇消耗了 2.20 cm^3 碘溶液。

4.4 将 5.624 g 水用甲醇稀释至总体积为 1.000 dm^3 (溶液 A); 滴定 15.00 cm^3 费歇尔试剂 (溶液 B) 时, 消耗了 22.45 cm^3 此溶液。

随后, 将 25.00 cm^3 甲醇 (与配制溶液 A 所用的甲醇为同一批次) 与 10.00 cm^3 溶液 B 混合, 用溶液 A 滴定该混合液。消耗了 10.79 cm^3 溶液 A。

4.5 一位经验不足的分析人员试图用费歇尔试剂测定 CaO 样品中的水分含量。写出能够说明可能误差来源的反应方程式。

滴定 0.6387 g 水合物 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 时, 消耗了 10.59 cm^3 碘溶液 ($T = 15.46 \text{ mg/cm}^3$)。

4.6 除题目所给的反应外, 滴定过程中还可能发生哪些反应? 写出其中两个过程的反应方程式。

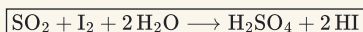
4.7 写出 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 与费歇尔试剂反应的总反应方程式。

4.8 计算水合物 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 的组成 ($x = \text{整数}$)。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1



一摩尔碘消耗两摩尔水。

- 4.2

$$T = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}$$

- 4.3

$$T \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}$$

此处采用了下文说明的稀溶液体积近似。

• 4.4

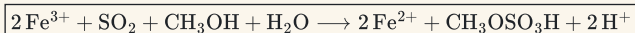
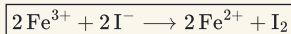
$$T \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}$$

此处采用了相同的体积近似。

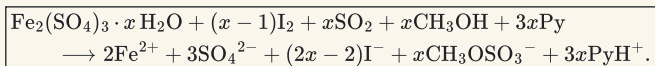
- 4.5 氧化钙中和酸时生成额外的水，导致测定结果偏高。例如，



- 4.6 铁(III)离子能氧化碘离子和二氧化硫：



- 4.7 将产物写成离子形式，可得总反应方程式



- 4.8

$$x = 9, \quad \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$$

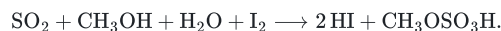
该化合物为九水合硫酸铁(III)。

解答

这里统一列出方程式中所用各物种的名称和 SMILES。离子化合物中以点号分隔的不相连 SMILES 仅描述组成，并不指定晶体结构或配位几何构型。

物种	名称	SMILES
H ₂ O	水	o
CH ₃ OH	甲醇	CO
SO ₂	二氧化硫	O=S=O
I ₂	碘	II
Py	吡啶	n1ccccc1
HI	碘化氢	[H]I
H ₂ SO ₄	硫酸	OS(=O)(=O)O
CH ₃ OSO ₃ H	硫酸氢甲酯	COS(=O)(=O)O
H ⁺	氢离子，或质子	[H+]
I ⁻	碘离子	[I-]
PyH ⁺	吡啶鎓离子	[nH+]1ccccc1
CH ₃ OSO ₃ ⁻	甲基硫酸根离子	COS(=O)(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Fe ³⁺	铁(III)离子	[Fe+3]
Fe ²⁺	铁(II)离子	[Fe+2]
Ca ²⁺	钙离子	[Ca+2]
CaO	氧化钙	[Ca+2].[O-2]

题目给出的甲醇介质中的反应为



因此，在没有干扰反应的情况下，

$$n(\text{I}_2) = n(\text{H}_2\text{O}), \quad T = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{试剂}}}.$$

所用的原子量为

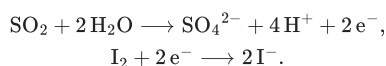
$$A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00, \\ A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{S}) = 32.07, \quad A_r(\text{Fe}) = 55.85.$$

因此，

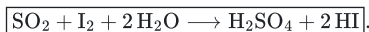
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

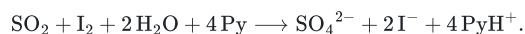
在没有甲醇时，二氧化硫被氧化生成硫酸根。配平的氧化和还原半反应为



将两者相加，可写成分子形式的方程式



计入过量吡啶的中和作用，可得



二氧化硫转化为硫酸根所需的两个额外氧原子由两个水分子提供。在甲醇介质中的反应中，甲醇提供其中一个氧原子，因此每个碘分子仅消耗一个水分子。

4.2

二水合酒石酸钠仅表示组成的 SMILES 为

[Na+].[Na+].[O-]C(=O)C(O)C(O)C(=O)[O-].O.O.

题目未指定酒石酸根的立体化学，因此 SMILES 中也未指定。

其摩尔质量为

$$M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2(22.99) + 4(12.01) + 4(1.01) + 6(16.00) + 2(18.02) \\ = 230.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

样品中结晶水的质量为

$$m_w = (1.352 \text{ g}) \frac{2(18.02)}{230.10} = 0.2117605 \text{ g} = 211.7605 \text{ mg}.$$

因此，

$$T = \frac{211.7605 \text{ mg}}{12.20 \text{ cm}^3} = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.3

本小题及 4.4 采用通常的稀溶液近似：配制 1.000 dm^3 溶液时，甲醇带入的水量近似等于 1.000 dm^3 原甲醇中的含水量。

所取等分试液中人为加入的水的质量为

$$m_{\text{added}} = (21.537 \text{ g}) \frac{10.00}{1000} = 0.21537 \text{ g} = 215.37 \text{ mg}.$$

与该等分试液相对应的甲醇空白所需的试剂体积为

$$V_{\text{blank}} = (2.20 \text{ cm}^3) \frac{10.00}{25.00} = 0.880 \text{ cm}^3$$

。

因此，由人为加入的水所消耗的试剂体积为

$$V_{\text{corrected}} = 22.70 - 0.880 = 21.82 \text{ cm}^3.$$

于是

$$T = \frac{215.37 \text{ mg}}{21.82 \text{ cm}^3} \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.4

设 c_m 为原甲醇中的水浓度， c_A 为溶液 A 中水的总浓度，两者的单位均为 mg cm^{-3} 。

根据上述体积近似，

$$c_A = \frac{5624 \text{ mg}}{1000 \text{ cm}^3} + c_m = 5.624 \text{ mg cm}^{-3} + c_m.$$

由第一次滴定可得

$$(15.00 \text{ cm}^3)T = (22.45 \text{ cm}^3)c_A.$$

在第二次实验中，所加甲醇中的水消耗了溶液 B 中原有的一部分碘。溶液 A 消耗剩余的碘：

$$(10.00 \text{ cm}^3)T = (25.00 \text{ cm}^3)c_m + (10.79 \text{ cm}^3)c_A.$$

消去 T ，

$$c_m = \frac{10.00(22.45/15.00) - 10.79}{25.00} c_A = 0.1670667 c_A.$$

因此

$$c_A = \frac{5.624}{1 - 0.1670667} = 6.752041 \text{ mg cm}^{-3},$$

且

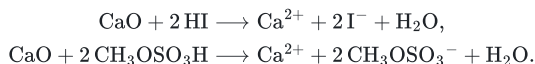
$$c_m = 1.128041 \text{ mg cm}^{-3}.$$

最后，

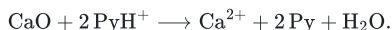
$$T = \frac{22.45}{15.00} c_A = 10.10555 \text{ mg cm}^{-3} \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.5

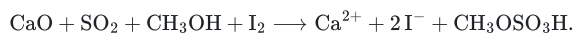
氧化钙是一种碱性氧化物。它与试剂体系中的酸性组分反应并生成水。将钙盐写成离子形式，可举出以下两个例子：



与质子化吡啶的相应反应为



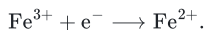
新生成的水会消耗额外的碘。将第一个方程式与费歇尔反应合并，即可明确看出这种干扰：



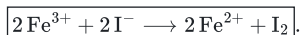
因此，即使无水氧化钙也能消耗碘。每摩尔氧化钙经此过程反应，都会产生相当于一摩尔水的表观含水量，使水分测定结果偏高。

4.6

铁(III)离子是样品中的另一种氧化剂。其还原反应为

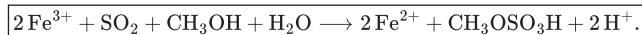


它能接受碘离子提供的电子：



这使费歇尔反应中形成的碘离子重新生成碘。

铁(III)离子也能直接接受二氧化硫提供的电子。按照题目指定的甲醇介质中的产物硫酸氢甲酯，可将反应写为

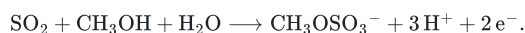


这里，硫的氧化数从 +4 升至 +6，释放两个电子，而两个铁(III)离子各接受一个电子。

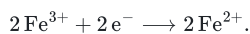
这些是同一批铁(III)离子发生还原的不同途径：每个水合物化学式单位通过其中的两个铁离子总共接受两个电子。

4.7

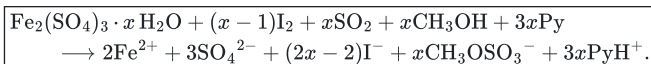
计入硫酸氢甲酯的解离，硫的氧化半反应为



对于 x 个结晶水分子，此过程释放 $2x$ 个电子。两个铁(III)离子的还原消耗两个电子：



剩余的 $2x - 2$ 个电子还原 $x - 1$ 个碘分子。吡啶结合所生成的 $3x$ 个质子。因此，



水合物中原有的三个硫酸根离子保持不变。原子和电荷均守恒；产物的总电荷为

$$2(2) + 3(-2) - (2x-2) - x + 3x = 0.$$

由此得到用于分析计算的关系：

$$n(\text{I}_2) = (x-1)n(\text{水合物}).$$

4.8

无水硫酸铁(III)化学式单位仅表示组成的 SMILES 为

[Fe+3].[Fe+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].

