

IChO 2008

理论题与解答 · 匈牙利布达佩斯 · 9 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2008/

题目 1: 标签破损的酸溶液

一个装有某种酸的稀水溶液的瓶子，其标签已破损。标签上只有浓度仍可辨认。附近有一台 pH 计，快速测量发现，氢离子浓度等于标签上的数值。

1.1 如果将溶液稀释至原体积的十倍后， pH 改变了一个单位，请写出溶液中可能含有的四种酸的化学式。

1.2 该稀溶液是否可能含有硫酸？

硫酸： $pK_{a2} = 1.99$

☐ 是 ☐ 否

如果可能，请计算 pH （或至少尝试估算），并写出计算过程。

1.3 该溶液是否可能含有乙酸？

乙酸： $pK_a = 4.76$

☐ 是 ☐ 否

如果可能，请计算 pH （或至少尝试估算），并写出计算过程。

1.4 该溶液是否可能含有 EDTA（乙二胺四乙酸）？可以采用合理的近似。

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

☐ 是 ☐ 否

如果可能，请计算其浓度。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 四个合适的例子是盐酸， HCl , Cl^- ；氢溴酸， HBr , Br^- ；氢碘酸， HI , I^- ；以及硝酸， HNO_3 , $O=[N^+](O^-)O$ 。 pH 升高一个单位。
- 1.2 对于稀硫酸，否。
- 1.3 是。在 $25^\circ C$ 时， $pH \approx 6.25$ 。
- 1.4 是。 $c(EDTA) \approx 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ，对应的 $pH \approx 2.15$ 。

解答

设 C 表示酸的分析浓度， $h = [H^+]$ 。由标签和测量结果可得

$$h = C.$$

稀释这一附加条件仅适用于 1.1。1.2–1.4 各小题考察的是原来的等式。

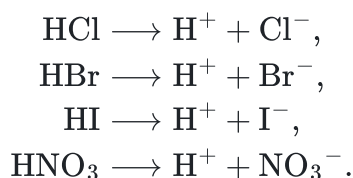
采用理想稀溶液的平衡关系；在涉及水的数值计算中，采用 25°C 时的标准值，

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

这里，氢离子 H^+ 的 SMILES 为 `[H+]`；氢氧根离子 OH^- 的 SMILES 为 `[OH-]`；水 H_2O 的 SMILES 为 `o`。符号 H^+ 表示水溶液中的质子；这些 SMILES 并未表示其水合状态。

1.1 — 四种合适的酸

一元强酸基本上完全电离。答案中的四种酸发生如下电离：



其共轭碱分别为氯离子，`[Cl-]`；溴离子，`[Br-]`；碘离子，`[I-]`；以及硝酸根离子，`[O-][N+](=O)[O-]`。

只要稀释前后水电离的贡献均可忽略，就有

$$[\text{H}^+] \approx C, \quad [\text{H}^+]_{\text{稀释后}} \approx \frac{C}{10}.$$

因此，

$$\Delta pH = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{稀释后}}}{[\text{H}^+]_{\text{初始}}} \right) = -\log_{10} \frac{1}{10} = \boxed{+1}.$$

因此，在通常的强酸近似下，这四种酸均符合观测结果。

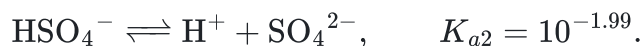
1.2 — 硫酸

硫酸 H_2SO_4 的 SMILES 为 `os(=O)(=O)O`。其离子为硫酸氢根离子 HSO_4^- ，`os(=O)(=O)[O-]`，以及硫酸根离子 SO_4^{2-} ，`[O-]S(=O)(=O)[O-]`。

在稀溶液中，第一级电离实际上是完全的：



第二级电离也产生氢离子：



忽略未电离的硫酸，物料平衡为

$$C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}],$$

而电中性条件要求

$$h = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

相减得到

$$h - C = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] > 0.$$

特别地，第二级电离的程度不为零，因而会产生硫酸根离子和额外的氢离子。因此，在此稀溶液模型中， $h = C$ 不可能成立。

否

1.3 — 乙酸

乙酸 CH_3COOH 的 SMILES 为 CC(=O)O; 乙酸根离子 CH_3COO^- 的 SMILES 为 CC(=O)[O-]。

相关平衡为



以及



这里必须考虑水的自电离。物料平衡和电荷平衡分别为

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

以及

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-].$$

令 $C = h$, 得到

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h},$$

从而

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = h - \frac{K_w}{h}.$$

代入酸的电离常数表达式,

$$K_a = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{h(h - K_w/h)}{K_w/h},$$

得到

$$h^3 - K_w h - K_a K_w = 0.$$

取 $K_a = 10^{-4.76}$, 具有物理意义的正根为

$$h = C \approx 5.64 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

因此

$$pH \approx 6.25.$$

忽略三次方程中的 $K_w h$ 项, 可以得到一个实用的估算:

$$h \approx (K_a K_w)^{1/3},$$

由此得到

$$pH \approx \frac{pK_a + pK_w}{3} = \frac{4.76 + 14.00}{3} = 6.253.$$

由数值求得的根还可得到

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \approx 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 5.46 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

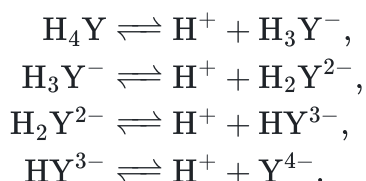
因此, 未电离的酸的浓度恰好等于氢氧根离子的浓度, 使得总氢离子浓度能够等于酸的分析浓度。

是

1.4 — EDTA

将乙二胺四乙酸记为 H_4Y 。其常规中性结构的 SMILES 为 O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O。

逐级电离平衡为



这些离子的名称和代表性 SMILES 如下：

离子	名称	代表性 SMILES
H_3Y^-	乙二胺四乙酸三氢根离子	<chem>O=C(O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	乙二胺四乙酸二氢根离子	<chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
HY^{3-}	乙二胺四乙酸氢根离子	<chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Y^{4-}	乙二胺四乙酸根离子	<chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>

EDTA 存在两性离子形式的质子化微观状态。平衡式中的符号表示每个质子化程度下各物种的总浓度；给出的宏观 pK_a 值并不确定唯一的质子分布方式。

首先忽略第三级和第四级电离以及水的自电离；下文将检验这些近似。物料平衡变为

$$C = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}],$$

而电荷平衡为

$$h = [\text{H}_3\text{Y}^-] + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2-}].$$

由于 $h = C$ ，相减得到

$$\boxed{[\text{H}_4\text{Y}] = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}.$$

前两级电离常数满足

$$K_{a1} = \frac{h[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]}, \quad K_{a2} = \frac{h[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]}.$$

将两式相乘，并利用上述等式，得到

$$K_{a1}K_{a2} = h^2 \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]} = h^2.$$

因此

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.70 + 2.60}{2} = 2.15.$$

由于 $C = h$,

$$C = 10^{-2.15} \text{ mol dm}^{-3} \approx \boxed{7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

所忽略的电离程度确实很小：

$$\frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{h} = 10^{-6.30+2.15} \approx 7.1 \times 10^{-5},$$

$$\frac{[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = \frac{K_{a4}}{h} = 10^{-10.60+2.15} \approx 3.5 \times 10^{-9}.$$

此外,

$$[OH^-] = \frac{K_w}{h} \approx 1.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

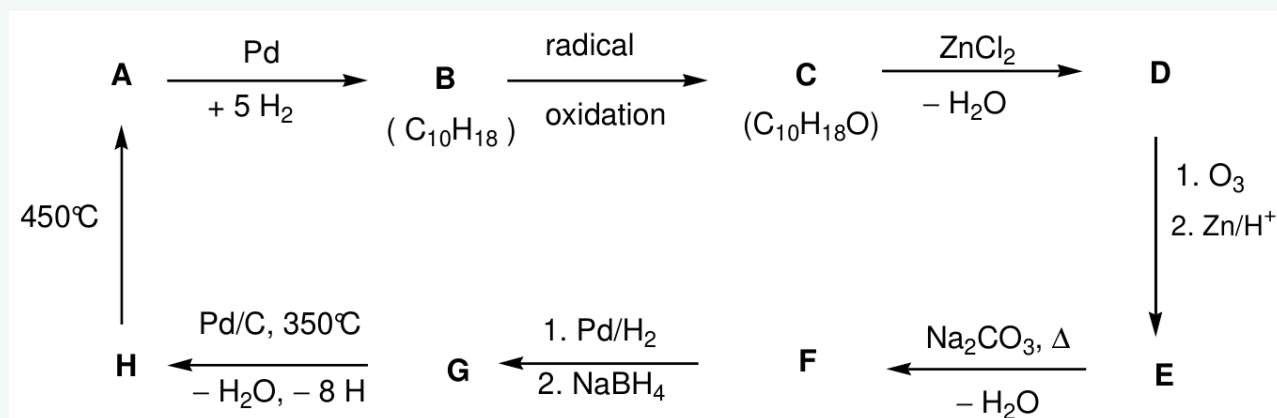
这一浓度可以忽略。因此, 该近似完全足够。

是

解答已与官方解答核对。

题目 2: 从一种芳香烃到化合物 A-H

根据下列反应示意图中给出的信息, 确定化合物 A - H 的结构 (不要求考虑立体化学):



提示:

- A 是一种众所周知的芳香烃。
- C 的己烷溶液与钠反应 (可观察到气体放出), 但 C 不与铬酸反应。
- ^{13}C 核磁共振谱表明, D 和 E 均仅含两种 CH_2 基团。
- 将 E 的溶液与碳酸钠一起加热时, 首先生成一种不稳定的中间体, 该中间体脱水后得到 F。

题目译自官方英文原文。

答案

题目 2 — A-H 的结构:

- A: 萘 — c1ccc2ccccc2c1
- B: 十氢萘 (双环[4.4.0]癸烷) — C1CCC2CCCCC2C1
- C: 双环[4.4.0]癸烷-1-醇 — OC12CCCCC1CCCC2
- D: 双环[4.4.0]癸-1(6)-烯 — C1CCCC2=C1CCCC2
- E: 环癸烷-1,6-二酮 — O=C1CCCCC(=O)CCCC1
- F: 双环[5.3.0]癸-1(7)-烯-2-酮 — O=C1CCCCC2=C1CCCC2
- G: 双环[5.3.0]癸烷-2-醇 — OC1CCCCC2C1CCCC2

- H: 萘 — C1=CC=C2C=CC=C2C=C1

按题目要求，省略立体化学信息。H 的 SMILES 以 Kekulé 式表示其芳香结构。

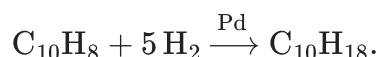
解答

A 和 B — 芳香烃及完全氢化

加成五当量的氢气后得到 $C_{10}H_{18}$ ，因此 A 的分子式为 $C_{10}H_8$ 。其不饱和度为

$$DBE = \frac{2(10) + 2 - 8}{2} = 7.$$

萘的两个环和五个双键恰好对应这七个不饱和度。完全氢化生成 B，即十氢萘，并保留两个稠合的六元环：



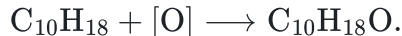
下文的核磁共振和臭氧分解线索证实了这一碳骨架的选择；仅凭分子式并不能唯一确定该化合物为萘。

C — 桥头位的氧化

与钠反应并放出氢气，表明该化合物是一种醇。不被铬酸氧化，说明它是叔醇，其连接羟基的碳原子上没有可供常规醇氧化反应脱除的氢。

十氢萘中仅有的叔碳原子是两个等价的桥头碳。因此，C 是双环[4.4.0]癸烷-1-醇，羟基位于一个桥头碳上。

用 [O] 表示未具体说明的自由基氧化剂所提供的氧原子当量，则该转化为



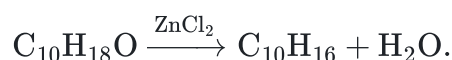
它与钠的反应为



有机产物是双环[4.4.0]癸烷-1-醇钠， $[Na+].[O-]C12CCCC1CCCC2$ ；气体是氢气， $[H][H]$ 。

D — 脱水与对称性线索

氯化锌促进脱水：



一个桥头碳上的羟基与另一个桥头碳上的氢脱去，使两个六元环共用的键形成双键。因此，D 是双环[4.4.0]癸-1(6)-烯。

双键位于此处可以解释核磁共振的观测结果。它的八个亚甲基碳原子恰好分为两组，每组内的碳原子彼此等价：

- 四个直接与烯碳原子相邻的亚甲基碳原子。
- 其余四个亚甲基碳原子，它们比前一组远一个位置。

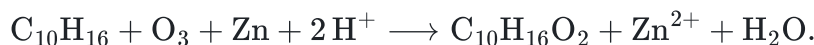
若双键位于桥头碳与相邻的非桥头碳之间，则会破坏这种对称性。

E — 还原性臭氧分解

臭氧分解使 D 中两环共用的双键断裂。两个烯碳原子上均无氢，因此都转变为酮羰基。

除去共用键后，含十个碳原子的外周骨架构成一个环。羰基位于 1 位和 6 位，故可确定 **E** 为环癸烷-1,6-二酮。

计入酸性条件下用锌进行的后处理，配平的总反应方程式为



这一结构同样满足核磁共振线索：与羰基相邻的四个亚甲基彼此等价，另外四个亚甲基构成第二组等价基团。

F — 分子内羟醛缩合

对 **E** 的环进行编号，使其羰基碳分别为 C1 和 C6。在碱性条件下，C2 处形成烯醇负离子，使该碳原子能够进攻羰基碳 C6。羰基的 π 电子转移到氧原子上，经质子化后形成羟基。

