

## 题目 1: 瑞利勋爵与氦的发现

1894 年, 瑞利勋爵报告指出, 用化学方法制得的氮气与从大气中提取的氮气的质量不同, 如表 1 和表 2 所示。后来, 这一差异被归因于大气氮气中存在氦。气体质量是在大气压 ( $1.013 \cdot 10^5$  Pa) 下, 使用一个容积已知的玻璃容器测得的。

表 1. 容器中化学法制得的氮气的质量

|                  |                 |
|------------------|-----------------|
| 由一氧化氮制得          | 2.3001 g        |
| 由一氧化二氮制得         | 2.2990 g        |
| 由亚硝酸铵制得并在红热条件下纯化 | 2.2987 g        |
| 由尿素制得            | 2.2985 g        |
| 由亚硝酸铵制得并在低温下纯化   | 2.2987 g        |
| 平均值              | <b>2.2990 g</b> |

表 2. 容器中大气氮气的质量

|                         |                 |
|-------------------------|-----------------|
| 用热铜除去 $O_2$ (1892 年)    | 2.3103 g        |
| 用热铁除去 $O_2$ (1893 年)    | 2.3100 g        |
| 用氢氧化亚铁除去 $O_2$ (1894 年) | 2.3102 g        |
| 平均值                     | <b>2.3102 g</b> |

1.1 根据化学法制得的氮气的平均质量, 计算瑞利所用容器的容积  $V$  [ $m^3$ ]; 这种氮气应当是纯氮气。假定测量在  $15.0^\circ C$  的温度下进行。

1.2 假定氦和氮气是仅有的组分, 估算瑞利的大气氮气中氦的摩尔分数  $x$ 。计算时使用大气氮气和化学法制得的氮气的平均质量。

1895 年, Ramsay 和 Clève 各自独立地、几乎同时在钍铀矿 (一种由铀的氧化物以及铅、钍和稀土元素的氧化物组成的矿物, 是晶质铀矿的一种不纯变种) 中发现了氦。从岩石中提取的气体在约 588 nm 处呈现一条独特的光谱线 (在图 1 中以  $D_3$  标示)。这条谱线最早是在 1868 年日全食期间于日珥光谱中观测到的, 位于熟知的钠的  $D_1$  和  $D_2$  谱线附近。

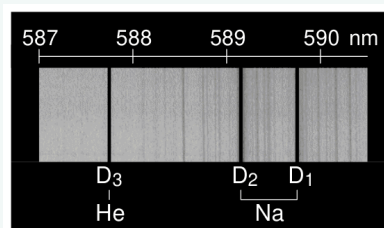


图 1. 588 nm 附近的谱线

1.3 计算波长为图 1 所示氦的  $D_3$  谱线波长的光子的能量  $E$  [J]。

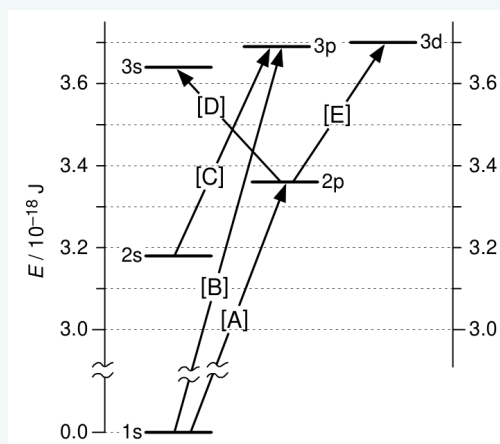


图 2. 一个电子处于 1s 轨道时氦的原子轨道能级图。

图 2 展示了氦的原子轨道能级图。箭头表示根据光谱学原理“允许”的跃迁。

1.4 在图 2 所示的 [A] 至 [E] 跃迁中, 找出与氦的  $D_3$  谱线对应的跃迁。勾选下列选项之一:

☐ [A] ☐ [B] ☐ [C] ☐ [D] ☐ [E]

1.5 下列 [A] 至 [D] 中，哪个方程式解释了钍铀矿中氦的存在？勾选一项。

- ☐ [A]  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$
- ☐ [B]  $\text{UHe}_2 \rightarrow \text{U} + 2 \text{He}$
- ☐ [C]  $^{240}\text{U} \rightarrow ^{240}\text{Np} + \beta^-$
- ☐ [D]  $^{235}\text{U} + \text{n} \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2 \text{n}$

氦也存在于变锆石等矿物中。

1.6 下列 [A] 至 [D] 中，哪个方程式解释了岩石中氩的存在？勾选一项。

- ☐ [A]  $\text{ArF}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2$
- ☐ [B]  $\text{ArXe} \rightarrow \text{Ar} + \text{Xe}$
- ☐ [C]  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \varepsilon/\beta^+$  (electron capture / positron emission)
- ☐ [D]  $^{126}\text{I} \rightarrow ^{126}\text{Ar} + \beta^-$

氩和氦为单原子气体的最有力证据之一，是定压热容与定容热容的比值  $\gamma = C_p/C_V$ ，对于单原子气体，该比值恰为 5/3 ( $1.67 \pm 0.01$ )。这一比值是通过测量声速  $v_s$ ，利用下式求得的，其中  $f$  和  $\lambda$  分别为声波的频率和波长， $R$ 、 $T$  和  $M$  分别表示摩尔气体常数、绝对温度和摩尔质量。

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

对于一个未知气体样品，在频率为  $f = 3520 \text{ Hz}$  ( $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ )、温度为  $15.0^\circ\text{C}$ 、压强为大气压 ( $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) 的条件下，测得声波波长为  $\lambda = 0.116 \text{ m}$ 。在这些条件下，测得该气体的密度  $\rho$  为  $0.850 \pm 0.005 \text{ kg m}^{-3}$ 。

1.7 计算该气体的摩尔质量  $M$  [ $\text{kg mol}^{-1}$ ]。

1.8 计算该气体样品的热容比  $\gamma$ 。

1.9 这是什么气体？从 [A] 至 [D] 中选择并勾选。

- ☐ [A]  $\text{HCl}$
- ☐ [B]  $\text{HF}$
- ☐ [C]  $\text{Ne}$
- ☐ [D]  $\text{Ar}$

题目译自官方英文原文。

## 答案

- 1.1:  $V = 1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。
- 1.2:  $x = 0.0114$ ，对应于氦的含量为 1.14 mol%。
- 1.3: 每个光子的能量为  $E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。
- 1.4: [E]，即  $2p \leftrightarrow 3d$  跃迁；发射过程为  $3d \rightarrow 2p$ 。
- 1.5: [A]，铀-238 的  $\alpha$  衰变。
- 1.6: [C]，钾-40 转变为氩-40。
- 1.7:  $M = 2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ 。
- 1.8:  $\gamma = 1.40$ 。
- 1.9: [B]，氟化氢， $\text{HF}$ ，SMILES 为  $[\text{H}]\text{F}$ 。

## 解答

计算采用理想气体模型，且

$$T = 273.15 + 15.0 = 288.15 \text{ K}.$$

题目未列出物理常数；这里使用的标准值为

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

1.1

纯氮气是分子态氮， $\text{N}_2$ ，SMILES 为  $\text{N}\#\text{N}$ ，摩尔质量为  $28.02 \text{ g mol}^{-1}$ 。容器中氮气的物质的量为

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.2990 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.08205 \text{ mol}.$$

由  $pV = nRT$ , 得

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.08205)(8.3145)(288.15)}{1.013 \times 10^5} \text{ m}^3 = \boxed{1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3}.$$

## 1.2

氩, Ar, SMILES 为 [Ar], 其摩尔质量为  $39.95 \text{ g mol}^{-1}$ 。

在压强、温度和容器容积相同的条件下, 纯氮气和混合气体所含气体的总物质的量相同。若氩的摩尔分数为  $x$ , 则混合气体的平均摩尔质量为

$$\overline{M} = (1 - x)M(\text{N}_2) + xM(\text{Ar}).$$

因此,

$$\frac{m_{\text{atmospheric}}}{m_{\text{chemical}}} = \frac{\overline{M}}{M(\text{N}_2)} = 1 + x \frac{M(\text{Ar}) - M(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)}.$$

解得

$$x = \left( \frac{2.3102}{2.2990} - 1 \right) \frac{28.02}{39.95 - 28.02} = 0.011442 \dots$$

因此

$$\boxed{x = 0.0114 \quad \text{或} \quad 1.14 \text{ mol}\%}.$$

这是瑞利除去氧气后的大气样品中氩的摩尔分数。

## 1.3

氦的这条谱线——氦为 He, SMILES 为 [He]——的波长约为  $588 \text{ nm}$ 。其光子能量为

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

因此,

$$E = \frac{(6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{588 \times 10^{-9} \text{ m}} = \boxed{3.38 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

若更精细地读取该谱线的波长, 取约  $587.7 \text{ nm}$ , 保留三位有效数字时会得到相同的结果。

## 1.4

光子能量必须等于两个能级之间的能量差:

$$\Delta E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.338 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

由图 2 可知,  $2p$  和  $3d$  能级分别位于约  $3.36 \times 10^{-18} \text{ J}$  和  $3.70 \times 10^{-18} \text{ J}$  处。它们的能量差为

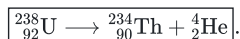
$$\Delta E \approx (3.70 - 3.36) \times 10^{-18} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J},$$

与光子能量相符。

因此, 勾选 [E]。向上的箭头表示吸收过程  $2p \rightarrow 3d$ ; 同一谱线的发射对应于  $3d \rightarrow 2p$ 。另一个电子仍处于  $1s$  轨道。

## 1.5

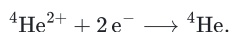
铀-238 发生  $\alpha$  衰变:



核子数和核电荷均守恒:

$$238 = 234 + 4, \quad 92 = 90 + 2.$$

发射出的  $\alpha$  粒子是氦-4 原子核,  ${}^4\text{He}^{2+}$ , SMILES 为 [ ${}^4\text{He}^{2+}$ ]. 它减速后获得两个电子:

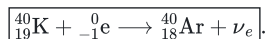


由此生成中性的氦-4, SMILES 为 [ ${}^4\text{He}$ ], 它可以在矿物中积累。

因此, 勾选 [A]。SMILES 用于标识化学物种; 核转变则由同位素方程式描述。

## 1.6

钾-40 可通过电子俘获形成氩-40:



这里  $\nu_e$  是电子中微子。质量数保持为 40, 而核电荷数从 19 减少到 18。

选项 [C] 中包含的另一种途径是正电子发射:



这两个过程均产生氩-40,  ${}^{40}\text{Ar}$ , SMILES 为 [ ${}^{40}\text{Ar}$ ], 它可以滞留在岩石中。因此, 勾选 [C]。

## 1.7

将理想气体方程与  $n = m/M$  和  $\rho = m/V$  联立, 得

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies M = \frac{\rho RT}{p}.$$

因此,

$$M = \frac{(0.850 \text{ kg m}^{-3})(8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(288.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = \boxed{2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}.$$

仅对给出的密度不确定度进行传播计算, 得

$$\delta M = M \frac{\delta \rho}{\rho} \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{ kg mol}^{-1}.$$

因此, 包含该不确定度的结果为

$$M = (0.02010 \pm 0.00012) \text{ kg mol}^{-1}.$$

## 1.8

测得的声速为

$$v_s = f\lambda = (3520 \text{ s}^{-1})(0.116 \text{ m}) = 408.32 \text{ m s}^{-1}.$$

将给定关系式变形, 并代入  $M = \rho RT/p$ , 得

$$\gamma = \frac{Mv_s^2}{RT} = \frac{\rho v_s^2}{p}.$$

于是,

$$\gamma = \frac{(0.850)(408.32)^2}{1.013 \times 10^5} = 1.39898 \dots = \boxed{1.40}.$$

仅考虑密度不确定度, 得

$$\delta\gamma = \gamma \frac{0.005}{0.850} \approx 0.0082,$$

即约为  $\gamma = 1.399 \pm 0.008$ 。

## 1.9

测得的摩尔质量约为  $20.1 \text{ g mol}^{-1}$ 。这排除了氯化氢 (HCl, SMILES 为 [H]Cl) 和氩 (Ar, SMILES 为 [Ar]), 它们的摩尔质量分别约为  $36.46$  和  $39.95 \text{ g mol}^{-1}$ 。

氟化氢 (HF, SMILES 为 [H]F,  $M \approx 20.01 \text{ g mol}^{-1}$ ) 和氖 (Ne, SMILES 为 [Ne],  $M \approx 20.18 \text{ g mol}^{-1}$ ) 均与摩尔质量的测量结果相容。

热容比可以区分二者。对于氖这样的单原子理想气体, 有

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_p = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67.$$

对于平动和转动均被激发、但振动激发可以忽略的双原子理想气体, 有

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_p = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40.$$