其摩尔质量为

$$M_0 = 2(55.85) + 3[32.07 + 4(16.00)] = 399.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

所消耗的碘对应的表观水质量为

$$m_{\text{equiv}} = (15.46 \text{ mg cm}^{-3})(10.59 \text{ cm}^3) = 163.7214 \text{ mg}.$$

由于试剂的滴定度以通常的 1 : 1 碘与水的反应为依据，

$$n(\text{I}_2) = \frac{0.1637214 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.009085538 \text{ mol}.$$

同时，

$$n(\text{水合物}) = \frac{0.6387 \text{ g}}{(399.91 + 18.02x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

利用 4.7 中确定的化学计量关系，

$$0.009085538 = \frac{0.6387(x-1)}{399.91 + 18.02x}.$$

解得，

$$x = \frac{0.6387 + (0.009085538)(399.91)}{0.6387 - (0.009085538)(18.02)} = 8.9943.$$

由于 x 必须为整数，

$$x = 9, \quad \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}.$$

该化合物为**九水合硫酸铁(III)**，其仅表示组成的 SMILES 为

[Fe+3].[Fe+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.

该化学式及此 SMILES 指定每个化学式单位含有九个水分子。它们并不能确定哪些水分子与铁配位，也不能确定该水合物的晶体几何构型。

解答已与官方解答核对。

题目 5：神秘的混合物（有机化学捉迷藏游戏）

将三种无色有机液体 A、B、C 的等物质的量混合物 X 用含一滴盐酸的水加热处理，得到（与水分离后）乙酸和乙醇的混合物，二者的物质的量之比为 1 : 2，不含任何其他组分。向水解后的混合物中加入催化量（一至两滴）的浓硫酸，长时间回流（使用回流冷凝管加热煮沸）后，以 85% 的产率生成化合物 D，它是一种具有宜人气味的挥发性液体。化合物 D 与 A、B、C 中的任何一种均不相同。

5.1 画出化合物 D 的结构。

5.2 D 属于哪一类有机化合物？从答题纸上给出的选项中选择正确的一项。

5.3 即使将回流时间延长至原来的两倍，D 的产率也不会超过 85%。若使用乙醇与乙酸的物质的量之比为 1 : 1 的混合物，计算 D 的预期产率。假设：a) 反应过程中体积不变；b) 所有伴随因素，如溶剂效应、体积的非加和性、温度变化等，均可忽略。如果无法进行定量估算，请指出产率将为：a) 相同（85 %）；b) 高于 85 %；c) 低于 85 %。

化合物 A、B、C 的 ^1H 核磁共振谱非常相似，每一种均显示一个单峰、一个三重峰和一个四重峰，其积分强度之比为 1 : 3 : 2。

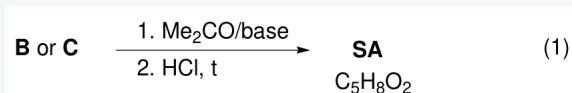
将同样的混合物 X 进行碱性水解。A 保持不变，并被分离出来。剩余溶液经酸化并短时间煮沸后，得到乙酸与乙醇的物质的量之比为 2 : 3 的混合物，同时有气体逸出。

将混合物 X (3.92 g) 溶于乙醚，在炭载 Pd 催化剂存在下进行氢化。吸收了 0.448 dm^3 （标准状况）的氢气，但反应后分离得到的 A 和 C 均未发生变化（回收了 3.22 g 混合物），而氢化后既未检出 B，也未检出除乙醚以外的任何其他有机化合物。

5.4 确定并画出 A、B、C 的结构。

5.5 C 的酸性水解和 B 的碱性水解过程中分别生成哪些中间化合物？

B 或 C 与丙酮在碱存在下反应，随后用稀 HCl 酸化并温和加热，均得到同一种产物——千里光酸（SA），这是一种广泛存在于自然界中的化合物。另一种制备千里光酸的方法是用浓 HCl 处理丙酮，再用碱性溶液中的碘氧化所得中间产物。后一反应除生成千里光酸钠外，还生成一种沉重的黄色沉淀 E（见反应示意图 2）。



5.6 确定千里光酸的结构，并画出由丙酮制备千里光酸的反应路线。

5.7 给出 E 的结构。

题目译自官方英文原文。

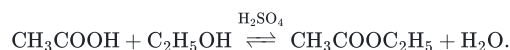
答案

- 5.1: D 是乙酸乙酯（醋酸乙酯）， $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ，SMILES 为 CCOC(=O)C。
- 5.2: D 是一种羧酸酯。
- 5.3: 预期的平衡产率约为 67%（计算所得转化率为 0.6718）；因此选择 c)，低于 85%。
- 5.4: A 是原乙酸三乙酯， $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ，CC(OC)(OC)OC；B 是乙氧基乙炔（乙基乙炔基醚）， $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ ，CCOC#C；C 是丙二酸二乙酯， $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ，CCOC(=O)CC(=O)OCC。
- 5.5: C 在脱羧前生成丙二酸， $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ 。对于 B，水合生成乙酸乙酯，CCOC(=O)C，随后在酸化前皂化为乙酸根离子，CC(=O)[O-]。
- 5.6: SA 是 3-甲基-2-丁烯酸（千里光酸）， $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$ ，CC(C)=CC(=O)O。丙酮发生羟醛缩合，生成异丙叉丙酮，CC(=O)C=C(C)C；经卤仿反应裂解生成千里光酸钠，CC(C)=CC(=O)[O-].[Na+]，随后酸化。
- 5.7: E 是碘仿（三碘甲烷）， CHI_3 ，SMILES 为 Ic(I)I。

解答

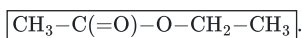
5.1 — D 的鉴定与结构

乙酸 CC(=O)O 与乙醇 CCO 发生酸催化的 Fischer 酯化反应：



因此，D 是乙酸乙酯，CCOC(=O)C，它是一种具有宜人气味的挥发性液体。水的 SMILES 为 O。

按题目要求画结构时，画出一个羰基碳原子，使其与一个甲基和一个氧原子相连；该氧原子再与一个乙基相连：



5.2 — 化合物类别

其特征连接基团为 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ，两端均连接碳基团。因此，D 是羧酸酯。

5.3 — 反应物等物质的量时的平衡产率

产率不再增加，是因为酯化反应达到平衡。催化剂加快达到平衡的速率，但不改变平衡位置。

取乙酸和乙醇的初始物质的量分别为 1.00 mol 和 2.00 mol，并认为在题述分离之后，初始时没有酯或水。85% 的产率对应于 0.85 mol 的反应进度。

物质	初始物质的量 / mol	平衡物质的量 / mol
乙酸	1.00	0.15
乙醇	2.00	1.15
乙酸乙酯	0	0.85
水	0	0.85

在题设假定下，

$$K_c = \frac{[\text{乙酸乙酯}][\text{水}]}{[\text{乙酸}][\text{乙醇}]}.$$

体积因子相消，得到

$$K_c = \frac{0.85^2}{(1 - 0.85)(2 - 0.85)} = \frac{0.7225}{0.1725} = 4.1884.$$

现在令每种反应物的初始物质的量均为 1.00 mol。设转化的分数为 y ：

$$K_c = \frac{y^2}{(1 - y)^2}.$$

因此

$$\frac{y}{1 - y} = \sqrt{K_c}, \quad y = \frac{\sqrt{K_c}}{1 + \sqrt{K_c}} = 0.6718.$$