新形成的 C2—C6 键产生：

- 一个五元环：C2—C3—C4—C5—C6。
- 一个七元环：C2—C1—C10—C9—C8—C7—C6。

因此，该不稳定的羟醛加成中间体是 **7-羟基双环[5.3.0]癸烷-2-酮**， $\text{O}=\text{C1CCCC2}(\text{O})\text{C1CCC2}$ 。

沿用 **E** 的原始编号，脱水时脱去 C6 上的羟基和 C2 上的一个氢。由此形成 C2=C6，并与保留下来的羰基共轭。所得烯酮即为 **F**，双环[5.3.0]癸-1(7)-烯-2-酮。

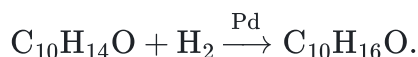
总缩合反应的配平方程式为



因此，**F** 的双键位于五元环和七元环的共用边上，羰基则位于七元环内，与该共用边相邻。

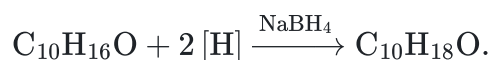
G — 氢化后再还原羰基

钯催化氢化将 **F** 中的碳碳双键还原：



中间体是**双环[5.3.0]癸烷-2-酮**， $\text{O}=\text{C1CCCCC2C1CCC2}$ 。

随后，硼氢化钠将酮还原为仲醇，得到 **G**，双环[5.3.0]癸烷-2-醇。用 $[\text{H}]$ 表示形式上的一个氢原子还原当量，



在这两步反应中，由耦合的五元环和七元环组成的碳骨架均保持完整。

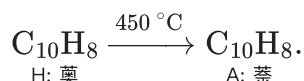
H — 芳构化并转回 A

在钨碳催化剂上加热 **G**，脱去一分子水和八个氢原子，后者相当于四分子氢气：



产物保留了耦合的五元环和七元环，并含有五个双键。因此，它是 **H**，即**萹**，一种具有离域的十 π 电子体系的非苯型芳香烃。

最后，将**萹**加热至 450 °C，其碳骨架重排为**萘**的两个耦合六元环：

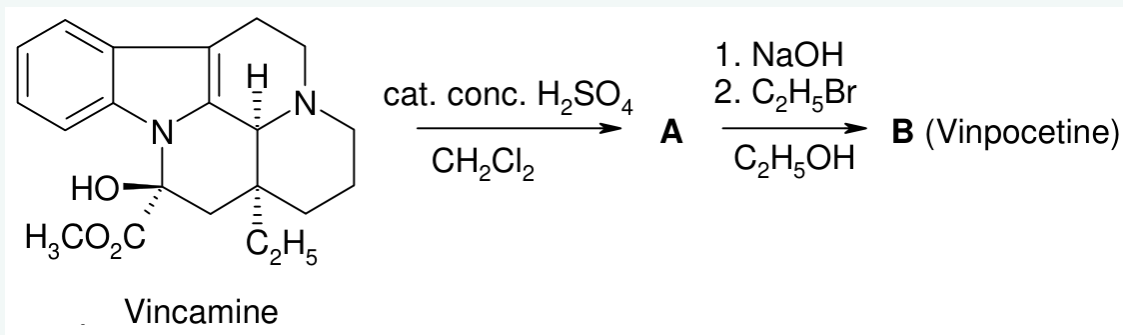


这使整个反应序列闭合，并证实了各化合物的结构归属。

解答已与官方解答核对。

题目 3：长春西汀及其代谢产物

长春西汀（Cavinton®、Calan®）是匈牙利研发的最畅销的原研药之一。其制备依赖于一种天然前体——(+)-长春胺（ $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ），该物质从蔓生植物小蔓长春花（*vinca minor*）中分离得到。(+)–长春胺通过下图所示的两步反应转化为长春西汀。



所有化合物（A 至 F）均为对映体纯的化合物。

- A 的元素组成为：C 74.97%、H 7.19%、N 8.33%、O 9.55%。
- B 另有 3 种立体异构体。

3.1 推测中间体 A 和长春西汀（B）的结构。

药物代谢研究是任何药物申报资料的重要组成部分。长春西汀（B）可分别形成四种主要代谢产物：C 和 D 由水解或水合反应生成，而 E 和 F 是氧化产物。

提示：

- 代谢产物的酸性按 C >> E >> D 的顺序减弱。F 不含酸性氢。
- C 和 E 各另有 3 种立体异构体，而 D 和 F 各另有 7 种立体异构体。
- F 是一种五环两性离子，其元素分析结果与 E 相同：
C 72.11 %、H 7.15 %、N 7.64 %、O 13.10 %。
- B 生成 E 的反应遵循亲电反应模式。
- B 生成 D 的反应同时具有区域选择性和立体选择性。

3.2 为代谢产物 C、D、E 和 F 各提出一种可能的结构！

3.3 画出 B 的一个共振式，用以解释 D 的区域选择性生成，尤其要解释为何不生成另一种区域异构体。

题目译自官方英文原文。

答案

以下 SMILES 保留了所给长春胺结构中保留下来的两个碳立体中心。

• 3.1

A — 阿扑长春胺酸甲酯（阿扑长春胺）， $C_{21}H_{24}N_2O_2$ ：

COC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

B — 长春西汀（阿扑长春胺酸乙酯）， $C_{22}H_{26}N_2O_2$ ：

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

• 3.2

C — 阿扑长春胺酸， $C_{20}H_{22}N_2O_2$ ：

O=C(O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

D — 长春胺酸乙酯， $C_{22}H_{28}N_2O_3$ ，选取与起始长春胺所示相同的醇羟基所在碳的构型：

CCOC(=O)[C@@]1(O)C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

E — 10-羟基长春西汀， $C_{22}H_{26}N_2O_3$ ，一种可能的酚类氧化产物：

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccc(O)cc41

F — 长春西汀 N-氧化物， $C_{22}H_{26}N_2O_3$ ，选取氧化后的叔胺氮原子的一种构型：

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCC[N+](=O)[O-]C[C@]3([C@@H]32)n1c1cccc41

• 3.3

长春西汀的电荷分离烯胺共振贡献式：

CCOC(=O)C1[CH-][C@]2(CC)CCCN3CCC4=C([C@@H]32)[N+]=1c1cccc14

作图时，将吡啶氮原子与连接酯基的烯碳原子之间的键改为双键，将原来的烯键改为单键，并在该氮原子上标出正电荷，在另一个烯碳原子上标出负电荷。保留其余骨架和碳原子的立体化学。

解答

3.1 — 确定 A 和 B

分别采用碳、氢、氮和氧的标准原子摩尔质量 12.011, 1.008, 14.007, 15.999 g mol^{-1} ，由 100.00 g 的 A 样品可得原子数之比

$$\begin{aligned} n_C : n_H : n_N : n_O &= \frac{74.97}{12.011} : \frac{7.19}{1.008} : \frac{8.33}{14.007} : \frac{9.55}{15.999} \\ &= 6.242 : 7.133 : 0.5947 : 0.5969 \approx 21 : 24 : 2 : 2. \end{aligned}$$

因此，A 的分子式为 $C_{21}H_{24}N_2O_2$ ，摩尔质量约为 336.44 g mol^{-1} 。与长春胺相比，它失去了一分子水：



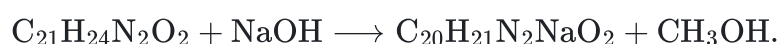
起始物 (+)-长春胺可表示为

COC(=O)[C@@]1(O)C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41.

酸催化脱水反应脱去连接甲酯基的碳原子上的羟基，以及相邻亚甲基碳原子上的一个氢。形成的双键位于这两个碳原子之间，由此得到 A，即阿扑长春胺酸甲酯。

形成烯烃后，连接羟基的立体中心消失。其余两个碳立体中心的构型保持不变。

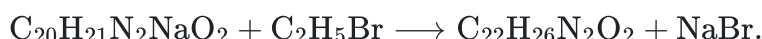
随后，氢氧化钠使甲酯水解：



该中间体为阿扑长春胺酸钠：



其羧酸根的氧原子与溴乙烷发生烷基化反应，生成乙酯 **B**：



因此，**B** 是长春西汀，即阿扑长春胺酸乙酯。其两个碳立体中心产生

$$2^2 = 4$$

种立体异构体，因此除指定的对映体外，还有三种。六元环内的双键不会引入一对独立的几何异构体。

作图时，保留原图中连接桥头氢和乙基的虚线键，将含醇羟基的片段替换为烯键，并在 **B** 中将酯基的甲基改为乙基。

这里用到的小分子或离子化合物为水 O 、氢氧化钠 $[\text{Na}^+].[\text{OH}^-]$ 、甲醇 CO 、溴乙烷 CCBr 和溴化钠 $[\text{Na}^+].[\text{Br}^-]$ 。题中所示的催化剂和溶剂为硫酸 $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$ 、二氯甲烷 ClCCl 和乙醇 CCO 。

3.2 — 确定 **C**、**D**、**E** 和 **F**

由 **E** 和 **F** 相同的元素分析结果可得

$$\frac{72.11}{12.011} : \frac{7.15}{1.008} : \frac{7.64}{14.007} : \frac{13.10}{15.999} \approx 22 : 26 : 2 : 3.$$

因此，



两者均由 **B** 增加一个氧原子形成，氢原子总数不变。

C：酯的水解。乙酯水解生成阿扑长春胺酸：



羧基解释了为何 **C** 是酸性最强的代谢产物。水解使两个碳立体中心保持不变，因此共有四种立体异构体。

D：烯烃的水合。加水反应得到



羟基必须连接到已与吡啶氮原子和酯基相连的烯碳原子上。相邻的烯碳原子变为亚甲基。这样会产生一个新的碳立体中心，使碳立体中心总数达到三个，因此有八种立体异构体。

所选的 **D** 为长春胺酸乙酯。将其画成与原始长春胺相同的结构，但以乙酯替代甲酯：连接羟基的键朝向观察者，连接酯基的键朝向平面后方。

若将羟基连在另一个烯碳原子上，则原先的两个烯碳原子都会成为立体中心。该另一种结构将有四个碳立体中心，与题目所述的八种立体异构体不符。

E：芳环羟基化。其酸性居中，提示它是一种酚。亲电芳环羟基化通过将芳环上的一个氢替换为羟基，引入一个氧原子；氢原子总数保持不变。

一种可能的结构是 **10-羟基长春西汀**。在所给结构图中，将羟基连在苯环左上方的碳原子上，该位置处于与吡啶氮原子直接相连的苯环稠合碳原子的对位。此过程不引入新的立体中心，因此 **E** 有四种立体异构体。

F：叔胺氧化。饱和叔胺氮原子氧化得到胺氧化物，其中含有带形式电荷的连接结构 $\text{N}^+ - \text{O}^-$ 。

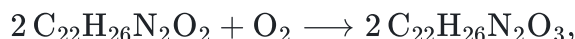
这一结构归属解释了它的所有性质：

- 增加一个氧原子，氢原子数不变。

- 保留全部五个环。
- 是两性离子，净电荷为零。
- 不引入羟基或与氮相连的氢。
- 四面体构型的胺氧化物氮原子具有四个可区分的取代基，成为构型稳定的立体中心。

因此，F 有两个碳立体中心和一个氮立体中心，产生八种立体异构体。上面给出的 SMILES 选取了该氮原子的 *S* 构型。

对于这两种氧化反应，原子守恒的形式反应式均为



产物分别为 E 或 F。该式表示元素组成的净变化；题目并未指定生物体内的氧化剂。氧气为 $\text{O}=\text{O}$ 。

这些结构归属符合立体异构体数目的要求：

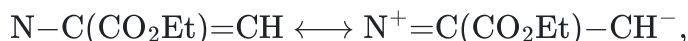
化合物	特征基团	构型稳定的立体中心	立体异构体总数
C	羧基	2 个碳	4
D	叔醇羟基	3 个碳	8
E	酚羟基	2 个碳	4
F	叔胺 N-氧化物	2 个碳 + 1 个氮	8