测得的热容比与双原子气体相符。因此, 勾选 [B]: 氟化氢, HF, SMILES 为 [H]F。

解答已与官方解答核对。

## 题目 2: 碱金属卤化物的晶体结构

### 碱金属卤化物的晶体结构

在离子化合物的晶体中, 阳离子通常排列在阴离子最密堆积晶格的空隙中。当阳离子与最近邻的阴离子相接触时, 氯化钠等离子晶体的结构便趋于稳定。

**2.1** 在氯化钠晶体中,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子各自形成面心立方晶格。给出一个晶胞中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子的数目, 以及氯化钠晶体中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子的配位数。

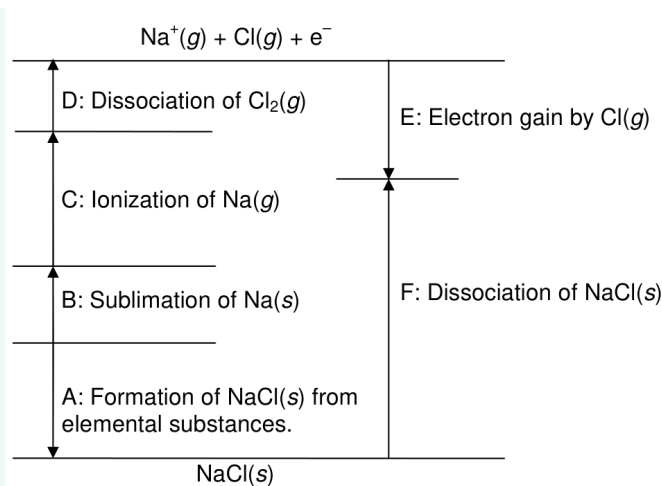
**2.2** 氯化钠晶体中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子的半径分别为  $0.102 \text{ nm}$  和  $0.181 \text{ nm}$ 。

计算氯化钠晶体的密度 [ $\text{kg m}^{-3}$ ]。

### 玻恩-哈伯循环与晶格焓

在氯化钠等离子型无机化合物中, 由气态离子形成晶格时放出的热量很大, 而熵变的贡献很小。因此, 可利用玻恩-哈伯循环, 根据焓变数据估算晶格形成焓。

**2.3** 下图给出了 NaCl 的玻恩-哈伯循环。标记“g”和“s”分别表示“气态”和“固态”。写出步骤 A 和 F 的化学方程式。



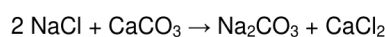
2.4 利用下列上述玻恩-哈伯循环中各步骤的焓变数据，计算 NaCl 的晶格形成焓 [kJ mol<sup>-1</sup>].

| NaCl(s) 的生成               | Na(s) 的升华                | Na(g) 的电离                | Cl <sub>2</sub> (g) 的解离  | Cl(g) 得到电子                |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| -411 kJ mol <sup>-1</sup> | 109 kJ mol <sup>-1</sup> | 496 kJ mol <sup>-1</sup> | 242 kJ mol <sup>-1</sup> | -349 kJ mol <sup>-1</sup> |

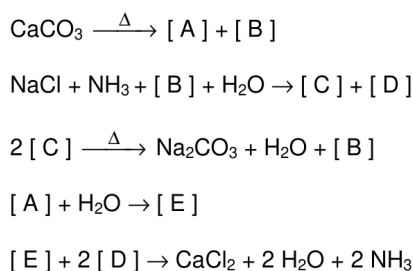
用氨碱法（索尔维法）合成碳酸钠

碳酸钠（无水纯碱）是制造玻璃、药品、碱性洗涤剂等的原料。

2.5 氨碱法的总化学反应如下所示：



氯化钠与碳酸钙之间的这一反应不能直接进行。该工艺包含以下五个涉及氨的反应：



其中  $\Delta$  表示进行加热处理。在上述反应中，将 [A] - [E] 替换为相应化合物的化学式。

题目译自官方英文原文。

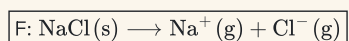
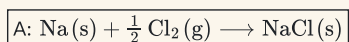
## 答案

下列盐的 SMILES 表示其组成离子，不表示延展的晶格或其配位几何构型。

- 2.1: 常规立方晶胞包含 4 个钠离子, Na<sup>+</sup>, [Na<sup>+</sup>], 以及 4 个氯离子, Cl<sup>-</sup>, [Cl<sup>-</sup>]. 两种离子的配位数均为 6, 均为八面体配位。
- 2.2: 对于氯化钠, NaCl, [Na<sup>+</sup>] · [Cl<sup>-</sup>],

$$\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

- 2.3:



钠用 [Na] 表示；氯气（双原子氯分子）用 ClCl 表示。钠的 SMILES 不描述金属晶格。

- 2.4:

$$\Delta H_{\text{晶格形成}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

逆过程，即步骤 F，具有  $\Delta H_F = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

- 2.5:
  - A: 氧化钙,  $\text{CaO}$ ,  $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^{2-}]$
  - B: 二氧化碳,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
  - C: 碳酸氢钠 (重碳酸钠),  $\text{NaHCO}_3$ ,  $[\text{Na}^{+}] \cdot \text{OC}(=\text{O})[\text{O}^{-}]$
  - D: 氯化铵,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $[\text{NH}_4^{+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]$
  - E: 氢氧化钙,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^{-}] \cdot [\text{OH}^{-}]$

## 解答

### 2.1

选取氯离子位于顶点和面心的常规立方晶胞。每个顶点离子由八个晶胞共有，每个面心离子由两个晶胞共有。因此，

$$N_{\text{Cl}^{-}} = 8 \left( \frac{1}{8} \right) + 6 \left( \frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

钠离子占据该氯离子晶格的全部八面体空隙，即十二个棱心和体心。每个棱心离子由四个晶胞共有，而体心离子完全属于一个晶胞：

$$N_{\text{Na}^{+}} = 12 \left( \frac{1}{4} \right) + 1 = \boxed{4}.$$

每个钠离子有六个最近邻氯离子，分别位于三条相互垂直的轴的正、负方向上。这些近邻离子在钠离子周围构成一个八面体。每个氯离子周围的六个近邻钠离子也具有同样的排列方式。

因此，

$$\boxed{\text{CN}(\text{Na}^{+}) = \text{CN}(\text{Cl}^{-}) = 6}.$$

### 2.2

设立方晶胞的边长为  $a$ 。沿一条棱，顶点处的氯离子与棱心处的钠离子相接触。两者的间距为  $a/2$ ，因此

$$\frac{a}{2} = r_{\text{Na}^{+}} + r_{\text{Cl}^{-}}.$$

于是，

$$a = 2(0.102 + 0.181) \text{ nm} = 0.566 \text{ nm} = 5.66 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

晶胞体积为

$$V_{\text{晶胞}} = a^3 = (5.66 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 1.81321496 \times 10^{-28} \text{ m}^3.$$

每个晶胞含有四个氯化钠化学式单位，因此

$$m_{\text{晶胞}} = \frac{4M(\text{NaCl})}{N_{\text{A}}}.$$

题目未列出摩尔质量或阿伏伽德罗常数。采用标准值

$$M(\text{NaCl}) = (22.99 + 35.45) \text{ g mol}^{-1} = 58.44 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1},$$

$$N_{\text{A}} = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

得到

$$m_{\text{晶胞}} = \frac{4(58.44 \times 10^{-3})}{6.02214076 \times 10^{23}} = 3.88168 \times 10^{-25} \text{ kg}.$$

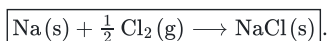
因此，

$$\rho = \frac{m_{\text{晶胞}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{3.88168 \times 10^{-25}}{1.81321496 \times 10^{-28}} \text{ kg m}^{-3},$$

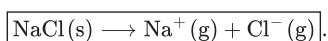
$$\boxed{\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}.$$

### 2.3

步骤 A 由处于标准态的单质，即固态钠和气态氯，生成一摩尔固态氯化钠。由于氯气为双原子分子，因此需要半摩尔氯气：



向上的箭头 F 表示固体解离为彼此分离的气态离子：



两个方程式均满足原子守恒和电荷守恒。步骤 F 是晶格形成的逆过程。

### 2.4

写出由单质生成固态氯化钠的另一条途径。中间体原子态氯  $\text{Cl}(\text{g})$  的 SMILES 为  $[\text{Cl}]$ 。

| 步骤      | 反应                                                                    | 每摩尔 NaCl 的焓变贡献, $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| B: 升华   | $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$                           | +109                                 |
| C: 电离   | $\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^{+}(\text{g}) + \text{e}^{-}$ | +496                                 |
| D: 氯气解离 | $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl(g)}$      | $+\frac{242}{2} = +121$              |

| 步骤      | 反应                                                                                    | 每摩尔 NaCl 的焓变贡献, $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| E: 得到电子 | $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$              | -349                                 |
| 晶格形成    | $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{s})$ | $\Delta H_{\text{晶格形成}}$             |

氯气的解离焓数值需减半, 因为所给的  $242 \text{ kJ mol}^{-1}$  对应一摩尔  $\text{Cl}_2$  解离生成两摩尔氯原子的过程。

将各反应相加, 气态中间体和电子相互抵消, 剩下步骤 A 中的生成反应。因此, 根据盖斯定律, 得到

$$-411 = 109 + 496 + \frac{242}{2} - 349 + \Delta H_{\text{晶格形成}}.$$

于是,

$$\Delta H_{\text{晶格形成}} = -411 - (109 + 496 + 121 - 349) = -411 - 377,$$

$$\Delta H_{\text{晶格形成}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

负号表示形成离子晶格时放出热量。

## 2.5

补全后的反应中出现的其他物种如下:

| 名称  | 化学式                      | SMILES                                 |
|-----|--------------------------|----------------------------------------|
| 碳酸钙 | $\text{CaCO}_3$          | <chem>[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>      |
| 氨   | $\text{NH}_3$            | <chem>N</chem>                         |
| 水   | $\text{H}_2\text{O}$     | <chem>O</chem>                         |
| 碳酸钠 | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | <chem>[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]</chem> |
| 氯化钙 | $\text{CaCl}_2$          | <chem>[Ca+2].[Cl-].[Cl-]</chem>        |

加热碳酸钙, 生成氧化钙和二氧化碳:



因此, **A** 为  $\text{CaO}$ , **B** 为  $\text{CO}_2$ 。

二氧化碳在氯化钠溶液中与氨和水反应。由于在该工艺条件下碳酸氢钠的溶解度相对较低, 因此会沉淀析出; 氯化铵则留在溶液中:



因此, **C** 为  $\text{NaHCO}_3$ , **D** 为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

加热碳酸氢钠, 生成碳酸钠、水和二氧化碳:



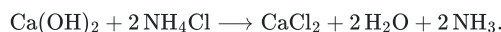
这既确认了 **C**, 也再生了前一反应所用的部分二氧化碳。

氧化钙与水反应生成氢氧化钙:

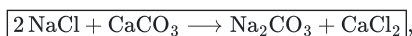


因此, **E** 为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

最后, 呈碱性的氢氧化钙使氯化铵中的氨再生:



为核验总反应的化学计量关系, 将碳酸化反应乘以二, 其余四个反应各取一次。消去中间体、氨、二氧化碳和水, 得到



与所要求的总反应一致。

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 3: 化学需氧量

化学需氧量 (COD) 反映样品溶液中有机化合物等可氧化物质的含量, 可用作海洋、湖泊和沼泽的水质指标。例如, 自来水的 COD 控制在  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  以下。用强氧化剂处理  $1 \text{ dm}^3$  样品溶液时, 以接受相同电子量所需的  $\text{O}_2$  的质量 (mg) 来表示 COD ( $\text{mg dm}^{-3}$ )。下面给出一个操作实例。

### 分析操作

向体积为  $1.00 \text{ dm}^3$  的样品溶液中加入足量硫酸使其酸化, 并加入硝酸银溶液除去氯离子。向样品溶液中加入  $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$  高锰酸钾溶液 ( $c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), 将混合溶液加热 30 min。随后加入  $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$  草酸钠 ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  或  $\text{NaOOC}-\text{COONa}$ ) 标准溶液 ( $c = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ), 充分搅拌混合溶液。用高锰酸钾溶液 ( $c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 滴定剩余的未反应草酸根离子。滴定消耗该溶液的体积为  $3.00 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$ 。

**3.1** 写出高锰酸钾与草酸钠发生氧化还原反应的方程式。

**3.2** 计算与  $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$ 、浓度为  $5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  的高锰酸钾溶液氧化相同物质的量的可氧化物质所需的  $\text{O}_2$  的质量 (以 mg 为单位)。