所以，

$$\boxed{\text{产率} \approx 67\%}.$$

不再使乙醇初始过量，会降低平衡转化率。相应的定性选项为 **c**）。

5.4 — A、B 和 C 的鉴定

各结构如下：

化合物	名称与 SMILES	所需结构图的描述
A	原乙酸三乙酯, <chem>CC(OC)(OCC)OCC</chem>	一个呈四面体构型的中心碳原子与一个甲基相连，并通过氧原子与三个乙氧基相连： $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。
B	乙氧基乙炔, <chem>CCOC\#C</chem>	一个末端碳碳三键与乙氧基的氧原子相连： $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。
C	丙二酸二乙酯, <chem>CCOC(=O)CC(=O)OCC</chem>	一个亚甲基位于两个酯羰基之间，每个酯基均带有一个乙基。

这些结构归属符合所有独立的实验现象。

氢化反应确定 *B* 的身份。

样品中 **B** 的质量为

$$m_B = 3.92 - 3.22 = 0.70 \text{ g}.$$

采用标准状况下常用的气体摩尔体积，

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.448 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0200 \text{ mol}.$$

乙醚 CCOCC 是唯一可能隐藏于溶剂中的有机产物。乙氧基乙炔完全氢化后恰好生成这一产物：



氢气的 SMILES 为 [H][H]。因此，

$$n_B = \frac{0.0200}{2} = 0.0100 \text{ mol},$$

并且

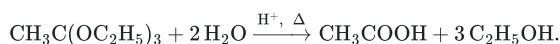
$$M_B = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

这与乙氧基乙炔 C_4H_6O 相符：

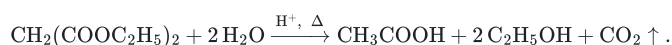
$$M(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}) = 4(12) + 6(1) + 16 = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

酸、碱条件下的行为确定 *A* 和 *C* 的身份。

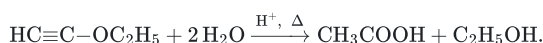
原酸酯在酸性水溶液中发生水解，但在碱处理时保持不变。能生成乙酸和乙醇的原酸酯是原乙酸三乙酯 **A**：



对于 **C**，两个等价的乙氧基和一个亚甲基单峰提示其为丙二酸酯。水解后再脱羧，生成乙酸、乙醇和二氧化碳 $\text{o}=\text{c}=\text{o}$ ：



对于 **B**，酸性水解的总反应为



因此，每种起始化合物各一摩尔生成：

起始化合物	乙酸 / mol	乙醇 / mol
A	1	3
B	1	1
C	1	2
总计	3	6

因此比例为 $3 : 6 = 1 : 2$ ，符合题意。二氧化碳逸出，不构成回收液体混合物中的额外组分。

在碱性实验中，A 保持不变。酸化并加热后，B 和 C 合计生成

$$n(\text{乙酸}) : n(\text{乙醇}) = (1 + 1) : (1 + 2) = 2 : 3,$$

同时，丙二酸中间体放出二氧化碳。

核磁共振积分相符。

化合物	单峰	三重峰	四重峰	积分比
A	与中心碳相连的甲基：3H	三个乙基中的甲基：9H	三个乙氧基中的亚甲基：6H	$3 : 9 : 6 = 1 : 3 : 2$
B	末端炔氢：1H	乙基中的甲基：3H	乙氧基中的亚甲基：2H	$1 : 3 : 2$
C	两个羰基之间的亚甲基：2H	两个乙基中的甲基：6H	两个乙氧基中的亚甲基：4H	$2 : 6 : 4 = 1 : 3 : 2$

乙基产生通常的三重峰和四重峰。其余质子所在碳原子的相邻碳原子上没有氢，因而不会产生通常的邻位耦合分裂。

剩余物的质量相符。

由于混合物中各组分的物质的量相等，

$$n_A = n_C = n_B = 0.0100 \text{ mol.}$$

对于 A， $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ ， $M_A = 162 \text{ g mol}^{-1}$ ；对于 C， $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ ， $M_C = 160 \text{ g mol}^{-1}$ 。因此，

$$m_A + m_C = 0.0100(162 + 160) = 3.22 \text{ g,}$$

并且

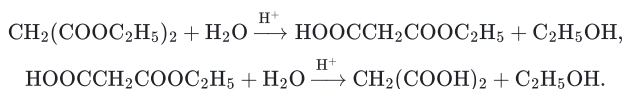
$$m_X = 0.0100(162 + 70 + 160) = 3.92 \text{ g.}$$

两者均与实测质量一致。

5.5 — 水解中间体

对于 C，脱羧前的重要中间体是丙二酸（丙烷二酸）， $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ 。

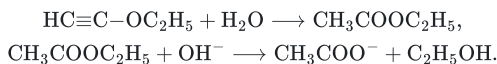
逐步酯水解可先生成丙二酸单乙酯， $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ：



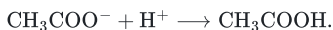
随后丙二酸脱羧：



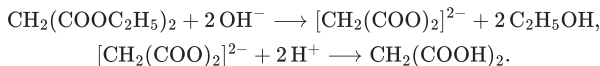
对于 B，水合生成乙酸乙酯 D， $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$ ，随后皂化为乙酸根离子， $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。各步的化学计量关系为



这里氢氧根离子的 SMILES 为 $[\text{OH}^-]$ 。随后酸化得到



为完整起见，C 在碱性条件下最初生成丙二酸根离子， $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ：



所得丙二酸发生上述脱羧反应。

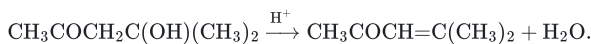
5.6 — 千里光酸及其由丙酮出发的合成

与碘和碱反应时生成黄色沉淀，表明发生了卤仿反应。甲基酮裂解为羧酸盐和碘仿。

丙酮 $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ 首先发生酸催化的自身羟醛加成，生成双丙酮醇（4-羟基-4-甲基-2-戊酮）， $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$ ：



脱水生成异丙叉丙酮（4-甲基-3-戊烯-2-酮）， $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$ ：



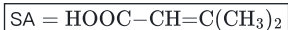
其甲基酮基团发生卤仿反应裂解：



羧酸盐产物为 3-甲基-2-丁烯酸钠， $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$ 。酸化得到千里光酸：



因此，

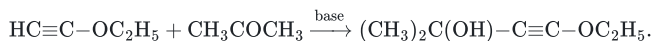


是 **3-甲基-2-丁烯酸**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ 。

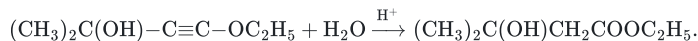
按题目要求画结构时, 在烯烃的一端连接一个羧基: 与羧基相邻的烯碳原子带有一个氢, 而另一个烯碳原子带有两个甲基。该化合物**不存在** *E/Z* 立体异构, 因为其中一个烯碳原子上有两个相同的甲基取代基。

B 和 **C** 的反应分别独立地支持这一结构。

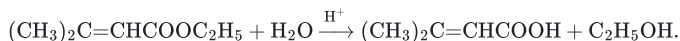
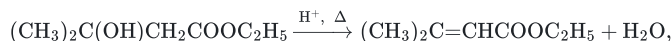
对于 **B**, 碱促进其与丙酮加成, 生成 **4-乙氧基-2-甲基-3-丁炔-2-醇**, $\text{CCOC}\#\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



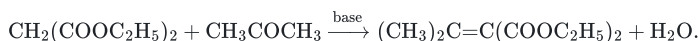
该乙氧基炔烃水合, 生成 **3-羟基-3-甲基丁酸乙酯**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



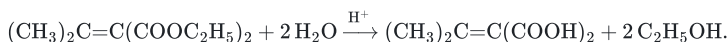
脱水生成**千里光酸乙酯**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, 其水解生成 **SA**:



对于 **C**, 其与丙酮发生 Knoevenagel 缩合, 生成 **2-(丙-2-亚基)丙二酸二乙酯**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$:



水解生成 **2-(丙-2-亚基)丙二酸**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



脱羧生成同一种酸:



5.7 — E 的鉴定与结构

这种沉重的黄色沉淀是**碘仿** (三碘甲烷):



画出一个呈四面体构型的碳原子, 以三个单键分别连接三个碘原子, 再以一个单键连接一个氢原子。它是 **5.6** 中已配平反应的卤仿产物。

解答已与官方解答核对。

题目 6: 作为地壳基础的硅酸盐

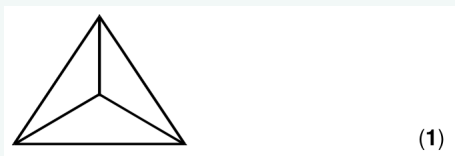
二氧化硅及其衍生化合物——硅酸盐, 占地壳物质的 90 %。二氧化硅可以制成一种美丽的材料——玻璃。没有人确切知道玻璃是如何被发现的。有一个广为流传的故事, 说腓尼基水手偶然将海砂和纯碱熔融在一起。他们很可能由此发现了“水玻璃” (LGL) 的秘密——即溶于水的偏硅酸钠 (Na_2SiO_3)。