酸性顺序源于共轭碱的稳定性：羧酸根通过两个氧原子之间的离域得到强烈稳定，酚氧负离子通过芳环离域得到稳定，而醇的烷氧负离子缺乏类似的共振稳定作用。因此



3.3 一 共振与水合反应的区域选择性

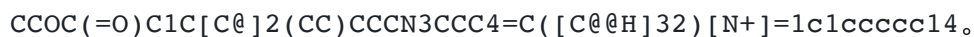
将连接酯基的烯碳原子记为 C_α ，相邻的烯碳原子记为 C_β 。相关的局部共振关系为



其中省略了其余环内的键。

从凯库勒表示式出发，将吲哚氮原子的孤电子对移入其与 C_α 之间的键，并将烯键的 π 电子对移到 C_β 上。完整的电荷分离贡献式即答案 3.3 中给出的结构。

该贡献式表明， C_β 是烯键的富电子端。在此处发生质子化，生成亚胺鎓离子，其正电荷通过氮原子的供电子作用得到稳定。这个由长春西汀形成的亚胺鎓离子为



水进攻其亲电性的 C_α ；随后脱质子生成 D，羟基位于连接酯基的碳原子上。

反方向的质子化会使正电荷位于 C_β ，而新形成的饱和 C_α 会中断其与氮原子的共轭。这条途径缺乏亚胺鎓离子的稳定作用，因此解释了所观察到的水合反应区域选择性，以及为何不生成另一种区域异构体。

解答已与官方解答核对。

题目 4：环氧乙烷的开环反应

环氧乙烷类化合物（环氧化物）的一条主要转化途径是开环。开环可以通过多种方式实现。

在酸催化下，反应经过具有阳离子特征（类似碳正离子）的物种进行。对于取代环氧乙烷，开环方向（即哪一根 C—O 键断裂）取决于中间体碳正离子的稳定性。中间体碳正离子越稳定，其形成的可能性就越大。然而，只有当碳正离子为叔碳正离子、苄基型碳正离子或烯丙基型碳正离子时，才会形成开放的碳正离子（具有平面结构）。

在碱催化下，主要断裂的是空间位阻较小的 C—O 键。

在解答整道题的过程中都要注意立体化学。需要表示立体化学时，只能使用以下

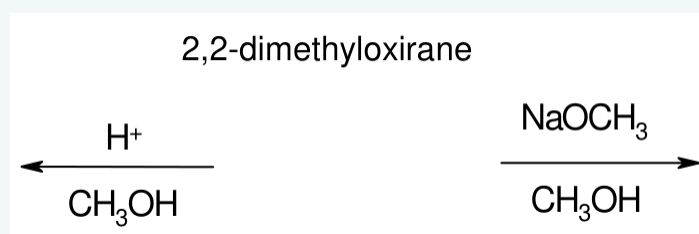


键符号，不得使用其他符号。

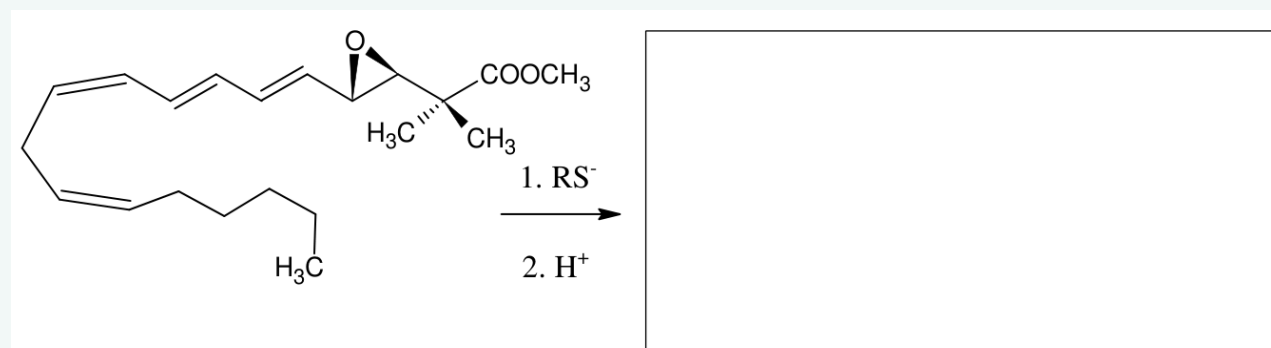
4.1 画出 2,2-二甲基环氧乙烷（1,2-环氧-2-甲基丙烷）在低温下与甲醇反应时的反应物及主要产物的结构，催化剂分别为

(i) 硫酸

(ii) NaOCH_3 。



4.2 画出下列白三烯衍生物的环氧环被硫醇盐 (RS^-) 开环时所生成的主要产物的结构。



不同的多孔酸性铝硅酸盐也可用于催化烷基取代环氧乙烷的转化。研究发现，除开环外，成环二聚也是主要的反应途径，主要生成 1,4-二氧六环衍生物（在 1,4 位具有两个氧原子的六元饱和环）。

4.3 当起始化合物为 (S)-2-甲基环氧乙烷 ((S)-1,2-环氧丙烷) 时，画出最可能生成的 1,4-二氧六环衍生物的结构。也请给出反应物的结构。

4.4 当参与反应的环氧化物为 (R)-1,2-环氧-2-甲基丁烷 ((R)-2-乙基-2-甲基环氧乙烷) 时，画出所生成的取代 1,4-二氧六环的结构。也请给出反应物的结构。

4.5 当用外消旋的 1,2-环氧-2-甲基丁烷 (2-乙基-2-甲基环氧乙烷) 进行这一反应时，给出所生成的取代 1,4-二氧六环的结构。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1 反应物：2,2-二甲基环氧乙烷，CC1(C)CO1。
- (i) 酸催化：2-甲氧基-2-甲基丙-1-醇，COC(C)(C)CO，结构为 HOCH2C(CH3)2OCH3。
- (ii) 碱催化：1-甲氧基-2-甲基丙-2-醇，COCC(C)(C)O，结构为 CH3OCH2C(CH3)2OH。
- 4.2 产物的 C3 上连接羟基，C4 上连接 SR，构型为 (3S,4R)。其名称为 (3S,4R,5E,7E,9Z,12Z)-3-羟基-2,2-二甲基-4-(有机硫基)十八碳-5,7,9,12-四烯酸甲酯。
SMILES: COC(=O)C(C)(C)[C@H](O)[C@H](S*)/C=C/C=C/C=C\C/C=C\CCCC
此处 * 表示未指定的有机基团 R。
- 4.3 反应物：(S)-2-甲基环氧乙烷，C[C@H]1CO1。
产物：顺式-(2R,5R)-2,5-二甲基-1,4-二氧六环，O1[C@H](C)CO[C@H](C)C1。
- 4.4 反应物：(R)-2-乙基-2-甲基环氧乙烷，CC[C@]1(C)CO1。产物为 2,5-二乙基-2,5-二甲基-1,4-二氧六环的三种立体异构体：

产物	SMILES
顺式-(2R,5R)	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@](C)(CC)C1</chem>
顺式-(2S,5S)	<chem>O1[C@@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>
反式，内消旋-(2R,5S)，与 (2S,5R) 相同	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>

此处的顺式/反式描述两个甲基之间的关系；两个乙基具有相同的顺反关系。

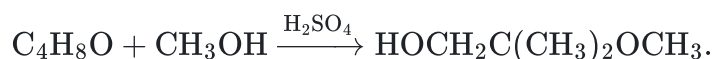
- 4.5 产物为 4.4 中列出的相同的三种立体异构体：一对 (2R,5R)/(2S,5S) 对映异构体，以及内消旋-(2R,5S) 化合物。

解答

4.1

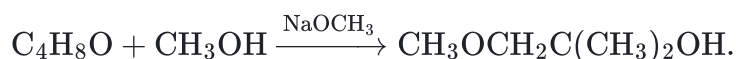
反应物是一个三元环，环中含有一个氧原子、一个亚甲基碳原子和一个连接两个甲基的碳原子。所用试剂为甲醇，CO；硫酸，OS(=O)(=O)O；以及甲醇钠，[Na+].[C-](O-)。

(i) 酸催化。质子化使环氧化物活化。连接两个甲基的碳原子处优先发生断键，因为这样会产生叔碳正离子中心。原环氧环中的氧仍与亚甲基碳原子相连。甲醇通过其氧原子进攻叔碳中心，随后脱去质子，得到产物：



因此，甲氧基连接在取代程度较高的碳原子上，而羟基连接在亚甲基碳原子上。

(ii) 碱催化。甲氧基负离子通过 S_N2 机理进攻位阻较小的亚甲基碳原子。该碳原子与环氧环中氧原子之间的键断裂，键电子转移到氧原子上。随后，甲醇向其转移质子，生成醇并再生甲氧基负离子：

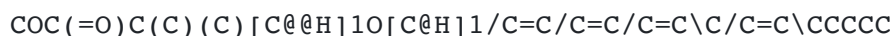


两种产物都不具有立体中心，因为取代碳原子上连接着两个相同的甲基。

4.2

从酯基的羰基碳原子 C1 开始对碳链编号。两个偕甲基位于 C2，环氧环位于 C3 和 C4。

题目给出的反式-(3S,4S) 反应物为 **(3S,4S,5E,7E,9Z,12Z)-3,4-环氧-2,2-二甲基十八碳-5,7,9,12-四烯酸甲酯**：



有机硫醇盐阴离子 $[\text{S}^-]$ 进攻 **C4**。C3 的位阻较大，因为它与连接两个甲基和酯基取代基的碳原子相邻。

进攻从待断裂的 C4—氧键的背面发生，使 C4 的构型反转。C3—氧键保持完整，因此 C3 的构型保持不变。酸性后处理向氧原子提供一个质子 $[\text{H}^+]$ 。

因此：



配平后的总反应如下，其中 R 保持不变：



绘制产物时，将环氧桥替换为 C3 上的羟基和 C4 上的 SR 基团，使用与 **(3S,4R)** 构型一致的实楔线和虚楔线。保留四个烯键的构型：**5E、7E、9Z 和 12Z**。所指定的反式进攻关系是指进攻方向与断裂键之间的关系；生成的开链结构可以绕其单键旋转。

4.3

一个环氧化物的氧原子进攻另一个经酸活化的环氧化物中取代程度较高的碳原子。随后发生分子内进攻，闭合成六元环，同时再次在取代程度较高的碳原子处打开环氧环。

生成的环含有两个依次相连的如下单元：



因此，甲基位于 1,4-二氧六环的 **2 位和 5 位**。

每个受进攻的碳原子都是仲碳原子。根据题目给出的规则，不会形成开放的平面碳正离子，每次开环均伴随构型反转。因此，原有的两个立体中心都发生反转。相关基团的优先顺序仍为氧原子、环上的亚甲基碳原子、甲基、氢原子，所以两个 **S** 中心都变为 **R** 中心。

配平后的二聚反应为



由酸性铝硅酸盐催化。

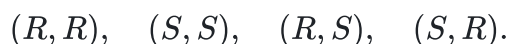
产物为**顺式-(2R,5R)-2,5-二甲基-1,4-二氧六环**。画出一个六元环，在 1 位和 4 位放置氧原子，在 2 位和 5 位放置位于环同侧的甲基，绝对构型为 (2R,5R)。在任一椅式构象中，一个甲基处于直立键位置，另一个处于平伏键位置。

4.4

优先发生的开环仍位于环氧环中取代程度较高的碳原子处，生成 **2,5-取代的二氧六环骨架**。

然而，此处的该碳原子连接着三个碳基团：甲基、乙基和环上的亚甲基。因此，开环可以产生一个**平面的叔碳正离子中心**。新的碳—氧键可以从任一面形成，所以起始的 **R** 构型丧失。

两个取代中心都会发生这一过程。可能的构型组合为

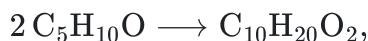


最后两种组合表示同一化合物，因为 2 位和 5 位通过对称操作可以相互对应。因此，共有**三种不同的立体异构体**：

- **(2R,5R)** 和 **(2S,5S)** 是一对对映异构体。在每种异构体中，两个甲基位于环的同一侧，两个乙基则位于另一侧。
- **(2R,5S)** 是**内消旋体**。其两个甲基位于环的异侧，两个乙基也位于环的异侧。

用实楔线和虚楔线绘图时，两种顺式结构互为镜像。对于内消旋结构，将一个甲基画在实楔线上，另一个甲基画在虚楔线上；每个乙基与同一碳原子上的甲基分别位于相反侧。

配平后的反应为



催化剂为酸性铝硅酸盐。题目未指定三种立体异构体的相对含量。

4.5

外消旋起始原料含有等量的 **(R)-2-乙基-2-甲基环氧乙烷**， $\text{CC}[\text{C@}]1(\text{C})\text{CO}1$ ，和 **(S)-2-乙基-2-甲基环氧乙烷**， $\text{CC}[\text{C@@}]1(\text{C})\text{CO}1$ 。