3.3 从以下选项中选出除去氯离子的最恰当理由：

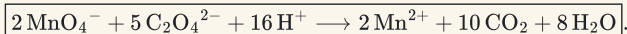
- [A] 部分氯离子与高锰酸钾反应，导致 COD 测定产生误差。  
[B] 部分氯离子与草酸钠反应，导致 COD 测定产生误差。  
[C] 部分氯离子与样品溶液中的有机化合物反应，导致 COD 测定产生误差。  
[D] 滴定过程中产生颜色，导致 COD 测定产生误差。

3.4 计算上述分析操作中样品溶液的 COD ( $\text{mg dm}^{-3}$ )。

题目译自官方英文原文。

## 答案

- 3.1 配平后的净离子方程式为



各物种的名称和 SMILES 见解答。

- 3.2  $0.200\text{ mg}$  氧气， $\text{O}_2$ ，SMILES 为  $\text{o}=\text{o}$ 。
- 3.3 [A]。氯离子消耗高锰酸根离子，使表观 COD 增大。
- 3.4  $\text{COD} = 6.00\text{ mg dm}^{-3}$ 。

## 解答

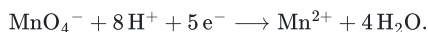
### 3.1 — 高锰酸根与草酸根的反应

参与净离子反应的物种如下：

| 化学式                         | 名称      | SMILES                                                         |
|-----------------------------|---------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{MnO}_4^-$            | 高锰酸根离子  | $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$        |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 草酸根离子   | $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ |
| $\text{H}^+$                | 氢离子（质子） | $[\text{H}+]$                                                  |
| $\text{Mn}^{2+}$            | 锰(II)离子 | $[\text{Mn}+2]$                                                |
| $\text{CO}_2$               | 二氧化碳    | $\text{O}=\text{C}=\text{O}$                                   |
| $\text{H}_2\text{O}$        | 水       | $\text{o}$                                                     |

高锰酸根的 SMILES 是一种形式上的化学键表示；该离子具有四面体构型。

在酸性溶液中，锰的氧化态从 +7 降至 +2，接受五个电子：



草酸根中每个碳原子的氧化态从 +3 升至 +4，因此每个草酸根离子失去两个电子：



将第一个半反应乘以 2，第二个半反应乘以 5，即可消去十个电子：



因此，2 mol 高锰酸根离子与 5 mol 草酸根离子反应。

### 3.2 — 高锰酸钾溶液的等效氧量

氧气  $\text{O}_2$  ( $\text{o}=\text{o}$ ) 还原为水时，每个分子接受四个电子：



指定体积的溶液所含高锰酸根离子的物质的量为

$$n(\text{MnO}_4^-) = (5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) = 5.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

由于每个高锰酸根离子接受五个电子，等效氧气的物质的量为

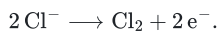
$$n(\text{O}_2) = \frac{5}{4}n(\text{MnO}_4^-) = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

利用  $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$ ，得

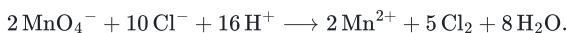
$$m(\text{O}_2) = (6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) = 0.200 \text{ mg}.$$

### 3.3 — 除去氯离子的原因

氯离子  $\text{Cl}^-$  ( $[\text{cl}-]$ ) 可被酸化的高锰酸钾溶液氧化为氯气  $\text{Cl}_2$  ( $\text{clcl}$ )：

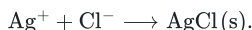


将此半反应与高锰酸根的还原半反应合并，得



该反应消耗一部分高锰酸根离子。这部分消耗会计入测得的需氧量，因此使表观 COD 增大。正确选项为 [A]。

硝酸银提供银(I)离子  $\text{Ag}^+$  ( $[\text{Ag}^+]$ )，通过生成氯化银  $\text{AgCl}$  ( $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ) 沉淀除去氯离子：



氯化银的 SMILES 表明其离子组成，并不表示该固体的晶格结构。

### 3.4 — 样品的 COD

高锰酸根离子的初始物质的量为

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = (1.00 \cdot 10^{-1})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

加热后加入的草酸根离子的物质的量为

$$n_{\text{added}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (1.00 \cdot 10^{-1})(1.25 \cdot 10^{-2}) = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

这些草酸根离子首先消耗氧化样品后剩余的高锰酸根离子。随后通过滴定测定过量的草酸根离子。

最终滴定消耗的高锰酸根离子的物质的量为

$$n_{\text{titration}}(\text{MnO}_4^-) = (3.00 \cdot 10^{-2})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

根据高锰酸根与草酸根的物质的量之比 2 : 5，过量草酸根离子的物质的量为

$$n_{\text{excess}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2}(1.50 \cdot 10^{-4}) = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此，与残余高锰酸根离子反应的草酸根离子的物质的量为

$$n_{\text{reacted}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.25 \cdot 10^{-3} - 3.75 \cdot 10^{-4} = 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

由此可得，氧化样品后剩余的高锰酸根离子的物质的量为

$$n_{\text{remaining}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5}(8.75 \cdot 10^{-4}) = 3.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此，样品消耗的高锰酸根离子的物质的量为

$$n_{\text{sample}}(\text{MnO}_4^-) = 5.00 \cdot 10^{-4} - 3.50 \cdot 10^{-4} = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

等效氧气质量为

$$\begin{aligned} m(\text{O}_2) &= \frac{5}{4}(1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 6.00 \text{ mg}. \end{aligned}$$

COD 按原始样品的单位体积表示，其体积为  $1.00 \text{ dm}^3$ ：

$$\text{COD} = \frac{6.00 \text{ mg}}{1.00 \text{ dm}^3} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}.$$

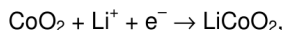
作为核对，所加入的草酸根离子能够提供的电子量恰好等于初始高锰酸根离子能够接受的电子量。因此，最终滴定消耗的  $30.0 \text{ mL}$  溶液直接对应样品的需氧量。由第 3.2 问可知，每  $1.00 \text{ mL}$  对应  $0.200 \text{ mg}$  氧气，因此得到  $30.0 \times 0.200 = 6.00 \text{ mg}$ 。

解答已与官方解答核对。

## 题目 4：锂离子电池

可充电锂离子电池是在日本研制出来的。

该电池的标准电动势为  $3.70 \text{ V}$ 。假设阴极半反应为



阳极半反应为



4.1 写出该电池的总反应方程式，并计算该反应的标准吉布斯能变  $[\text{kJ mol}^{-1}]$ 。

该电池采用  $\text{LiCoO}_2$  和石墨 (C) 作为电极材料。

4.2 若最初有  $10.00 \text{ g}$  的  $\text{LiCoO}_2$  和  $10.00 \text{ g}$  的石墨 (C)，计算完全充电状态和完全放电状态下阳极的质量。

4.3 计算该锂离子电池单位质量所能产生的最大能量  $[\text{kJ kg}^{-1}]$ 。假设阴极和阳极材料采用恰好完全反应所需的配比，且电极的总质量占电池总质量的  $50.0 \%$ 。作为比较，车用铅酸电池的能量密度约为  $200 \text{ kJ kg}^{-1}$ 。

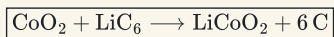
由于不能使用水溶液作为电解液，锂离子电池采用有机溶液作为电解液。

4.4 写出电解液中存在水时所产生气体的化学式。

题目译自官方英文原文。

## 答案

### • 4.1



$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -357 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• 4.2 完全充电时的阳极:  $10.71 \text{ g}$ 。完全放电时的阳极:  $10.00 \text{ g}$ 。

### • 4.3

$$1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$$

• 4.4 氢气 (双原子氢),  $\text{H}_2$ ; SMILES:  $[\text{H}][\text{H}]$ 。

## 解答

数值计算中, 采用

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1},$$

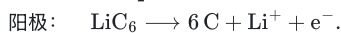
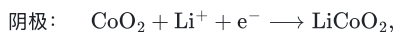
以及各元素原子的摩尔质量

$$M_{\text{Li}} = 6.94, \quad M_{\text{Co}} = 58.93, \quad M_{\text{O}} = 16.00, \quad M_{\text{C}} = 12.01 \quad (\text{g mol}^{-1}).$$

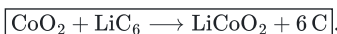
电极材料——氧化钴(IV),  $\text{CoO}_2$ ; 钴酸锂,  $\text{LiCoO}_2$ ; 嵌锂石墨,  $\text{LiC}_6$ ; 以及石墨,  $\text{C}$ ——均为具有延展结构的固体。它们不存在可用分子 SMILES 表示的独立分子结构。

### 4.1

给定的放电半反应为



将两式相加, 消去锂离子  $\text{Li}^+$  (SMILES:  $[\text{Li}+]$ ) 和电子:



按所写反应式, 每进行一摩尔反应转移一摩尔电子, 因此  $n = 1$ 。于是

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= -nFE^{\circ} \\ &= -(1)(96485 \text{ C mol}^{-1})(3.70 \text{ V}) \\ &= -3.569945 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -357 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

负号表明放电过程在标准条件下可自发进行。

### 4.2

充电过程是总放电反应的逆过程:



因此, 锂从正极转移到石墨中。初始钴酸锂所能提供的锂的物质的量为

$$\begin{aligned} M(\text{LiCoO}_2) &= 6.94 + 58.93 + 2(16.00) = 97.87 \text{ g mol}^{-1}, \\ n_{\text{Li,available}} &= \frac{10.00 \text{ g}}{97.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.102176 \text{ mol}. \end{aligned}$$

石墨中每六个碳原子可容纳一个锂原子:

$$n_{\text{Li,capacity}} = \frac{10.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.138773 \text{ mol}.$$

由于石墨的容量大于可提供的锂量, 所有锂均可转移, 且仍有部分石墨未嵌入锂。转移的锂的质量为

$$m_{\text{Li}} = (0.102176 \text{ mol})(6.94 \text{ g mol}^{-1}) = 0.709104 \text{ g}.$$

因此, 完全充电时阳极的质量为

$$m_{\text{charged}} = 10.00 + 0.709104 = 10.71 \text{ g}.$$

完全放电时, 这些锂转移回钴氧化物电极, 阳极只剩下原有的石墨:

$$m_{\text{discharged}} = 10.00 \text{ g}.$$

### 4.3

为使单位质量所能产生的能量最大, 电极材料应采用化学计量配比。每进行一摩尔反应, 放电状态下需有一摩尔  $\text{LiCoO}_2$  和六摩尔碳。它们的总质量为

$$\begin{aligned} m_{\text{electrodes}} &= 97.87 + 6(12.01) \\ &= 169.93 \text{ g}. \end{aligned}$$

充电仅使锂在两电极之间重新分配, 因此两电极的总质量不变。

由于电极占电池质量的 50.0%，

$$m_{\text{cell}} = \frac{169.93 \text{ g}}{0.500} = 339.86 \text{ g} = 0.33986 \text{ kg}.$$

每摩尔反应所能输出的最大电能为

$$W_{\text{max}} = -\Delta_r G^\circ = 356.9945 \text{ kJ}.$$

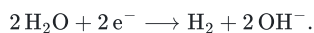
因此，

$$\begin{aligned} \frac{W_{\text{max}}}{m_{\text{cell}}} &= \frac{356.9945 \text{ kJ}}{0.33986 \text{ kg}} \\ &= \boxed{1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

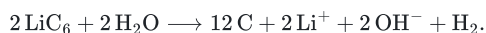
这约为题中所给铅酸电池能量密度的 5.25 倍。

#### 4.4

嵌锂石墨电极具有强还原性。水  $\text{H}_2\text{O}$  (SMILES: o) 可接受电子，生成氢气和氢氧根离子  $\text{OH}^-$  (SMILES: [OH-])：



将此反应与嵌锂石墨的氧化反应合并，得到



因此，该气体为**氢气（双原子氢）**：



其 SMILES 为 [H][H]。

解答已与官方解答核对。

## 题目 5：光电子能谱

当原子  $X$  吸收光子能量大于其电离能的辐射时，原子发生电离，生成离子  $X^+$ ，同时逸出一个电子（称为光电子）。在此过程中，能量守恒，如图 1 所示，即

光子能量 ( $h\nu$ ) =  $X$  的电离能 (IE) + 光电子的动能。

当分子（例如  $\text{H}_2$ ）吸收短波长的光时，光电子逸出，并生成处于不同振动状态的  $\text{H}_2^+$  离子。光电子能谱是以光电子的动能为横坐标、光电子数目为纵坐标绘制的图。图 2 显示了处于最低振动能级的  $\text{H}_2$  受到 21.2 eV 的单色光照射时的典型光电子能谱。未检测到动能高于 6.0 eV 的光电子。（eV 是能量单位，1.0 eV 等于  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ 。）

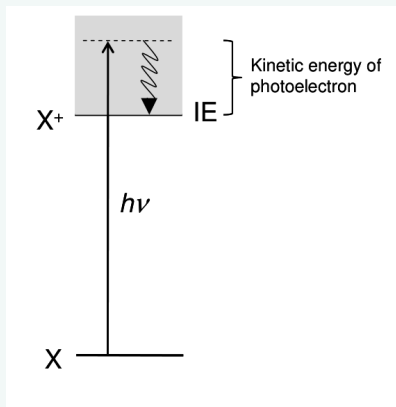


图 1. 光电子能谱原理示意图。

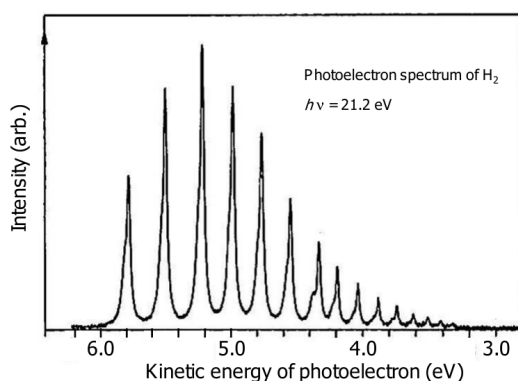


Figure 2.  
Photoelectron spectrum of  $\text{H}_2$ .  
The energy of the incident light is 21.2 eV.