6.1 水玻璃溶液早先曾用作办公胶水。写出解释水玻璃能在空气中凝固的净离子方程式。

水玻璃在水中水解, 可以得到硅酸的胶体溶液。

6.2 完成答题纸中的表格。写出与表中所列过程对应的净离子方程式。对于每个过程, 如果它会引起 pH 变化, 请勾选“是”; 否则勾选“否”。

硅酸盐水溶液中各种物种的结构相当复杂。不过, 可以识别出所有物种的主要结构单元——正硅酸根四面体 (SiO_4^{4-} , **1**):



对于硅酸盐水溶液中存在的 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ 离子:

6.3 确定其电荷 (*n*)。

6.4 确定连接相邻四面体的桥氧原子数。

6.5 将若干四面体 (**1**) 连接起来, 画出该离子的结构。注意, 任意两个相邻四面体共用一个顶点。

高岭石 (黏土) 中存在组成为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ 的带电单层。

6.6 采用与 **6.3 – 6.5** 相同的方法, 将 16 个四面体 (**1**) 连接起来, 画出层状结构的一个片段。注意, 其中 10 个四面体各与 2 个相邻四面体共用顶点, 其余 6 个各与 3 个相邻四面体共用顶点。

将过渡金属盐放入水玻璃溶液中, 会生成形态奇特的“树”, 其颜色与相应过渡金属盐的颜色有关。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体生成蓝色的“树”, 而 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体则形成绿色的“树”。

6.7 假设硫酸铜仅发生少量水解, 求 25 ° C 时 0.1 M 硫酸铜水溶液的 pH。使用 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的第一级酸解离常数 $K_a^I = 1 \times 10^{-7}$ 。

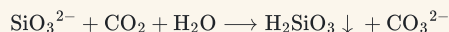
6.8 写出 CuSO_4 水溶液与偏硅酸钠 (水玻璃) 水溶液之间的反应方程式。需考虑这两种盐的水溶液的 pH。

题目译自官方英文原文。

答案

名称和 SMILES 表示法随相应说明一并列于解答中。

• 6.1



这里的 H_2SiO_3 表示水合二氧化硅凝胶。

• 6.2

过程	净离子方程式	是否改变 pH?
(a) 质子化	$\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	是
(b) 水合	$\text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	否
(c) 缩聚	$2\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 2\text{OH}^-$	是

• 6.3 $n = 6$; 该离子为 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 。

• 6.4 三个桥氧原子。

• 6.5 由三个共顶点四面体组成的闭合环，其中包含一个由硅、氧交替排列的六元 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 环。

• 6.6 $m = 4$ 。画出由四个稠合六元环组成、包含 16 个四面体的片段，其中有 19 个共用氧顶点。十个四面体各有两个相邻四面体，六个各有三个；下文给出了精确的绘图方法。

• 6.7

$$\text{pH} \approx 4.0$$

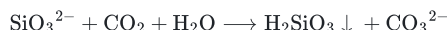
• 6.8



解答

6.1 — 水玻璃在空气中的凝固

空气中的二氧化碳使碱性的硅酸盐溶液酸化。硅酸根经质子化生成水合二氧化硅，后者形成凝胶，并随水分流失而硬化：



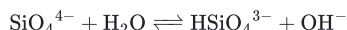
该方程式满足原子和电荷守恒：两边的总电荷均为 -2 。

各物种分别为二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、水 O 、碳酸根离子 $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ ，以及形式上表示为 $[\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$ 的偏硅酸根离子。

这里的偏硅酸 H_2SiO_3 ，其形式上的化学式单元 SMILES 为 $\text{O}=[\text{Si}](\text{O})\text{O}$ ，是水合聚合态二氧化硅的惯用简写。实际的凝胶含有由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键构成的延展网络，不具有唯一的分子 SMILES。

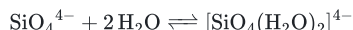
6.2 — 质子化、水合与缩聚

(a) 质子化。正硅酸根中的一个氧原子从水中接受一个质子，形成一个 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团：



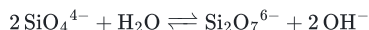
反应生成氢氧根离子，因此该过程是否改变 pH：是，使 pH 升高。

(b) 水合。两个水分子与硅配位：



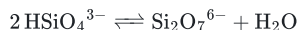
此水合步骤既不释放也不消耗质子或氢氧根离子。因此，对于所写的过程，是否改变 pH：否。

(c) 缩聚。最简单的缩合产物是含有一个桥氧的二硅酸根离子：



因此，是否改变 pH：是，使 pH 升高。

将 (a) 中的质子化反应乘以二，再与生成的硅醇基团的缩合反应相加，即可明确看出氢氧根离子的生成：



尽管最后这个硅醇缩合方程式只释放水，从正硅酸根离子出发的总过程却释放两个氢氧根离子。

相关结构表示如下：

物种	名称	SMILES
SiO_4^{4-}	正硅酸根离子	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
HSiO_4^{3-}	正硅酸氢根离子	$\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
$[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	水合正硅酸根离子	$[\text{OH}2+][\text{Si}-2](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)(\text{OH}2+)$
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	二硅酸根离子，又称焦硅酸根离子	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
OH^-	氢氧根离子	$[\text{OH}-]$

该水合物的 SMILES 采用单键并结合形式电荷分离，表示由两个水分子向硅提供电子对所形成的配位键；其总电荷为 -4 。其中六配位的硅具有理想化的八面体配位环境。表中其他硅中心均为四面体构型。这些几何构型未编码在 SMILES 中。

6.3 — 三硅酸根离子的电荷

硅的氧化态为 +4，氧的氧化态为 -2。因此，

$$q = 3(+4) + 9(-2) = -6.$$

所以

$$n = 6, \quad [\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}.$$

6.4 — 桥氧原子数

设 B 为桥氧数， T 为非桥氧数。

共有九个不同的氧原子：

$$B + T = 9.$$

三个四面体共有 $3 \times 4 = 12$ 个氧顶点计数。每个桥氧属于两个四面体，因此

$$2B + T = 12.$$

两式相减得

$$B = 3, \quad T = 6.$$

6.5 — 三硅酸根离子的结构

共有三个四面体和三个共用顶点。由于每对相邻四面体只共用一个顶点，这些四面体排列成一个闭合的三角形。

绘图步骤如下：

1. 将三个四面体围绕中央空隙排列。
2. 使每个四面体分别以两个不同的氧顶点与另外两个四面体各共用一个顶点。
3. 每个四面体的另外两个氧顶点不与其他四面体共用。

所得的**环三硅酸根离子** $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 的 SMILES 为：

[O-][Si]1([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O1

其环骨架由三个硅原子与三个桥氧原子交替排列组成。另外六个非桥氧带有形式负电荷。每个硅仍保持四面体构型；该 SMILES 未指定环的构象。

6.6 — 硅酸盐层及其含 16 个四面体的片段

首先，所给组成单元的电荷为

$$q = 4(+4) + 10(-2) = -4,$$

因此

$$m = 4.$$

在延展的层中，每个四面体通过三个氧顶点分别与三个相邻四面体共用顶点。其第四个顶点不与其他硅氧四面体共用。因此，每个硅对应的不同氧原子数为

$$\frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2},$$

由此得到组成 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 。每四个硅原子对应六个桥氧和四个不与其他硅氧四面体共用的氧。

一个合适的有限片段由**四个稠合六元环**组成。以下步骤精确规定了绘图方法：

- 画出由 14 个四面体组成的外环，依次标记为 1, 2, ..., 14，并将 14 与 1 连接，使其闭合。
- 将四面体 15 和 16 放在该边界内。
- 添加五条连接：3-15、13-15、15-16、6-16 和 10-16。
- 每条连接均表示一个**共用氧顶点**。

于是，四个六元环的顶点序列为

$$\begin{aligned} &1 - 2 - 3 - 15 - 13 - 14 - 1, \\ &3 - 4 - 5 - 6 - 16 - 15 - 3, \\ &6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 16 - 6, \\ &10 - 11 - 12 - 13 - 15 - 16 - 10. \end{aligned}$$

四面体 3, 6, 10, 13, 15, 16 各有三个相邻四面体；其余十个各有两个。因此，共用氧的数目为

$$B = \frac{10(2) + 6(3)}{2} = 19.$$

绘制多面体图时，使每个四面体的三个可能共用的顶点位于底面平面内，第四个顶点均指向该层的同一侧。

无限延展的层没有单一的有限分子 SMILES。不过，刚才指定的**完全去质子化的、含 16 个四面体的硅酸盐层片段**可以表示为：

[O-][Si]1([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]2([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]3([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]4([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])(O[Si]([O-])(O2)O[Si]([O-])(O3)O4)O[Si]([O-])([O-])O1