与 4.4 相同，优先发生的开环经过平面的叔碳正离子中心，使原有构型消失。因此，外消旋反应物生成**相同的三种产物**：(2R,5R)、(2S,5S) 和内消旋-(2R,5S)。

配平后的总二聚反应仍为



解答已与官方解答核对。

题目 5：两种白色晶体物质

A 和 **B** 是白色晶体物质。两者都易溶于水，适度加热（最高至 200°C ）时均不发生变化，但在更高温度下都会分解。若将含有 20.00 g **A** 的水溶液（呈弱碱性， $\text{pH} \approx 8.5\text{--}9$ ）加入含有 11.52 g **B** 的水溶液（呈弱酸性， $\text{pH} \approx 4.5\text{--}5$ ）中，会生成白色沉淀 **C**，经过滤、洗涤和干燥后，其质量为 20.35 g。滤液基本呈中性，与酸化的 **KI** 溶液反应呈棕色。煮沸时，滤液蒸发，不留下任何残渣。

在隔绝空气的条件下加热 **A**，可制得白色固体 **D**。**D** 与水发生放热反应，生成无色溶液。将此溶液置于敞口容器中，会缓慢析出白色固体 **E**，并留下水。在室温下长时间暴露于空气中，固体 **D** 也会转化为 **E**。然而，将 **D** 在空气中于 500°C 加热，会生成另一种白色物质 **F**，它几乎不溶于水，其质量仅为等量 **D** 所生成的 **E** 的质量的 85.8%。**F** 与酸化的 **KI** 溶液反应呈棕色。

E 可以转化回 **D**，但为此需要在高于 1400°C 的温度下灼烧。**B** 和 **D** 在水中反应生成沉淀 **C**，并伴有一种特征气味。

5.1 写出物质 **A – F** 的化学式

5.2 写出所提及的所有反应的配平方程式。（不要求写出 **B** 热分解的方程式。）

题目译自官方英文原文。

答案

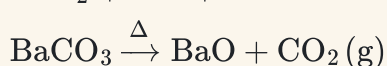
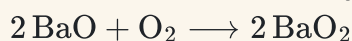
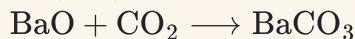
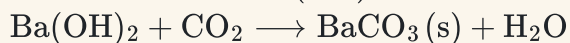
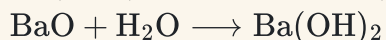
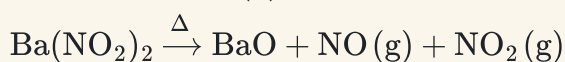
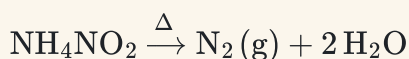
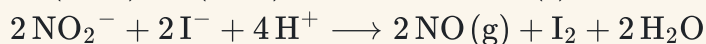
• 5.1

物质	化学式	名称	SMILES
A	Ba(NO ₂) ₂	亚硝酸钡	[Ba+2].[O-]N=O.[O-]N=O
B	(NH ₄) ₂ SO ₄	硫酸铵	[NH4+].[NH4+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
C	BaSO ₄	硫酸钡	[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
D	BaO	氧化钡	[Ba+2].[O-2]
E	BaCO ₃	碳酸钡	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]
F	BaO ₂	过氧化钡	[Ba+2].[O-][O-]

这些离子型 SMILES 描述的是化学式单位，并不展示延展的晶格。多原子阴离子以其中一种共振式表示。

• 5.2

所要求的配平方程式为：



其中，A 在隔绝空气的条件下加热；过氧化物在空气中于 500 °C 生成；碳酸盐的分解需要加热至高于 1400 °C 的温度。下文将讨论 A 热分解总反应的另一种表示方式。

解答

5.1 — A–F 的鉴定

根据 D、E 和 F 确定金属。

D 与水发生放热反应，随后在接触空气时析出沉淀，这表明它可能是一种能生成可溶性氢氧化物的碱性金属氧化物。空气中的二氧化碳随后使其生成难溶性碳酸盐。因此，对于二价金属，可能的化学式为



在空气中加热该氧化物，会生成具有氧化性的化合物 F。若其为过氧化物 MO₂，就能解释它在酸性条件下氧化碘离子的能力。

当 D 的初始用量相同时，生成的碳酸盐和过氧化物含有等量的金属。设该金属的摩尔质量为 x ，则

$$\frac{m(F)}{m(E)} = \frac{x + 32.00 \text{ g mol}^{-1}}{x + 60.01 \text{ g mol}^{-1}} = 0.858.$$

因此,

$$x \approx 137 \text{ g mol}^{-1},$$

由此确定该金属为钡。

采用常用原子质量可得

$$\frac{M(\text{BaO}_2)}{M(\text{BaCO}_3)} \approx \frac{169.33}{197.33} = 0.8581,$$

与题给的 85.8% 一致。因此

$$\boxed{D = \text{BaO}, \quad E = \text{BaCO}_3, \quad F = \text{BaO}_2}.$$

重新生成 D 所需的高温也与碳酸钡的热稳定性相符。

鉴定 B 和 C。

B 与碱性氧化物 D 反应时产生的特征气味表明生成了氨。因此, B 含有铵离子。这也解释了其水溶液呈弱酸性。

A 和 B 的用量必须基本符合化学计量比: 若任何一种原有的盐明显过量, 煮沸后都会留下残渣。在生成 C 时, 一个钡离子取代两个铵离子, 而形成沉淀的阴离子保持不变。因此,

$$n(\text{Ba}) = \frac{m(C) - m(B)}{M(\text{Ba}) - 2M(\text{NH}_4^+)}.$$

采用 $M(\text{Ba}) = 137.327 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M(\text{NH}_4^+) = 18.039 \text{ g mol}^{-1}$, 可得

$$n(\text{Ba}) = \frac{20.35 - 11.52 \text{ g}}{137.327 - 2(18.039) \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.08721 \text{ mol}.$$

因此, C 中每摩尔钡所对应的阴离子质量为

$$\frac{20.35 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} - 137.327 \text{ g mol}^{-1} \approx 96.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

这与硫酸根离子相符, 其摩尔质量约为 96.06 g mol^{-1} 。因此,

$$\boxed{B = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \quad C = \text{BaSO}_4}.$$

鉴定 A 和滤液。

A 的每个化学式单位中含有一个钡原子, 因此

$$M(A) \approx \frac{20.00 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} = 229.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

扣除钡的质量贡献后, 剩余部分约为

$$229.3 - 137.3 = 92.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

这对应于两个亚硝酸根离子, 每个亚硝酸根离子的摩尔质量约为 46.0 g mol^{-1} 。因此,

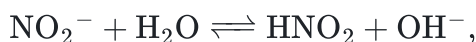
$$\boxed{A = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2}.$$

因此, 滤液为亚硝酸铵溶液。这解释了其余两项实验现象:

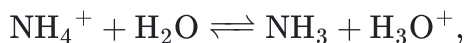
- 在酸性溶液中, 亚硝酸根离子将碘离子氧化成棕色的碘。

- 亚硝酸铵受热分解为氮气和水，不留下固体残渣。

酸碱性质也与鉴定结果相符：



这解释了 **A** 的溶液呈弱碱性，而



则解释了 **B** 的溶液呈弱酸性。滤液中没有过量的强酸或强碱；“基本呈中性”并不一定意味着恰好为 $\text{pH} = 7$ 。

沉淀生成量的数值核验。

物质	摩尔质量 / g mol^{-1}	根据题给质量计算的物质的量 / mol
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	229.337	0.0872079
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.139	0.0871812
BaSO_4	233.388	0.0871939

在题给质量的舍入误差范围内，这些物质的量相互一致。直接按所列反应物质量计算，沉淀质量为

$$m(\text{BaSO}_4) = 0.0871812 \text{ mol} \times 233.388 \text{ g mol}^{-1} = 20.3471 \text{ g} \approx \boxed{20.35 \text{ g}}.$$

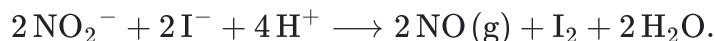
5.2 — 反应说明

沉淀反应及滤液的性质。

将 **A** 和 **B** 混合后，硫酸钡沉淀析出，亚硝酸铵留在溶液中：



在酸化的碘离子检验中，亚硝酸根离子中的氮由 +3 氧化态被还原为 +2 氧化态，而碘离子被氧化为碘：



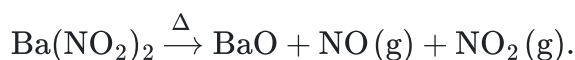
煮沸时，亚硝酸铵发生内部氧化还原反应：



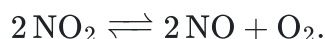
其中两个氮原子的初始氧化态分别为 -3 和 +3，最终均变为 0。

D 的制备和水合反应。

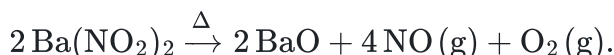
亚硝酸钡热分解的总反应可用以下配平的方程式表示：



在高温下，二氧化氮可以解离：



将这一解离反应计入后，可得到总反应的另一种形式：

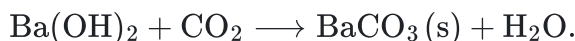


所得氧化钡与水发生放热反应：

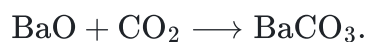


从溶液中生成 **E** 或由 **D** 直接生成 **E**。

空气中的二氧化碳使氢氧化物溶液析出碳酸钡沉淀：



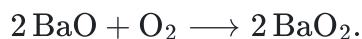
固体氧化物长时间暴露于空气中时发生的总转化为



水分可通过先水合、后碳酸化的过程促进这一转化。

F 的生成及其碘离子检验。

在 500 °C 下，氧气将氧化钡转化为过氧化钡：



在酸性溶液中，过氧化物中的氧由 -1 氧化态被还原为 -2 氧化态，同时氧化碘离子：



D 的再生以及 B 与 D 的反应。

在高于 1400 °C 的温度下，



最后，氧化钡中和铵离子，同时析出硫酸钡沉淀：



该特征气味是氨的气味。

为完整起见，解答中使用的其他分子和离子物种的名称及 SMILES 如下：

物种	名称	SMILES
NH_4NO_2	亚硝酸铵	<chem>[NH4+] . [O-]N=O</chem>
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	氢氧化钡	<chem>[Ba+2] . [OH-] . [OH-]</chem>
Ba^{2+}	钡(II)离子	<chem>[Ba+2]</chem>
NH_4^+	铵离子	<chem>[NH4+]</chem>
NO_2^-	亚硝酸根离子	<chem>[O-]N=O</chem>
SO_4^{2-}	硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
HNO_2	亚硝酸	<chem>O=NO</chem>
OH^-	氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
H_3O^+	水合氢离子	<chem>[OH3+]</chem>
H^+	氢离子，形式上表示为质子	<chem>[H+]</chem>
I^-	碘离子	<chem>[I-]</chem>
I_2	碘	<chem>I I</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
CO_2	二氧化碳	<chem>O=C=O</chem>
O_2	氧气	<chem>O=O</chem>
N_2	氮气	<chem>N#N</chem>
NH_3	氨	<chem>N</chem>
NO	一氧化氮，氧化氮	<chem>[N]=O</chem>
NO_2	二氧化氮	<chem>[O-][N+]=O</chem>

在水溶液反应方程式中，质子符号表示溶剂化的酸性物种。氧气的 SMILES 给出了原子间的连接关系，但并未编码其三重态基态。

解答已与官方解答核对。

题目 6：氯气和甲烷的笼形水合物

如果将氯气通入温度接近凝固点的水中，可以观察到羽毛状的浅绿色固体沉淀。甲烷和稀有气体等其他气体也会形成类似的沉淀。这些物质引人关注，因为人们认为自然界中存在大量所谓的甲烷水合物（其储量可与其他天然气矿藏相比）。

这些沉淀的结构都彼此相似。在略高于凝固点的温度下，水分子形成由氢键连接的结构。气体分子填入水结构中较大的空腔，使这一骨架稳定下来，从而形成笼形包合物。氯气和甲烷的笼形包合物晶体具有相同的结构。其主要结构特征是由 20 个水分子形成的十二面体。可以将晶体的晶胞看作由这些近似球形的十二面体按体心立方方式排列而成。十二面体通过位于晶胞各面上的额外水分子相互连接。晶胞的每个面上有两个水分子。晶胞的边长为 1.182 nm。