图 2.  $\text{H}_2$  的光电子能谱。入射光的能量为 21.2 eV。

5.1 a) 确定  $\text{H}_2$  ( $v = 0$ ) 与  $\text{H}_2^+$  ( $v_{\text{ion}} = 0$ ) 之间的能量差  $\Delta E_{\text{A1}}$  (eV), 结果保留一位小数。 $v$  和  $v_{\text{ion}}$  分别表示  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2^+$  的振动量子数。

b) 确定  $\text{H}_2^+$  ( $v_{\text{ion}} = 0$ ) 与  $\text{H}_2^+$  ( $v_{\text{ion}} = 3$ ) 之间的能量差  $\Delta E_{\text{A2}}$  (eV), 结果保留一位小数。

氢原子的电子能级  $E_n^{\text{H}}$  由下式给出

$$E_n^{\text{H}} = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

其中,  $n$  为主量子数,  $Ry$  为具有能量量纲的常数。氢原子从  $n = 1$  跃迁至  $n = 2$  所需的能量为 10.2 eV。

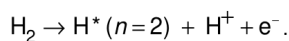
5.2 计算氢原子的电离能  $E_{\text{B}}$  (eV), 结果保留一位小数。

实验测得, 由  $\text{H}_2$  ( $v = 0$ ) 生成两个处于电子激发态的氢原子  $\text{H}^*$  ( $n = 2$ ) 所需的阈能为 24.9 eV。

5.3 确定  $\text{H}_2$  的键能  $E_{\text{C}}$  (eV), 结果保留一位小数。

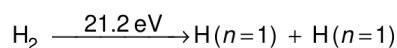
5.4 利用能量循环, 确定  $\text{H}_2^+$  的键能  $E_{\text{D}}$  (eV), 结果保留一位小数。如果你未能求出  $E_{\text{B}}$  和  $E_{\text{C}}$  的值, 则分别使用 15.0 eV 和 5.0 eV 作为  $E_{\text{B}}$  和  $E_{\text{C}}$  的值。

5.5 计算下列解离电离反应的阈能  $E_{\text{E}}$  (eV), 结果保留一位小数:



如果你未能求出  $E_{\text{B}}$  和  $E_{\text{C}}$  的值, 则分别使用 15.0 eV 和 5.0 eV 作为  $E_{\text{B}}$  和  $E_{\text{C}}$  的值。

当  $\text{H}_2$  吸收 21.2 eV 的单色光时, 还会同时发生下列解离过程。



两个氢原子以相同的速率沿相反方向运动。

5.6 计算上述反应生成的氢原子的速率  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ )。假设  $\text{H}_2$  处于静止状态。如果你未能求出  $E_{\text{C}}$  的值, 则使用 5.0 eV 作为  $E_{\text{C}}$  的值。

题目译自官方英文原文。

## 答案

- 5.1 a)  $\Delta E_{\text{A1}} = 15.4 \text{ eV}$ 。
- 5.1 b)  $\Delta E_{\text{A2}} = 0.8 \text{ eV}$ 。
- 5.2  $E_{\text{B}} = 13.6 \text{ eV}$ 。
- 5.3  $E_{\text{C}} = 4.5 \text{ eV}$ 。
- 5.4  $E_{\text{D}} = 2.7 \text{ eV}$ 。
- 5.5  $E_{\text{E}} = 28.3 \text{ eV}$ 。
- 5.6 每个原子的速率均为  $u = 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$ , 计算采用  $m_{\text{H}} \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。

## 解答

下文涉及的物种为氢分子（双氢）， $\text{H}_2$ ,  $[\text{H}][\text{H}]$ ；氢分子离子（双氢自由基阳离子）， $\text{H}_2^+$ ,  $[\text{H}][\text{H}^+]$ ；氢原子， $\text{H}$ ,  $[\text{H}]$ ；以及氢离子（质子）， $\text{H}^+$ ,  $[\text{H}^+]$ 。对于  $\text{H}_2^+$ ，SMILES 只是表示连接关系和电荷的简写：它不能准确表示该离域单电子键，其键级为 1/2。这些 SMILES 也不指明振动状态或原子的电子激发态。

### 5.1 a)

光电离产生一个离子和一个光电子：



初始分子处于  $v = 0$ 。若生成的离子处于振动能级  $j$ ，则由能量守恒可得

$$h\nu = \Delta E_{\text{A}1} + \epsilon_j + K_j,$$

其中， $\epsilon_j$  是离子相对于  $v_{\text{ion}} = 0$  的振动能， $K_j$  是光电子的动能。

因此，最大的光电子动能对应于最低的离子终态能量，即  $v_{\text{ion}} = 0$ 。动能坐标轴的数值从左向右递减，因此对应的是最左侧的峰，其峰中心约位于 5.8 eV。

因此，

$$\boxed{\Delta E_{\text{A}1} = 21.2 - 5.8 = 15.4 \text{ eV}}.$$

### 5.1 b)

沿动能减小方向依次出现的峰，对应于逐渐升高的离子振动能级。将第一个峰计为  $v_{\text{ion}} = 0$ ，则第四个峰代表  $v_{\text{ion}} = 3$ 。其动能约为 5.0 eV。

由于光子能量和分子的初始状态相同，离子能量的增加量等于光电子动能的减少量：

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{A}2} &= E_{\text{ion}}(3) - E_{\text{ion}}(0) \\ &= K_0 - K_3 \\ &= 5.8 - 5.0.\end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{\Delta E_{\text{A}2} = 0.8 \text{ eV}}.$$

## 5.2

对于给定的电子能级，

$$\begin{aligned}E_2^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} &= -\frac{Ry}{4} - (-Ry) \\ &= \frac{3}{4}Ry = 10.2 \text{ eV}.\end{aligned}$$

因此，

$$Ry = \frac{4}{3}(10.2) = 13.6 \text{ eV}.$$

基态氢原子的电离过程为

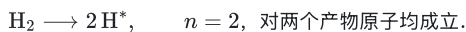


自由电子对应的极限为  $n \rightarrow \infty$ ，此时  $E_{\infty}^{\text{H}} = 0$ 。因此，

$$\boxed{E_{\text{B}} = E_{\infty}^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} = Ry = 13.6 \text{ eV}}.$$

## 5.3

实验所指定的过程为



该过程可以分解为先解离成基态原子，



随后将两个原子均激发：



因此，

$$24.9 \text{ eV} = E_{\text{C}} + 2(10.2 \text{ eV}),$$

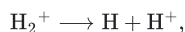
并且

$$\boxed{E_{\text{C}} = 24.9 - 20.4 = 4.5 \text{ eV}}.$$

这是从分子  $v = 0$  能级出发的解离能。

## 5.4

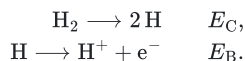
所求的离子解离过程为



其中，离子最初处于  $v_{\text{ion}} = 0$ ，生成的氢原子处于电子基态。

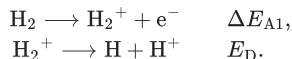
考虑从基态  $\text{H}_2$  出发、生成相同产物  $\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$  的两条路径。

第一条路径先使分子解离，再使其中一个原子电离：



这条路径所需的总能量为  $E_{\text{C}} + E_{\text{B}}$ 。

第二条路径先使分子电离，再使分子离子解离：



根据循环中的能量守恒，必须满足

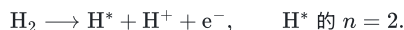
$$E_{\text{C}} + E_{\text{B}} = \Delta E_{\text{A1}} + E_{\text{D}}.$$

因此，

$$E_{\text{D}} = 4.5 + 13.6 - 15.4 = 2.7 \text{ eV}.$$

## 5.5

解离电离反应为



从处于  $v = 0$  的  $\text{H}_2$  出发，所需能量为以下各项之和：

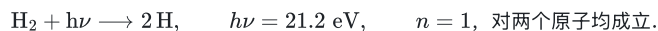
1. 解离成两个基态氢原子：  $E_{\text{C}} = 4.5 \text{ eV}$ 。
2. 将其中一个原子激发至  $n = 2$ ：  $10.2 \text{ eV}$ 。
3. 将另一个原子电离：  $E_{\text{B}} = 13.6 \text{ eV}$ 。

在阈值处，没有多余的能量转化为产物的动能。因此，

$$E_{\text{E}} = E_{\text{C}} + 10.2 + E_{\text{B}} = 4.5 + 10.2 + 13.6 = 28.3 \text{ eV}.$$

## 5.6

光解离过程为



在提供断键所需的解离能后，光子的剩余能量转化为总动能：

$$K_{\text{total}} = h\nu - E_{\text{C}} = 21.2 - 4.5 = 16.7 \text{ eV}.$$

两个原子的质量和速率相同，因此

$$K_{\text{total}} = 2 \left( \frac{1}{2} m_{\text{H}} u^2 \right) = m_{\text{H}} u^2.$$

使用题目给出的换算关系  $1.0 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ，以及标准的氢原子质量  $m_{\text{H}} \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ，可得

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{\frac{(16.7 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})}{1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}. \end{aligned}$$

每个原子均具有这一速率，两个速度的方向相反。

解答已与官方解答核对。

## 题目 6：C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O 的四种异构体

阅读关于四种互为异构体的有机化合物 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的描述。它们的分子式均为 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O，且均含有一个苯环。回答下列问题。如存在立体异构体，也请给出它们的结构式。

- 在室温下，向试管中的 **A**、**B** 和 **C** 加入一小块金属钠（操作 1）。仅在 **C** 中观察到氢气放出。
- 向 **C** 和 **D** 中加入氯化铁水溶液时，**C** 未出现显色现象，而 **D** 显色。
- 向 **A** 中加入高锰酸钾水溶液并加热混合物。将加热后的混合物酸化并分离产物（操作 2），**A** 被氧化，得到苯甲酸。
- 假设将苯环上的一个氢原子替换为氯原子（操作 3）。通过这种方式，**B** 可以得到四种互为构造异构体的一氯代物，而 **D** 只能得到两种这样的异构体。
- 在催化剂作用下，将 **C** 和 **D** 中的苯环氢化，得到饱和醇。发现由 **C** 得到的饱和醇没有立体生成碳原子，而由 **D** 得到的饱和醇具有立体生成碳原子。

**6.1** 在所有分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O 且含有苯环的有机化合物异构体中，给出在带下划线的操作 1 中不产生氢气的所有异构体的结构式。该操作中，一小块金属钠的加入方式如下：

- i) 对于液体样品，直接加入未稀释的样品中，
- ii) 对于固体样品，加入样品在非质子溶剂中的浓溶液中。

**6.2** 在所有分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O 且含有苯环的有机化合物异构体中，给出在带下划线的操作 2 中生成苯甲酸的所有异构体的结构式。

**6.3** 在所有分子式为  $C_8H_{10}O$  且含有苯环的有机化合物异构体中，给出进行带下划线的操作 3 时能够生成四种不同的一氯代构造异构体的所有异构体的结构式。

**6.4** 给出 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的结构式。如果存在多种可能的异构体，给出所有这些异构体的结构式。

题目译自官方英文原文。

## 答案

### • 6.1 — 五种醚：

| 化合物                  | SMILES                     |
|----------------------|----------------------------|
| 乙氧基苯（苯乙醚）            | <chem>CCOc1ccccc1</chem>   |
| （甲氧基甲基）苯（苄基甲醚）       | <chem>COCc1ccccc1</chem>   |
| 1-甲氧基-2-甲基苯（2-甲基苯甲醚） | <chem>COc1ccccc1C</chem>   |
| 1-甲氧基-3-甲基苯（3-甲基苯甲醚） | <chem>COc1cccc(C)c1</chem> |
| 1-甲氧基-4-甲基苯（4-甲基苯甲醚） | <chem>COc1ccc(C)cc1</chem> |