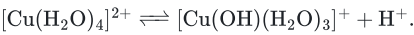
作为一个孤立片段，它含有 19 个桥氧和 26 个非桥氧：

$$N_{\text{O}} = 16(4) - 19 = 45, \quad q = 16(4) - 45(2) = -26.$$

因此，其孤立形式的化学式为 $[\text{Si}_{16}\text{O}_{45}]^{26-}$ 。边界上的氧使这一有限片段的组成与周期性层的组成有所不同。

6.7 — 硫酸铜(II)溶液的 pH

在指定模型中，四水合铜(II)离子 $\text{O} \rightarrow [\text{Cu}+2] (\text{<-O}) (\text{<-O}) \text{<-O}$ 发生第一级酸解离：



产物为三水合羟基铜(II)离子 $[\text{OH-}] \rightarrow [\text{Cu}+2] (\text{<-O}) (\text{<-O}) \text{<-O}$ 。质子形式上表示为 $[\text{H}^+]$ 。这些含配位键的 SMILES 指定了从氧到铜的配位连接关系，并未限定配位几何构型或周围溶剂的结构。

设铜的初始浓度为

$$c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1},$$

并设生成的氢离子浓度为 x 。按照通常的理想溶液、单一平衡处理，

$$K_a^I = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

由于水解程度很小， $c_0 - x \approx c_0$ 。采用物质的量浓度，

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a^I c_0} = \sqrt{(1 \times 10^{-7})(0.1)} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

因此，

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 4.0.$$

水解的比例为

$$\frac{x}{c_0} = \frac{10^{-4}}{0.1} = 10^{-3} = 0.1\%,$$

这证实了水解程度很小的假设。

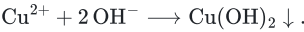
6.8 — 硫酸铜(II)与水玻璃的反应

铜(II)溶液因阳离子水解而呈酸性，偏硅酸盐溶液则因阴离子水解而呈碱性。将两者混合会促进相互水解，生成氢氧化铜(II)和水合二氧化硅。

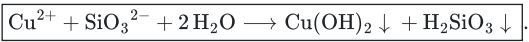
这些耦合过程的一种表示方式为



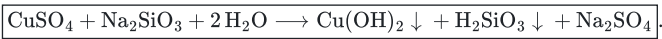
以及



总净离子方程式为



加入旁观离子后得到



氢氧化铜(II)是蓝色沉淀， H_2SiO_3 表示 6.1 中讨论的水合二氧化硅凝胶。

铜(II)离子为 $[\text{Cu}+2]$ ；旁观离子为钠离子 $[\text{Na}+]$ 和硫酸根离子 $[\text{O-}] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O-}]$ 。这些离子化合物的组成 SMILES 为：

物质	SMILES
硫酸铜(II)	<chem>[Cu+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
偏硅酸钠	<chem>[Na+].[Na+].[O-][Si](=O)[O-]</chem>
氢氧化铜(II)	<chem>[Cu+2].[OH-].[OH-]</chem>
硫酸钠	<chem>[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

这些由不相连的离子构成的 SMILES 指定的是组成，并不描述固态配位网络。

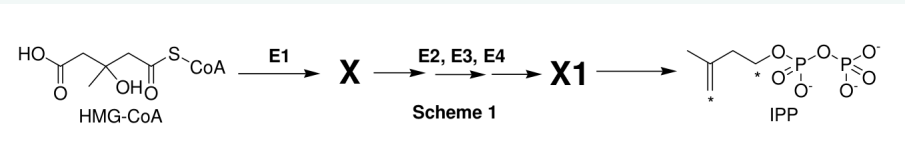
解答已与官方解答核对。

题目 7：动脉粥样硬化与胆固醇生物合成的中间体

胆固醇是一种广泛存在于生物界的脂质。其代谢紊乱会导致动脉粥样硬化及相关的潜在致命疾病。

物质 **X** 和 **Y** 是动物体内胆固醇生物合成的两种关键中间体。

X 是一种具有旋光性的一元羧酸，仅由三种元素的原子组成。在生物体内，它由 (S)-3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶 A (HMG-CoA) 生成。该反应由酶 **E1** (可催化两种类型的反应) 催化，且不以水为底物。**X** 进一步经过一个三步过程代谢为 **X1**，这一过程需要酶 **E2**, **E3**, **E4**，它们催化的反应均属于同一种 (且仅一种) 类型。最后，**X1** 自发地 (非酶促地) 分解，生成焦磷酸异戊烯酯 (3-甲基-3-丁烯基二磷酸酯, IPP) 和无机产物：

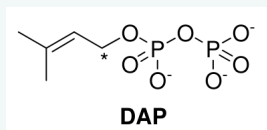


反应示意图 1

7.1 在答题纸上选择 E1 和 E3 所催化的反应类型。

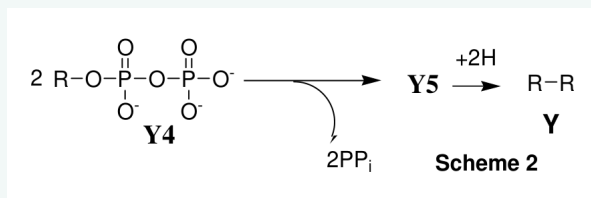
7.2 画出 X 的结构，注明立体化学细节，并标明立体中心的绝对构型（R 或 S）。

Y 是一种不饱和开链烃。对其进行还原性臭氧分解，仅得到三种有机物 Y1, Y2 和 Y3 的混合物，摩尔比为 2:4:1。Y 的形成过程如下：两种互为异构体的物质——IPP 和焦磷酸二甲基烯丙酯（3-甲基-2-丁烯基二磷酸酯，DAP）——经过一系列连续的偶联反应，随后最终偶联产物 Y5 中的一个双键被还原。在 Y 的生物合成过程中，IPP 和 DAP 中参与形成 C-C 键的碳原子用星号标出。



7.3 若以二甲硫醚为还原剂，写出 DAP 还原性臭氧分解的总反应方程式。

最后一步偶联反应的产物（烃 Y5）由中间体 Y4 的两个烃基（R）结合而成：



反应示意图 2

除反应示意图 2 所示步骤外，每一步偶联反应都会释放焦磷酸，其与偶联产物的摩尔比为 1:1。

7.4 已知 Y2 和 Y3 分别含有 5 个和 4 个碳原子，确定 Y 的分子式。

7.5 已知这两种互为异构体的焦磷酸酯中的所有碳原子均进入 Y，计算生成 Y5 所需的 IPP 和 DAP 分子数。

7.6 画出一个 IPP 分子与一个 DAP 分子的偶联反应产物（C-C 键只能由标有星号的碳原子形成）。已知该偶联产物随后经还原性臭氧分解，得到 Y1, Y2 以及另一种含磷产物。

在 Y5 代谢为 Y 的过程中，唯一被还原的双键是在反应示意图 2 所述反应中形成的。Y 和 Y4 中的所有双键均为反式构型。

7.7 画出 Y 和 Y4 的结构，注明立体化学细节。

题目译自官方英文原文。

答案

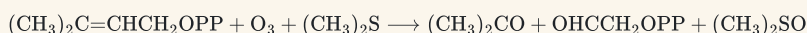
在以下缩写结构式中，-OPP 表示二磷酸酯基团 $-O-P(=O)(O^-)-O-P(=O)(O^-)O^-$ 。其电荷隐含在该表示法中。

- 7.1 E1: 还原与 CoA 硫醇片段的消除——硫酯 C-S 键的非水解断裂。E3: 磷酸化。

- 7.2 X 是 (R)-甲羟戊酸，即 (3R)-3,5-二羟基-3-甲基戊酸， $C_6H_{12}O_4$ 。

SMILES: C[C@@H](O)(CCO)CC(=O)O

- 7.3

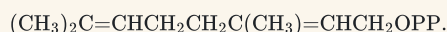


产物为丙酮、2-氧代乙基二磷酸酯和二甲基亚砷。

- 7.4 $Y = C_{30}H_{50}$ 。

- 7.5 每生成一个 Y5 分子，需要 4 个 IPP 分子 + 2 个 DAP 分子。

- 7.6 产物为香叶基二磷酸酯，即 (2E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基二磷酸酯：



SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]

- 7.7 Y 是全反式角鲨烯，在 6, 10, 14, 18 位具有 E 构型。

SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CCC=C(C)C

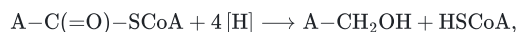
Y4 是 (2E,6E)-法呢基二磷酸酯，即 (2E,6E)-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-基二磷酸酯。

SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]

解答

7.1 — 反应类型

HMG-CoA 的硫酯端转化为伯醇。官能团转化的配平方程式为



其中，A 表示底物中未发生变化的其余部分，[H] 表示形式上的氢当量。

这一转化涉及酰基碳的还原，以及该碳与硫之间键的断裂。从反应机理来看，硫酯被还原生成醛，同时消除 CoA 硫醇片段；醛进一步还原生成伯醇。硫酯断裂的总过程属于氢解，不消耗水。

因此，E1 催化还原以及消除 / 非水解性 C—S 键断裂。

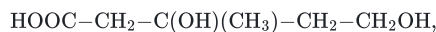
随后的三个步骤均为磷酸化：

1. E2 使末端伯醇发生磷酸化。
2. E3 引入第二个磷酸基，形成二磷酸酯。
3. E4 使叔羟基发生磷酸化。

最后一次磷酸化使该含氧取代基成为适宜的离去基团。随后脱去磷酸基团并脱羧，生成 IPP。因此，E3 催化磷酸化。

7.2 — X 的鉴定与绝对构型

硫酯基团还原后得到



即甲羟戊酸。其立体中心为 C3。

产物中各基团的 CIP 优先顺序为



在起始物 HMG-CoA 中，含硫酯的侧链优先于含羧酸的侧链：逐级比较最终涉及硫与氧的比较。还原后，含羧酸的侧链优先于羟乙基侧链。

因此，优先级第 2 和第 3 的基团互换了次序，而 C3 处的空间排列保持不变。所以，起始的 *S* 构型描述符变为 *R*。

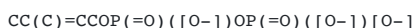
所需绘制的结构为 (R)-甲羟戊酸，SMILES 为 C[C@H](O)(CCO)CC(=O)O。一种明确无歧义的费歇尔投影式具有如下排列：

- CH_2COOH 位于立体中心上方；
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 位于下方；
- CH_3 位于左侧；
- OH 位于右侧。

按照费歇尔投影式的惯例，水平键指向观察者，竖直键背向观察者。

7.3 — DAP 的还原性臭氧分解

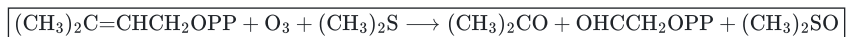
DAP 为 3-甲基-2-丁烯-1-基二磷酸酯：



其碳碳双键的一个碳原子连有两个甲基，另一个碳原子连有一个氢原子和一条带有二磷酸酯基团的侧链：



因此，还原性断裂在二甲基取代的碳原子处生成酮，在另一个碳原子处生成醛。二甲硫醚接受臭氧中剩余的氧原子：



各物质的名称及其 SMILES 如下：

物质	名称	SMILES
O_3	臭氧	<chem>[O-][O+]=O</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	二甲硫醚	<chem>CSC</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	丙酮，或丙烷-2-酮	<chem>CC(=O)C</chem>
OHCCH_2OPP	2-氧代乙基二磷酸酯	<chem>O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	二甲基亚砷	<chem>CS(=O)C</chem>

该方程式满足所有原子的守恒，也保持了二磷酸酯的电荷。每个烯烃分子各消耗一个臭氧分子和一个二甲硫醚分子。

7.4 — Y 的分子式

来源于 DAP 的末端 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$ 基团经臭氧分解生成丙酮。因此，Y1 为丙酮，含有三个碳原子。

最终偶联将两条异戊烯基链连接起来，每条链各含一个这样的末端基团。因此，一个 Y 分子生成两个丙酮分子，所以题给比例对应于每个 Y 分子生成

$$2 \text{ Y1} + 4 \text{ Y2} + 1 \text{ Y3}$$

这些产物。

由于还原性臭氧分解将碳原子保留在这些有机片段中，

$$N_{\text{C}} = 2(3) + 4(5) + 1(4) = 30.$$

共有七个片段。在开链碳骨架中，每断裂一个双键，独立片段的数目就增加一个，因此

$$N_{\text{双键}} = 7 - 1 = 6.$$

含有 30 个碳原子和六个双键的开链烃具有的氢原子数为

$$N_{\text{H}} = 2(30) + 2 - 2(6) = 50.$$

因此

$$\text{Y} = \text{C}_{30}\text{H}_{50}.$$

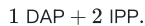
7.5 — IPP 和 DAP 的分子数

IPP 和 DAP 均含有五个碳原子。组装过程中没有碳原子损失，而最后的还原只改变氢原子数。因此，需要六个五碳构建单元：

$$N_{\text{IPP}} + N_{\text{DAP}} = \frac{30}{5} = 6.$$

反应示意图 2 中两个相同的烃基各含 15 个碳原子，因此各由三个五碳单元组成。

每个烃基各含一个来源于 DAP 的末端二甲基取代烯烃基团。其余两个单元用于延长该链，来源于 IPP。因此，每个 **Y4** 由以下单元组装而成：



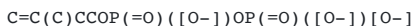
对于两个 **Y4** 分子，

$$N_{\text{DAP}} = 2, \quad N_{\text{IPP}} = 4.$$

这也符合二磷酸基团的物料衡算：四次普通偶联释放四个二磷酸基团，最终偶联再释放两个，恰好对应起始的全部六个二磷酸基团。

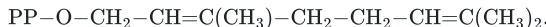
7.6 — 一个 IPP 与一个 DAP 的偶联

IPP 为 **3-甲基-3-丁烯-1-基二磷酸酯**：



从连接二磷酸酯基团的碳原子开始编号，所需形成的新键连接 **DAP** 的 **C1** 与 **IPP** 的 **C4**，后者为末端亚甲基碳原子。

DAP 的二磷酸基团离去，而 **IPP** 的二磷酸基团保留。新键的形成及一个质子的脱去，使 **IPP** 的双键从 **C3-C4** 移至 **C2-C3**。产物为



这就是**香叶基二磷酸酯**，其包含立体化学信息的 SMILES 已在答案中给出。

其还原性臭氧分解反应为



三个有机片段为：

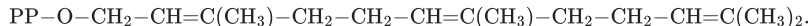
- Y1**：丙酮， $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ ；
- Y2**：**4-氧代戊醛**， $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ， $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$ ；
- 2-氧代乙基二磷酸酯**， $\text{O}=\text{CCOP}(=\text{O})([\text{O}-])\text{OP}(=\text{O})([\text{O}-])[\text{O}-]$ 。

它们的碳原子数之和为 $3 + 5 + 2 = 10$ ，符合要求。

臭氧分解可确定连接关系，但不能区分烯烃的几何构型。在链延长过程中，**Y4** 中原有的双键保持不变，因此后文对 **Y4** 的反式构型要求确定了香叶基结构为 *2E* 构型。

7.7 — Y 和 Y4 的结构与立体化学

向香叶基二磷酸酯中加入第二个 IPP 单元，得到含 15 个碳原子的中间体**法呢基二磷酸酯**，即 **Y4**：



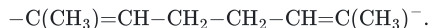
绘制所需结构时，将 **C2-C3** 和 **C6-C7** 处的双键画成 *E* 构型。末端 **C10-C11** 双键的 **C11** 上连有两个相同的甲基取代基，因此没有 *E/Z* 构型之分。

因此，**Y4** 为 **(2E,6E)-法呢基二磷酸酯**：



在反应示意图 2 中，两个法呢基通过原先连接二磷酸基团的碳原子相互连接。新形成的双键随后被还原。因此，绘制 **Y** 时，将两个 **Y4** 分子末端的两个 **C1-O** 键替换为一个 **C1-C1'** 单键，同时保留所有原有烯烃的构型。

因此，中央链段为



所得烃为**角鲨烯**，具体名称为

(6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-二十四碳六烯：



其臭氧分解可直接验证该结构：

产物	在角鲨烯中的来源	每个 Y 分子对应的产物分子数	SMILES
Y1 ：丙酮	两个末端二甲基取代的烯烃碳原子	2	$\text{CC}(=\text{O})\text{C}$
Y2 ： 4-氧代戊醛	中间的四个五碳链段	4	$\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$
Y3 ： 1,4-丁二醛 ，又称琥珀醛	中央四碳链段	1	$\text{O}=\text{CCCC}=\text{O}$