这种结构中有两类空腔。一类是十二面体的内部空间（A）。它们比另一类空腔（B）略小，每个晶胞中有 6 个 B 类空腔。

6.1 一个晶胞中有多少个 A 类空腔？

6.2 一个晶胞中有多少个水分子？

6.3 如果所有空腔中都含有一个客体分子，水分子数与客体分子数之比是多少？

6.4 在 0–10 °C 的温度下，甲烷水合物形成 c) 中所述的结构。该笼形包合物的密度是多少？

6.5 氯气水合物的密度为 1.26 g/cm³。晶体中水分子数与客体分子数之比是多少？

在完整无缺的氯气水合物晶体中，哪些空腔可能被填充？请勾选一项或多项。

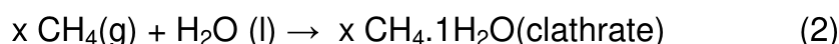
☐ 部分 A ☐ 部分 B ☐ 全部 A ☐ 全部 B

共价半径反映原子以共价键结合时的原子间距离。非键合半径或范德华半径则用来衡量原子未以共价键结合时的大小（将原子视为硬球）。

原子	共价半径 (pm)	非键合半径 (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

6.6 根据这些原子的共价半径和非键合半径，在可能的情况下估算空腔平均半径的下限和上限。说明你的推理过程。

考虑以下过程



6.7 在 4°C 下, 对于这些沿所示方向进行的反应, 下列摩尔量的符号分别是什么? 请用 $-$ 、 0 或 $+$ 标出。

	符号
$\Delta G_{\text{m}}(1)$	
$\Delta G_{\text{m}}(2)$	
$\Delta H_{\text{m}}(1)$	
$\Delta H_{\text{m}}(2)$	
$\Delta S_{\text{m}}(1)$	
$\Delta S_{\text{m}}(2)$	
$\Delta S_{\text{m}}(2) - \Delta S_{\text{m}}(1)$	
$\Delta H_{\text{m}}(2) - \Delta H_{\text{m}}(1)$	

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1: 每个晶胞中有 2 个 A 类空腔。
- 6.2: 每个晶胞中有 46 个水分子。
- 6.3: 水分子数 : 客体分子数 $= 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1$ 。
- 6.4: $\rho = 0.962 \text{ g cm}^{-3}$ 。
- 6.5: 水分子数 : 氯气分子数 $= 46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1$ 。仅选择全部 B; 在题目所设想的理想结构中, A 类空腔为空。
- 6.6: 在球形容纳近似下, 空腔的自由空间半径满足

$$234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}, \quad r_B \geq 279 \text{ pm}.$$

客体分子的大小无法给出 r_B 的上限。

- 6.7: 按题目所列顺序:

$$+, -, -, -, -, -, -, -.$$

这些符号以题目所述的水合物形成条件为前提。

解答

涉及的分子物种为水, H_2O , SMILES 为 o; 甲烷, CH_4 , SMILES 为 c; 以及氯气, Cl_2 , SMILES 为 clcl。甲烷呈四面体形, 氯气是直线形双原子分子。冰由水分子组成。SMILES 不表明这些物质的物态, 也不表明笼形包合物中延展的氢键笼状结构。

6.1

体心立方排列有八个顶点位置, 每个位置由八个晶胞共有, 另有一个位置完全位于晶胞内部。每个十二面体包含一个 A 类空腔。因此,

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = \boxed{2}.$$

这里的 N_A 表示 **A** 类空腔的数目，而不是阿伏伽德罗常数。

6.2

两个十二面体为每个晶胞贡献

$$2(20) = 40$$

个水分子。

六个面中的每个面上还各有两个额外的水分子。每个面由两个相邻晶胞共有，因此这些水分子的贡献为

$$6(2) \left(\frac{1}{2} \right) = 6.$$

因此，

$$N_{\text{water}} = 40 + 6 = \boxed{46}.$$

6.3

有两个 **A** 类空腔和六个 **B** 类空腔：

$$N_{\text{guest}} = 2 + 6 = 8.$$

每个空腔中各有一个客体分子时，

$$\boxed{N_{\text{water}} : N_{\text{guest}} = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1}.$$

6.4

当所有空腔都被甲烷占据时，一个晶胞含有 46 个水分子和八个甲烷分子。

采用以下标准常数

$$N_{\text{Av}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CH}_4) = 16.043 \text{ g mol}^{-1}.$$

晶胞边长和晶胞体积为

$$a = 1.182 \text{ nm} = 1.182 \times 10^{-7} \text{ cm}, \\ V_{\text{cell}} = a^3 = 1.651400568 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

每个晶胞的质量为

$$m_{\text{cell}} = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + 8M(\text{CH}_4)}{N_{\text{Av}}} = \frac{957.034 \text{ g mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.5892 \times 10^{-21} \text{ g}.$$

于是，

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = 0.96233 \text{ g cm}^{-3} \approx \boxed{0.962 \text{ g cm}^{-3}}.$$

6.5

设每个晶胞中的氯气分子数为 n 。水分子骨架仍含有 46 个水分子。由

$$M(\text{Cl}_2) = 70.90 \text{ g mol}^{-1},$$

可知密度满足

$$\rho = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + nM(\text{Cl}_2)}{N_{\text{Av}}a^3}.$$

因此，

$$n = \frac{\rho N_{\text{Av}} a^3 - 46M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Cl}_2)} = 5.986 \approx 6.$$

与六之间的微小偏差符合所给密度的精度：恰好有六个氯气分子时，密度为 1.261 g cm^{-3} ，四舍五入后为 1.26 g cm^{-3} 。

因此，理想组成满足

$$N_{\text{water}} : N_{\text{Cl}_2} = 46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1.$$

较大的 **B** 类空腔恰好有六个。题目预期的基于尺寸选择性的解释是：氯气占据这些较大的空腔，而较小的 **A** 类空腔保持为空。因此，答题纸上应选择：

☐ 部分 **A** ☐ 部分 **B** ☐ 全部 **A** ☒ 全部 **B**

密度确定了客体分子的数目；要确定被占据的是哪些空腔，还需采用这种基于尺寸的解释。

6.6

将空腔近似为能够容纳其客体分子的球体。

对于甲烷，根据共价半径估算碳—氢键的键长：

$$d_{\text{C-H}} = 77 + 37 = 114 \text{ pm}.$$

氢原子的非键合外表面还向外延伸 120 pm 。因此，以碳原子为中心并包住甲烷分子的球体半径为

$$r_{\text{methane}} = \max(185, 114 + 120) \text{ pm} = \boxed{234 \text{ pm}}.$$

对于氯气，估算的键长为

$$d_{\text{Cl-Cl}} = 2(99) = 198 \text{ pm}.$$

从键的中点量起，最外侧表面的距离等于半个键长加上一个氯原子的非键合半径：

$$r_{\text{chlorine}} = \frac{198}{2} + 180 = \boxed{279 \text{ pm}}.$$

甲烷能够进入两类空腔。按照 6.5 中基于尺寸排阻的解释，氯气能够进入 **B** 类空腔，但对于 **A** 类空腔而言过大。因此，有效自由空间半径满足

$$\boxed{234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}},$$

$$\boxed{r_B \geq 279 \text{ pm}}.$$

题目未给出无法进入 **B** 类空腔的更大客体分子，因此这一比较无法给出 r_B 的上限。由于分子和笼状结构都不是完美的球体，这些界限是在球形容纳近似下得到的。

6.7

过程 (1) 是凝固：



过程 (2) 是甲烷笼形水合物的形成，以整数系数写为：



固态产物表示该笼形包含物的组成。将这一方程式除以 46，便得到题目中采用的归一化形式，其中

$$x = \frac{8}{46} = \frac{4}{23}.$$

因此，两个过程均以每摩尔水为基准进行比较。

在 4 °C 下，相对于普通冰，液态水更稳定，因此凝固在热力学上是不利的：

$$\Delta G_m(1) > 0.$$

凝固释放热量，并产生更有序的相：

$$\Delta H_m(1) < 0, \quad \Delta S_m(1) < 0.$$

在题目假定的水合物形成条件下，过程 (2) 在热力学上是有利的：

$$\Delta G_m(2) < 0.$$

该过程使水分子骨架有序化，并将最初处于气态的甲烷限制在空腔中。因此，题目预期的定性熵比较为

$$\Delta S_m(2) < \Delta S_m(1) < 0.$$

利用

$$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m,$$

对于过程 (2)，右侧两项均为负，因此

$$\Delta H_m(2) < 0.$$

此外，

$$\begin{aligned} \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1) &= [\Delta G_m(2) - \Delta G_m(1)] \\ &\quad + T[\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)] < 0, \end{aligned}$$

因为两个方括号内的差值均为负。

填写完整的表格如下：

物理量	符号
$\Delta G_m(1)$	+
$\Delta G_m(2)$	—
$\Delta H_m(1)$	—
$\Delta H_m(2)$	—
$\Delta S_m(1)$	—
$\Delta S_m(2)$	—
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	—
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	—

解答已与官方解答核对。

题目 7：连二硫酸根离子

连二硫酸根离子 ($S_2O_6^{2-}$) 是一种相当惰性的无机离子。将二氧化硫持续通入用冰冷却的水中，同时分批少量加入二氧化锰，即可制得该离子。在这些条件下，会生成连二硫酸根离子和硫酸根离子。

7.1 写出这两个反应的配平化学方程式。

反应完成后，向混合物中加入 $Ba(OH)_2$ ，直至硫酸根离子完全沉淀。随后加入 Na_2CO_3 。

7.2 写出加入 Na_2CO_3 时所发生反应的配平方程式。

随后蒸发部分溶剂，使连二硫酸钠结晶。所得晶体易溶于水，与 BaCl_2 溶液不产生沉淀。将该固体加热并保持在 130°C 时，观察到质量损失为 14.88 %。所得白色粉末溶于水，与 BaCl_2 溶液不产生沉淀。将另一份原始晶体样品在 300°C 下保持数小时，质量损失为 41.34 %。所得白色粉末溶于水，与 BaCl_2 溶液产生白色沉淀。

7.3 给出所得晶体的组成，并写出加热过程中发生的两个过程的配平方程式。

虽然从热力学上看，连二硫酸根离子是一种相当好的还原剂，但在室温下，它在溶液中不与氧化剂反应。然而，在 75°C 时，它可以在酸性溶液中被氧化。以溴为氧化剂进行了一系列动力学实验。

7.4 写出溴与连二硫酸根离子反应的配平化学方程式。

在 75°C 下，通过多组实验测定了反应的初始速率 (v_0)。

$[\text{Br}_2]_0 \text{ (mmol dm}^{-3}\text{)}$	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$[\text{H}^+]_0 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$v_0 \text{ (nmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

7.5 确定反应对 Br_2 、 H^+ 和 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 各自的反应级数、实验速率方程，以及速率常数的数值和单位。

在类似实验中，分别以氯气、溴酸根离子、过氧化氢和铬酸根离子为氧化剂，在 75°C 下进行反应。这些过程的速率方程与使用溴时观察到的速率方程类似，所有速率常数的单位均相同，其数值分别为 2.53×10^{-5} (Cl_2)、 2.60×10^{-5} (BrO_3^-)、 2.56×10^{-5} (H_2O_2) 和 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)。

还在不含任何氧化剂的酸性连二硫酸钠溶液中进行实验。用紫外分光光度法跟踪这些过程时，观察到在 275 nm 附近缓慢出现了一个新的吸收带。虽然可以检测到反应产物硫酸氢根离子，但它不吸收波长大于 200 nm 的光。

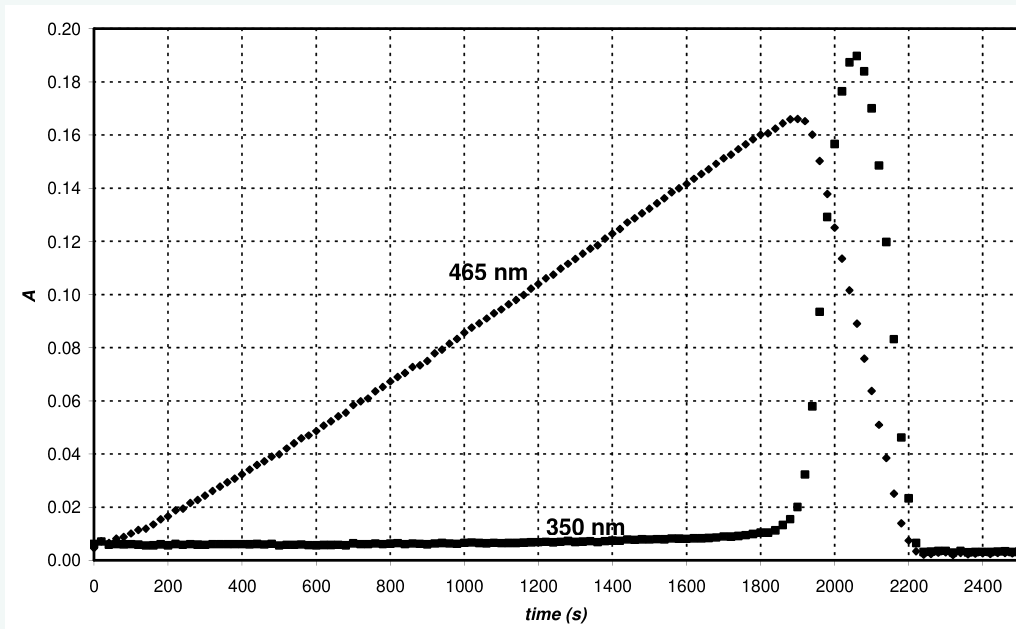
7.6 给出引起新吸收带的主要物种的化学式，并写出无氧化剂时所发生化学反应的配平方程式。