### • 6.2 — 三种构造异构体，将对映异构体分别计数时共有四种结构：

| 化合物                    | SMILES                         |
|------------------------|--------------------------------|
| （甲氧基甲基）苯               | <chem>COCc1ccccc1</chem>       |
| 2-苯基乙-1-醇              | <chem>OCCc1ccccc1</chem>       |
| ( <i>R</i> )-1-苯基乙-1-醇 | <chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem> |
| ( <i>S</i> )-1-苯基乙-1-醇 | <chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem> |

### • 6.3 — 六种构造异构体：

| 化合物                 | SMILES                     |
|---------------------|----------------------------|
| 1-甲氧基-2-甲基苯         | <chem>COc1ccccc1C</chem>   |
| 1-甲氧基-3-甲基苯         | <chem>COc1cccc(C)c1</chem> |
| （2-甲基苯基）甲醇（2-甲基苯甲醇） | <chem>OCc1ccccc1C</chem>   |
| （3-甲基苯基）甲醇（3-甲基苯甲醇） | <chem>OCc1ccc(C)c1</chem>  |
| 2-乙基苯酚              | <chem>CCc1ccccc1O</chem>   |
| 3-乙基苯酚              | <chem>CCc1ccc(O)c1</chem>  |

### • 6.4 — 所有可能的鉴定结果：

| 标号       | 化合物                     | SMILES                                      |
|----------|-------------------------|---------------------------------------------|
| <b>A</b> | （甲氧基甲基）苯                | <chem>COCc1ccccc1</chem>                    |
| <b>B</b> | 1-甲氧基-2-甲基苯；1-甲氧基-3-甲基苯 | <chem>COc1ccccc1C; COc1cccc(C)c1</chem>     |
| <b>C</b> | 2-苯基乙-1-醇；（4-甲基苯基）甲醇    | <chem>OCCc1ccccc1; OCc1ccc(C)cc1</chem>     |
| <b>D</b> | 2,6-二甲苯基酚；3,5-二甲苯基酚     | <chem>Oc1c(C)cccc1C; Oc1cc(C)cc(C)c1</chem> |

## 解答

不饱和度为

$$DBE = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

苯环占据了全部四个不饱和度。因此，苯环之外不可能再有其他环、羰基或其他重键。氧原子必定存在于醇、酚或醚中。

### 6.1

醇和酚含有  $O-H$  键，能与钠反应并放出氢气， $[H][H]:$



这里的  $R$  可以代表烷基或芳基。醚不含这种氢，在题设检验条件下不会放出氢气。

可能的醚恰有五种：

1. 当苯环上只有一个取代基时，环外的两个碳原子可以构成乙氧基或甲氧基甲基，分别得到乙氧基苯和（甲氧基甲基）苯。
2. 当苯环上有两个取代基时，它们必须是甲基和甲氧基。二者的三种相对位置分别给出 2-、3- 和 4-甲基苯甲醚。

它们的结构列于**答案 6.1**。使用未稀释的样品或非质子溶剂，可以避免质子溶剂在钠检验中提供氢。

## 6.2

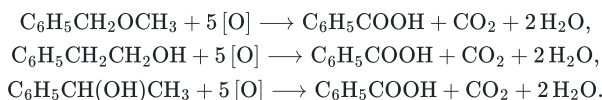
热的高锰酸盐水溶液能将直接连接在苯环上的适当含碳侧链氧化为羧基。要得到**无其他取代基的苯甲酸**，起始结构必须含有一条这样的侧链，且不能含有其他会保留在苯环上的取代基。

符合条件的三种原子连接方式为：

- （甲氧基甲基）苯；
- 2-苯基乙-1-醇；
- 1-苯基乙-1-醇。

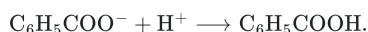
最后一种化合物含有一个与四种不同基团相连的碳原子：氢、羟基、甲基和苯基。因此，必须同时包括它的 *R* 和 *S* 两种对映异构体。

用  $[O]$  表示氧化剂提供的一个氧原子当量，可写出如下配平的总氧化反应方程式：



这些总反应方程式将被移除的单碳片段表示为其完全氧化的最终形式，即二氧化碳， $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ；水为  $\text{O}$ 。上述鉴定不依赖于分离出这些伴生产物。

酸化前，芳香族氧化产物为苯甲酸根， $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$ 。酸化后得到苯甲酸， $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}$ ：



其他结构被排除的原因如下：

- 乙氧基苯中直接与苯环相连的是氧原子，而不是可以转化为所需羧基的含碳侧链。
- 甲基苯甲醚在侧链氧化过程中会保留甲氧基取代基。
- 甲基苯甲醇含有两条可被氧化的含碳侧链，彻底氧化后生成苯二甲酸。
- 乙基苯酚和二甲基苯酚在相应的侧链氧化过程中会保留酚羟基取代基。

因此，这些化合物都不能通过题述转化生成**无其他取代基的苯甲酸**。

## 6.3

本问统计的是将环上氢原子替换为氯原子时，在构造上不同的取代位置数；并不要求给出实际氯化反应中各产物的相对量。

单取代苯的环上氢原子分为三类：邻位、间位和对位。含有三个或更多取代基的苯环至多只剩三个可被取代的氢原子。因此，要得到四种一氯代构造异构体，必须是**二取代苯**。

可能的取代基组合如下：

| 取代基组合  | 生成四种产物的结构     |
|--------|---------------|
| 甲基和甲氧基 | 1,2- 和 1,3-取代 |
| 甲基和羟甲基 | 1,2- 和 1,3-取代 |
| 乙基和羟基  | 1,2- 和 1,3-取代 |

对于两个不同的取代基：

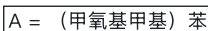
- 在 **1,2-二取代** 苯环中，剩余四个氢原子的位置在构造上均不等价。
- 在 **1,3-二取代** 苯环中，剩余四个氢原子的位置在构造上也均不等价。
- 在 **1,4-二取代** 苯环中，镜面对称使 2 位与 6 位等价，3 位与 5 位等价。因此只能得到两种产物。

由此恰好得到**答案 6.3** 中的六种结构。

## 6.4

**A 的鉴定。**

钠检验呈阴性，将 A 限定为 6.1 中的五种醚。其中，只有**（甲氧基甲基）苯**在操作 2 中生成苯甲酸。因此



其 SMILES 为 COc1ccccc1。

**B 的鉴定。**

B 也必须是醚。取 6.1 中五种醚与 6.3 中六种结构的交集，剩下：

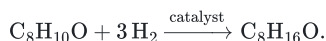
- **1-甲氧基-2-甲基苯**，COc1ccccc1C；
- **1-甲氧基-3-甲基苯**，COc1cccc(C)c1。

二者都能生成四种不同的苯环一氯代构造异构体。

**C 的鉴定。**

钠检验呈阳性，表明存在  $\text{O}-\text{H}$  基团。氯化铁检验呈阴性，说明 C 是非酚类的醇。

可能的非酚类醇的原子连接方式包括 2-苯基乙-1-醇、1-苯基乙-1-醇以及三种甲基苯甲醇。它们的苯环氢化时消耗三个当量的氢气：



可根据是否存在立体生成碳原子来区分它们：

| 候选化合物             | 苯环氢化后的结果                 |
|-------------------|--------------------------|
| 2-苯基乙-1-醇         | 不形成立体生成碳原子。              |
| 1-苯基乙-1-醇的任一对映异构体 | 连接羟基的侧链碳原子仍是立体生成碳原子。     |
| 2-甲基苯甲醇           | 两个带取代基的环碳原子均成为立体生成碳原子。   |
| 3-甲基苯甲醇           | 两个带取代基的环碳原子均成为立体生成碳原子。   |
| 4-甲基苯甲醇           | 两个带取代基的环碳原子都不具有四个不同的取代基。 |

对于邻位和间位甲基苯甲醇，从带取代基的碳原子出发，沿饱和环的两个方向所经过的路径不同。对于对位异构体，这两条路径等价。因此，C 可以是下列两者之一：

- **2-苯基乙-1-醇**，OCCc1ccccc1，氢化后生成 **2-环己基乙-1-醇**，OCCC1CCCCC1；
- **(4-甲基苯基) 甲醇**，OCc1ccc(C)cc1，氢化后生成 **(4-甲基环己基) 甲醇**。

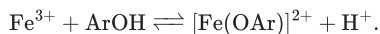
后一种饱和醇可以具有两种相对构型：

| 饱和产物             | SMILES                              |
|------------------|-------------------------------------|
| 顺式- (4-甲基环己基) 甲醇 | <chem>OC[C@H]1CC[C@@H](C)CC1</chem> |
| 反式- (4-甲基环己基) 甲醇 | <chem>OC[C@H]1CC[C@H](C)CC1</chem>  |

这里，*顺式*表示甲基和羟甲基位于环的同一侧；*反式*表示二者位于环的相反两侧。环状结构中的 @/@@ 标记表示这种相对立体化学关系。这种顺反异构现象并不要求存在连接四个不同取代基的碳原子。

#### D 的鉴定。

氯化铁检验呈阳性，表明该化合物是酚。显色源于铁(III)与酚氧负离子的配位。一个示意性的、已配平的配位步骤为



这里省略了配位水；该定性检验并不能确定唯一的配合物组成或配位几何构型。

分子式为 C8H10O 的酚包括乙基苯酚和二甲基苯酚。其中恰有三种的环上氢原子仅分为两类：

| 酚                                       | 等价氢原子的位置分组，以连接羟基的碳原子为 1 位 |
|-----------------------------------------|---------------------------|
| 4-乙基苯酚， <chem>CCc1ccc(O)cc1</chem>      | {2, 6}, {3, 5}            |
| 2,6-二甲基苯酚， <chem>Oc1c(C)cccc1C</chem>   | {3, 5}, {4}               |
| 3,5-二甲基苯酚， <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem> | {2, 6}, {4}               |

氢化条件排除了 **4-乙基苯酚**：它的饱和环为 1,4-二取代结构，没有任何碳原子连接四个不同的取代基，与鉴定 C 时讨论的对位异构体的情况相同。

另外两种候选化合物符合最后一个条件：

- **2,6-二甲基苯酚**氢化后，**2 位和 6 位**碳原子是立体生成碳原子。
- **3,5-二甲基苯酚**氢化后，**3 位和 5 位**碳原子是立体生成碳原子。

每个连接甲基的碳原子所连接的四个部分分别是氢、甲基以及沿环的两条不同路径。其中一条路径比另一条更早到达连接羟基的碳原子。无论取代基采取何种可能的相对构型，这一点都成立。

因此，

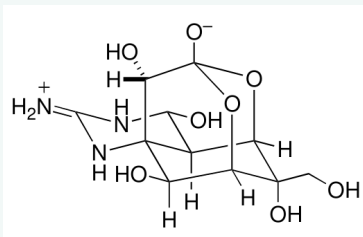
$$\boxed{\text{D} = \text{2,6-二甲基苯酚或 3,5-二甲基苯酚}.}$$

鉴定出的所有 A-D 母体结构都是非手性的。6.1—6.4 的答案中唯一需要列出的对映异构体是 6.2 中 1-苯基乙-1-醇的两种形式。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

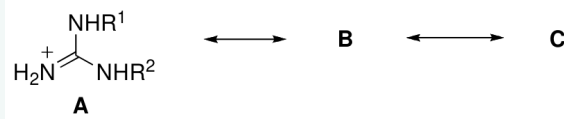
## 题目 7：河豚毒素

某些种类的河豚在日语中称为 *Fugu*，在日本被视为珍贵的食材。由于河豚的内脏（尤其是卵巢和肝脏）含有一种强效毒素（河豚毒素），食用后常会引起食物中毒。对河豚毒素 (1) 的研究始于20世纪初。其化学结构于1964年得到阐明。



河豚毒素 (1)

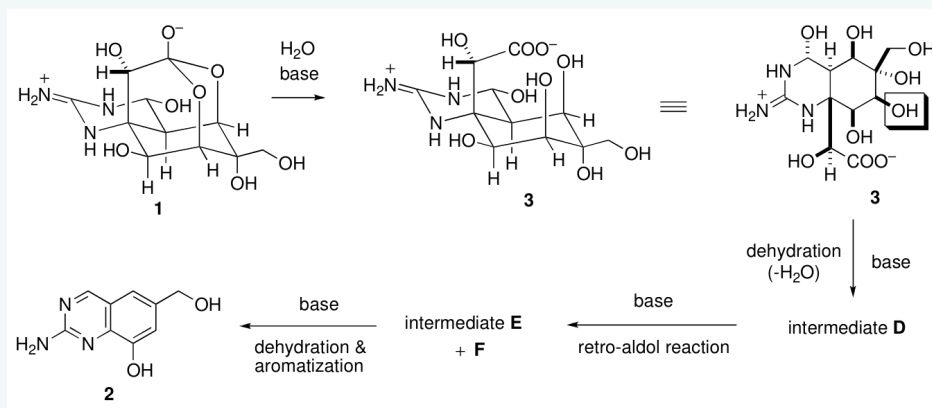
河豚毒素中的胍基具有强碱性。胍基质子化后形成的胍鎓离子因存在以下共振而得到稳定。



7.1 画出两个共振结构 B 和 C。

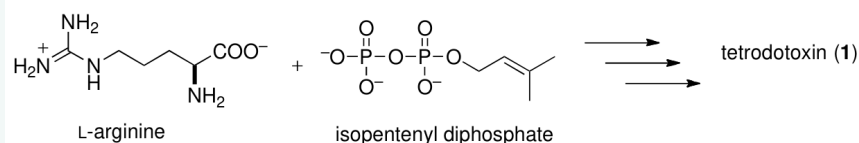
在河豚毒素的结构研究中，人们进行了许多衍生化反应。将河豚毒素 (1) (见反应方案1) 与氢氧化钾的乙醇溶液一起加热，得到喹啉衍生物 2，这为认识河豚毒素的基本骨架提供了线索。该反应的机理可描述如下。首先，河豚毒素水解生成羧酸盐 3。随后，方框标出的羟基在碱的作用下被消去，生成中间体 D。D 发生逆羟醛反应，使一个碳—碳键断裂，生成中间体 E 和 F。最后，E 经脱水 and 芳构化生成喹啉衍生物 2。

7.2 画出所推测的中间体 D、E 和 F 的结构。



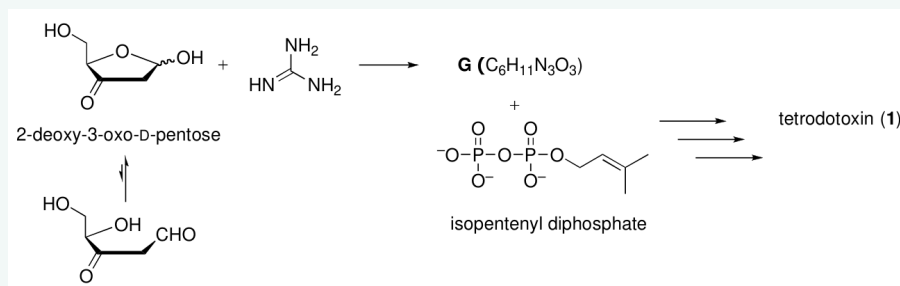
反应方案1

虽然河豚毒素的生物合成途径仍有待阐明，但有人提出，河豚毒素可能由 L-精氨酸和异戊烯基二磷酸经生物合成得到。



7.3 在河豚毒素所含的碳原子中，圈出所有预计来源于 L-精氨酸的碳原子。

20世纪90年代，人们提出了河豚毒素的另一条生物合成途径。2-脱氧-3-氧代-D-戊糖与胍缩合，生成含有环状胍结构单元的中间体 G (分子式为  $C_6H_{11}N_3O_3$ )。河豚毒素可能由中间体 G 和异戊烯基二磷酸经生物合成得到。



7.4 画出所推测的中间体 G 的结构，并标明其立体化学。

题目译自官方英文原文。

## 答案

- 7.1 二取代胍鎓离子的另外两个共振贡献式为：

B：双键和正电荷位于连接  $R^1$  的氮原子上：

NC(=[NH+])([\*:1])N[\*:2]

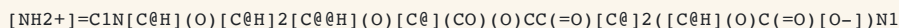
C：双键和正电荷位于连接  $R^2$  的氮原子上：

NC(N[\*:1])=[NH+]([\*:2])

其中，[\*:1] 和 [\*:2] 分别代表  $R^1$  和  $R^2$ 。

- 7.2 采用下文定义的原子编号：

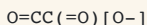
D — 脱水后的羧酸盐，C8 酮式互变异构体：



E — 逆羟醛反应产物，C8 烯醇式互变异构体：

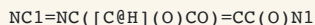


F — 乙醛酸根（2-氧代乙酸根）， $\text{OHC}-\text{COO}^-$ ：



- 7.3 圈出六个碳原子：胍鎓碳 C2，以及 C4、C4a、C8a、C9 和 C10。它们由胍鎓碳和一条五碳链组成，该碳链以 3 中的羧酸根碳为末端。

- 7.4 G — 2-氨基-6-[(1S)-1,2-二羟基乙基]-3,4-二氢嘧啶-4-醇，一种环状胍半缩醛胺：



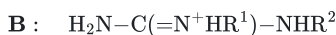
侧链上的立体中心保留糖的构型。新形成的环上半缩醛胺中心的构型未作指定；将连接其羟基的键画成波浪线。

## 解答

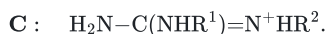
### 7.1 — 胍鎓离子的共振

在 A 中，正电荷位于环外双键的氮原子上。其余两个氮原子中的任何一个都可以将其孤电子对提供给中心碳原子，同时原有双键的电子移向最初带正电荷的氮原子。

由此得到的共振贡献式为



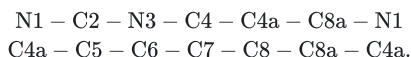
和



因此，每个共振贡献式都含有一个碳—氮双键，正电荷位于形成该双键的氮原子上。所有原子均保持八隅体结构。氢原子和取代基仍连接在原来的氮原子上：这些是共振贡献式，因此不发生质子转移。

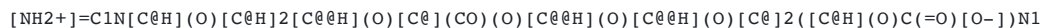
### 7.2 — 脱水、逆羟醛断裂和芳构化

为准确标识各化学键，采用产物 2 的喹唑啉编号。两个稠合环的原子排列顺序如下：



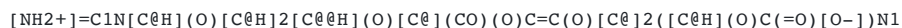
在羧酸盐 3 中，将连接在 C8a 上、带有羟基的侧链碳记为 C9，将其羧酸根碳记为 C10，将连接在 C6 上的羟甲基碳记为 C11。

起始的河豚毒素水解产物羧酸盐 3 为：



D 的形成。方框标出的羟基连接在 C7 上。在其相邻的碳原子中，C6 上没有氢，而 C8 上有氢。因此，消去反应除去 C7 上的羟基和 C8 上的氢，生成含 C7=C8 双键的烯醇。

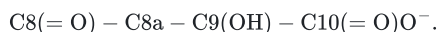
这一最初形成的 D 的烯醇式互变异构体为：



酮—烯醇互变异构化生成答案中列出的 C8 酮式 D。从 3 出发画出该结构时：

- 将 C7—OH 替换为 C7 处的亚甲基。
- 将 C8—OH 和 C8—H 替换为 C8 处的羰基。
- 保留其余取代基及立体化学。

E 和 F 的形成。在 D 的酮式互变异构体中，相关的原子排列顺序为



这是一个  $\beta$ -羟基羰基结构。碱夺取 C9 羟基上的质子；随后，氧原子上的孤电子对形成 C9 羰基，同时 C8a—C9 键断裂。环状片段转变为烯醇负离子。

脱离的二碳片段为乙醛酸根 F， $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。环状烯醇负离子在氧原子上质子化，生成上文列出的烯醇 E。

画 E 时，从 D 中移去整个 C9—C10 侧链，将 C8 羰基替换为 C8—OH，并画出 C8=C8a 双键。其余立体中心均保留原有构型。

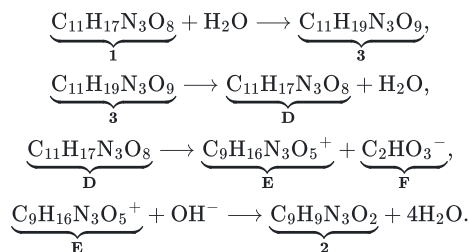
2 的形成。产物为 2-氨基-6-(羟甲基)喹唑啉-8-醇， $\text{Nc1ncc2cc}(\text{CO})\text{cc}(\text{O})\text{c2n1}$ 。

从 E 的烯醇式结构出发，三次脱水分别为：

| 脱去的羟基 | 脱去的氢  | 形成的双键  |
|-------|-------|--------|
| C4—OH | N3—H  | N3=C4  |
| C5—OH | C4a—H | C4a=C5 |
| C6—OH | C7—H  | C6=C7  |

原有的 C8=C8a 键使碳环的不饱和键体系完整形成。经去质子化和胍鎓部分  $\pi$  键的重新分布，得到芳香性的喹唑啉。

对于所示的质子化状态，原子数和电荷均配平的方程式为



这里，水表示为  $\text{O}$ ，氢氧根离子表示为  $[\text{OH}^-]$ 。最后一个方程式中的水包括脱水产生的三个水分子和中和产生的一个水分子。

因此，总反应为



### 7.3 — 来源于 L-精氨酸的碳原子

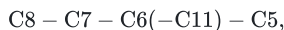
L-精氨酸在题目所画质子化状态下的 SMILES 为：

NC(=[NH2+])NCCC[C@H](N)C(=O)[O-]

其胍鎓碳和连续的五碳链可在不使该碳链断裂的情况下，与河豚毒素中的碳原子对应：

| L-精氨酸中的碳原子             | 河豚毒素中对应的碳原子 |
|------------------------|-------------|
| 胍鎓碳                    | C2          |
| 与胍基氮相邻的侧链碳， $C_\delta$ | C4          |
| $C_\gamma$             | C4a         |
| $C_\beta$              | C8a         |
| 氨基酸的 $C_\alpha$        | C9          |
| 羧酸根碳                   | C10         |

其余五碳片段为支链



其碳原子的连接方式与异戊烯基供体相符。

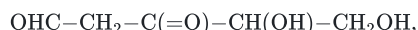
在原始的河豚毒素结构图中，圈出：

1. 与三个氮原子均相连的碳原子。
2. 与上方环内 NH 直接相连、带有羟基的碳原子。
3. 与其相邻的次甲基碳 C4a。
4. 与 C4a 相邻、并与另一个环内 NH 相连的季碳 C8a。
5. 该季碳上方带有羟基的次甲基碳 C9。
6. 连接带负电荷氧原子的碳 C10。

从 1 到 3 的水解改变了氧原子的连接方式，但保留了这些碳—碳连接，因此两幅结构图中的归属相同。

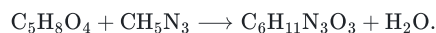
### 7.4 — G 的形成及立体化学

开链形式的 2-脱氧-3-氧代-D-戊糖为



其立体化学 SMILES 为 O=CCC(=O)[C@H](O)CO。

胍为 N=C(N)N。根据分子式，反应必须满足



反应仅失去一个水分子。若两个羰基均完全缩合，则会失去两个水分子并生成 C\_6H\_9N\_3O\_2，这与给定的分子式不符。

该环状中间体可先通过酮羰基处的缩合形成，随后胍中的另一个氮原子对醛基发生分子内加成。这样形成一个六元环，同时醛基的氧原子保留下来，成为半缩醛胺的羟基。经质子转移，得到答案中给出的 G 的烯胺式互变异构体。

为准确画出该互变异构体，采用以下环原子顺序



其中，C6 上的取代基是具有确定立体化学的二羟基乙基，其编码见

NC1=NC([C@H](O)CO)=CC(O)N1。

原糖的立体中心保留其空间构型。侧链的费歇尔投影式具有以下特征：

- 杂环位于立体中心上方。
- 末端羟甲基位于其下方。
- 羟基位于右侧，氢位于左侧。

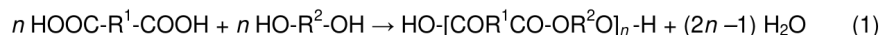
该中心在 G 中的构型描述符为 *S*，而在起始糖中对应中心的构型描述符为 *R*。这一变化源于酮羰基碳成为含氮环的一部分后，CIP 优先顺序发生改变；它并不表示构型反转。

新形成的半缩醛胺碳的立体化学未作指定，因此将连接其羟基的键画为波浪线与此相符。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

## 题目 8：缩聚与聚合度

双官能团分子之间的酯化反应通过缩聚（常称为“缩合聚合”）生成一种典型的线型聚合物，如式 (1) 所示。聚合条件和操作过程的控制决定了聚合物链的长度，即平均聚合度  $X$ （注意，在本例中  $X = 2n$ ）。由于  $X$ （以及  $n$ ）是平均值，因此它不一定是整数，也可以是带有小数的数值。



可以根据官能团（此处为  $-\text{COOH}$  和  $-\text{OH}$ ）的消耗量估算  $X$ 。将反应程度  $p$  定义为  $p = (N_0 - N)/N_0$  ( $\leq 1$ )，其中  $N_0$  和  $N$  分别表示聚合前后官能团的总数。对于二羧酸分子 (A) 和二醇分子 (B) 的官能团，分别添加下标“A”或“B”，例如  $N_{A0}$ 、 $N_{B0}$ 、 $N_A$  或  $N_B$ ，即  $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$  且  $N = N_A + N_B$ 。当初始投料不等当量，例如  $N_{A0} \leq N_{B0}$  时， $X$  可用  $p_A$  和  $r$  表示，如式 2 所示，其中  $r = N_{A0}/N_{B0}$  ( $\leq 1$ )，且  $p_A = (N_{A0} - N_A)/N_{A0}$ 。若  $r = 1$ ，则  $p_A$  与  $p$  相同，式 2 就变为 Carothers 方程。

$$X = \frac{1+r}{1+r-2p_A r} \quad (2)$$

将己二酸（1,6-己二酸）与己二胺（1,6-己二胺）的等摩尔混合物进行缩聚，制得某尼龙-6,6 样品。

8.1 写出该尼龙-6,6 样品的化学结构。

[注意：从等摩尔混合物开始缩聚时，端基是什么？]

8.2 当该尼龙-6,6 样品的平均摩尔质量  $M$  为  $5507.25 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$  时，计算其  $X$  值，保留两位小数。

8.3 给出制备上述尼龙-6,6 样品所需的  $p$  值，保留五位小数。若你未能在 8.2 中得到数值答案，则使用 52.50 代替。

由 36.54 g 己二酸（1,6-己二酸）与未知质量  $[W \text{ (g)}]$  的 1,4-丁二醇（Bdiol）的混合物制备低分子量聚酯（低聚酯）。在  $p_A \rightarrow 1$  的条件下，得到  $X = 11.00$ 、链两端均带有 Bdiol 单元的低聚酯。

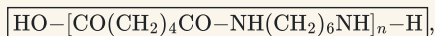
8.4 写出该  $X = 11.00$  的低聚酯的确切化学结构。

8.5 计算未知质量  $W \text{ (g)}$ ，保留一位小数。

题目译自官方英文原文。

## 答案

- 8.1: 尼龙-6,6，可表示为



其端基为羧基和氨基。重复片段的 SMILES:  $[*]\text{C}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{NCCCCCN}[*]$ ；完整链的构建方法见下文。

- 8.2:  $X = 48.50$ ，采用下文所述的原子量取值约定。
- 8.3:  $p = 0.97938$ 。
- 8.4: 羟基封端的低聚己二酸丁二醇酯，含有五个己二酸残基和六个 1,4-丁二醇残基。确切的 11 单元链的 SMILES:  $\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCO}$ 。
- 8.5:  $W = 27.0 \text{ g}$ 。

## 解答

数值计算采用以下保留两位小数的原子量：

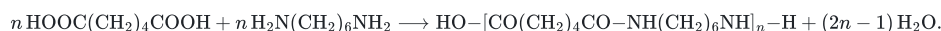
$$A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{N}) = 14.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00.$$

8.1

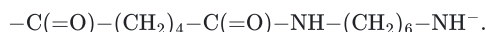
单体为：

- 己二酸（1,6-己二酸）， $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ，SMILES  $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{O}$ 。
- 己二胺（1,6-己二胺）， $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ，SMILES  $\text{NCCCCCN}$ 。

一个羧基与一个氨基缩合形成一个酰胺键，并释放出水， $\text{H}_2\text{O}$ ，SMILES  $\text{o}$ 。将两种单体各  $n$  个分子连接成一条线型链，需要形成  $2n - 1$  个酰胺键。配平后的方程式为



因此，题目所要求的代表性尼龙-6,6 链具有一个末端  $-\text{COOH}$  基团和一个末端  $-\text{NH}_2$  基团。其重复连接结构为



在上面给出的重复片段 SMILES 中， $[*]$  表示与相邻单元的连接位置。对于任意正整数  $n$ ，具有所示端基的完整链 SMILES 可按如下方法构建：先写  $\text{o}$ ，再连续接上  $n$  个  $\text{C}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{NCCCCCN}$ 。单个普通分子的 SMILES 无法表示链长分布或非整数的平均  $n$  值。

严格地说，等摩尔投料确保整个样品中残余羧基与氨基的总数相等。这并不要求每一条单独的链都具有不同种类的两个端基；所示链代表等当量的组成。

## 8.2

单体和水的摩尔质量为

$$\begin{aligned}M_{\text{己二酸}} &= 6(12.01) + 10(1.01) + 4(16.00) = 146.16 \text{ g mol}^{-1}, \\M_{\text{二胺}} &= 6(12.01) + 16(1.01) + 2(14.01) = 116.24 \text{ g mol}^{-1}, \\M_{\text{水}} &= 2(1.01) + 16.00 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

根据配平后的缩合方程式,

$$\begin{aligned}M &= n(146.16) + n(116.24) - (2n - 1)(18.02) \\&= 226.36n + 18.02 \quad (\text{g mol}^{-1}).\end{aligned}$$

其中  $18.02 \text{ g mol}^{-1}$  这一项计入了端基的贡献。因此,

$$n = \frac{5507.25 - 18.02}{226.36} = 24.25.$$

由于  $X$  计数的是两种单体的残基,

$$X = 2n = 48.50.$$

如题目所述, 非整数的  $n$  是一个平均值。

## 8.3

对于等摩尔混合物,  $r = 1$  且  $p_A = p$ 。由式 (2) 得

$$X = \frac{2}{2 - 2p} = \frac{1}{1 - p}.$$

因此,

$$p = 1 - \frac{1}{X} = 1 - \frac{1}{48.50} = 0.979381443 \dots,$$

所以, 保留五位小数得

$$p = 0.97938.$$

## 8.4

该二醇为 **1,4-丁二醇**,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ , SMILES `occcco`。

在  $p_A \rightarrow 1$  的极限下, 所有羧基均被酯化。以二醇残基为两端的线型链必须按如下方式交替排列:

$$B - A - B - A - \dots - A - B.$$

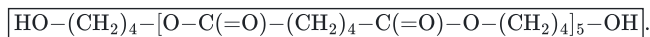
若其中含有  $a$  个酸残基和  $b$  个二醇残基, 则

$$b = a + 1, \quad a + b = 11.$$

因此,

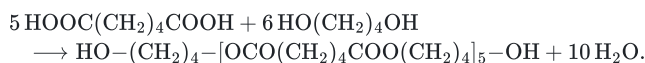
$$a = 5, \quad b = 6.$$

所以, 所要求的确切 11 单元结构为



这种**羟基封端的低聚己二酸丁二醇酯**含有五个己二酸残基, 与六个二醇残基交替排列。两端均为  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , 且全部十个羧基均已转变为酯基。其完整 SMILES 见答案 **8.4**。

配平后的缩合方程式为



产物的分子式为  $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$ 。由于  $X$  是平均值, 样品可能含有不同链长的分子; 上面的结构是题目所要求的具有 11 个单元的代表性结构。

## 8.5

两种单体都是双官能团单体, 因此其初始官能团数之比等于其物质的量之比:

$$r = \frac{N_{A0}}{N_{B0}} = \frac{n_{\text{酸}}}{n_{\text{二醇}}}.$$

当  $p_A \rightarrow 1$  时,

$$11.00 = \frac{1 + r}{1 - r},$$

由此得

$$r = \frac{11 - 1}{11 + 1} = \frac{5}{6}.$$

己二酸的物质的量为

$$n_{\text{酸}} = \frac{36.54 \text{ g}}{146.16 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2500 \text{ mol}.$$

因此,

$$n_{\text{二醇}} = \frac{6}{5}(0.2500) = 0.3000 \text{ mol.}$$

对于 1,4-丁二醇,

$$M_{\text{二醇}} = 4(12.01) + 10(1.01) + 2(16.00) = 90.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此,

$$W = (0.3000 \text{ mol})(90.14 \text{ g mol}^{-1}) = 27.042 \text{ g,}$$

保留一位小数得

$$W = 27.0 \text{ g.}$$

解答已与官方解答核对。

## 题目 9: $\alpha$ -环糊精

$\alpha$ -环糊精 ( $\alpha$ CyD) 是由六个  $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖单元通过  $\alpha(1\rightarrow4)$  键连接而成的环状低聚糖, 其拓扑结构可表示为环面体 (图 1)。 $\alpha$ CyD 中的  $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖单元通常采用最稳定的椅式构象。

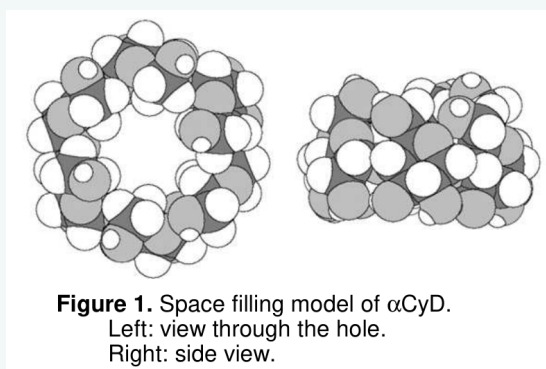
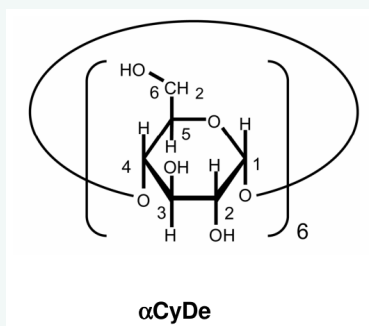


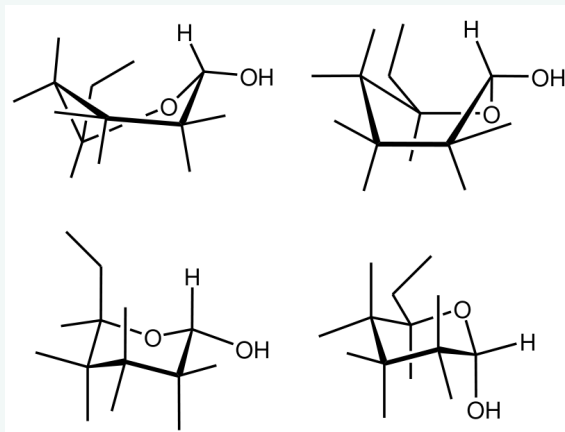
图 1.  $\alpha$ CyD 的空间填充模型。

左: 沿孔洞方向观察的视图。

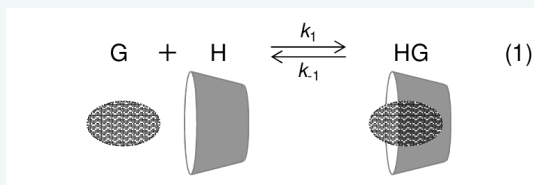
右: 侧视图。

9.1 给出 D-葡萄糖的立体中心碳原子 C-2 和 C-5 的绝对构型 (*R* 或 *S*)。并画出 D-葡萄糖开链形式的立体结构。

9.2 从以下四个不完整的  $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖结构式中选出最稳定的构象。并补上四个 OH 基团和四个 H 原子, 使  $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖的结构式完整。



$\alpha$ CyD 在水中能够包含疏水性分子。当主体：客体（H：G）的化学计量比为 1：1 时，包合物的形成可用以下平衡表示。



其中， $k_1$  和  $k_{-1}$  分别为正反应和逆反应的速率常数。客体与  $\alpha$ CyD 形成包合物会引起  $^1\text{H}$  NMR 谱中化学位移的变化。

图 2 给出了部分  $^1\text{H}$  NMR 谱（ $\alpha$ CyD 的 H-1 信号），展示了存在不同量的 BTAD（1,10-双(三甲基铵基)癸烷二碘化物）时化学位移的变化。5.06 ppm 处的双重峰来自游离  $\alpha$ CyD 的 H-1，而 5.14 ppm 处的双重峰来自与 BTAD 形成包合物的  $\alpha$ CyD 的 H-1。（注意，图 2 中的谱图是在包合平衡状态下测得的。）

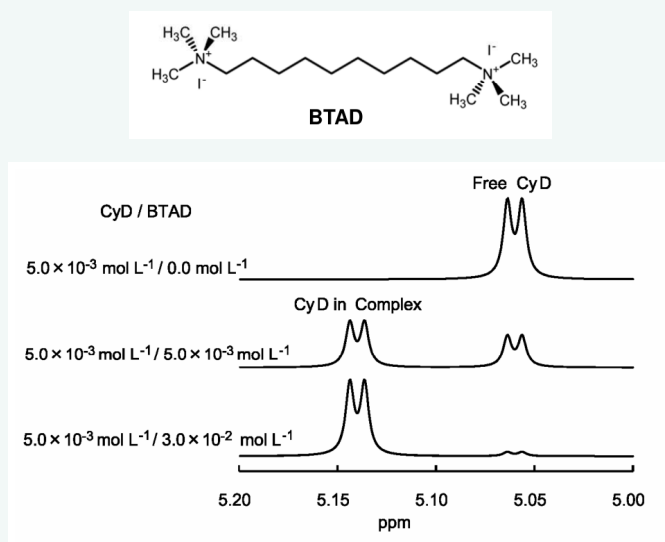
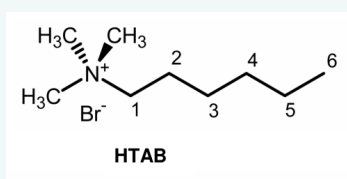


图 2.

$\alpha$ CyD 浓度为  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、BTAD 浓度为 0 至  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  的溶液的局部放大  $^1\text{H}$  NMR 谱（ $\alpha$ CyD 的 H-1 信号）。

**9.3** 某溶液中  $\alpha$ CyD 和 BTAD 的浓度均为  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ，5.06 和 5.14 ppm 处双重峰的相对峰面积分别为 0.41 和 0.59。计算  $\alpha$ CyD / BTAD 包合反应的浓度平衡常数  $K$ （保留 2 位有效数字）。

$\alpha$ CyD 与溴化己基三甲基铵（HTAB）形成包合物在 NMR 谱中的表现与  $\alpha$ CyD/BTAD 包合反应不同。图 3 给出了  $\alpha$ CyD/HTAB 溶液的部分  $^1\text{H}$  NMR 谱（HTAB 的 H-6 信号）。该信号表现为一个三重峰（而不是两个三重峰），随着  $\alpha$ CyD 浓度的变化，由游离 HTAB 的位置向  $\alpha$ CyD/HTAB 的位置移动，移动幅度与溶液中包合物所占的分数成正比。游离 HTAB 和与  $\alpha$ CyD 形成包合物的 HTAB 的 H-6 信号分别为位于 0.740 ppm 和 0.860 ppm 处的三重峰。



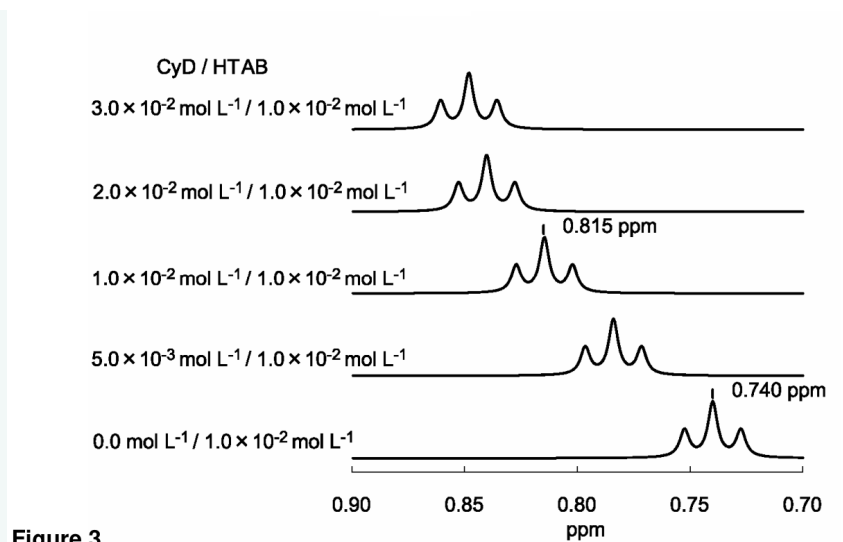


Figure 3.

图 3.

HTAB 浓度为  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $\alpha\text{CyD}$  浓度为 0 至  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  的溶液的局部放大  $^1\text{H}$  NMR 谱 (HTAB 的 H-6 信号)。

9.4  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  溶液中 HTAB 的信号表现为一个随  $\alpha\text{CyD}$  浓度变化而移动的三重峰。仅根据这些谱图, 选出合理的解释。

提示: 当客体分子快速、反复地进出  $\alpha\text{CyD}$  时, 只能观察到一个客体信号, 其位置为游离客体与被包含在  $\alpha\text{CyD}$  中的客体的化学位移的加权平均值。

- $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  的  $k_1 > \alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$  的  $k_1$
- $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  的  $k_1 < \alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$  的  $k_1$
- $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  的  $K > \alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$  的  $K$
- $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  的  $K < \alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$  的  $K$

9.5 在  $\alpha\text{CyD}$  和 HTAB 浓度均为  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  的溶液中, HTAB 的信号位于 0.815 ppm。计算  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  包含反应的  $K$  值 (保留 2 位有效数字)。

9.6 在  $40.0^\circ \text{C}$  和  $60.0^\circ \text{C}$  时,  $\alpha\text{CyD} / \text{HTAB}$  包含反应的  $K$  分别为  $3.12 \cdot 10^2$  和  $2.09 \cdot 10^2$ 。计算焓变  $\Delta H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$  和熵变  $\Delta S^\circ [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$  (保留 2 位有效数字)。(忽略  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  随温度的变化。)

题目译自官方英文原文。

## 答案

- 9.1: C-2: *R*; C-5: *R*。开链 D-葡萄糖:  $\text{O}=\text{C}[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})](\text{O})\text{CO}$ 。其 Fischer 投影式的顶端为 CHO, 底端为  $\text{CH}_2\text{OH}$ , C-2 至 C-5 上的 OH 基团依次位于右、左、右、右侧。
- 9.2: 选择右下方的结构, 即  $\alpha\text{-D-吡喃葡萄糖}$  的  $^4C_1$  椅式构象:  $\text{OC}[\text{C}(\text{H})1\text{O}[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})1\text{O}]$ 。C-1 上的 OH 处于直立键位置, 朝下; C-2、C-3 和 C-4 上的 OH 基团以及 C-5 上的  $\text{CH}_2\text{OH}$  基团均处于平伏键位置。按下文所述补全标注。
- 9.3:  $K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1}$ 。
- 9.4: a) 是题目预期的对交换模式的定性解释。各状态所占比例的定量数据也能证明 d); 见下文的限定说明。
- 9.5:  $K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1}$ 。
- 9.6:  $\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 。

## 解答

9.1

所要求的开链 D-葡萄糖的 Fischer 投影式中, 碳链竖直排列, 醛基 CHO 位于最上方,  $\text{CH}_2\text{OH}$  位于底端。

| 立体中心碳原子 | 左侧取代基 | 右侧取代基 |
|---------|-------|-------|
| C-2     | H     | OH    |
| C-3     | OH    | H     |
| C-4     | H     | OH    |
| C-5     | H     | OH    |

在 Fischer 投影式中, 水平键指向观察者, 竖直键背向观察者。

在 C-2 处, CIP 优先顺序为

$$\text{OH} > \text{C-1 一侧} > \text{C-3 一侧} > \text{H}.$$

比较时，将醛基碳视为与 (O, O, H) 相连，而 C-3 与 (O, C, H) 相连。因此，醛基一侧的优先级更高。考虑到水平方向上的氢指向观察者，可得构型为 *R*。

在 C-5 处，优先顺序为



C-4 一侧所连接的原子为 (O, C, H)，而 C-6 所连接的原子为 (O, H, H)。同样通过 Fischer 投影式分析，可得构型为 *R*。

因此



完整的开链构型为 (2*R*, 3*S*, 4*R*, 5*R*)。

## 9.2

右下方的图为稳定的  $^4C_1$  椅式构象。按下表补全该图；“上”和“下”指环的两面。

| 碳原子 | 含氧取代基                       | 氢       |
|-----|-----------------------------|---------|
| C-1 | OH: 直立键, 朝下                 | 平伏键, 朝上 |
| C-2 | OH: 平伏键, 朝下                 | 直立键, 朝上 |
| C-3 | OH: 平伏键, 朝上                 | 直立键, 朝下 |
| C-4 | OH: 平伏键, 朝下                 | 直立键, 朝上 |
| C-5 | CH <sub>2</sub> OH: 平伏键, 朝上 | 直立键, 朝下 |

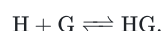
具体而言，在 C-2、C-3、C-4 和 C-6 侧链末端补上四个缺失的 OH 标注。在 C-2、C-3、C-4 和 C-5 处补上四个缺失的 H 标注。

这一椅式构象使环上三个非异头羟基及羟甲基均处于平伏键位置，从而将不利的直立键相互作用降至最低。对于  $\alpha$  异头体，异头羟基与 C-5 上的羟甲基位于环的相反两面，因此在这一椅式构象中，异头羟基处于朝下的直立键位置。

上面给出的 SMILES 指定了立体异构体；椅式构象及直立键/平伏键位置则由表格指定。

## 9.3

用 H 表示主体，G 表示客体，HG 表示二者形成的 1:1 包合物：



浓度平衡常数为

$$K = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}][\text{G}]}.$$

每个游离或形成包合物的主体都贡献相同数目的 H-1 质子。因此，峰的积分面积给出了主体处于这两种状态的分数的

$$f_{\text{free}} = 0.41, \quad f_{\text{complexed}} = 0.59.$$

主体和客体的总浓度均为  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ，因此

$$\begin{aligned} [\text{HG}] &= 0.59(5.0 \times 10^{-3}) = 2.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}] &= 0.41(5.0 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

由 1:1 的化学计量比及相等的总浓度可得

$$[\text{G}] = 5.0 \times 10^{-3} - 2.95 \times 10^{-3} = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$K_{\text{BTAD}} = \frac{2.95 \times 10^{-3}}{(2.05 \times 10^{-3})^2} = 701.96 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

即，保留两位有效数字，

$$\boxed{K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

## 9.4

对于 HTAB，在中间化学位移处出现单个三重峰，表明游离态与结合态之间的交换在 NMR 时间尺度上属于快速交换。其观测化学位移为

$$\delta_{\text{obs}} = (1 - f)\delta_{\text{free}} + f\delta_{\text{bound}},$$

其中，*f* 为处于结合态的客体所占的分数的。

对于 BTAD，仍可观察到分别对应于游离主体和包含态主体的双重峰，表明交换在 NMR 时间尺度上属于慢速交换。

因此，题目预期的定性动力学解释为 a)：HTAB 的缔合/交换更快。

平均化信号本身并不能确定平衡结合的强弱。在平衡时，

$$k_1[\text{H}][\text{G}] = k_{-1}[\text{HG}], \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

正向和逆向交换都可以加快，而二者的比值不一定增大。因此，仅凭平均化信号与分立信号之间的区别，既不能推出 c)，也不能推出 d)。

然而，利用各状态所占比例的定量数据，由第 9.3 和 9.5 问可确定

$$K_{\text{HTAB}} < K_{\text{BTAD}},$$

因此，如果计入谱图中的数值信息，d) 也得到支持。

## 9.5

设  $f$  为以包合物形式存在的 HTAB 所占的分数。由加权平均化学位移可得

$$0.815 = (1 - f)(0.740) + f(0.860).$$

因此

$$f = \frac{0.815 - 0.740}{0.860 - 0.740} = \frac{0.075}{0.120} = 0.625.$$

客体的总浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , 所以

$$[\text{HG}] = 0.625(1.0 \times 10^{-2}) = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

由于主体和客体的总浓度相等,

$$[\text{H}] = [\text{G}] = 1.0 \times 10^{-2} - 6.25 \times 10^{-3} = 3.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此,

$$K_{\text{HTAB}} = \frac{6.25 \times 10^{-3}}{(3.75 \times 10^{-3})^2} = 444.44 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

得到

$$\boxed{K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

## 9.6

将温度换算为开尔文温度:

$$T_1 = 313.15 \text{ K}, \quad T_2 = 333.15 \text{ K}.$$

在热力学的对数运算中, 使用无量纲常数  $K^\circ = Kc^\circ$ , 其中  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . 因此, 其数值为 312 和 209。

假设  $\Delta H^\circ$  不随温度变化, 积分形式的 van 't Hoff 方程为

$$\ln \left( \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

取  $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,

$$\Delta H^\circ = -\frac{R \ln(209/312)}{1/333.15 - 1/313.15} = -1.73773 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

因此

$$\boxed{\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

负号与  $K$  随温度升高而减小相符。

接着,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

所以

$$\Delta S^\circ = R \ln K^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{T}.$$

使用  $T_1$ , 并保留未经舍入的焓变值,

$$\Delta S^\circ = (8.31446) \ln 312 + \frac{-17377.3}{313.15} = -7.7419 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

因此,

$$\boxed{\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

解答已与官方解答核对。