用于总体验证的配平反应方程式为

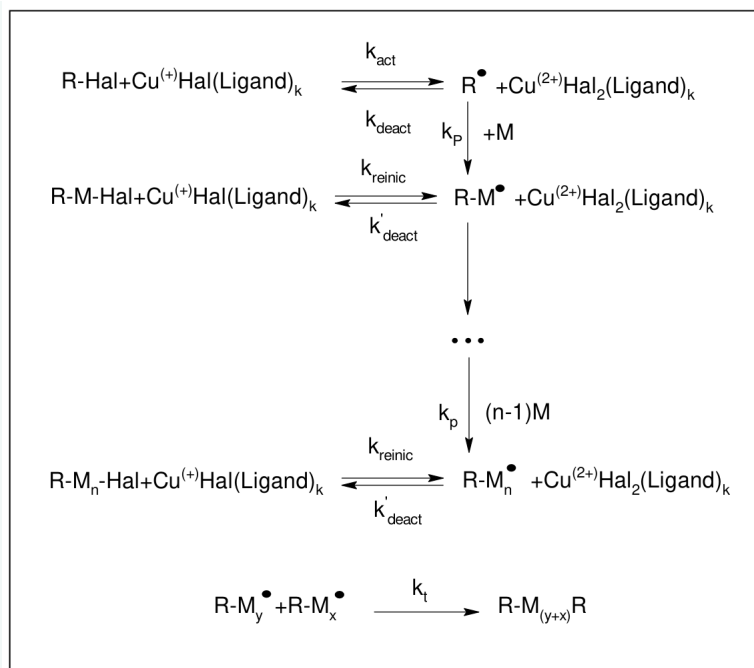


这与所要求的 2 : 4 : 1 比例及指定的碳原子数相符。

解答已与官方解答核对。

题目 8：ATRP 实现新型聚合物的合成

ATRP（原子转移自由基聚合）是最有前景的新型聚合物合成方法之一。这种改进的自由基聚合方法基于有机卤化物与过渡金属配合物，尤其是 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物之间的氧化还原反应。该过程可用下图表示（ M ——单体， Hal ——卤素）：



反应速率常数如下：

k_{act} ——所有活化反应， k_{deact} ——所有可逆失活反应， k_p ——链增长， k_t ——不可逆终止。

8.1 写出 ATRP 各基元步骤的速率表达式：活化 (v_{act})、失活 (v_{deact})、增长 (v_p) 和终止 (v_t)。假设只有一种反应物种 $\text{R}'\text{X}$ ，写出通式。

认为聚合物链的总数等于引发剂分子的数目。假设在整个聚合过程中的任一时刻，所有链的长度都相同。

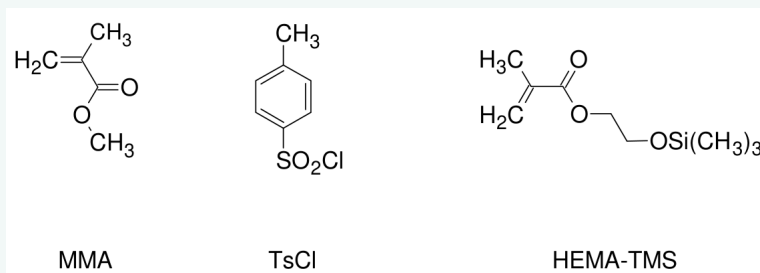
8.2 比较失活速率与 ATRP 各基元步骤的速率。

ATRP 中单体浓度 ($[\text{M}]$) 与反应时间 (t) 的关系为：

$$\ln \left(\frac{[\text{M}]}{[\text{M}]_0} \right) = -k_p[\text{R}^\bullet]t,$$

$[\text{M}]_0$ ——初始单体浓度， k_p ——增长速率常数， $[\text{R}^\bullet]$ ——活性自由基浓度。

为利用 ATRP 制备聚合物样品，将催化量的 CuCl 、有机配体 (L) 与 31.0 mmol 单体（甲基丙烯酸甲酯，简称 MMA）混合。加入 0.12 mmol 对甲苯磺酰氯 (TsCl) 引发反应。聚合反应进行 1400 s。 k_p 为 $1616 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，自由基的稳态浓度为 $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 。



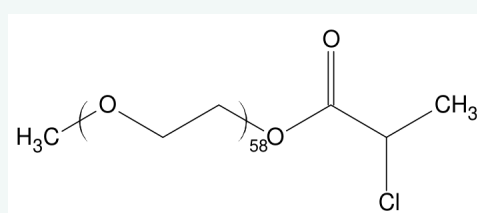
8.3 计算所得聚合物的质量 (m)。

在另一实验中，改变 MMA 的聚合时间，其余反应条件均保持不变。所得聚合物的质量为 0.73 g。随后向混合物中加入甲基丙烯酸 2-(三甲硅氧基)乙酯，即 HEMA-TMS (23.7 mmol)，继续聚合 1295 s。在该反应条件下，MMA 和 HEMA-TMS 的反应活性相同。

8.4 计算所得聚合物的聚合度 (DP)。

8.5 画出所得聚合物的结构（包括端基），分别用 A 和 B 表示 MMA 和 HEMA-TMS 单元。必要时，在共聚物结构表示中使用以下符号：block（嵌段）、stat（统计）、alt（交替）、grad（梯度）、graft（接枝）。例如， $(\text{A}_{65}\text{-graft-C}_{100})\text{-stat-B}_{34}$ 表示聚合物 C 的链接枝在 A 与 B 的统计共聚物中的 A 单元上。

采用 ATRP 合成了两种嵌段共聚物 P_1 和 P_2 。两种嵌段共聚物中的一个嵌段相同，均由用作大分子引发剂的单-(2-氯丙酰基)-聚氧化乙烯合成：



P_1 中的另一个嵌段由苯乙烯 (C) 单元组成， P_2 中的另一个嵌段则由对氯甲基苯乙烯 (D) 单元组成。

下方给出了大分子引发剂、 P_1 和 P_2 的 ^1H NMR 谱。特征信号的积分强度见表。

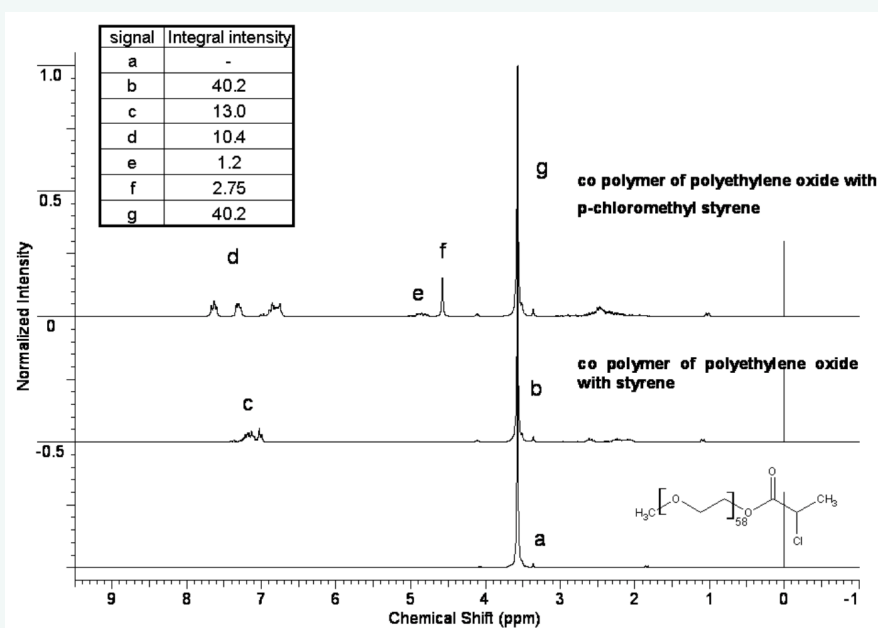
8.6 将 ^1H NMR 信号归属于答题纸所给各子结构。

8.7 确定 C 和 D 单元的摩尔分数以及 P_1 和 P_2 的分子量。

8.8 写出合成 P_1 和 P_2 过程中所有可能发生的活化反应。可以用符号 R 表示大分子中任何未发生变化的部分，但应说明它所代表的子结构。

8.9 画出 P_1 的结构和 P_2 的一种可能结构，用波浪线表示聚氧化乙烯链，并分别用 C 和 D 表示共聚单体单元。

信号	积分强度
a	-
b	40.2
c	13.0
d	10.4
e	1.2
f	2.75
g	40.2



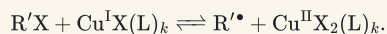
题目译自官方英文原文。

答案

• 8.1

$$\begin{aligned}
 v_{\text{act}} &= k_{\text{act}}[\text{R}'\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_k], \\
 v_{\text{deact}} &= k_{\text{deact}}[\text{R}'\cdot][\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_k], \\
 v_p &= k_p[\text{R}'\cdot][\text{M}], \\
 v_t &= k_t[\text{R}'\cdot]^2.
 \end{aligned}$$