在初始浓度为 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol dm}^{-3}$ ，温度为 75°C 的条件下，进行了一项跟踪 275 nm 处吸光度的实验。所得动力学曲线符合准一级反应，半衰期为 10 小时 45 分钟。

7.7 计算该反应的速率常数。

为使用氧化剂的反应提出一个决速步骤的配平化学方程式。

以高碘酸根离子（在水溶液中以 H_4IO_6^- 的形式存在）为氧化剂氧化连二硫酸根离子时，在 75°C 下的同一次实验中，于两个不同波长处测得了图示的两条动力学曲线。初始浓度为 $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol dm}^{-3}$ 。在 465 nm 处，只有 I_2 吸收，其摩尔吸光系数为 $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。在 350 nm 处，只有 I_3^- 吸收，其摩尔吸光系数为 $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。光程为 0.874 cm 。



7.8 分别写出 465 nm 处吸光度上升区间和下降区间中所发生反应的配平化学方程式。

计算在 465 nm 处测得的动力学曲线达到最大吸光度的预计时间。

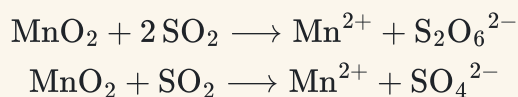
估算在 465 nm 处测得的动力学曲线上升区间与下降区间的斜率之比。

题目译自官方英文原文。

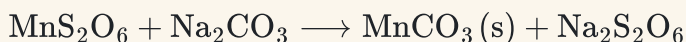
答案

物种名称和 SMILES 在相应的解答部分给出，适用于下列所有方程式。

• 7.1



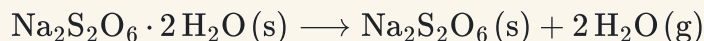
• 7.2



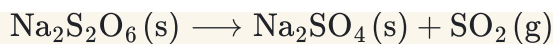
碳酸根还会将残余的溶解态钡以碳酸钡的形式沉淀出来。

• 7.3 晶体为二水合连二硫酸钠， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

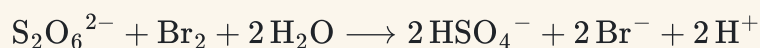
在 130°C 下：



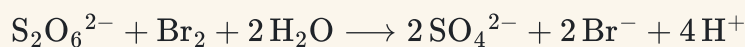
随后在 300°C 下发生的分解为：



• 7.4



等价地：

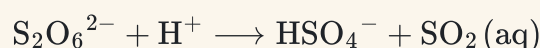


- 7.5 对 Br_2 、 H^+ 和 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 的反应级数分别为 0、1 和 1。

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}], \quad k \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

温度为 75 °C。

- 7.6 吸收物种为溶解态二氧化硫， $\text{SO}_2(\text{aq})$ 。

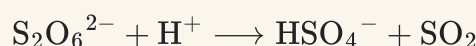


• 7.7

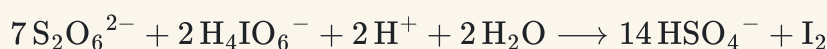
$$k_{\text{obs}} = 1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]} \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

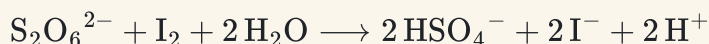
一个与实验结果相符的决速反应为：



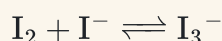
- 7.8 在吸光度上升期间，总反应为：



在吸光度下降期间：



三碘离子的瞬态信号来自：



预测的峰值时间和斜率比为：

$$t_{\text{max}} \approx 1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}$$

$$|m_{\text{increase}}| : |m_{\text{decrease}}| \approx 1 : 7$$

因此，带符号的比值为 $m_{\text{increase}}/m_{\text{decrease}} \approx -1/7$ 。

解答

盐和水合物的 SMILES 中，以点分隔的写法表示其离子组成，而不表示其晶体结构或水合几何构型。

7.1 — 连二硫酸根和硫酸根的生成

相关物种如下：

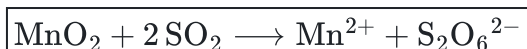
物种	SMILES
连二硫酸根离子， $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
二氧化硫， SO_2	O=S=O

物种	SMILES
硫酸根离子, SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
锰(II)离子, Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
氧化锰(IV), MnO_2	<chem>[Mn+4].[O-2].[O-2]</chem>

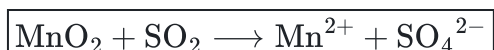
二氧化锰的 SMILES 是这种无限延伸固体的化学式单元的形式离子表示法。连二硫酸根中含有一个 S—S 键，连接着两个近似四面体构型的硫中心。

锰从 +4 价还原为 +2 价，接受两个电子。二氧化硫中硫的初始氧化态为 +4。

生成连二硫酸根时，两个硫原子的氧化态均升至 +5，提供所需的两个电子：



另一种情况是，一个硫原子被氧化至 +6 价，提供两个电子并生成硫酸根：



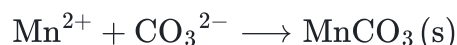
两个方程式的原子数和电荷均已配平，无需额外加入水或氢离子。

7.2 — 加入碳酸钠

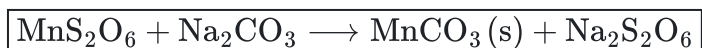
新增物种如下：

物种	SMILES
连二硫酸锰(II), MnS_2O_6	<chem>[Mn+2].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]</chem>
碳酸钠, Na_2CO_3	<chem>[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]</chem>
碳酸根离子, CO_3^{2-}	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
碳酸锰(II), MnCO_3	<chem>[Mn+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
连二硫酸钠, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$	<chem>[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]</chem>
钡离子, Ba^{2+}	<chem>[Ba+2]</chem>
碳酸钡, BaCO_3	<chem>[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>

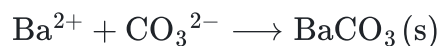
除去硫酸根后，碳酸根使剩余的溶解态锰(II)沉淀：



相应的盐的反应方程式表明生成了可溶性的连二硫酸钠：



先前加入的钡中任何残留的可溶部分也会被除去：



7.3 — 组成与热分解

新增物种如下：

物种	SMILES
二水合连二硫酸钠, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	<chem>[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-].O.O</chem>
水, H_2O	<chem>O</chem>
硫酸钠, Na_2SO_4	<chem>[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

物种	SMILES
硫酸钡, BaSO ₄	[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]

设晶体为 Na₂S₂O₆ · n H₂O。采用经常规舍入的标准原子质量,

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6) = 206.10 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}.$$

加热至 130 °C 后不生成钡盐沉淀, 与连二硫酸根仍然保留相符。将第一次质量损失归因于失水, 得到

$$\frac{18.016n}{206.10 + 18.016n} = 0.1488.$$

因此

$$n = \frac{0.1488(206.10)}{18.016(1 - 0.1488)} = 1.9998 \approx 2.$$

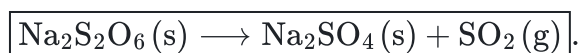
所以晶体为二水合连二硫酸钠, 脱水反应为



该水合物的摩尔质量约为 242.132 g mol⁻¹。经 300 °C 处理后, 每摩尔原始水合物的剩余质量为

$$(1 - 0.4134)(242.132) = 142.03 \text{ g}.$$

这与一摩尔硫酸钠的质量相符, 其 $M \approx 142.04 \text{ g mol}^{-1}$ 。因此, 无水连二硫酸钠通过歧化反应分解:



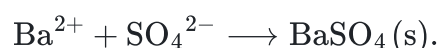
一个硫原子从 +5 价变为 +6 价, 另一个从 +5 价变为 +4 价。从原始晶体出发, 总反应为



其预测的总质量损失为

$$\frac{64.06 + 2(18.016)}{242.132} \times 100\% = 41.34\%.$$

硫酸盐残留物解释了白色沉淀的产生:



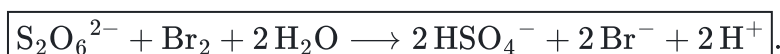
7.4 — 被溴氧化

新增物种如下:

物种	SMILES
溴, Br ₂	BrBr
溴离子, Br ⁻	[Br-]
氢离子, H ⁺	[H+]
硫酸氢根离子, HSO ₄ ⁻	OS(=O)(=O)[O-]

氢离子的写法表示水溶液中的酸性, 并不描述质子的溶剂化状态。

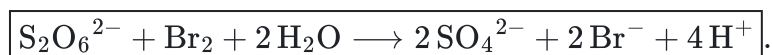
两个硫原子从 +5 价氧化至 +6 价, 释放两个电子。一个溴分子接受这些电子, 生成两个溴离子。在酸性溶液中将含硫产物写为硫酸氢根, 得到



利用



可得以硫酸根表示的等价方程式



7.5 — 速率方程与速率常数

将经验速率方程写为

$$v = k[\text{Br}_2]^a[\text{H}^+]^b[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]^c.$$

通过独立改变各物种浓度，可以确定反应级数：

- 将溴浓度从 0.100 改为 0.500 mol dm⁻³，速率基本不变，因此 $a = 0$ 。
- 将连二硫酸根浓度从 0.0100 增至 0.0500 mol dm⁻³，即增至五倍，速率从 129 增至 640，约为原来的五倍。因此 $c = 1$ 。
- 将氢离子浓度从 0.100 增至 0.500 mol dm⁻³，即增至五倍，速率从 128 增至 640，在所报告的数值范围内恰为原来的五倍。因此 $b = 1$ 。

因此，

$$\boxed{v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}.$$

利用第一组实验，

$$k = \frac{640 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(0.500 \text{ mol dm}^{-3})(0.0500 \text{ mol dm}^{-3})} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

经验总反应级数为二级。

7.6 — 无氧化剂时的反应

吸收物种为二氧化硫，SO₂(aq)，其 SMILES 为 o=s=o。

连二硫酸根可以发生歧化：一个硫原子从 +5 价氧化至 +6 价，生成硫酸氢根，另一个则被还原至 +4 价。在强酸性介质中，后者主要以溶解态二氧化硫的形式存在。

配平方程式为



根据题意，硫酸氢根在 275 nm 处不吸收，因此将逐渐增强的吸收带归属于产物二氧化硫。

7.7 — 半衰期与决速反应

氢离子相对于连二硫酸根大量过量，因此其浓度保持近似恒定。于是，

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = k_{\text{obs}}[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}],$$

其中

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+].$$

半衰期为

$$t_{1/2} = 10(3600) + 45(60) = 38700 \text{ s}.$$

对于一级衰减过程，

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693147}{38700} = \boxed{1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}.$$

相应的二级速率常数为

$$k = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{0.70} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

这与使用溴所得的结果以及其他氧化剂对应的速率常数一致。结合反应对溴为零级这一事实，这支持存在一个不涉及氧化剂的共同慢反应：



释放出的二氧化硫随后被迅速氧化。例如，使用溴时，



将这两个反应相加，即得到 7.4 中的总方程式。这是一个与动力学结果相符的反应机理；仅凭速率数据，无法唯一确定其微观基元步骤。

7.8 — 高碘酸根、碘的生成与消耗

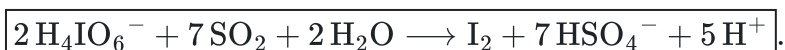
新增物种如下：

物种	SMILES
正高碘酸四氢根离子, H_4IO_6^-	[O-][I+](O)(O)(O)(O)[O-]
碘, I_2	I I
碘离子, I^-	[I-]
三碘离子, I_3^-	I[I-]I

高碘酸根的 SMILES 采用电荷分离的表示法；碘周围有六个相邻氧原子，呈近似八面体排列。三碘离子呈直线形，具有三中心四电子键，采用单键的 SMILES 无法完整描述这种成键。

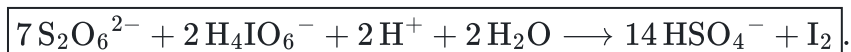
465 nm 处吸光度上升。

7.7 中的慢反应提供二氧化硫。高碘酸根迅速氧化这些二氧化硫，同时被还原为碘：



其化学计量关系由电子守恒得到：两个碘原子的氧化态各自从 +7 降至 0，共接受十四个电子；七个二氧化硫分子各提供两个电子。

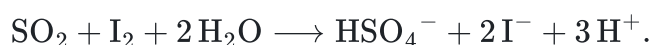
加上七倍的连二硫酸根缓慢分解反应，得到



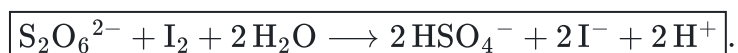
因此，七个连二硫酸根离子生成一个碘分子，465 nm 处的吸光度上升。

465 nm 处吸光度下降。

高碘酸根耗尽后，新生成的二氧化硫将碘还原：

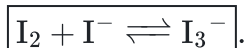


计入连二硫酸根的缓慢分解，得到



此时，一个连二硫酸根离子消耗一个碘分子。

随着碘离子积累，一部分剩余的碘形成三碘离子：



这解释了 350 nm 处的瞬态信号。三碘离子最终也被还原：



碘的吸光度达到最大值的时间。

最大值大约出现在全部高碘酸根均转化为碘时。单位体积内所需分解的连二硫酸根的物质的量为

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = \frac{7}{2}[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = \frac{7}{2}(5.3 \times 10^{-4}) = 1.855 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

这仅占初始连二硫酸根的

$$\frac{1.855 \times 10^{-3}}{0.0519} \times 100\% = 3.57\%$$

因此，可以采用近似恒定的速率：

$$v \simeq (2.56 \times 10^{-5})(0.728)(0.0519) = 9.67 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

因此，

$$t_{\max} \simeq \frac{1.855 \times 10^{-3}}{9.67 \times 10^{-7}} = \boxed{1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}}.$$

在保持酸度恒定的同时考虑连二硫酸根的消耗，可得到更为精确的结果

$$t_{\max} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{(7/2)[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0}\right)}{k[\text{H}^+]} \approx 1.95 \times 10^3 \text{ s}.$$

两种估算均与图中结果一致。

预计的峰高可用于独立检验化学计量关系。忽略碘达到最大值附近的少量三碘离子，

$$[\text{I}_2]_{\max} \simeq \frac{5.3 \times 10^{-4}}{2} = 2.65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

由朗伯-比尔定律得到

$$A_{465, \max} = \varepsilon l [\text{I}_2]_{\max} = (715)(0.874)(2.65 \times 10^{-4}) \approx 0.166,$$

与图示最大值相符。

三碘离子的吸光度看似较大，但这并不意味着其浓度也同样较大：其峰值 $A_{350} \approx 0.19$ 对应的浓度仅为

$$[\text{I}_3^-]_{\max} \approx \frac{0.19}{11000(0.874)} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

斜率之比。

设 v 表示连二硫酸根近似恒定的分解速率。忽略暂时转化为三碘离子所造成的重新分配，

$$\left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{increase}} = \frac{v}{7}, \quad \left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{decrease}} = -v.$$

由于 $A_{465} = \varepsilon l [\text{I}_2]$ ，吸光度的斜率也具有相同的比值：

$$\boxed{\frac{m_{\text{increase}}}{m_{\text{decrease}}} \approx -\frac{1}{7}}.$$

因此，预计下降区间的斜率绝对值约为上升区间的七倍。三碘离子的形成以及连二硫酸根浓度的小幅下降，会使实际结果偏离这一简单估算。

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

题目 8：氯化铈(III)溶液的光化学

Z 女士是一位聪明的学生，她的研究课题是测定所有镧系元素(III)离子与新设计的配体之间的配合作用。一天，她用分光光度计监测 Ce(III) 与一种配位能力特别弱的配体所组成体系的紫外-可见吸收。她注意到，在持续 12 小时的实验结束时，密闭的样品池中形成了一些小气泡。她很快意识到，即使没有配体，也能观察到气泡的形成，于是继续用酸化的 CeCl_3 溶液进行实验。如果只是把溶液放在分光光度计中而不开机，就始终不会产生气泡。接下来，Z 女士使用了一个小石英烧瓶，将氯离子选择性电极浸入其中，并且还可以定期取样进行分光光度测量。她用两种不同的 NaCl 溶液校准氯离子选择性电极，得到以下结果：

c_{NaCl} (mol/dm^3)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

8.1 给出根据电极电压读数 (E) 计算未知样品中氯离子浓度的公式。

Z 女士还测定了 Ce^{3+} 在 295 nm 处的摩尔吸光系数 ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)，并且为谨慎起见，也测定了 Ce^{4+} 的摩尔吸光系数 ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。

8.2 给出根据含有 CeCl_3 的溶液在 295 nm 处测得的吸光度读数 (A) 计算 Ce^{3+} 浓度的公式（比色皿光程：1.000 cm）。

Z 女士配制了一份含有 $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ 和 $0.1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ 的溶液，并打开石英灯开始实验。 HCl 在 295 nm 处没有吸收。

8.3 预期的初始吸光度 ($A_{295 \text{ nm}}$) 和电压 (E) 读数分别是多少？

在进行定量实验之前，Z 女士将生成的气体通入经过仔细中和的甲基橙溶液中收集（甲基橙是一种酸碱指示剂和氧化还原指示剂）。虽然她看到气泡穿过溶液，但即使过了一天，溶液也没有变色或褪色。

8.4 给出两种由受光照射样品中的元素组成的气体的化学式，根据本实验结果，这两种气体不可能存在。

在定量实验过程中，她定期记录吸光度和电压值。分光光度测量的不确定度为 ± 0.002 ，电压测量的准确度为 $\pm 0.3 \text{ mV}$ 。

时间 (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

8.5 估算 Ce^{3+} 、 Cl^- 和 H^+ 浓度的平均变化速率。

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt = d[\text{Cl}^-]/dt = d[\text{H}^+]/dt = ?$$

第二天，Z 女士使用了一束强度为 0.0500 W 的强单色光（254 nm）。她使这束光穿过一个长 5 cm 的石英光反应器，其中装有与之前相同的酸性 CeCl_3 溶液。她测得 Ce^{3+} 在 254 nm 处的摩尔吸光系数为 $\varepsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

8.6 在该实验装置中，光被吸收的百分比是多少？

该装置可以使气体先通过除去微量水蒸气的干燥管，再进入体积为 68 cm^3 的密闭容器。容器配有高精度压力计和点火器。她首先向容器中充入干燥氩气至压力为 102165 Pa，然后打开灯。18.00 小时后，压力达到 114075 Pa。装置的温度为 22.0°C 。

8.7 估算容器中收集到的气体的物质的量。

此时，Z 女士关掉灯并按下点火按钮。当容器冷却至初始温度时，最终压力为 104740 Pa。

8.8 推断生成并收集到的气体的化学式，并写出最初在光照下发生的化学反应的配平方程式。

8.9 如果在点火前向容器中收集气体 24 小时，点火后的最终压力将是多少？

8.10 估算 Ce(III) 溶液中产物生成的量子产率。

题目译自官方英文原文。

答案

- **8.1** 对于氯离子， Cl^- ($[\text{Cl-}]$) :

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV}+32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- **8.2** 对于初始溶液中的铈(III)离子， Ce^{3+} ($[\text{Ce+3}]$) :

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- **8.3** $A_{295 \text{ nm}} = 0.352$, $E = 19.2 \text{ mV}$.

- **8.4** 氯化氢， HCl ($[\text{H}]\text{Cl}$)，以及氯气， Cl_2 (ClCl)。

- **8.5** 三个平均速率均与零无可分辨的差异：

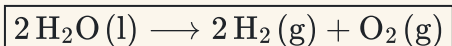
$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

这里， H^+ 表示氢离子或质子 ($[\text{H+}]$)。

- **8.6** $100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%$.

- **8.7** $n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

- **8.8** 氢气， H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$)，以及氧气， O_2 ($\text{O}=\text{O}$)，摩尔比为 2 : 1。水 (O) 发生光化学分解：



该反应在光照下进行，铈(III)起光催化剂的作用。

- **8.9** $p_{\text{final}} = 104740 \text{ Pa}$.

- 8.10 将两种气态产物都计入：

$$\Phi_{\text{gas}} = 0.048 \text{ 个分子/吸收的光子.}$$

各产物的量子产率分别为

$$\Phi_{\text{H}_2} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = 0.016.$$

解答

SMILES 表示化学物种及其连接关系；它们不表示水溶液中的溶剂化状态或铈的配位几何构型。氧气的 SMILES $\text{O}=\text{O}$ 不表示其基态三重态自旋。

8.1

氯离子电极对浓度呈对数响应：

$$E = a + b \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

两个校准浓度相差十倍，因此

$$b = \frac{-32.2 - 26.9}{\log_{10}(1.000) - \log_{10}(0.1000)} = -59.1 \text{ mV}.$$

在 $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ 时，对数项为零，因此 $a = -32.2 \text{ mV}$ 。于是，

$$\frac{E}{\text{mV}} = -32.2 - 59.1 \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right),$$

从而

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2

朗伯—比尔定律为

$$A = \epsilon \ell c.$$

对于铈以铈(III)形式存在的溶液，

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{(35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.000 \text{ cm})},$$

因此

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

如果还存在铈(IV)， Ce^{4+} ($[\text{Ce}^{4+}]$)，则必须计入它对吸光度的贡献：

$$A = \ell (\epsilon_3 [\text{Ce}^{3+}] + \epsilon_4 [\text{Ce}^{4+}]).$$

8.3

氯化铈(III)， CeCl_3 ($[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$)，每提供一个铈离子就提供三个氯离子。溶解的氯化铈每个化学式单位提供一个氯离子。因此，

$$[\text{Cl}^-]_0 = 3(0.0100) + 0.1050 = 0.1350 \text{ mol dm}^{-3}.$$

初始吸光度为

$$A_0 = (35.2)(1.000)(0.0100) = \boxed{0.352}.$$

初始电极电压为

$$E_0 = -32.2 - 59.1 \log_{10}(0.1350) = 19.197 \dots \text{ mV},$$

即

$$\boxed{E_0 = 19.2 \text{ mV}.}$$

8.4

排除的两种气体是：

- **氯化氢**, HCl : 它溶解后会使得经过仔细中和的指示剂溶液酸化, 并使甲基橙变色。
- **氯气**, Cl_2 : 它会通过氧化作用使指示剂褪色; 它与水的反应也会使溶液酸化。

既未变色也未褪色, 说明在这一定性实验中, 这两种气体的含量均未达到可检出的水平。

8.5

在所给的不确定度范围内, 吸光度恒定且电极电压恒定与所有读数均相符。特别是, 终点相对于起点的变化仅为

$$\Delta A = 0.3499 - 0.3496 = 0.0003, \quad \Delta E = 19.2 - 19.0 = 0.2 \text{ mV}.$$

两者都不足以确定浓度的变化趋势。

吸光度还排除了铈(III)向铈(IV)发生可检出的净转化。令 $c_T = c_3 + c_4$ 为守恒的铈总浓度。则

$$A = \ell [\varepsilon_3 c_T + (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) c_4].$$

由于

$$\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 3967 - 35.2 = 3931.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

即使只有少量铈(IV)积累, 也会使吸光度明显增大。测量结果表明, 铈的氧化态分布没有发生可检出的净变化。

电极电压恒定同样表明, 氯离子浓度没有发生可检出的变化。在此酸度下, 根据电荷平衡有

$$[\text{H}^+] + 3[\text{Ce}^{3+}] + 4[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Cl}^-].$$

因此, 在实验分辨能力范围内, 氢离子浓度也保持不变:

$$\boxed{\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.}$$

8.6

在 254 nm 处, 光穿过光反应器时的吸光度为

$$A_{254} = (2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(5 \text{ cm})(0.0100 \text{ mol dm}^{-3}) = 120.$$

由于 $A = -\log_{10}(I/I_0)$,

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-120}.$$

因此, 被吸收的百分比为

$$\boxed{100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%}.$$

入射光几乎全部被吸收。

8.7

氩气, Ar ([Ar]), 的物质的量保持不变。因此, 在体积和温度恒定时, 压力的升高来自新收集到的气体:

$$\Delta p = 114075 - 102165 = 11910 \text{ Pa.}$$

使用

$$V = 68 \times 10^{-6} \text{ m}^3, \quad T = 22.0 + 273.15 = 295.15 \text{ K},$$

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

$$n_{\text{gas}} = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{(11910)(68 \times 10^{-6})}{(8.314)(295.15)} = 3.300 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

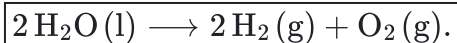
因此, 按所给体积的精度,

$$n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

8.8

压力大幅下降表明, 气体混合物在点火时发生了反应。氢气具有可燃性, 而氧气提供了在最初充满氩气的容器中燃烧所需的氧化剂。这两种气体都与甲基橙指示剂未发生变化的现象相符。

对溶液的测量表明, 铈(III)、氯离子或氢离子均未发生可检出的净消耗。因此, 与这些结果相符的总过程是光驱动的水分解:



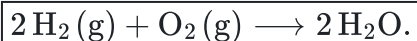
铈(III)吸收光, 并在总过程中再生。气体生成的摩尔比为

$$n_{\text{H}_2} : n_{\text{O}_2} = 2 : 1.$$

因此, 18 小时后它们的物质的量为

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} n_{\text{gas}} \simeq 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol},$$
$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} n_{\text{gas}} \simeq 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

点火使总反应逆向进行:



冷却后, 新生成的水分布于液相和气相之间。

8.9

当容器恢复到初始温度时, 氩气分压也恢复到初始值。因此, 在 18 小时的实验之后, 水蒸气对压力的贡献为

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 104740 - 102165 = 2575 \text{ Pa.}$$

每三个收集到的气体分子经燃烧生成两个水分子。如果这些水全部保持气态, 它们对压力的贡献将为

$$p_{\text{H}_2\text{O}, \text{全部为蒸气}} = \frac{2}{3}(11910) = 7940 \text{ Pa.}$$

实际观测到的压力贡献明显较小, 因此有一部分水发生了凝结。由此可知, 存在液态水, 并且水蒸气在最终温度下达到饱和。

收集气体 24 小时会使点火后生成更多的水。在相同的最终温度下，额外生成的水使液态水的量增加，而平衡蒸汽压保持不变。因此，

$$p_{\text{final}, 24\text{h}} = 102165 + 2575 = 104740 \text{ Pa.}$$

8.10

量子产率是每吸收一个光子所生成的产物分子数。由 8.6 可知，入射光子几乎全部被吸收。

18.00 小时内提供的光能为

$$Q = Pt = (0.0500 \text{ J s}^{-1})(18.00 \times 3600 \text{ s}) = 3240 \text{ J.}$$

使用 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 和 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ，一个波长为 254 nm 的光子的能量为

$$E_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{254 \times 10^{-9}} = 7.82 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

取 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ，被吸收的光子的物质的量为

$$n_{\gamma} = \frac{Q}{N_A E_{\gamma}} = 6.88 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

将所有新生成的气体分子都计入，

$$\Phi_{\text{gas}} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}}{n_{\gamma}} = \frac{3.300 \times 10^{-4}}{6.88 \times 10^{-3}} = \boxed{0.048}.$$

这意味着每吸收 100 个光子，约生成 4.8 个气体分子。

分别计算各产物，

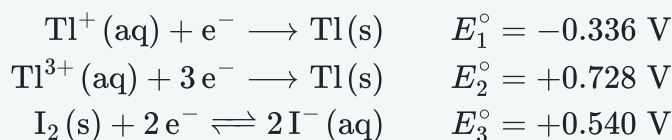
$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.016.$$

解答已与官方解答核对。

题目 9：铊的碘化物

铊有两种不同的氧化态： Tl^+ 和 Tl^{3+} 。在水溶液中，碘离子可与碘结合，形成三碘离子 (I_3^-)。

一些相关反应的标准氧化还原电势如下：



反应 $\text{I}_2 (\text{s}) + \text{I}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_3^- (\text{aq})$ 的平衡常数为： $K_1 = 0.459$ 。

本题所有计算均取 $T = 25^\circ \text{C}$ 。

9.1 计算下列反应的氧化还原电势 E_4° 和 E_5° ：



9.2 写出理论上所有可能的中性化合物的实验式，这些化合物均含有一个铊离子，并以任意数目的碘离子和/或三碘离子作为阴离子。

其中有一个实验式可能对应两种不同的化合物。是哪一个？根据标准氧化还原电势，上述两种异构体中，哪一种在标准条件下稳定？写出另一种碘化铊异构体发生异构化的化学反应方程式。

配合物的形成可以使这一平衡发生移动。反应 $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \longrightarrow \text{TlI}_4^-$ 的累积配合物形成常数为 $\beta_4 = 10^{35.7}$

9.3 写出向较稳定的碘化铊异构体的溶液中加入过量 KI 时发生的反应。计算该反应的平衡常数 K_2 。

若向较稳定异构体的溶液中加入强碱性试剂，可以观察到黑色物质沉淀析出。除去沉淀中的水后，剩余物质中铊的质量分数为 89.5%。

9.4 该化合物的实验式是什么？列出计算过程。写出其生成反应的配平方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

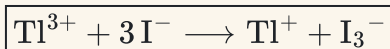
• **9.1**

$$E_4^\circ = +1.260 \text{ V}, \quad E_5^\circ = +0.550 \text{ V}.$$

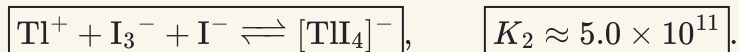
• **9.2** 可能的实验式为



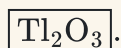
共有六种离子组成，因为 TlI_3 可以是碘化铊(III)，也可以是三碘化铊(I)。三碘化铊(I) 是稳定的异构体，其形式离子 SMILES 为 $[\text{Tl}^+]\cdot\text{I}[\text{I}^-]\text{I}$ 。



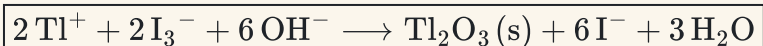
• **9.3** 生成四碘合铊(III)酸根离子 $[\text{TlI}_4]^-$ ，其 SMILES 为 $[\text{Tl}^-](\text{I})(\text{I})(\text{I})\text{I}$ ：



• **9.4** 干燥后的沉淀为氧化铊(III)：



其形式离子化学式单位的 SMILES 为 $[\text{Tl}+3]\cdot[\text{Tl}+3]\cdot[\text{O}-2]\cdot[\text{O}-2]\cdot[\text{O}-2]$ 。



解答

采用

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}.$$

下文涉及的物种包括铊(I)离子 $[\text{Tl}^+]$ 、铊(III)离子 $[\text{Tl}+3]$ 、碘离子 $[\text{I}^-]$ 、碘 I_2 和三碘离子 $\text{I}[\text{I}^-]\text{I}$ 。三碘离子呈直线形；SMILES 无法完整描述其三中心四电子成键。

对于离子固体，以点分隔的 SMILES 表示形式离子化学式单位，而非独立的分子或晶格。

9.1 — 标准还原电势

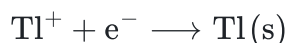
电势必须通过吉布斯能进行组合：

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ.$$

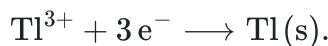
将



与



相加，得到



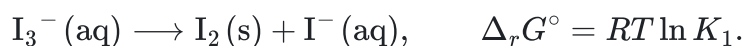
因此，

$$-3FE_2^\circ = -2FE_4^\circ - FE_1^\circ,$$

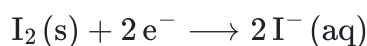
于是

$$E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = \frac{3(0.728) - (-0.336)}{2} = \boxed{1.260 \text{ V}}.$$

对于第二个电势，将三碘离子的生成反应逆向书写：



将其与



相加，得到所需的半反应：



因此，

$$-2FE_5^\circ = RT \ln K_1 - 2FE_3^\circ,$$

并有

$$\begin{aligned} E_5^\circ &= E_3^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_1 \\ &= 0.540 - \frac{(8.31446)(298.15)}{2(96485.3)} \ln(0.459) \\ &= 0.550003 \text{ V}. \end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{E_5^\circ = +0.550 \text{ V}}.$$

9.2 — 可能的化合物及稳定的异构体

两种允许的阴离子 I^- 和 I_3^- 均带 -1 电荷。因此，中性化合物中，每个 Tl^+ 需要一个阴离子，而每个 Tl^{3+} 需要三个阴离子。

若 m 为每个铊离子所对应的碘离子数， n 为每个铊离子所对应的三碘离子数，则电中性要求

$$m + n = z,$$

其中 $z = 1$ 或 3 。碘原子的总数为 $m + 3n$ 。

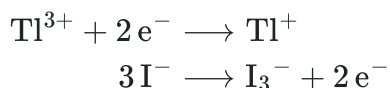
由此得到所有允许的组合：

实验式	每个化学式单位中的离子组成	名称及形式化学式单位的 SMILES
TlI	Tl^+, I^-	碘化铊(I) — $[\text{Tl}^+].[\text{I}^-]$

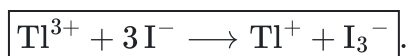
实验式	每个化学式单位中的离子组成	名称及形式化学式单位的 SMILES
TlI_3	$\text{Tl}^+, \text{I}_3^-$	三碘化铊(I) — <chem>[Tl+].[I-]I</chem>
TlI_3	$\text{Tl}^{3+}, 3\text{I}^-$	碘化铊(III) — <chem>[Tl+3].[I-].[I-].[I-]</chem>
TlI_5	$\text{Tl}^{3+}, 2\text{I}^-, \text{I}_3^-$	二碘化三碘化铊(III) — <chem>[Tl+3].[I-].[I-].[I-]I</chem>
TlI_7	$\text{Tl}^{3+}, \text{I}^-, 2\text{I}_3^-$	碘化双(三碘化)铊(III) — <chem>[Tl+3].[I-].[I-]I.[I-]I</chem>
TlI_9	$\text{Tl}^{3+}, 3\text{I}_3^-$	三(三碘化)铊(III) — <chem>[Tl+3].[I-]I.[I-]I.[I-]I</chem>

因此，重复出现的实验式为 TlI_3 。

为确定哪一种异构体更稳定，将铊(III)的还原反应与碘离子的氧化反应组合：



净反应为



其标准电池电动势为

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_4^\circ - E_5^\circ = 1.260 - 0.550 = +0.710 \text{ V},$$

因而

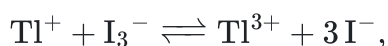
$$\Delta_r G^\circ = -2FE_{\text{cell}}^\circ \approx -137 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

吉布斯能变为负，表明在题目要求的标准态比较中，**三碘化铊(I) 更稳定**。该异构化反应将碘化铊(III)转化为三碘化铊(I)。

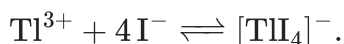
9.3 与过量碘离子的反应

碘化钾 KI 的化学式单位 SMILES 为 [K+].[I-]；其中的钾离子 [K+] 是旁观离子。

配合物的形成使铊(III)稳定化。将前述氧化还原反应的逆反应

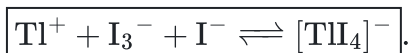


与



相加。

消去 Tl^{3+} 和三个碘离子，得到



产物为四碘合铊(III)酸根离子，[Tl-](I)(I)(I)I，具有四面体配位构型。在这种共价 SMILES 表示中，中心原子的形式电荷为 -1 ；铊的**氧化态仍为** $+3$ 。SMILES 并不指定四面体的键角。

令 K_{iso} 表示 9.2 中正向异构化反应的平衡常数。则

$$\ln K_{\text{iso}} = \frac{2F(E_4^\circ - E_5^\circ)}{RT},$$

或者，在 298.15 K 下，

$$\log_{10} K_{\text{iso}} = \frac{2(E_4^\circ - E_5^\circ)}{0.059159 \text{ V}} \approx 24.003.$$

由于配合物形成反应与逆向异构化反应相加,

$$K_2 = \frac{\beta_4}{K_{\text{iso}}}.$$

因此,

$$\log_{10} K_2 = 35.7 - 24.003 = 11.697,$$
$$\boxed{K_2} = \boxed{4.98 \times 10^{11} \approx 5.0 \times 10^{11}}.$$

这一无量纲热力学平衡常数非常大, 说明了为何过量碘离子会促使铊(III)配合物生成。

9.4 — 黑色沉淀的鉴定与生成

在强碱性溶液中沉淀, 随后除去水, 这提示所得物质可能是金属氧化物。对于干燥后的氧化物, 取 100.0 g 物质进行计算:

$$m(\text{Tl}) = 89.5 \text{ g}, \quad m(\text{O}) = 10.5 \text{ g}.$$

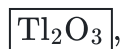
采用 $M(\text{Tl}) = 204.38 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{Tl}) = \frac{89.5}{204.38} = 0.4379 \text{ mol},$$
$$n(\text{O}) = \frac{10.5}{16.00} = 0.6563 \text{ mol}.$$

因此,

$$n(\text{Tl}) : n(\text{O}) = 1 : 1.499 \approx 2 : 3.$$

实验式为



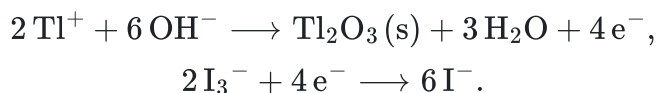
即氧化铊(III)。其形式离子表示包含铊(III)离子和氧离子, 后者的 SMILES 为 `[O-2]`。

计算所得的铊质量分数证实了上述鉴定结果:

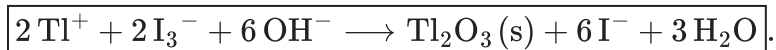
$$w(\text{Tl}) = \frac{2(204.38)}{2(204.38) + 3(16.00)} = 0.894912 = \boxed{89.49\%},$$

这与题目给出的 89.5% 一致。

生成该氧化物的过程中, 铊(I)被氧化为铊(III), 而三碘离子被还原为碘离子。在碱性溶液中, 配平后的半反应为



这里氢氧根离子的 SMILES 为 `[OH-]`, 水的 SMILES 为 `o`。将两个半反应相加, 得到



此方程式描述的是干燥氧化物的生成; 最初形成的水合沉淀所含的水在干燥过程中被除去。

解答已与官方解答核对。