此处 v_t 按终止事件计数；由终止引起的自由基消失速率为 $2v_t$ 。活化-失活反应方程式为



• 8.2

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

• 8.3 计入保留在聚合物中的引发剂来源端基，

$$m = 1.04 \text{ g.}$$

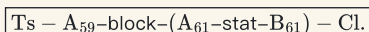
忽略其质量则得到 1.02 g。

• 8.4 同样计入端基质量，

$$\text{DP} \approx 181.$$

忽略端基质量的近似计算给出约 183。

• 8.5



下标为取整后的平均单元数。引发端为对甲苯磺酰基；休眠的增长端带有氯原子。

- 8.6 a、b、g: PEO 的亚甲基质子；c: 苯乙烯的芳香环质子；d: 对氯甲基苯乙烯的芳香环质子；e: 末端苄位 $-\text{CH}(\text{Cl})-$ 质子；f: 侧基苄位 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 质子。

• 8.7

$$n_C \simeq n_D \simeq 15, \quad x_C = x_D \simeq 0.205$$

以及

$$M(P_1) \simeq 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(P_2) \simeq 4.97 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

- 8.8 两种合成过程中，大分子引发剂的 α -氯代酯基团以及休眠的苄位链端均可发生活化。 P_2 的合成过程中，游离 D 以及已结合到聚合物中的 D 单元上的氯化苄基团也可发生活化。配平的反应方程式见下文。
- 8.9 P_1 是线型 PEO-聚苯乙烯嵌段共聚物，约含 58 个 EO 单元和 15 个 C 单元。 P_2 可以含有与 PEO 相连、约由 15 个 D 单元组成的支化部分，因为侧链氯甲基能够引发额外的支链。下文给出了一个明确的理想化示例。

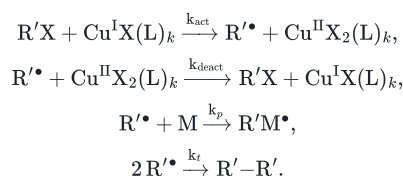
解答

含有 * 的 SMILES 表示片段，其中 * 标记与分子其余部分的连接位置。统计聚合物没有唯一的有限长度 SMILES，因此必须分别指定其重复单元和端基。本题无法确定立体化学构型和聚合物的立构规整性。

8.1 基元反应与速率方程

用 $\text{R}'\text{X}$ 表示任意休眠的引发剂或聚合物链，用 $\text{R}'^\bullet$ 表示其活性自由基。

基元反应为



由质量作用定律得到

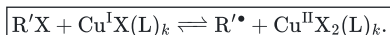
$$\begin{aligned} v_{\text{act}} &= k_{\text{act}}[\text{R}'\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_k], \\ v_{\text{deact}} &= k_{\text{deact}}[\text{R}'^\bullet][\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_k], \\ v_p &= k_p[\text{R}'^\bullet][\text{M}], \\ v_t &= k_t[\text{R}'^\bullet]^2. \end{aligned}$$

这些速率的单位为 $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。将 v_t 定义为单位体积、单位时间内的偶合事件数，则总活性自由基浓度的衡算式为

$$\frac{d[\text{R}'^\bullet]}{dt} = v_{\text{act}} - v_{\text{deact}} - 2v_t.$$

链增长不出现于该衡算式中，因为每次链增长事件都消耗一个自由基，同时生成一个自由基。

可逆活化反应的通式为



忽略终止反应时，链增长的总反应方程式为



对于氯化物体系，氯化亚铜的离子 SMILES 表示为 $[\text{Cu}+].[\text{Cl}-]$ ，氯化铜为 $[\text{Cu}+2].[\text{Cl}-].[\text{Cl}-]$ 。这些表示的是组成，而非与配体结合的实际催化剂结构。由于 L 未指定，无法确定完整的催化剂 SMILES 或其配位几何构型。

8.2 所需的相对速率关系

在自由基浓度处于稳态时，

$$v_{\text{act}} = v_{\text{deact}} + 2v_t.$$

聚合物分子数始终等于引发剂分子数这一假设要求偶合终止可以忽略。因此

$$v_t \ll v_{\text{deact}}, \quad v_{\text{act}} \simeq v_{\text{deact}}.$$

为了使所有链的增长程度近乎相同，活化的链通常应在加成许多单体之前就失活。频繁的活化-失活循环使增长分配到各条链上。因此

$$v_{\text{deact}} \gg v_p.$$

综合可得，

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

这些关系比较的是反应速率，而不仅仅是相应的速率常数。

8.3 第一份聚合物的质量

相关分子如下：

分子	分子式	SMILES	近似摩尔质量
甲基丙烯酸甲酯, MMA; 2-甲基丙-2-烯酸甲酯	C ₅ H ₈ O ₂	C=C(C)C(=O)OC	100.114 g mol ⁻¹
对甲苯磺酰氯; 4-甲基苯磺酰氯	C ₇ H ₇ ClO ₂ S	Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1	190.636 g mol ⁻¹

有效一级速率常数为

$$k_{\text{obs}} = k_p[\text{R}^\bullet] = (1616)(1.76 \times 10^{-7}) = 2.84416 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

1400 s 后, MMA 的消耗分数为

$$f_1 = 1 - e^{-k_{\text{obs}}t} = 1 - e^{-0.3981824} = 0.328460.$$

因此,

$$n_{\text{MMA,consumed}} = (31.0 \text{ mmol})(0.328460) = 10.1823 \text{ mmol}.$$

重复单元贡献的质量为

$$m_{\text{repeat}} = (10.1823 \times 10^{-3})(100.114) = 1.01939 \text{ g}.$$

在所给机理中, 引发反应的有机基团和末端氯原子均保留在聚合物中。它们在每条链上的总质量等于一个 TsCl 分子的质量。因此

$$m_{\text{ends}} = (0.120 \times 10^{-3})(190.636) = 0.022876 \text{ g},$$

且

$$m = 1.01939 + 0.022876 = 1.04226 \text{ g} \approx 1.04 \text{ g}.$$

若忽略端基质量, 结果则为 1.02 g。

8.4 — 第二次投料后的聚合度

第二种单体为甲基丙烯酸 2-(三甲基硅氧基)乙酯, HEMA-TMS, 其 SMILES 为 C=C(C)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C。

本实验中第一阶段的聚合物质量为 0.73 g。扣除端基的质量贡献, 得到已结合到聚合物中的 MMA 的物质的量:

$$n_{A,1} = \frac{0.730 - 0.022876}{100.114} = 7.06318 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此, 剩余 MMA 的物质的量为

$$n_{A,\text{remaining}} = 31.0 - 7.06318 = 23.9368 \text{ mmol}.$$

新加入的 B 的物质的量为 23.7 mmol。

由于两种单体的反应活性相同, 在额外的 1295 s 内, 它们的转化分数相同:

$$f_2 = 1 - e^{-(2.84416 \times 10^{-4})(1295)} = 1 - e^{-0.36831872} = 0.308103.$$

于是,

$$\Delta n_A = (23.9368)(0.308103) = 7.37501 \text{ mmol},$$

$$\Delta n_B = (23.7)(0.308103) = 7.30205 \text{ mmol}.$$

以物质的量表示, 结合到聚合物中的单体单元总量为

$$n_{\text{units}} = 7.06318 + 7.37501 + 7.30205 = 21.7402 \text{ mmol}.$$

聚合物链的物质的量为 0.120 mmol, 因此

$$\text{DP} = \frac{21.7402}{0.120} = 181.17 \approx 181.$$

作为比较, 忽略端基质量并采用 $M_{\text{MMA}} \approx 100 \text{ g mol}^{-1}$, 得到

$$n_{A,1} = 7.30 \text{ mmol}, \quad n_{A,\text{remaining}} = 23.7 \text{ mmol},$$

以及

$$\text{DP} = \frac{7.30 + 2(23.7)(0.308103)}{0.120} = 182.53 \approx 183.$$

8.5 — 序列与端基

每条链中结合的各单元平均数为

$$N_{A,1} = \frac{7.06318}{0.120} = 58.86,$$

$$N_{A,2} = \frac{7.37501}{0.120} = 61.46, \quad N_{B,2} = \frac{7.30205}{0.120} = 60.85.$$

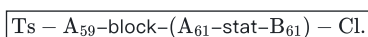
第一链段仅含 A。加入 B 时仍有 MMA 存在, 因此第二链段含有两种单体单元。

反应活性相同意味着两种单体均不会被优先消耗。在此阶段, 它们的比例保持不变, 从而形成 A 与 B 近似等摩尔的统计链段。

因此, 该聚合物为由对甲苯磺酰基引发、以氯封端的聚甲基丙烯酸甲酯-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯-统计-HEMA-TMS):



将下标取整, 得



绘制该结构所需的各部分如下:

