

IChO 2013

理论题与解答 · 俄罗斯莫斯科 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2013/

题目 1: 笼形水合物枪

唯一能够一枪杀死所有活人的枪

海洋底部蕴藏着大量以笼形化合物形式存在的甲烷，这类化合物称为甲烷水合物。这些储藏可以开采，用作能源或有机合成原料。然而，科学家们非常担忧海洋温度升高可能导致水合物自发分解。人们认为，如果有足够多的甲烷释放到大气中，温室效应将使海洋更快变暖，从而进一步加速笼形化合物的分解。由于所形成的甲烷与空气的混合物发生爆炸和/或大气组成发生变化，所有生物都可能灭绝。这种末日情景被称为笼形水合物枪。



在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和大气压 (101.3 kPa) 下， 1.00 g 组成固定的甲烷水合物分解时，释放出 205 cm^3 甲烷。

1.1 确定甲烷水合物化学式 $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的 n (不一定为整数)。

实际的甲烷水合物具有非化学计量组成，其组成接近 $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在大气压下，甲烷水合物在 $-81\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分解。然而，在高压下 (例如海底)，它在高得多的温度下仍然稳定。

甲烷水合物分解生成气态甲烷，以及固态或液态的水，水的状态取决于温度。

1.2 写出 $1\text{ mol CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分解生成固态水 (冰) $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的反应方程式。

该过程的焓变为 17.47 kJ mol^{-1} 。假设焓变不随温度和压力变化，水合物分解时的体积变化等于所释放甲烷的体积，且甲烷为理想气体。

1.3 在多大的外压下，甲烷水合物会在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解为甲烷和冰？

1.4 甲烷水合物能够稳定存在于纯液态水中的最小可能深度是多少？

要回答这一问题，应首先推断甲烷水合物能够与液态水共存的最低温度。选择正确答案。

☐ 272.9 K ☐ 273.15 K ☐ 273.4 K

2009 年 7 月，“Mir-2”号深潜器的乘员在俄罗斯乃至世界最大的淡水湖——贝加尔湖的湖底发现了大量甲烷水合物。在从 1400 m 深处上浮的过程中，甲烷水合物样品在 372 m 深处开始分解。

1.5 确定贝加尔湖 372 m 深处的温度。冰的熔化焓为 6.01 kJ mol^{-1} 。

地球上以水合物形式存在的甲烷总量不少于 $5 \cdot 10^{11}$ 吨。

1.6 如果这些甲烷与大气中的氧气反应而燃烧，地球大气的温度会升高多少度？

甲烷的燃烧焓为 -889 kJ mol^{-1} ，地球大气的总热容约为 $4 \cdot 10^{21} \text{ J K}^{-1}$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: $n \approx 5.74$ 。
- 1.2: $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。
- 1.3: $P \approx 2.25 \text{ MPa}$ ，为绝对压力。
- 1.4: 勾选 272.9 K 。最小深度为 $h_{\min} \approx 252 \text{ m}$ ，或约 250 m 。
- 1.5: $T \approx 277.3 \text{ K} \approx 4.2^\circ \text{C}$ 。
- 1.6: $\Delta T \approx 7 \text{ K}$ ，相当于温度升高约 7°C 。

解答

下文涉及的分子种类为甲烷 c 、水 o 、氧气 $\text{o}=\text{o}$ 和二氧化碳 $\text{o}=\text{c}=\text{o}$ 。甲烷水合物是延展的笼形晶格，而非独立的分子。不连通的 SMILES c.o.o.o.o.o.o 记录了其近似组成 $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ，但并未描述水分子形成的笼或氢键。SMILES 也不区分液态水和冰。

采用以下标准常数和近似值

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad \rho_{\text{water}} = 1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}, \quad g = 9.81 \text{ m s}^{-2},$$

以及摩尔质量 $M(\text{CH}_4) = 16.04 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$ 。下文所有压力均为绝对压力。

1.1

由理想气体状态方程求得释放的甲烷的物质的量：

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101.3 \times 10^3 \text{ Pa})(205 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 8.3771 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

水合物的每个化学式单位含有一个甲烷分子。因此，其质量满足

$$1.00 \text{ g} = \nu_{\text{CH}_4} [M(\text{CH}_4) + nM(\text{H}_2\text{O})].$$

因此，

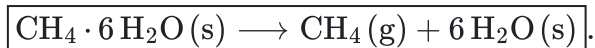
$$n = \frac{\frac{1.00}{8.3771 \times 10^{-3}} - 16.04}{18.015} = 5.7359,$$

所以

$$n = 5.74.$$

1.2

一摩尔水合物释放一摩尔甲烷和六摩尔水：



对于这一分解生成甲烷和冰的过程,

$$\Delta_r H_{\text{ice}} = +17.47 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

1.3

沿分解平衡曲线, 由克拉佩龙方程可得

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_r H}{T \Delta_r V}.$$

一摩尔水合物释放一摩尔甲烷。根据题设的体积近似,

$$\Delta_r V = \frac{RT}{P}.$$

于是,

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_r H}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

在焓变为常数的条件下积分, 得到

$$\boxed{\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}.$$

已知的平衡点为

$$T_0 = 273.15 - 81 = 192.15 \text{ K}, \quad P_0 = 101.3 \text{ kPa}.$$

在 -5°C 时, $T = 268.15 \text{ K}$, 所以

$$P = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{268.15} \right) \right].$$

因此,

$$\boxed{P = 2.247 \times 10^3 \text{ kPa} \approx 2.25 \text{ MPa}}.$$

高于这一平衡值的压力有利于水合物稳定存在, 因为水合物所占的体积远小于其气态分解产物的体积。

1.4

最小深度对应于水合物分解相界线与冰—液态水熔化相界线的交点。在更低的压力下, 使水合物稳定所需的温度会使水处于冻结状态。

冰所占的体积大于等量液态水的体积。因此,

$$\Delta V_{\text{fus}} = V_{\text{liquid}} - V_{\text{ice}} < 0,$$

而熔化曲线的斜率为

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} < 0.$$

因此, 压力使熔化温度降至 273.15 K 以下。正确的选项是

$$\boxed{T_m = 272.9 \text{ K}}.$$

在这一相界处, 可根据分解生成冰的过程计算平衡压力:

$$P_m = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{272.9} \right) \right] = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

静水压力包括水面处的大气压：

$$P_m = P_{\text{atm}} + \rho g h_{\text{min}}.$$

因此,

$$h_{\text{min}} = \frac{2.5753 \times 10^6 - 1.013 \times 10^5}{(1.00 \times 10^3)(9.81)} \text{ m} = 252.2 \text{ m}.$$

于是,

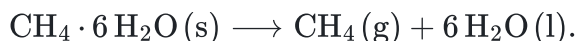
$$\boxed{h_{\text{min}} \approx 252 \text{ m} \approx 250 \text{ m}}.$$

1.5

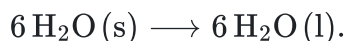
在 372 m 深处, 外压为

$$P_{372} = P_{\text{atm}} + \rho g h = 101300 + (1000)(9.81)(372) = 3.75062 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

此处分解产物中含有液态水：



为求得这一过程的焓变, 将六摩尔冰的熔化过程与 1.2 中的反应相加：



根据盖斯定律, 每摩尔水合物的分解焓变为

$$\Delta_r H_{\text{liquid}} = 17.47 + 6(6.01) = \boxed{53.53 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

生成冰和生成液态水的两条分解曲线分支在 1.4 所用的相界点相交：

$$T_m = 272.9 \text{ K}, \quad P_m = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

沿生成液态水的分支积分, 得到

$$\ln \frac{P_{372}}{P_m} = \frac{\Delta_r H_{\text{liquid}}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right).$$

解出 T , 得

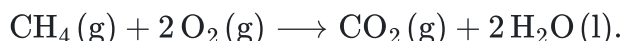
$$T = \left[\frac{1}{272.9} - \frac{8.31446}{53530} \ln \left(\frac{3.75062 \times 10^6}{2.5753 \times 10^6} \right) \right]^{-1} \approx 277.32 \text{ K}.$$

因此,

$$\boxed{t = T - 273.15 \approx 4.17 \text{ }^\circ\text{C} \approx 4.2 \text{ }^\circ\text{C}}.$$

1.6

以液态水为产物的配平燃烧方程式为



题给的甲烷质量为

$$m = 5 \times 10^{11} \text{ tons} = 5 \times 10^{17} \text{ g}.$$

其物质的量为

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{5 \times 10^{17} \text{ g}}{16.04 \text{ g mol}^{-1}} = 3.1172 \times 10^{16} \text{ mol.}$$

释放的热量为

$$Q = \nu_{\text{CH}_4} |\Delta_c H| = (3.1172 \times 10^{16})(889 \times 10^3) = 2.7712 \times 10^{22} \text{ J.}$$

将这些热量全部用于加热大气，可得

$$\Delta T = \frac{Q}{C_{\text{atm}}} = \frac{2.7712 \times 10^{22} \text{ J}}{4 \times 10^{21} \text{ J K}^{-1}} = 6.93 \text{ K.}$$

考虑到甲烷储量和热容均为近似值，

$$\boxed{\Delta T \approx 7 \text{ K}},$$

对于题给的甲烷总量，这相当于温度升高约 7°C 。

解答已与官方解答核对。

题目 2：解析光合作用——希尔反应

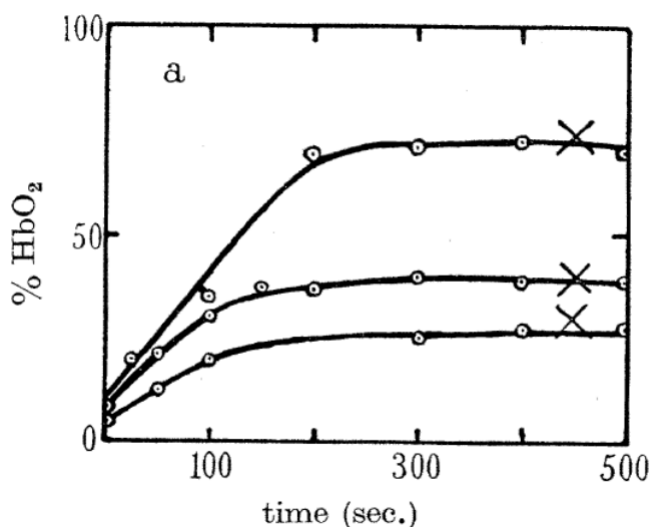
在光合作用研究史上，一些突破性的实验极大地增进了我们对这一非常复杂的过程的认识。其中一个实验由英国生物化学家罗伯特·希尔（Robert Hill）于 20 世纪 30 年代完成。本题将结合他的一些数据与较近期实验的数据进行讨论。

2.1 在光照下，植物中的二氧化碳被还原为碳水化合物（记作 $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ ），同时产生氧气。写出植物光合作用的总反应方程式。

光合作用大部分发生在叶绿体中。叶绿体是植物细胞中的细胞器，其中含有吸收光的物质——叶绿素。希尔在蔗糖溶液中研磨叶片，从而将叶绿体从细胞中分离出来。离体叶绿体在光照下不产生氧气，即使存在 CO_2 也是如此。然而，当向叶绿体悬浮液中加入三草酸合铁(III)酸钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ （同时加入过量草酸钾）后，希尔观察到，即使没有 CO_2 ，光照下也会释放氧气。

2.2 希尔的实验使人们能够确定光合作用中氧气的来源。写出植物细胞内光合作用以及离体叶绿体中反应（希尔反应）的氧化剂和还原剂的化学式。

希尔使用肌红蛋白（希尔将其记作 Hb）测量所释放的氧气量。肌红蛋白能以 1 : 1 的比例结合全部分子氧，形成 HbO_2 。Hb 的初始浓度为 $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 。不同三草酸合铁(III)酸根浓度所对应的动力学曲线如图所示（最上方的曲线对应于 $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ）。



结合氧的肌红蛋白 HbO_2 的比例（相对于 Hb 的初始量）随时间的变化。叉号表示反应结束

（图取自希尔原论文中的图 2a: *R. Hill. 分离叶绿体产生的氧气。— Proc. R. Soc. B, 1939, 第 127 卷, 第 192–210 页。*）

2.3 a. 根据图估算反应结束时的 Fe / O_2 物质的量之比。不计 Hb 中的铁。

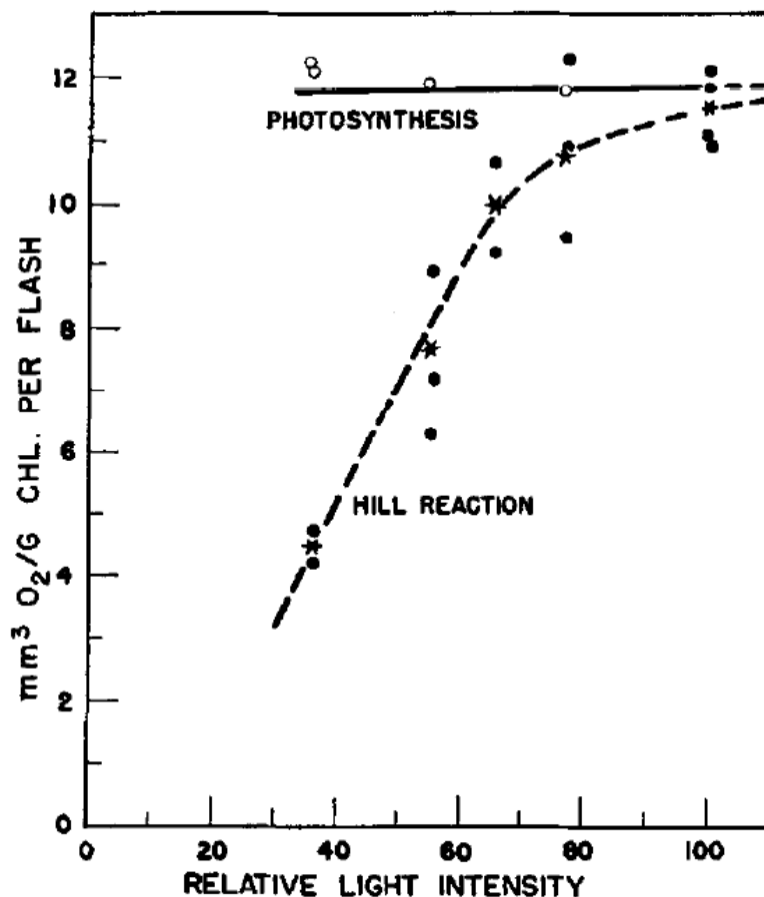
b. 假设希尔反应以高产率进行，写出其反应方程式。

c. 利用标准电极电势表，确定希尔反应在 $T = 298 \text{ K}$ 、氧气压力为 1 mm Hg 、 $\text{pH} = 8$ 且其他物种均处于标准浓度时的吉布斯能。在这些条件下，该反应是否自发进行？

半反应	E°, V
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 8\text{e} \longrightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O}$	-0.01
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \longrightarrow \text{Fe}^0$	-0.04
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{e} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0.59

如今，“希尔反应”指由植物细胞或分离的叶绿体敏化、以二氧化碳以外的任何氧化剂氧化水的光化学反应。

在另一个实验（1952 年）中，研究人员以酸性溶液中的醌为氧化剂，利用闪光在小球藻中引发希尔反应。实验数据如图所示。研究人员测定了天然光合作用及分离叶绿体中，每克叶绿素每次闪光产生的氧气体积（单位为 mm^3 ，温度为 10°C ，压力为 740 mm Hg ）随光强的变化。结果发现，天然光合作用与希尔反应的最大氧气产量相同。



(图取自以下文献的图 1: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. 希尔反应动力学。— *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1952, 第 38 卷, 第 67–84 页)

2.4 a. 确定光化学希尔反应在低光强和高光强下相对于光强的反应级数。每种情况从以下三个值中选择一个: 0、1 或 2。

b. 在希尔反应达到饱和极限时, 形成一个氧分子有多少个叶绿素分子参与? (叶绿素的分子质量约为 900 Da)。

光氧化还原反应的量子需求量定义为将一个电子从还原剂转移到氧化剂所需的平均光子数 (不一定为整数)。以能量输入速率为 0.503 mJ s^{-1} 的单色光 (波长为 672 nm) 照射分离的叶绿体 2 小时, 所生成氧气的总体积为 47.6 mm^3 (条件与第 4 问相同)。

2.5 计算希尔反应的量子需求量。

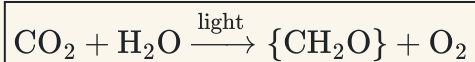
2.6 尝试根据上述实验 (第 2.2 – 2.5 问) 得出结论。在相应的方框内打勾。

	是	否
在天然光合作用中, 水的氧化与 CO_2 的还原在空间上彼此分离。	☐	☐
在叶绿体中, O_2 由 CO_2 产生。	☐	☐
叶绿体中水的氧化需要光照。	☐	☐
叶绿体中的大多数叶绿素直接参与光化学产 O_2 过程。	☐	☐
在分离的叶绿体中, 每个被吸收的光子都会引起一个电子的转移。	☐	☐

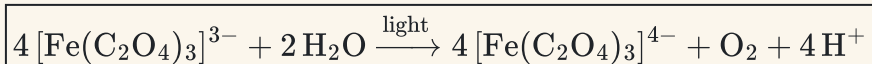
题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1



- 2.2 在植物细胞中：氧化剂为 CO_2 ，还原剂为 H_2O 。在希尔的实验中：氧化剂为 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ，还原剂为 H_2O 。
- 2.3(a) 由图可得近似值 $n(\text{Fe})/n(\text{O}_2) = 4.4$ 。理想的化学计量比为 4 : 1。
- 2.3(b)



- 2.3(c) $\Delta_r G \approx +256 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，以所写反应进行一摩尔计，即生成一摩尔 O_2 。在给定条件下，该反应在热力学上不自发。
- 2.4(a) 低光强：1。高光强：0。
- 2.4(b) 每次饱和闪光中，每产生一个氧分子约对应 2.2×10^3 个叶绿素分子。
- 2.5 2.55 个光子/每个转移的电子，此处将给定的能量输入解释为吸收的光能。
- 2.6 按题目所列顺序：是；否；是；否；否，解释时需注意下文所述的限定条件。

这些答案中涉及的分子物种的名称和 SMILES 列于解答开头。

解答

相关物种如下：

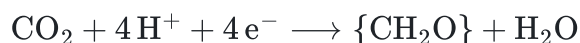
化学式	名称	SMILES
CO_2	二氧化碳	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
O_2	氧气	<chem>O=O</chem>
H^+	氢离子，或质子	<chem>[H+]</chem>
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	草酸根离子	<chem>[O-]C(=O)C(=O)[O-]</chem>
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	三草酸合铁(III)酸根离子，或草酸铁络离子	<chem>[Fe+3]123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1)(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->2)<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3</chem>
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	三草酸合铁(II)酸根离子	<chem>[Fe+2]123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1)(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->2)<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3</chem>

铁配合物的扩展 SMILES 使用箭头表示由氧指向铁的配位键。每个草酸根配体均为双齿配体，使六个配位氧原子呈近似八面体排列。题目并未指定某一特定的 Δ 或 Λ 构型，此处也未对构型进行编码。这些化学键箭头不表示氧化还原反应中的电子流向。

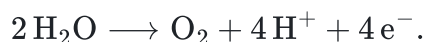
符号 $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ 表示碳水化合物的组成单元，并非唯一确定的分子，因此没有唯一的 SMILES。同样，分子质量约为 900 Da 而未具体指明的叶绿素，也不能确定唯一的分子结构。

2.1 — 光合作用总反应方程式

二氧化碳被还原为碳水化合物，而水被氧化为氧气。配平的半反应为



和



将二者相加，并消去电子、质子和一个水分子，得到



此方程式以每个被纳入碳水化合物的碳原子为基准书写。

2.2 — 氧化剂和还原剂

氧化剂接受电子并被还原；还原剂提供电子并被氧化。

体系	氧化剂	还原剂
植物细胞中的光合作用总过程	CO_2	H_2O
以三草酸合铁(III)酸根为氧化剂的希尔反应	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	H_2O

在光合作用中，碳的平均氧化数由二氧化碳中的 +4 降低到碳水化合物组成单元中的 0。水中氧的氧化数由 -2 升高到 0。

在希尔的实验中，三草酸合铁(III)酸根中的铁中心接受一个电子，其氧化数由 +3 变为 +2。水仍然提供电子和所释放的氧气。在没有二氧化碳的情况下也能释放氧气，表明不需要二氧化碳作为氧气的来源。

2.3(a) — 实验测得的铁与氧气之比

最上方曲线的终点表明，初始肌红蛋白约有 75% 与氧结合。由于结合比例为 1 : 1，

$$c(\text{O}_2) \approx 0.75 c_0(\text{Hb}) = 0.75(0.6 \times 10^{-4}) = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

每个三草酸合铁(III)酸根离子含有一个铁原子，因此由三草酸合铁(III)酸根提供的铁的初始浓度为

$$c(\text{Fe}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

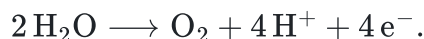
因此

$$\boxed{\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{O}_2)} \approx \frac{2.0 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-5}} = 4.4}.$$

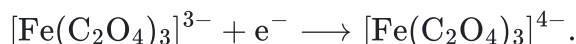
因此，图像支持每个氧分子约对应四个铁中心这一理想比例。对于 4 : 1 的化学计量比，理论氧气浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ；图中所对应的量约为该理论量的 90%。

2.3(b) — 配平的希尔反应

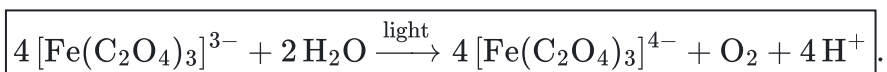
由水形成一个氧分子会释放四个电子：



由此推得，每个氧分子对应的四个铁中心各接受一个电子：



将这一还原半反应乘以四后相加，得到



两侧的总电荷均为 -12 ，且所有原子均已配平。

2.3(c) — 给定条件下的吉布斯能

相关的标准还原电势为

$$E_{\text{三草酸合铁(III)酸根}}^{\circ} = +0.05 \text{ V}, \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = +1.23 \text{ V}.$$

对于三草酸合铁(III)酸根的还原与水的氧化相耦合的反应，

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.05 - 1.23 = -1.18 \text{ V}.$$

按所写反应，每次反应转移四个电子。采用 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ，

$$\Delta_r G^{\circ} = -4FE_{\text{cell}}^{\circ} = +455.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

反应商为

$$Q = \frac{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})^4 a(\text{H}^+)^4 (p_{\text{O}_2}/p^{\circ})}{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})^4 a(\text{H}_2\text{O})^2}.$$

在给定条件下，配合物的活度和水的活度均为一，而

$$a(\text{H}^+) = 10^{-8}, \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\circ}} = \frac{1}{760}$$

其中采用 $p^{\circ} = 1 \text{ atm}$ 。因此，

$$Q = \frac{10^{-32}}{760}.$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q \\ &= 455.4 + \frac{8.314(298)}{1000} \ln \left(\frac{10^{-32}}{760} \right) \\ &= \boxed{+256.4 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

吉布斯能为正意味着该化学反应在这些条件下不自发进行。光提供能量来驱动该反应。

2.4(a) — 对光强的依赖关系

对于持续时间固定的闪光，氧气产量反映了光化学反应对光强 I 的响应。

在低光强下，希尔反应曲线的上升部分近似呈线性：

$$Y_{\text{O}_2} \propto I,$$

因此表观级数为 **1**。

在高光强下，曲线趋于平台。增大光强基本上不再使氧气产量增加：

$$Y_{\text{O}_2} \propto I^0,$$

因此表观级数为 **0**。

2.4(b) — 每个氧分子对应的叶绿素分子数

饱和产量约为

$$V_{\text{O}_2} = 12 \text{ mm}^3$$

以每克叶绿素每次闪光计。

换算实验条件：

$$T = 283.15 \text{ K}, \quad p = \frac{740}{760}(101325) = 9.866 \times 10^4 \text{ Pa},$$

$$V_{\text{O}_2} = 12 \times 10^{-9} \text{ m}^3.$$

由理想气体状态方程可得

$$n(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(9.866 \times 10^4)(12 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 5.03 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

一克叶绿素所含的物质的量约为

$$n(\text{叶绿素}) = \frac{1 \text{ g}}{900 \text{ g mol}^{-1}} = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

分子数之比等于物质的量之比：

$$\frac{N(\text{叶绿素})}{N(\text{O}_2)} = \frac{1.11 \times 10^{-3}}{5.03 \times 10^{-7}} \approx \boxed{2.2 \times 10^3}.$$

因此，每次饱和闪光中产生一个氧分子约对应 2200 个叶绿素分子。这是一个有效的色素量与产出量之比，并不意味着所有这些色素都直接参与生成氧气的氧化还原反应。

2.5 量子需求量

提供的总光能为

$$E_{\text{light}} = (0.503 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1})(2 \times 3600 \text{ s}) = 3.6216 \text{ J}.$$

采用

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

一个 672 nm 光子的能量为

$$\varepsilon_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{672 \times 10^{-9}} = 2.956 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

因此，光子的物质的量为

$$n_\gamma = \frac{E_{\text{light}}}{N_A \varepsilon_\gamma} = 2.034 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

在与 2.4 相同的压力和温度下，

$$n(\text{O}_2) = \frac{(9.866 \times 10^4)(47.6 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 1.995 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

每个氧分子对应从水中转移的四个电子：

$$n_e = 4n(\text{O}_2) = 7.979 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

因此，量子需求量为

$$q = \frac{n_\gamma}{n_e} = \frac{2.034 \times 10^{-5}}{7.979 \times 10^{-6}} = \boxed{2.55 \text{ 个光子/每个电子}}.$$

等价地，每生成一个氧分子约需 10.2 个光子。取倒数得到的电子产额约为每个光子净转移 0.392 个电子。

2.6 — 结论

陈述	应勾选的方框	理由
在天然光合作用中，水的氧化与 CO ₂ 的还原在空间上彼此分离。	是	这是题目预期的生物学解释：水的氧化发生在类囊体膜上，而碳固定发生在叶绿体基质中。希尔的实验证明，使用其他电子受体也可以进行氧气释放过程。
在叶绿体中，O ₂ 由 CO ₂ 产生。	否	没有二氧化碳时也会释放氧气。水是氧气的来源和电子供体。
叶绿体中水的氧化需要光照。	是	所观察到的过程是光化学过程；2.3(c) 中计算得到的正吉布斯能与该过程需要能量输入相一致。
叶绿体中的大多数叶绿素直接参与光化学产 O ₂ 过程。	否	色素与氧气之比很大，这与以下情况相符：许多叶绿素分子收集激发能，并将其传递给数量少得多的反应中心。
在分离的叶绿体中，每个被吸收的光子都会引起一个电子的转移。	否	按 2.5 中将能量解释为吸收能量的方式，每净转移一个电子约需 2.55 个光子，即每个光子仅对应约 0.392 个电子。

解答已与官方解答核对。

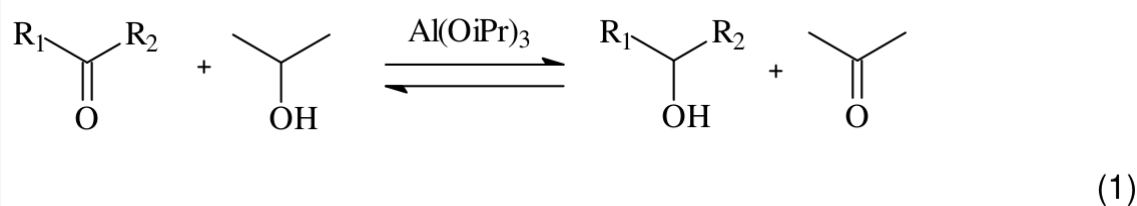
题目 3：Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley 反应

在 3.3 的表格中，A–F 是编辑添加的标记，用于按阅读顺序标识六个结构。

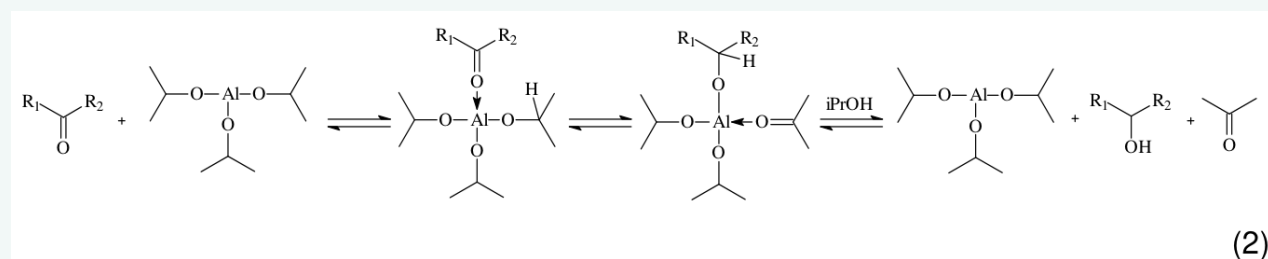
题目 3

Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley 反应

Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) 反应是将羰基化合物还原为醇的一种有效方法。该反应是在醇铝或其他金属醇盐存在下，利用低分子量的醇还原羰基化合物：



该反应的机理包括羰基化合物与醇铝的配位、配合物内配位层中的氢负离子转移，以及随后的烷氧基交换。其示意如下（为简洁起见，将烷氧基交换表示为一步过程）：



该反应是可逆的，要使平衡向目标产物方向移动，需要使用一定过量的还原剂。在某些情况下（例如还原芳香醛和芳香酮时），平衡常数很大，逆反应可以忽略。

下表列出了各液态物质在 298 K 时的标准熵和标准生成焓，同时给出了这些物质在 1 bar 下的沸点。

物质	$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^\circ, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$t_{\text{vap}}, ^\circ \text{C}$
丙酮	-248.4	200.4	56
异丙醇	-318.1	180.6	82
环己酮	-271.2	229.0	156
环己醇	-348.2	203.4	161

3.1 a 计算在 298 K 时使反应收率达到 99 % 所需的异丙醇与环己酮的最小质量比。假设：

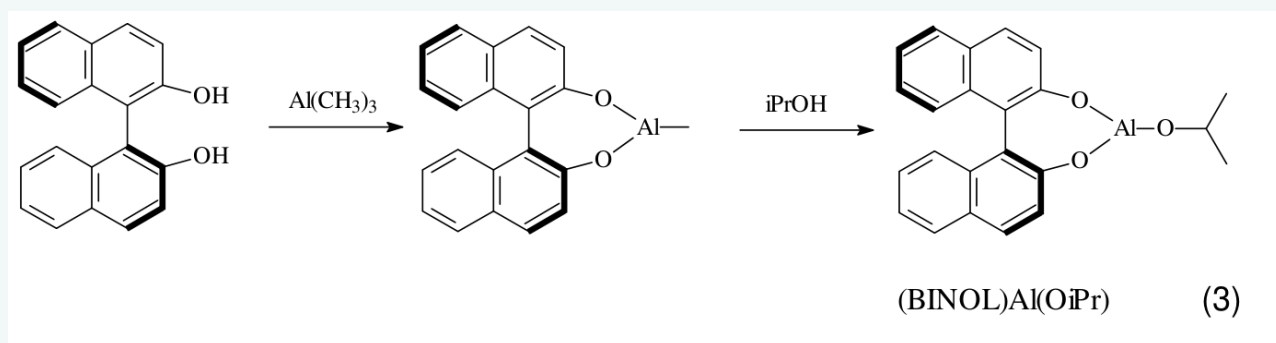
- i) 反应混合物最终达到平衡，
- ii) 初始时不存在任何产物。

3.1 b 选择能提高环己醇收率的适当方法。在相应方框内打勾。

在回流条件下将温度升至 50 ° C	
将温度升至 60 ° C，使丙酮蒸发（蒸馏）出去	
向反应混合物中加入一些乙醇	
向反应混合物中加入一些乙醛	

3.2 MSPV 反应的速率决定步骤通常是氢负离子转移，或氢负离子转移后醇盐的醇解。对于这两种情况，利用上述机理（2），推导反应速率与羰基化合物、异丙醇和催化剂的瞬时浓度之间的关系式。分别确定这两种情况下反应对各反应物及催化剂的级数。假设速率决定步骤之前的所有反应步骤均为快速可逆过程。必要时使用平衡近似。为简洁起见，采用以下符号：用 **A** 表示羰基化合物，**B** 表示异丙醇，**C** 表示催化剂。中间体的符号可自行选定。

使用手性催化剂时，MSPV 反应可用于制备手性醇。例如，Campbell 等人使用了基于手性 2,2' -二羟基-1,1' -联萘（BINOL）的催化剂，该催化剂由联萘酚和三甲基铝原位合成：

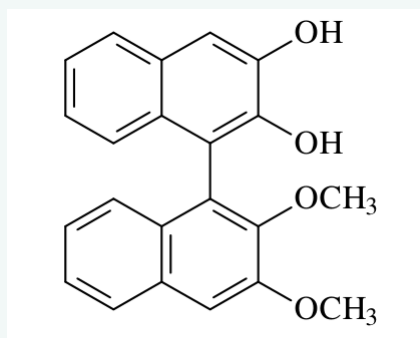


BINOL 的手性源于绕 C—C 键旋转时受到的空间位阻。尽管 BINOL 在室温下完全稳定，但加热时可能发生外消旋化。

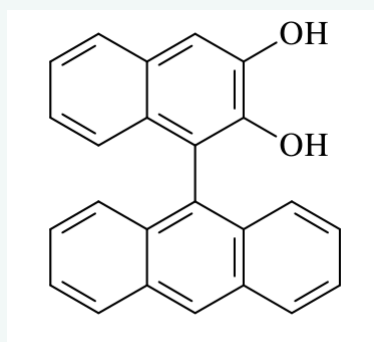
3.3 下列哪些酚能够形成（在室温下）稳定的对映异构体，从而可以用同样的方式制备手性催化剂？在相应方框内打勾。

物质	可以使用	物质	可以使用
A		B	
C		D	
E		F	

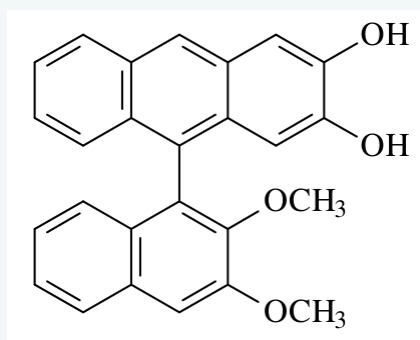
A:



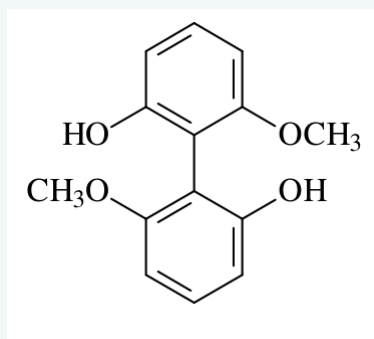
B:



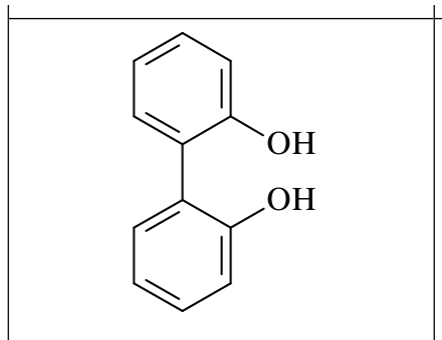
C:



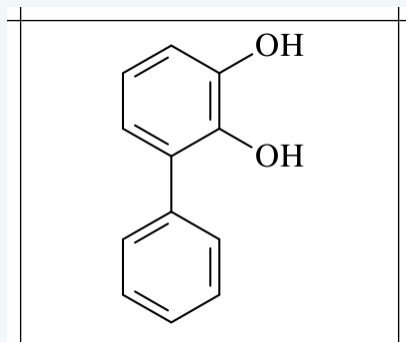
D:



E:



F:



对映体过量 ee 用于表征物质的对映体纯度。该量等于对映异构体 R 和 S 的浓度之差与其浓度之和的比值：

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

纯 R 异构体的对映体过量为 1，外消旋混合物的 ee 为零。

3.4 使用对映体纯的 (BINOL)Al(OiPr) 作为催化剂还原 α -溴代苯乙酮时，产物的 ee 为 81 %。如果催化剂的 ee 为 50 %，产物的 ee 是多少？给出计算过程，并用图示说明或推导最终公式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 a: 最小初始质量比为

$$\frac{m(\text{异丙醇})}{m(\text{环己酮})} \approx 6.94 : 1.$$

- 3.1 b: 勾选在 60°C 下蒸馏除去丙酮和加入乙醇。其余两个方框不勾选。
- 3.2: 以 $[C]$ 表示游离催化剂的浓度：
- 氢负离子转移为速率决定步骤：

$$v = k_H K_1 [A][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 0, 1).$$

- 醇解为速率决定步骤：

$$v = k_{\text{alc}} K_1 K_2 [A][B][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 1, 1).$$

- 3.3: 勾选 A、C 和 D: 即左上、左中和右中的结构。
- 3.4:

$$ee_{\text{product}} = 0.81(0.50) = 0.405 = 40.5\%$$

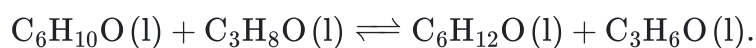
解答

3.1 a

参与反应的物质为:

- 环己酮: O=C1CCCCC1
- 异丙醇, 即 2-丙醇: CC(O)C
- 环己醇: OC1CCCCC1
- 丙酮, 即 2-丙酮: CC(=O)C

配平后的反应式为



由所给的生成焓可得,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= (-348.2 - 248.4) - (-271.2 - 318.1) \\ &= -7.3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

同理,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= (203.4 + 200.4) - (229.0 + 180.6) \\ &= -5.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

因此, 在 298 K 时,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= \Delta_{\text{r}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{r}}S^{\circ} \\ &= -7.300 - 298(-0.0058) \\ &= -5.5716 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{5571.6}{8.314(298)}\right) = 9.4765.$$

假设液体混合物具有理想行为, 因而可用摩尔分数表示活度。由于反应两侧的化学计量数之和相等, 总物质的量因子相互抵消。

设初始有 1.000 mol 环己酮和 b mol 异丙醇。转化率为 99 % 时:

物质	初始物质的量 / mol	平衡物质的量 / mol
环己酮	1.000	0.010
异丙醇	b	$b - 0.990$
环己醇	0	0.990
丙酮	0	0.990

因此,

$$K = \frac{(0.990)^2}{0.010(b - 0.990)}.$$

解得,

$$b = 0.990 + \frac{0.990^2}{0.010(9.4765)} = 11.3324.$$

取异丙醇的摩尔质量为 60.10 g mol^{-1} , 环己酮的摩尔质量为 98.15 g mol^{-1} ,

$$\frac{m(\text{异丙醇})}{m(\text{环己酮})} = \frac{11.3324(60.10)}{1.000(98.15)} = 6.939.$$

因此,

$$m(\text{异丙醇}) : m(\text{环己酮}) \approx 6.94 : 1.$$

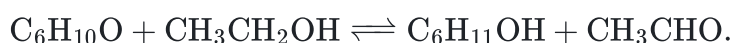
这是最小值, 因为任何更小的异丙醇初始加入量都会使平衡转化率低于 99 %。

3.1 b

拟采取的改变	是否勾选?	原因
在回流条件下加热至 50°C	否	正反应是放热反应, 因此升温会使其平衡常数减小。回流会使挥发性物质返回混合物。
加热至 60°C , 同时蒸馏除去丙酮	是	除去反应产物丙酮, 会使反应向生成环己醇的方向移动。丙酮的沸点为 56°C , 是所列物质中最低的。
加入乙醇	是	乙醇提供额外的还原性醇, 并被氧化为乙醛。
加入乙醛	否	乙醛是氢受体, 会促进醇的氧化, 不利于所需的还原反应。

额外加入的物质为乙醇 CCO 和乙醛 (亦称醋醛) CC=O 。

它们所参与的耦合转移氢化反应为



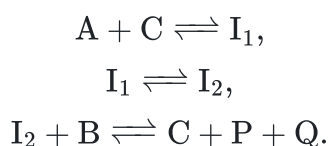
加入乙醇有利于正反应。加入乙醛则有利于逆反应, 从而消耗环己醇。

对于单纯加热的情况, 也可由 van 't Hoff 方程判断其影响的方向:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$$

3.2

用 P 表示产物醇, Q 表示丙酮。该机理可示意为



其中:

- A 为羰基底物, 其通用 SMILES 为 $[\text{*}:1]\text{C}(=\text{O})[\text{*}:2]$ 。
- B 为异丙醇, $\text{CC}(\text{O})\text{C}$ 。
- C 为三异丙醇铝, $\text{CC}(\text{C})\text{O}[\text{Al}](\text{OC}(\text{C})\text{C})\text{OC}(\text{C})\text{C}$ 。
- P 为相应的醇, 其通用 SMILES 为 $[\text{*}:1]\text{C}(\text{O})[\text{*}:2]$ 。

- Q 为丙酮, CC(=O)C。
- I_1 为羰基-铝配位形成的配合物, 可用 CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC(C)C)<-O=C([*:1])([:2]) 示意表示。
- I_2 为氢负离子转移后形成的、配位有丙酮的混合醇铝, 用 CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC([*:1])([:2])<-O=C(C)C 表示。

通配符基团表示底物的取代基。这些 SMILES 描述的是题目采用的单体连接关系; $<-$ 表示氧向铝的配位。它们未表示氢负离子转移时的环状排列。

在该转移过程中, 已配位的异丙氧基将其碳上连接的氢转移给底物的羰基碳, 同时自身转变为丙酮。底物的羰基氧则转变为醇盐的氧。该过程不需要释放游离的氢负离子。

定义预平衡常数

$$K_1 = \frac{[I_1]}{[A][C]}, \quad K_2 = \frac{[I_2]}{[I_1]}.$$

氢负离子转移为速率决定步骤。

第一步配位过程处于平衡:

$$[I_1] = K_1[A][C].$$

氢负离子转移在 I_1 内部发生, 因此其正向速率为

$$v = k_H[I_1] = k_H K_1[A][C].$$

所以各反应级数为

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 0, \quad n_C = 1}.$$

游离异丙醇不参与这一步速率决定步骤: 氢供体已经以异丙氧基配体的形式存在于催化剂上。

醇解为速率决定步骤。

之前的两个步骤均处于平衡:

$$[I_2] = K_2[I_1] = K_1 K_2[A][C].$$

速率决定步骤涉及 I_2 和一个异丙醇分子:

$$v = k_{\text{alc}}[I_2][B] = k_{\text{alc}} K_1 K_2[A][B][C].$$

因此,

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 1}.$$

这些表达式中的浓度是**游离催化剂浓度**, 速率是正向速率, 或在逆反应可忽略时的净速率。

如果催化剂浓度指的是催化剂的总投料浓度 C_T , 则结合过程可能导致饱和。对于氢负离子转移为速率决定步骤的情况, 忽略后续迅速被消耗的中间体, 有

$$C_T \simeq [C] + [I_1], \quad v = \frac{k_H K_1 [A] C_T}{1 + K_1 [A]}.$$

对于醇解为速率决定步骤的情况,

$$C_T = [C] + [I_1] + [I_2], \quad v = \frac{k_{\text{alc}} K_1 K_2 [A][B] C_T}{1 + K_1 [A](1 + K_2)}.$$

因此, 反应对总催化剂浓度仍为一级, 而随着结合趋于饱和, 其对底物的表观级数可由一级逐渐降至零级。

3.3

稳定的联芳基对映异构体必须同时满足以下两点：

1. 具有立体异构轴：在该轴的**每一**端，沿芳香骨架延伸的两条路径必须可区分。
2. 旋转受到足够大的阻碍，使其在室温下不能快速相互转化。

以下 SMILES 指明了连接关系。普通 SMILES 不能可靠地区分这些联芳基的轴构型；还必须用 (R_a) 和 (S_a) 标明两个稳定的阻转异构体。平面结构图并未指定其中的某一个。

- A — 左上：勾选。

2',3'-二甲氧基-[1,1'-联萘]-2,3-二醇, c1(-c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12。

联萘轴两端沿环延伸的路径均可区分。拥挤的邻位和周位环境强烈阻碍旋转，使稳定的阻转异构体得以存在。

- B — 右上：不勾选。

1-(萘-9-基)萘-2,3-二醇, c1(-c2c3ccccc3cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12。

在未取代的萘-9-基中，两条路径在对称性上等价。因此，尽管连接键周围存在空间拥挤，该键仍不构成立体异构轴。

- C — 左中：勾选。

9-(2,3-二甲氧基萘-1-基)萘-2,3-二醇, c1(-c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c2cc(O)c(O)cc2cc2ccccc12。

与 B 不同，萘片段仅在一个末端环上带有羟基取代基，使其两条路径不同。萘的一端也具有不同的路径，而且旋转受到强烈阻碍。

- D — 右中：勾选。

6,6'-二甲氧基-[1,1'-联苯]-2,2'-二醇, COc1cccc(O)c1-c1c(O)cccc1OC。

每个环的两个邻位取代基不同，分别为羟基和甲氧基，因此该轴是立体异构轴。四个邻位均被占据，提供了形成稳定对映异构体所需的旋转阻碍。

- E — 左下：不勾选。

[1,1'-联苯]-2,2'-二醇, Oc1cccc1-c1cccc1O。

扭转构象可以具有手性，但仅有两个羟基不足以充分阻碍旋转。互为镜像的构象在室温下很容易相互转化。

- F — 右下：不勾选。

[1,1'-联苯]-2,3-二醇, c1(-c2ccccc2)c(O)c(O)ccc1。

未取代的苯基一端具有等价的环路径，因此连接键不是立体异构轴。

因此，填好的答题表格应为

行	左侧方框	右侧方框
上	✓	
中	✓	✓
下		

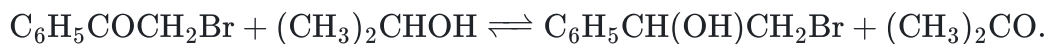
3.4

底物为 2-溴-1-苯基乙-1-酮，通常称为 α -溴代苯乙酮或溴化苯甲酰甲基：O=C(CBr)c1ccccc1。

还原得到 2-溴-1-苯基乙-1-醇:

- (*R*)-对映异构体: O[C@@H](CBr)c1ccccc1
- (*S*)-对映异构体: O[C@H](CBr)c1ccccc1

配平后的反应式为



BINOL 是 [1,1'-联萘]-2,2'-二醇, Oc1ccc2ccccc2c1-c1c(O)ccc2ccccc12。

由其形成的催化剂为联萘-2,2'-二醇双负离子螯合的异丙醇铝, 用 CC(C)O[Al]1Oc2ccc3ccccc3c2-c2c(O1)ccc3ccccc23 表示。如 3.3 中所述, 还必须另行指明其轴构型。

假设催化剂的两个对映异构体独立发挥作用, 且总活性相同。那么, 它们给出的产物选择性大小相等、方向相反。

将有利于生成 *R* 的催化剂对映异构体记为 C_+ , 其镜像异构体记为 C_- 。使用纯 C_+ 时, 产物的分数满足

$$f_R + f_S = 1, \quad f_R - f_S = 0.81.$$

因此,

$$f_R = \frac{1 + 0.81}{2} = 0.905, \quad f_S = \frac{1 - 0.81}{2} = 0.095.$$

纯 C_- 给出的比例恰好相反。

催化剂的 *ee* 为 50 % 意味着

$$f_{C_+} = \frac{1 + 0.50}{2} = 0.75, \quad f_{C_-} = \frac{1 - 0.50}{2} = 0.25.$$

因此, 产物的分数为

$$\begin{aligned} f_R &= 0.75(0.905) + 0.25(0.095) = 0.7025, \\ f_S &= 0.75(0.095) + 0.25(0.905) = 0.2975. \end{aligned}$$

所以,

$$ee_{\text{product}} = \frac{0.7025 - 0.2975}{0.7025 + 0.2975} = 0.405.$$

更一般地, 若 e_0 为使用纯催化剂时得到的产物 *ee*, e_C 为催化剂的 *ee*, 则

$$\begin{aligned} f_R &= \frac{1 + e_C}{2} \frac{1 + e_0}{2} + \frac{1 - e_C}{2} \frac{1 - e_0}{2} = \frac{1 + e_C e_0}{2}, \\ f_S &= \frac{1 - e_C e_0}{2}. \end{aligned}$$

因此

$$ee_{\text{product}} = e_C e_0 = 40.5\%.$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：一个简单的无机化学实验

含有金属 **X** 的化合物 **A** 是一种无色晶体，极易溶于水。它用作分析试剂，在碱性介质中生成含氧量为 6.9 %（质量分数）的二元化合物 **B**。加热时，**A** 分解，质量损失为 36.5 %。

4.1 确定金属 **X** 以及化合物 **A** 和 **B**。

向 **A** 的溶液中加入一定量的硫代硫酸钠后，溶液立即变为红色，随后变为红棕色，几分钟后形成深棕色沉淀 **C**（反应 1）。沉淀上方的溶液无色。在空气中于 600 °C 加热时，**C** 生成灰色粉末 **X**（反应 2），1.10 g 的 **C** 可得到 0.90 g 残留物。在真空中加热 **C**（反应 3）时释放的气体可被氢氧化钙悬浊液吸收（反应 4）。将沉淀长期保存在以 HClO_4 ($c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) 为介质的高氯酸钡饱和溶液中，沉淀的颜色会变浅，而使用高氯酸镁则无此现象。

4.2 **C** 是什么？写出反应 1 – 4 的方程式。

将化合物 **C** 保存在母液（含有过量的 **A**）中时，它会因转化为 **D** 而变为黄色。若向 **C** 在母液中形成的悬浊液中加入钡离子，则生成 **D** 与一种白色沉淀的混合物。

4.3 已知 **D** 中 **X** 的质量分数为 77.5 %，推断 **D** 的化学式。写出生成 **D** 的反应方程式。

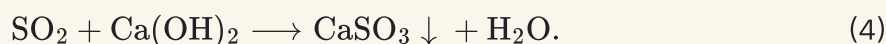
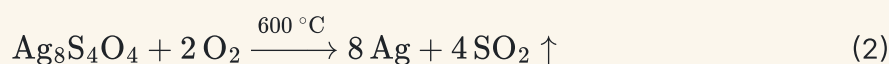
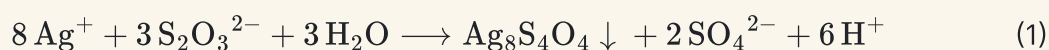
题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: **X** 是银，Ag；**A** 是硝酸银(I)， AgNO_3 ；**B** 是氧化银(I)， Ag_2O 。
- 4.2: **C** 是硫化硫酸银(I)，



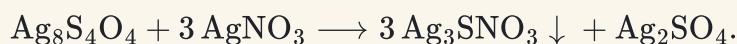
反应如下：



- 4.3: **D** 是硫化硝酸银(I)，



其生成反应可写为：



解答

4.1 — 确定 **X**、**A** 和 **B**

向可溶性金属盐中加入碱所形成的氧化物符合 **B** 的描述。对于一价金属的氧化物 X_2O ，由氧的质量分数可得

$$\frac{16.0}{2M(\text{X}) + 16.0} = 0.069,$$

因此

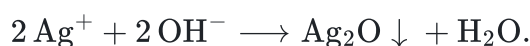
$$M(\text{X}) = \frac{16.0}{2} \left(\frac{1}{0.069} - 1 \right) \approx 108 \text{ g mol}^{-1}.$$

由此确定该金属为银。其氧化物 Ag_2O 中氧的质量分数为

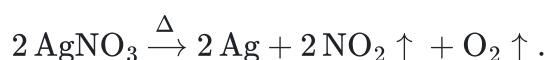
$$w(\text{O}) = \frac{16.0}{2(108) + 16.0} \times 100\% = 6.90\%,$$

与题目给出的 6.9% 一致。

硝酸银是一种无色、易溶于水的分析试剂。它与碱发生的沉淀反应为



加热时，硝酸银分解：



分别取银、氮和氧的原子摩尔质量的近似值为 108, 14.0, 16.0 g mol^{-1} ，则

$$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，预期的质量损失为

$$\frac{170 - 108}{170} \times 100\% = 36.5\%,$$

这证实 **A** 为 AgNO_3 。

4.2 — 确定 **C** 及反应 1–4

C 中银的质量分数为

$$w(\text{Ag}) = \frac{0.90 \text{ g}}{1.10 \text{ g}} \approx 0.818.$$

纯硫化银中银的质量分数应为

$$\frac{216}{216 + 32.0} \times 100\% = 87.1\%$$

因此，**C** 并非单纯的 Ag_2S 。

钡盐实验表明其中含有硫酸盐组分：钡离子可使硫酸根以白色难溶的 BaSO_4 形式被除去，而硫酸镁则仍溶于溶液。结合深色含硫化物沉淀这一现象，可以推测该化合物同时含有 Ag_2S 和 Ag_2SO_4 。

设每个硫酸盐化学式单位对应 r 个硫化物化学式单位。取 $M(\text{S}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$ ，则

$$M(\text{Ag}_2\text{S}) = 248 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$\frac{216(r+1)}{248r+312} = \frac{0.90}{1.10},$$

解得 $r = 3$ 。故

$$\boxed{\text{C} = \text{Ag}_8\text{S}_4\text{O}_4 = 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4}.$$

预期得到的银残留物质量为

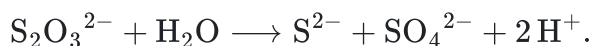
$$1.10 \text{ g} \times \frac{8(108)}{8(108) + 4(32.0) + 4(16.0)} = 0.90 \text{ g}.$$

钡盐实验中颜色变浅的现象可由下列反应解释：

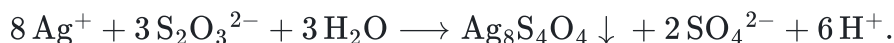


生成的白色硫酸钡与剩余的深色硫化银共存。

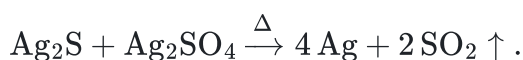
在反应 1 中，硫代硫酸根发生歧化反应。其基本转化的配平方程式为



上述转化进行三次，生成三个硫离子和三个硫酸根离子。八个银离子沉淀时，将全部三个硫离子和一个硫酸根离子结合进 **C** 中，另两个硫酸根离子留在溶液中：



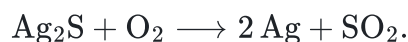
在反应 3 中，真空加热使硫酸盐组分与一份硫化物组分之间发生内部氧化还原反应：



另外两份硫化物组分保留下来，因此得到



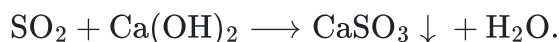
在反应 2 中，空气中的氧气还能使剩余的硫化银生成银：



将此反应的两倍与真空分解反应相加，得到



因此，释放的气体是二氧化硫。氢氧化钙吸收二氧化硫后生成亚硫酸钙，即反应 4：



4.3 — 确定 D 及其生成反应

母液中含有过量硝酸银。生成 **D** 时释放的硫酸根可以解释额外生成的白色硫酸钡沉淀。因此，一个合理的候选物是硫化银与硝酸银形成的化合物。

设其组成为 $\text{Ag}_2\text{S} \cdot x \text{AgNO}_3$ 。其银的质量分数必须满足

$$\frac{216 + 108x}{248 + 170x} = 0.775.$$

解得

$$x = \frac{216 - 0.775(248)}{0.775(170) - 108} \approx 1.00.$$

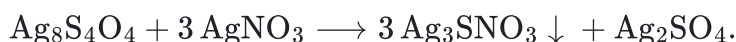
因此

$$\boxed{\text{D} = \text{Ag}_3\text{SNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3}.$$

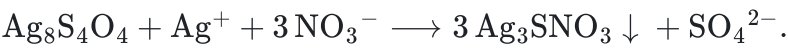
计算得到的银含量为

$$\frac{3(108)}{3(108) + 32.0 + 14.0 + 3(16.0)} \times 100\% = \frac{324}{418} \times 100\% = 77.5\%.$$

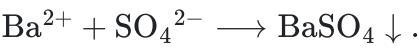
D 的生成反应可表示为



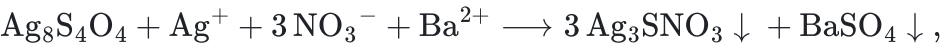
将溶解的硫酸银写成离子形式，并约去银离子，得到净离子方程式



若存在钡离子，释放的硫酸根会形成沉淀：



总反应为



这解释了黄色 **D** 与白色硫酸钡混合物的形成。

名称与 SMILES

所确定的化合物均为具有延展晶格结构的离子固体。它们的化学式给出了下列组成离子的比例；这些 SMILES 不描述其晶格或配位几何构型。

分子或离子	SMILES
银(I)离子, Ag^+	[Ag+]
氧离子, O^{2-}	[O-2]
硫离子, S^{2-}	[S-2]
硝酸根离子, NO_3^-	[O-][N+](=O)[O-]
硫酸根离子, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
硫代硫酸根离子, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]
亚硫酸根离子, SO_3^{2-}	[O-]S(=O)[O-]
氢氧根离子, OH^-	[OH-]
氢离子 (质子), H^+	[H+]
钙离子, Ca^{2+}	[Ca+2]
钡离子, Ba^{2+}	[Ba+2]
镁离子, Mg^{2+}	[Mg+2]
水, H_2O	O
二氧化硫, SO_2	O=S=O
二氧化氮, NO_2 , 一种自由基	[O-][N+]=O
氧气, O_2	O=O

解答已与官方解答核对。

题目 5：石墨烯性质的简单估算

石墨烯是一种厚度仅为一个原子的二维碳材料（图 1 a）。许多层石墨烯堆叠在一起形成石墨（图 1 b）。

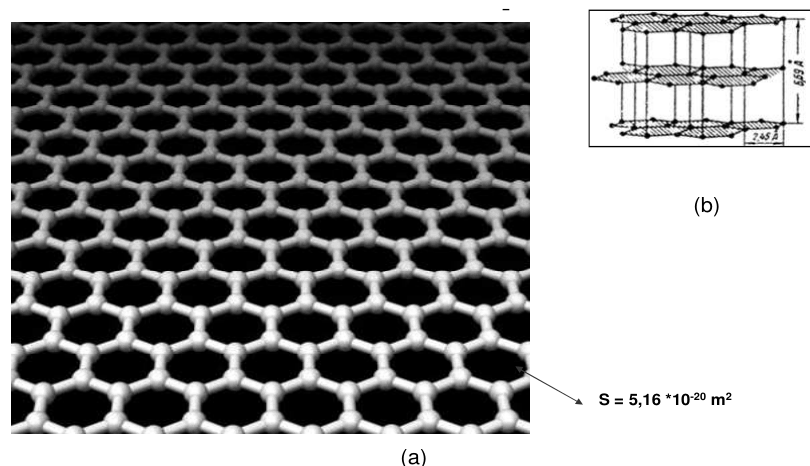


图 1. (a) 石墨烯的结构。球体表示碳原子，它们排列成六边形。一个碳六边形的面积为 $5.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ 。 (b) 石墨的晶格。图中显示了三层石墨烯。

长期以来，人们认为这种原子结构是不稳定的。然而，2004 年，安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫报道了这种特殊材料首批样品的制备。这一开创性的发明获得了 2010 年诺贝尔奖。

对石墨烯的实验研究仍然受到限制。大量制备这种新物质仍是一个具有挑战性的合成问题。石墨烯的许多性质都是通过估算得到的。通常，用于严格计算的信息不足，因此我们必须作出假设，并忽略不重要的因素。在本题中，你将估算石墨烯的吸附性质。

5.1 估算石墨烯可用于吸附的比表面积，以 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ 为单位。假定石墨烯平面不与任何其他固体或液体物质接触。

图 2 显示了吸附在石墨外表面上的单层氮分子。假设氮分子在石墨烯表面上也形成相同的排列。

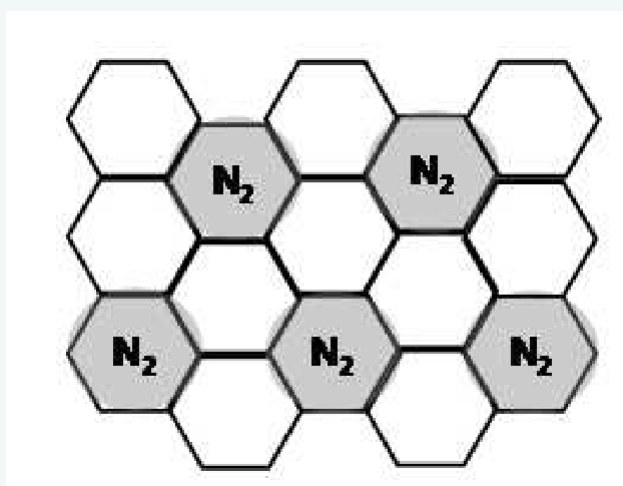


图 2. 石墨外表面上的氮分子 N_2 (灰色圆圈)

5.2 假设将石墨烯层置于固体载体表面上，1 克石墨烯能吸附多少克氮气？估算这些氮分子从 1 g 石墨烯上完全脱附后所占的体积（压力为 1 bar，温度为 298 K）。

将吸附视为一个普通的化学平衡



(A_{gas} 表示气态的 A 分子, A_{ads} 表示表面上的同种分子)

其平衡常数为 K :

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol m}^{-2})}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

(当表面上吸附的分子数较少时, 这一假设成立。)

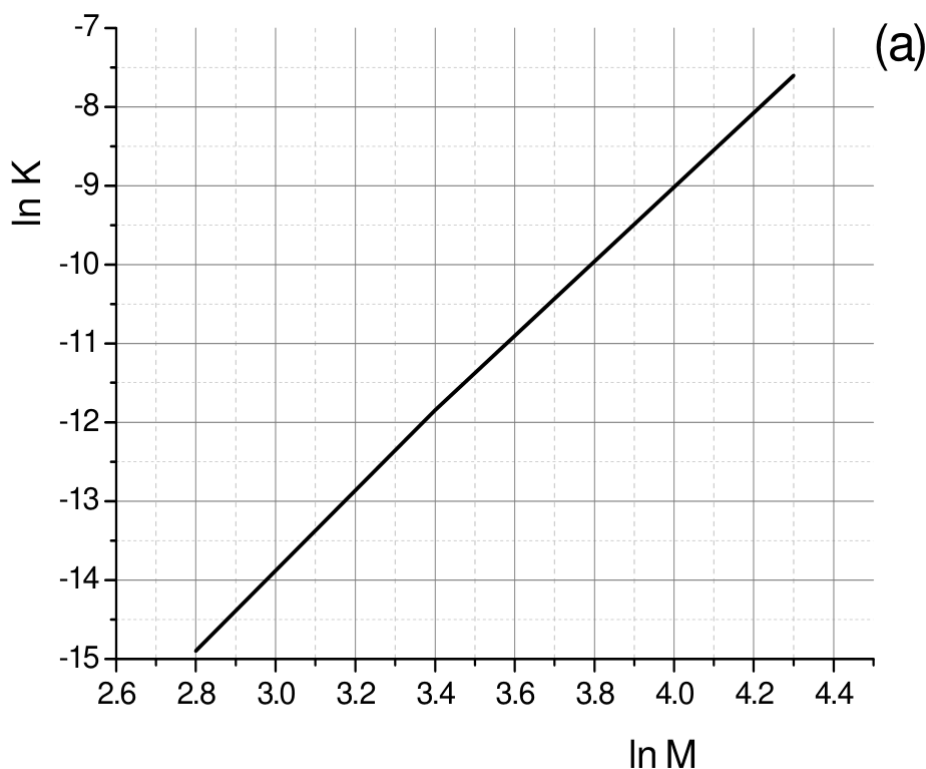
石墨烯的吸附性质可以根据普通三维石墨上的吸附数据来估算。任意分子 A 在石墨烯上的吸附焓

(反应 (1) 的 ΔH°) 与在石墨上的吸附焓相比, 平均负值的绝对值小 10 %。在石墨上, 由于吸附分子与晶格中下方的石墨烯层之间存在相互作用 (图 1 b), 分子结合得更牢固, 因此吸附焓更负。假设石墨烯和石墨上的标准吸附焓相同。

5.3 在 $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4} \text{ bar}$ 时, 1 g 石墨烯上吸附的 CCl_4 的物质的量 n 为多少摩尔? 已知在 $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ 时, 1 m^2 石墨上吸附了 $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ 的 CCl_4 。假设石墨烯置于固体载体表面上, 且 CCl_4 与载体的相互作用不改变 CCl_4 在石墨烯上的吸附焓。两种情况下的温度均为 293 K。 CCl_4 在石墨上的吸附焓 ΔH° 为 -35.1 kJ/mol 。

石墨烯薄膜有望用作灵敏的气体检测器。如果在 1 cm^2 的石墨烯表面上吸附了 10^9 个气体粒子, 就足以测得石墨烯层电阻率的变化, 从而检测出环境中该气体的存在。

5.4 确定在大气压下 ($T = 293 \text{ K}$), 石墨烯传感器能够检测到乙烷 C_2H_6 时, 空气中乙烷的最低含量 (以摩尔百分数表示)。图 3 给出了烷烃在石墨上吸附的已知数据。假设空气不影响乙烷的吸附性质。



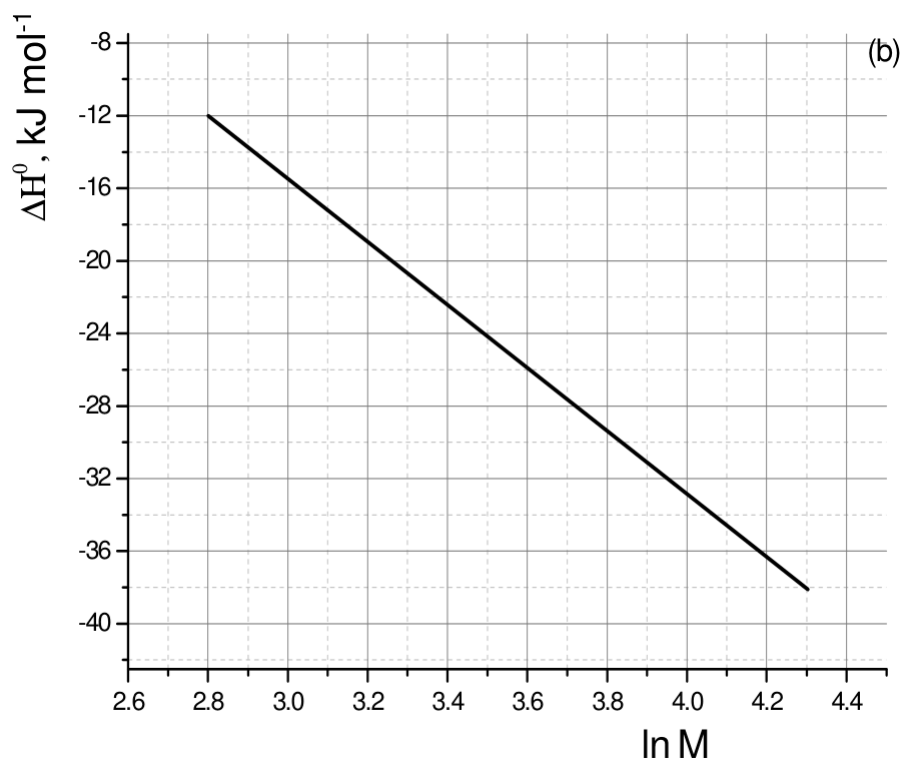


图 3

烷烃在石墨表面上吸附的热力学性质。

(a) $\ln K$ [$\text{mol m}^{-2} \text{bar}^{-1}$] 随 $\ln M$ 的变化关系 (M 为烷烃的摩尔质量, 单位为 g mol^{-1}) ;

(b) 吸附焓 ΔH° 随 $\ln M$ 的变化关系。

两种情况下均假定为线性关系

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: $2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, 计入两个暴露的表面。
- 5.2: 氮气, N_2 , SMILES N#N: 每克负载于载体上的石墨烯吸附 0.389 g ; 脱附后, 在 1 bar 和 298 K 下的体积为 0.344 L 。
- 5.3: 四氯化碳, CCl_4 , SMILES c1c(c1)(c1)c1: 吸附量为 $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 。
- 5.4: 乙烷, C_2H_6 , SMILES cc: 约为 $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%}$, 即按物质的量计约为 7 ppm, 受图上读数精度的限制。

解答

取 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, 以及近似摩尔质量 $M(\text{C}) = 12.0$ 、 $M(\text{N}_2) = 28.0$ 和 $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$ 。

5.1

每个碳六边形有六个顶点, 每个碳原子由三个相邻的六边形共用。因此, 忽略薄片边缘, 一个六边形所对应的碳原子数为

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ 个碳原子.}$$

其对应的质量为

$$m_{\text{hex}} = \frac{2M(\text{C})}{N_{\text{A}}}.$$

孤立石墨烯薄片的两个表面均可用于吸附，因此一个六边形对应的吸附面积为 $2S$ 。于是，

$$a_{\text{both}} = \frac{2S}{2M(\text{C})/N_{\text{A}}} = \frac{SN_{\text{A}}}{M(\text{C})}.$$

代入数值得

$$a_{\text{both}} = \frac{(5.16 \times 10^{-20} \text{ m}^2)(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = \boxed{2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}.$$

在后续涉及固体载体的各问中，只有一个表面可用于吸附：

$$a_{\text{one}} = \frac{a_{\text{both}}}{2} = 1.295 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

5.2

在图 2 的周期性排列中，每三个碳六边形上方有一个氮分子。由于每个六边形对应两个碳原子，这意味着

1 个吸附的 N_2 分子对应 6 个碳原子。

负载于载体上的石墨烯只有上表面可用于吸附。因此，对于 1 g 石墨烯，

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{6} \frac{1.00 \text{ g}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1.389 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

吸附的氮气质量为

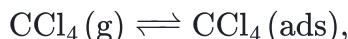
$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) = (1.389 \times 10^{-2})(28.0) = \boxed{0.389 \text{ g}}.$$

完全脱附后，将氮气视为理想气体，

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1.389 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{1 \text{ bar}} = \boxed{0.344 \text{ L}}.$$

5.3

对于吸附平衡



令 Γ 表示单位面积上的吸附量。题给的平衡关系为

$$\Gamma = Kp.$$

由石墨的数据可得

$$K_{\text{graphite}} = \frac{2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}}{6.6 \times 10^{-5} \text{ bar}} = 3.03 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

石墨烯上的吸附焓负值的绝对值小 10%：

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} = 0.90(-35.1) = -31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

由于吸附熵相等，

$$\Delta G_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta G_{\text{graphite}}^{\circ} = \Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} = +3.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

对两个表面采用一致的标准态,

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{3510}{8.314 \times 293} = -1.441.$$

因此,

$$K_{\text{graphene}} = (3.03 \times 10^{-3})e^{-1.441} = 7.17 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

石墨烯上的吸附较弱, 所得平衡常数也较小, 符合预期。在指定压力下,

$$\Gamma_{\text{graphene}} = (7.17 \times 10^{-4})(10^{-4}) = 7.17 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}.$$

一克负载于载体上的石墨烯暴露的面积为 $1.295 \times 10^3 \text{ m}^2$, 因此

$$n = \Gamma_{\text{graphene}} A = (7.17 \times 10^{-8})(1.295 \times 10^3) = \boxed{9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}}.$$

5.4

对于乙烷,

$$\ln M = \ln(30.0) = 3.40.$$

在图 3 中按此横坐标读数, 近似得到

$$\ln K_{\text{graphite}} \approx -12.0, \quad \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} \approx -22 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

这里 K 采用图中指定的单位。应用与 5.3 中相同的焓修正,

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} \approx 0.90(-22) = -19.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

由此可得

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{2200}{8.314 \times 293} = -0.903.$$

因此,

$$\ln K_{\text{graphene}} \approx -12.903,$$

$$K_{\text{graphene}} \approx 2.49 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

检测阈值为每平方厘米 10^9 个分子。由于 $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$,

$$\Gamma_{\min} = \frac{10^9}{(10^{-4} \text{ m}^2)N_A} = 1.66 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2}.$$

利用 $\Gamma = Kp$, 乙烷的最小分压为

$$p_{\min} = \frac{1.66 \times 10^{-11}}{2.49 \times 10^{-6}} \approx 6.67 \times 10^{-6} \text{ bar}.$$

对于理想气体混合物, 摩尔分数等于分压除以总压。取大气压为 1.01325 bar,

$$x_{\min} = \frac{p_{\min}}{P} \approx 6.58 \times 10^{-6}.$$

因此, 最低摩尔百分数为

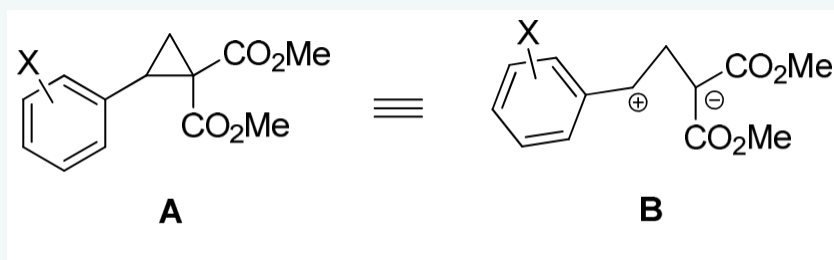
$$\boxed{100x_{\min} \approx 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%}},$$

相当于按物质的量计约 7 ppm。

解答已与官方解答核对。

题目 6：环丙烷。如此简单。如此奇妙……

在相邻碳原子上分别带有给电子和吸电子取代基的环丙烷，例如 **A**，具有很高的反应活性，其反应行为类似于1,3-两性离子 **B**。



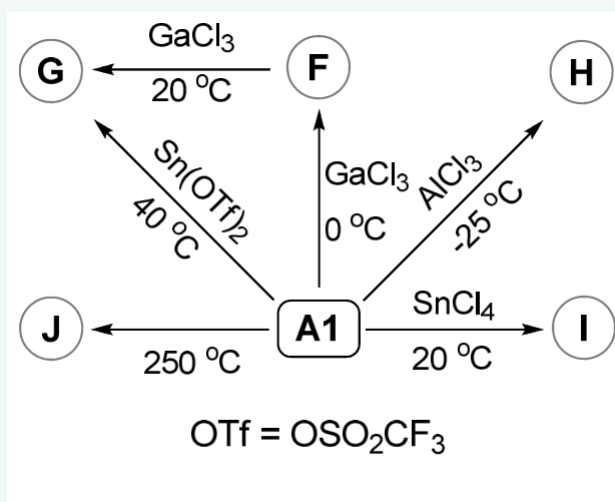
因此，在路易斯酸催化下，**A1** ($X = 4\text{-OMe}$) 与作为亲核试剂的1,3-二甲氧基苯反应，发生三元环开环，生成产物 **C**。

6.1 写出 **C** 的结构式。

A1 可参与环加成、成环、低聚等反应。例如，**A1** 与4-甲氧基苯甲醛发生[3+2]-环加成，在 **D** 中形成五元环。**D** 完全脱羧生成 **E** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$)，后者的分子具有一个对称面。

6.2 写出 **D** 和 **E** 的结构式，并标明其立体化学。

此外，在除催化剂外不存在其他反应物的情况下，**A** 也能发生多种转化。下图列出了 **A1** 的一些典型转化。



为确定 **F** — **J** 的结构，测得了一组物理化学数据（部分结果见表）。已知：

- F** 和 **G** 是 **A1** 的构造异构体；
- G** 以最稳定的立体异构体形式生成；
- H** 和 **I** 是构造异构体；
- H** 以单一非对映异构体形式生成，具有 C_2 对称轴（分子旋转 180° 后与原来重合）；
- I** 以两种非对映异构体的混合物形式生成；
- J** 是萘的衍生物。

在生成 **I** 的过程中，一个 **A1** 分子表现出上述常见的反应活性（类似于 **B** 的反应活性），另一个 **A1** 分子则表现出不同的反应行为。环丙烷 **A2**（2-(3,4,5-三甲氧基苯基)环丙烷-1,1-二甲酸二甲酯）在 CH_3NO_2 中用 SnCl_4 处理时，也表现出后一种反应行为，生成两种非对映异构体的混合物 **K**。其中主要异构体具有对称中心。**A2** 在 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 催化下与 **G** 反应生成 **L** 时，也表现出类似的反应活性。

6.3 写出 **F** — **J**、**L** 以及 **K** 的主要异构体的结构式。

含氢基团的数目比

	非芳香族 CH	非芳香族 CH_2	非芳香族 CH_3	非芳香族 OH	芳香族	组成
F	1	1	1+1+1	0	共4个	C 63.62%, H 6.11%
G	1+1+1	0	2+1	0	共4个	C 63.62%, H 6.11%
H	1	1	1+1+1	0	共4个	C 63.62%, H 6.11%
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	共7个	C 63.62%, H 6.11%
J	0	0	1+1	1	共5个	C 67.22%, H 5.22%
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	C 59.24%, H 6.23%
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	共5个	C 61.21%, H 6.18%

题目译自官方英文原文。

答案

对于 **D** 和 **H**，这里明确表示出一种对映异构体；其镜像同样符合题意。**E** 和 **K** 的主要异构体均为内消旋化合物。

- **6.1 — C**: 2-[2-(2,4-二甲氧基苯基)-2-(4-甲氧基苯基)乙基]丙二酸二甲酯。

COC(=O)C(CC(c1ccc(OC)cc1)c1ccc(OC)cc1OC)C(=O)OC

- **6.2 — D**: 顺式-2,5-双(4-甲氧基苯基)四氢呋喃-3,3-二甲酸二甲酯。两个芳基均位于五元环的同一侧。

COC1CCC([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](c3ccc(OC)cc3)O2)CC1

E: 顺式-2,5-双(4-甲氧基苯基)四氢呋喃，即内消旋的 (2*R*, 5*S*) 立体异构体。

COC1CCC([C@H]2CC[C@@H](c3ccc(OC)cc3)O2)CC1

- **6.3 — F**: 2-[2-(4-甲氧基苯基)亚乙基]丙二酸二甲酯。

COC(=O)C(=CCc1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

G: 2-[(*E*)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯基]丙二酸二甲酯。

COC(=O)C(/C=C/c1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

H: 顺式-2,5-双(4-甲氧基苯基)环己烷-1,1,4,4-四甲酸四甲酯。两个芳基均位于同一侧；构型为 (2*R*, 5*R*) 或 (2*S*, 5*S*)。

COC1CCC([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](c3ccc(OC)cc3)CC2(C(=O)OC)C(=O)OC)CC1

I: 1-[2,2-双(甲氧羰基)乙基]-6-甲氧基-4-(4-甲氧基苯基)-1,2,3,4-四氢萘-2,2-二甲酸二甲酯, 以两种非对映异构体形式存在。每种非对映异构体的一个代表如下:

COC(=O)C(C[C@H]1c2ccc(OC)cc2[C@H](c2ccc(OC)cc2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC
COC(=O)C(C[C@H]1c2ccc(OC)cc2[C@@H](c2ccc(OC)cc2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC
 它们分别表示 (1*S*, 4*S*) 和 (1*S*, 4*R*) 构型; 各自的镜像也都是可能的。

J: 1-羟基-7-甲氧基萘-2-甲酸甲酯。

COC(=O)c1ccc2ccc(OC)cc2c1O

L: 2-{1-[2,2-双(甲氧羰基)乙基]-4,5,6-三甲氧基-3-(4-甲氧基苯基)茚满-2-基}丙二酸二甲酯。所给数据未确定其相对立体化学。

COC(=O)C(CC1c2cc(OC)c(OC)c(OC)c2C(c2ccc(OC)cc2)C1C(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

K 的主要异构体: 反式-9,10-双[2,2-双(甲氧羰基)乙基]-1,2,3,5,6,7-六甲氧基-9,10-二氢蒽, 即具有对称中心的内消旋异构体。两条侧链位于中央环的相对两侧。

COC(=O)C(C[C@H]1c2cc(OC)c(OC)c(OC)c2[C@H](CC(C(=O)OC)C(=O)OC)c2cc(OC)c(OC)c(OC)c21)C(=O)OC

解答

起始化合物如下:

化合物	名称	SMILES
A1	2-(4-甲氧基苯基)环丙烷-1,1-二甲酸二甲酯	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1ccc(OC)cc1</chem>
A2	2-(3,4,5-三甲氧基苯基)环丙烷-1,1-二甲酸二甲酯	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1cc(OC)c(OC)c(OC)c1</chem>

它们的分子式分别为 $C_{14}H_{16}O_5$ 和 $C_{16}H_{20}O_7$ 。

为追踪原子间的连接关系, 将环丙烷的碳原子标记如下:

- *a*: 连接两个酯基的碳原子;
- *b*: 亚甲基碳原子;
- *c*: 连接芳基的次甲基碳原子。

a - *c* 键断裂后, 形式上产生 **B** 所表示的反应活性: *a* 位具有亲核性, 并受到两个酯基的稳定作用, 而苄位碳 *c* 具有亲电性。

对于 **A1**, 这种形式上的开环苄基正离子/丙二酸酯负离子等价体可写为:

COC(=O)[C-](C[CH+]c1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

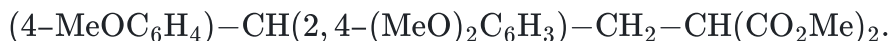
这是对反应活性的描述, 并不要求存在独立的、自由溶剂化的两性离子。

6.1 — C 的生成

参与反应的芳香族化合物为1,3-二甲氧基苯, COC1CC(OC)CCC1。

其4位和6位等价，且均受到两个甲氧基的活化：每个位置都处于一个甲氧基的邻位和另一个甲氧基的对位。在这些位置发生进攻，还可避开两个甲氧基之间位阻较大的位置。

芳环进攻亲电碳 *c*。经恢复芳香性及碳 *a* 的质子化，得到 **C**，其碳链为



因此，从新形成的连接位点开始编号时，引入的芳香族片段为2,4-二甲氧基苯基。

配平的反应式为



形成新的碳-碳键时被取代的芳环氢，最终成为丙二酸酯碳原子所获得的氢。该反应不需要生成小分子副产物。

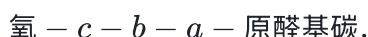
6.2 — D 和 E 的生成及立体化学

所用醛为4-甲氧基苯甲醛，COc1ccc(C=O)cc1。

在形式上的[3+2]-环加成中：

1. 碳 *a* 与醛的羰基碳成键。
2. 醛的氧原子与苄位碳 *c* 成键。

所得五元环的原子排列顺序为



从氧原子开始给四氢呋喃环编号，芳基取代基位于2位和5位，两个酯基位于3位。因此，**D** 即答案中所列的四氢呋喃-3,3-二甲酸酯。

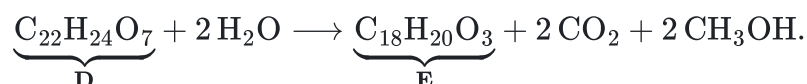
配平的加成反应式为



将两个由酯基衍生的羧基完全脱去，得到2,5-二芳基四氢呋喃。题目给出的对称面条件确定了 **E** 为顺式、内消旋立体异构体。在对称构象中，该平面通过环上的氧原子和与其相对的碳-碳键的中点，将2位与5位互换。

因此，**D** 中的两个芳基取代基也必须为顺式。绘制环结构时，应将两个芳基键均画成实楔线键，或均画成虚楔线键。

将该转化写为酯水解后完全脱羧，可得配平的总反应式



这里，水为 O，二氧化碳为 O=C=O，甲醇为 CO。

E 的分子式恰好为题目给出的 C_{18}H_{20}O_3。其环上有两个不带酯基的亚甲基，这也将它与 **D** 区分开来。

虽然 **D** 的代表性 SMILES 具有 *R,R* 构型，而 **E** 为 *R,S* 构型，但这并不意味着脱羧过程中发生了构型反转：脱去酯基取代基会改变 CIP 优先次序。

6.3 组成与含氢基团数目的核验

元素分析可确定实验式所表示的组成，但仅凭它不能区分某化合物与保留全部原子的二聚体。基团数目和对称性提供了这方面的信息。

采用碳、氢、氧的近似原子摩尔质量 12.01、1.01 和 16.00 g mol⁻¹，可复现所给的百分含量。例如，

$$M(\mathbf{A1}) = 14(12.01) + 16(1.01) + 5(16.00) = 264.30 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_{\text{C}} = \frac{14(12.01)}{264.30} \times 100\% = 63.62\%, \quad w_{\text{H}} = \frac{16(1.01)}{264.30} \times 100\% = 6.11\%.$$

完整的核验结果如下：

产物	分子式	$M, \text{ g mol}^{-1}$	C 的计算值	H 的计算值
F, G	C ₁₄ H ₁₆ O ₅	264.30	63.62%	6.11%
H, I	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₀	528.60	63.62%	6.11%
J	C ₁₃ H ₁₂ O ₄	232.25	67.22%	5.22%
K	C ₃₂ H ₄₀ O ₁₄	648.72	59.24%	6.23%
L	C ₃₀ H ₃₆ O ₁₂	588.66	61.21%	6.18%

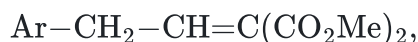
所提出的分子中，各类基团的实际总数如下：

产物	非芳香族 CH	CH ₂	CH ₃	芳香氢	OH
F	1	1	3	4	0
G	3	0	3	4	0
H	2	2	6	8	0
I	3	2	6	7	0
J	0	0	2	5	1
K	4	2	10	2	0
L	5	1	8	5	0

对于对称二聚体 H 和 K，题目表中所列的比值对应于这些分子总数的一半。

F 和 G：开环与烯烃异构化

F 中的一个次甲基和一个亚甲基与下式相符：

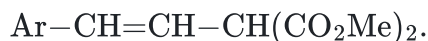


其中 Ar 表示4-甲氧基苯基。

相对于原来的 $c-b-a$ 碳原子序列，总变化为一个氢从 b 转移至 c ，并形成 $b=a$ 双键。

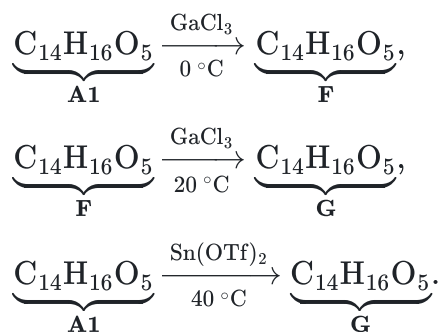
两个酯基相对于烯烃上的氢和苄基取代基处于不同的位置，因此除芳环上的甲氧基外，还存在两类不同的酯甲基。

双键迁移生成 G：



该结构有三个次甲基，没有亚甲基。其烯键与芳环共轭。较稳定的几何异构体为 *E* 型，其中芳基与丙二酸酯取代基位于双键的相对两侧。

这三种转化均为保留全部原子的异构化反应：



H: 两个常规三碳单元的偶联

两个 **A1** 分子可通过其常规的给体-受体反应活性结合。新形成的键将每个分子的 *a* 与另一个分子的 *c* 相连:

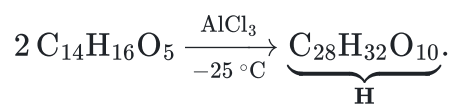


所得六元环的原子排列顺序为



因此, 它含有两个各带一对偕位酯基的碳原子、两个亚甲基碳原子, 以及两个连接芳基的次甲基碳原子: 这恰好是环己烷结构 **H**。

C_2 对称性这一线索确定了两个芳基之间为顺式关系, 对应于 *R, R/S, S* 这一对对映异构体。在平面化的环结构图中, 两个芳基键应均画为实楔线键或均画为虚楔线键。这确定的是相对构型, 而非唯一的环己烷构象。



I: 一个环丙烷分子的芳环参与反应

另一种反应活性涉及位于环丙基取代基邻位的芳环碳原子。分子以该芳环碳原子作为第二个成键端点, 而不是使用丙二酸酯碳原子。

此时参与反应的三碳序列为



芳香取代提供了一个质子, 最终使带酯基的端点转化为 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ 。因此, 苣位碳上保留一条 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ 侧链。

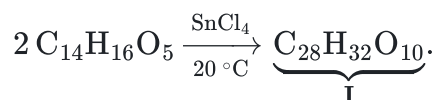
对于 **I**, 一个分子使用其常规的 $c - b - a$ 单元, 另一个分子则使用这一芳香三碳单元。两者结合形成一个与后者苯环耦合的六元环, 即**四氢萘**骨架。

对该四氢萘环编号, 可得:

- 1位: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$;
- 2位: 两个甲氧羰基;
- 4位: 4-甲氧基苯基;
- 6位: 甲氧基。

一个芳香氢被取代, 使芳香氢总数从八个减少到七个。产物含有三个非芳香族次甲基和两个亚甲基, 与表中数据相符。

1位和4位均为立体中心, 因此可以形成题目所述的两种相对构型。



J: 环化生成萘酚

根据组成和含氢基团数目，结构必须包含：

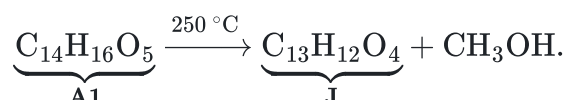
- 一个萘核；
- 一个芳环上的甲氧基；
- 一个甲酯基；
- 一个酚羟基。

相应的分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。与 **A1** 相比，恰好相差一分子甲醇：



可从 **G** 的开链骨架追踪其连接关系。一个芳环邻位碳与一个酯羰基碳成键，闭合形成六元环。经消除甲醇及使体系芳香化的质子转移，得到萘酚。

追踪各原子可确定：羟基位于1位，剩余的酯基位于2位，原来的对位甲氧基取代基位于7位。



所得结构具有五个芳香氢、两个甲基和一个羟基，不含非芳香族次甲基或亚甲基。

L: A2 与 G 的成环反应

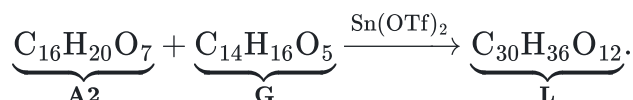
这里，**A2** 提供在讨论 **I** 时所述的芳香三碳单元，**G** 则提供其两个烯烃碳原子。因此，两者结合形成一个与三甲氧基取代苯环耦合的五元环，即茚满。

其区域选择性由苄位的稳定作用决定。开环后的 **A2** 的苄位亲电碳与 **G** 中邻接丙二酸酯基团的烯烃碳成键，使连接芳基的烯烃碳带有正电性。随后发生分子内芳环进攻，闭合成环。

因此，茚满上的取代基为：

- 1位： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ，来自 **A2**；
- 2位： $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ，来自 **G**；
- 3位：4-甲氧基苯基，来自 **G**；
- 4、5、6位：甲氧基，来自 **A2**。

配平的反应式为



茚满的三个饱和碳原子和两个丙二酸酯次甲基构成了全部五个非芳香族 CH 基团。只有1位的侧链含有亚甲基。芳香取代后剩下五个芳香氢。

K 的主要异构体：两个分子的芳环均参与反应

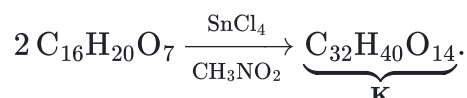
当两个 **A2** 分子均使用各自的芳香三碳单元时，每个苄位碳都与另一个芳环的邻位碳成键。

由此闭合形成 **9,10-二氢蒽** 的中央六元环。原来的两个含丙二酸酯的片段均以 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ 侧链形式保留在9位和10位。

每个芳环均通过取代失去一个氢。因此，产物具有：

- 总共两个芳香氢；
- 两个中央环次甲基；
- 两个丙二酸酯次甲基；
- 两个侧链亚甲基；
- 十个甲基。

题目给出的对称中心条件确定了两条侧链为**反式**排列。在常规结构图中，一条侧链的键画为实楔线键，另一条画为虚楔线键。通过该中心进行反演，会使9位与10位以及两个取代芳环互换。这就是答案中所表示的内消旋立体异构体。



为完整起见，反应所用辅助试剂为氯化镓(III)，Cl[Ga](Cl)Cl；氯化铝(III)，Cl[Al](Cl)Cl；氯化锡(IV)，Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl；三氟甲磺酸锡(II)，[Sn+2].O=S(=O)([O-])C(F)(F)F.O=S(=O)([O-])C(F)(F)F；以及硝基甲烷，C[N+](=O)[O-]。这些 SMILES 未指定它们在溶液中的配位结构。

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 7：多样的高锰酸钾滴定法

在碱性介质中，高锰酸根离子可被还原为锰酸根离子，因此可以利用高锰酸钾滴定法测定多种还原剂的含量。

7.1 写出在浓度约为 0.5 mol dm^{-3} 的 NaOH 水溶液中，用高锰酸根滴定甲酸根的离子反应方程式。

在碱性介质中进行高锰酸钾滴定时，常加入钡盐，使锰酸根以 BaMnO4 的形式沉淀。

7.2 钡盐抑制了哪些涉及锰酸根的氧化还原副反应？写出一个相应反应的方程式作为例子。

在烧瓶 **A**、**B** 和 **C** 中各加入 10.00 cm^3 (V_{Mn}) 浓度为 $0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$ (c_{Mn}) 的 KMnO4 溶液，并在各烧瓶中进行不同的反应。

向烧瓶 **A** 中加入含有巴豆酸 (CA) CH3-CH=CH-COOH 的试样溶液、碱和硝酸钡（后两者均过量），将反应混合物放置 45 min。已知巴豆酸在该实验条件下失去 10 个电子。

7.3 a 写出该反应的总离子方程式。

随后，向放置后的混合物中加入 8.00 cm^3 (V_{CN}) 氰化钾溶液 ($c_{\text{CN}} = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$)。这使下列反应进行完全：



然后滤去 BaMnO4 沉淀，用 AgNO3 溶液 ($c_{\text{Ag}} = 0.0050 \text{ mol dm}^{-3}$) 滴定滤液中过量的氰根，直至观察到可辨认的沉淀。注意，CN^- 和 CNO^- 均与卤离子类似，但 CNO^- 形成的银盐可溶。

7.3 b 写出最初向氰化物溶液中加入 Ag^+ 离子时（直至沉淀形成为止）所形成配合物的化学式。

7.3 c 写出所形成沉淀的化学式。

7.3 d 推导计算试样溶液中巴豆酸物质的量的公式。若滴定至终点消耗了 5.40 cm^3 (V_{Ag}) 银盐溶液, 计算巴豆酸的质量 (以 mg 为单位)。

向烧瓶 **B** 中加入另一份巴豆酸试样及过量的碱, 该混合物中不含钡盐。加入过量的 KI (代替氰化物) 作为还原剂。随后将混合物酸化, 用硫代硫酸盐溶液 ($c_{\text{S}} = 0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$) 滴定生成的碘。到达终点时消耗了 4.90 cm^3 (V_{S1}) 滴定剂。

7.4 推导本实验中计算巴豆酸物质的量的公式。计算巴豆酸的质量 (以 mg 为单位)。

向烧瓶 **C** 中加入含锡(II)的试样, 并将介质调至弱碱性。锡(II)被定量氧化为 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, 同时高锰酸根被还原而生成沉淀。将沉淀分离、洗涤, 在 250°C 下干燥后称量 (该无水沉淀为一种二元化合物, 其质量 (m_{prec}) 为 28.6 mg), 然后在过量碘化钾存在下将其溶于 H_2SO_4 。用 0.1000 M 硫代硫酸盐溶液滴定生成的碘, 到达终点时消耗了 2.5 cm^3 (V_{S2}) 该溶液。

7.5 a 写出生成沉淀的反应方程式。通过计算加以验证。

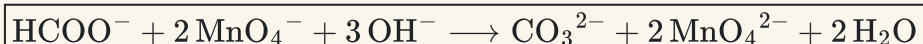
7.5 b 计算试样中以金属计的锡的质量 (以 mg 为单位)。

题目译自官方英文原文。

答案

各物种的名称和 SMILES 汇总于解答中。以下计算公式中的体积均以 dm^3 为单位。

- **7.1**



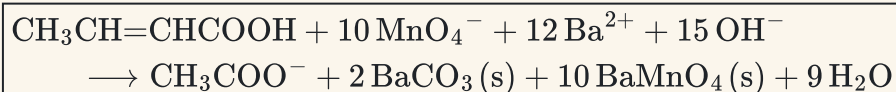
- **7.2** 沉淀作用抑制了溶液中锰酸根的次级反应: 进一步还原和歧化。例子如下:



以及



- **7.3 a**



- **7.3 b** 二氰合银(I)酸根, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 是一种直线形配合物。
- **7.3 c** 氰化银, $\text{AgCN}(\text{s})$ 。终点沉淀也可等效地写为 $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, 其组成相当于两个 AgCN 化学式单位。
- **7.3 d**

$$n_{\text{CA,A}} = \frac{c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}}V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{10}$$

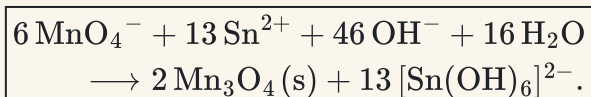
$$n_{\text{CA,A}} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,A}} = 3.00 \text{ mg}$$

• 7.4

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}$$

$$n_{\text{CA,B}} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,B}} = 13.0 \text{ mg}$$

• 7.5 a 沉淀为四氧化三锰，即氧化锰(II,III), Mn_3O_4 :



• 7.5 b

$$m_{\text{Sn}} = 96.4 \text{ mg}$$

确定沉淀组成后，利用沉淀质量计算得出。

解答

质量换算采用常用摩尔质量：

$$M_{\text{CA}} = 86.09 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Mn}} = 54.94 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{O}} = 16.00 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Sn}} = 118.71 \text{ g mol}^{-1}.$$

下文所用物种的名称和 SMILES 如下。对于具有延展结构的固体，以点号分隔的 SMILES 表示化学式单位的组成，而不表示晶格结构。配位 SMILES 用箭头表示给体与金属之间的键；这些表示法不指定几何构型。

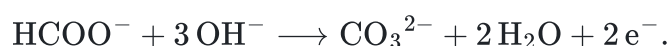
物种	名称	SMILES
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	巴豆酸，通常指 (<i>E</i>)-2-丁烯酸	<chem>C/C=C/C(=O)O</chem>
HCOO^-	甲酸根	<chem>[H]C(=O)[O-]</chem>
CH_3COO^-	乙酸根	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
CO_3^{2-}	碳酸根	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
MnO_4^-	高锰酸根	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>
MnO_4^{2-}	锰(VI)酸根	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>
OH^-	氢氧根	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
Ba^{2+}	钡离子	<chem>[Ba+2]</chem>
BaMnO_4	锰(VI)酸钡	<chem>[Ba+2].[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>
BaCO_3	碳酸钡	<chem>[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
MnO_2	二氧化锰	<chem>[Mn+4].[O-2].[O-2]</chem>
CN^-	氰根	<chem>[C-]#N</chem>
CNO^-	氰酸根	<chem>N#C[O-]</chem>
Ag^+	银(I)离子	<chem>[Ag+]</chem>
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	二氰合银(I)酸根	<chem>N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N</chem>
AgCN	氰化银	<chem>[Ag+].[C-]#N</chem>

物种	名称	SMILES
H^+	氢离子	[H+]
I^-	碘离子	[I-]
I_2	碘	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	连四硫酸根	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
Mn^{2+}	锰(II)离子	[Mn+2]
Sn^{2+}	锡(II)离子	[Sn+2]
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	六羟基合锡(IV)酸根	[Sn+4](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]
Mn_3O_4	四氧化三锰 (氧化锰(II,III))	[Mn+2].[Mn+3].[Mn+3].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]

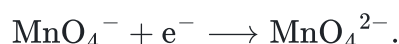
银配合物具有直线形的碳—银—碳配位结构。锡(IV)配合物由六个氢氧根配体配位，形成八面体构型。题目所印巴豆酸的结构简式未指定烯烃的几何构型；该构型不影响此处的任何计算。

7.1

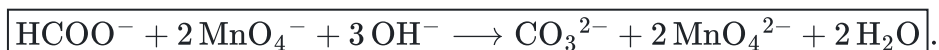
碳从甲酸根中的 +2 价被氧化为碳酸根中的 +4 价，释放两个电子：



每个高锰酸根离子接受一个电子：

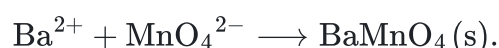


将第二个半反应乘以二后相加，得到



7.2

钡离子通过沉淀作用除去溶解的锰酸根：



这抑制了锰(VI)的进一步还原，例如被甲酸根还原：



它还抑制锰酸根歧化为锰(VII)和锰(IV)：

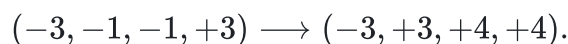


若不加以抑制，这些次级反应会干扰预期的高锰酸根经单电子还原生成锰酸根的过程。

7.3 a

巴豆酸发生氧化断裂后，其含甲基的二碳片段生成乙酸根。其余两个碳原子被氧化为碳酸根。

从甲基端开始，各碳原子的氧化数变化如下：



氧化数的总增量为

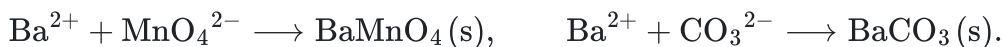
$$0 + 4 + 5 + 1 = 10,$$

与题目给出的十电子氧化过程一致。

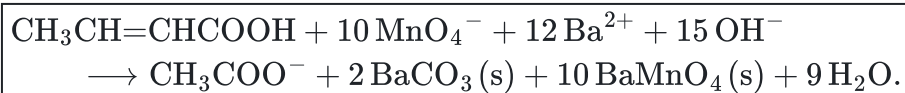
氧化半反应为



十个高锰酸根离子接受这十个电子。过量钡离子使锰酸根和碳酸根均形成沉淀：

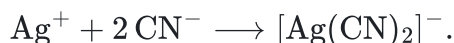


因此，总离子方程式为



7.3 b

最初，过量的氰根使加入的银以可溶配合物的形式存在：



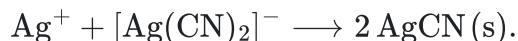
因此，该配合物为



含有两个通过碳原子配位的氰根配体，呈直线形配位构型。

7.3 c

游离氰根因配合物形成而消耗完后，继续加入银离子会生成氰化银：



因此为



将终点沉淀写为 $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ，其总组成相同。氰酸根不会生成终点沉淀，因为如题目所述，其银盐可溶。

7.3 d

定义初始加入的物质的量：

$$n_{\text{Mn},0} = c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}, \quad n_{\text{CN},0} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}}.$$

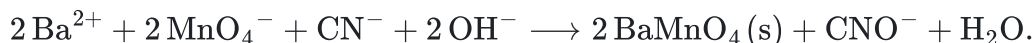
银盐滴定测定的是剩余氰根。根据银与氰根的配位反应比例 1 : 2，

$$n_{\text{CN},\text{remaining}} = 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

因此，被剩余高锰酸根消耗的氰根的物质的量为

$$n_{\text{CN},\text{reacted}} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

题目给出的反应为



因此，每两摩尔剩余高锰酸根消耗一摩尔氰根：

$$n_{\text{Mn},\text{residual}} = 2(c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}).$$

每摩尔巴豆酸消耗十摩尔高锰酸根，因此

$$n_{\text{CA},\text{A}} = \frac{c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}}{10}.$$

代入数值,

$$n_{\text{Mn},0} = 0.0400(0.01000) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{\text{CN},0} = 0.0100(0.00800) = 8.00 \times 10^{-5} \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag}} = 0.0050(0.00540) = 2.70 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

由此,

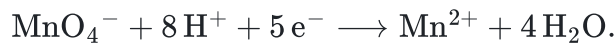
$$n_{\text{CA,A}} = \frac{4.00 \times 10^{-4} - 2(8.00 \times 10^{-5}) + 4(2.70 \times 10^{-5})}{10} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

质量为

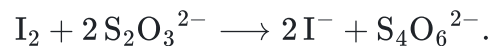
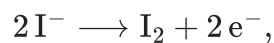
$$m_{\text{CA,A}} = (3.48 \times 10^{-5})(86.09) \text{ g} = \boxed{3.00 \text{ mg}}.$$

7.4

在过量碘离子存在下酸化后, 锰被还原为锰(II)。相对于这一最终状态, 每个初始高锰酸根离子具有接受五个电子的氧化能力:



每个巴豆酸分子已提供十个电子。剩余氧化能力用碘量法测定:



因此, 一摩尔硫代硫酸根对应于从碘离子转移给剩余含锰氧化剂的一摩尔电子。

由电子当量守恒可得

$$5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} = 10n_{\text{CA,B}} + c_{\text{S}}V_{\text{S1}}.$$

因此

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}.$$

即使锰在中间过程发生还原或歧化, 这一衡算仍然成立, 因为这些过程只会重新分配锰的氧化态, 而不会改变总电子收支。

代入得

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5(0.0400)(0.01000) - (0.1000)(0.00490)}{10} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此

$$m_{\text{CA,B}} = (1.51 \times 10^{-4})(86.09) \text{ g} = \boxed{13.0 \text{ mg}}.$$

7.5 a

干燥后的二元沉淀是一种锰的氧化物。必须结合其质量和氧化能力确定组成。

设 n_{Mn} 和 n_{O} 分别表示沉淀中锰原子和氧原子的物质的量。氧的氧化数为 -2 , 因此将全部锰还原至 $+2$ 价需要

$$2n_{\text{O}} - 2n_{\text{Mn}}$$

摩尔电子。

硫代硫酸根的物质的量为

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3} = (0.1000)(0.0025) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

由于每摩尔硫代硫酸根对应一个电子当量,

$$2(n_{\text{O}} - n_{\text{Mn}}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

即

$$n_{\text{O}} = n_{\text{Mn}} + 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

由沉淀质量可得

$$54.94n_{\text{Mn}} + 16.00n_{\text{O}} = 0.0286,$$

其中物质的量以 mol 为单位, 质量以 g 为单位。代入得

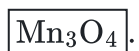
$$n_{\text{Mn}} = \frac{0.0286 - 16.00(1.25 \times 10^{-4})}{54.94 + 16.00} = 3.7496 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

$$n_{\text{O}} = 4.9996 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

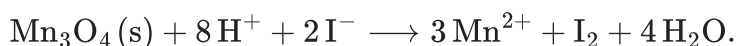
因此

$$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Mn}}} \approx \frac{4}{3},$$

由此确定沉淀为



其每个化学式单位含有一个锰(II)离子和两个锰(III)离子。它在碘量法测定中的溶解反应为



因此, 每摩尔该氧化物生成一摩尔碘, 并消耗两摩尔硫代硫酸根。根据

$$M(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 3(54.94) + 4(16.00) = 228.82 \text{ g mol}^{-1},$$

实测质量对应于

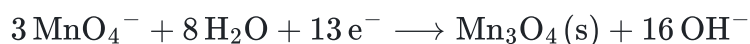
$$n(\text{Mn}_3\text{O}_4) = \frac{0.0286}{228.82} = 1.24989 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

预计消耗的硫代硫酸盐溶液体积为

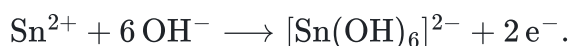
$$V_{\text{S}_2} = \frac{2(1.24989 \times 10^{-4})}{0.1000} = 2.4998 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \approx 2.5 \text{ cm}^3,$$

与实验观察一致。

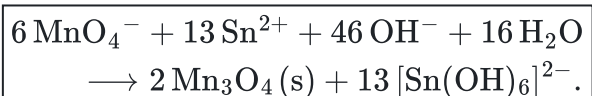
对于生成沉淀的反应, 半反应为



和



将这两个半反应分别乘以二和十三, 得到



这里, Sn^{2+} 表示净离子衡算中加入的待分析锡(II); 它在碱性溶液中的水解不改变电子转移的化学计量关系。

7.5 b

由沉淀反应方程式可得

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} n(\text{Mn}_3\text{O}_4).$$

利用实测沉淀质量,

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} \frac{0.0286}{228.82} = 8.12429 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此

$$m(\text{Sn}) = (8.12429 \times 10^{-4})(118.71) \text{ g} = \boxed{96.4 \text{ mg}}.$$

作为一致性检验, 沉淀中锰的物质的量为

$$3n(\text{Mn}_3\text{O}_4) \approx 0.375 \text{ mmol}$$

而最初加入的高锰酸根为 0.400 mmol。因此, 约有 0.0250 mmol 的高锰酸根过量剩余。

解答已与官方解答核对。

题目 8: 古菌独特的生命活动

古菌（或古细菌）是单细胞微生物。它们在分子水平上与细菌和真核生物存在显著差异。

甲胺与水的酶促反应是某些古菌的主要能量来源。在一项实验中, 将一株古菌置于 pH 7 的厌氧（无氧）条件下培养, 培养基以 $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ 为唯一能量来源。培养一段时间后, 对古菌培养物上方的气体取样并进行分析。发现气体含有两种物质 A 和 B, 二者的物质的量之比为 1:3（样品相对于 H_2 的密度为 12.0）。

8.1 计算混合物中 A 和 B 的体积分数（以 % 表示）。

8.2 若收集到的气体中不含氮原子, 确定 A 和 B。

8.3 用各物种的主要存在形式, 写出上述实验中甲胺与水发生酶促反应的方程式。

在许多能够利用甲胺的古菌中, 发现了含有 α -氨基酸 X 残基的酶。已知 X:

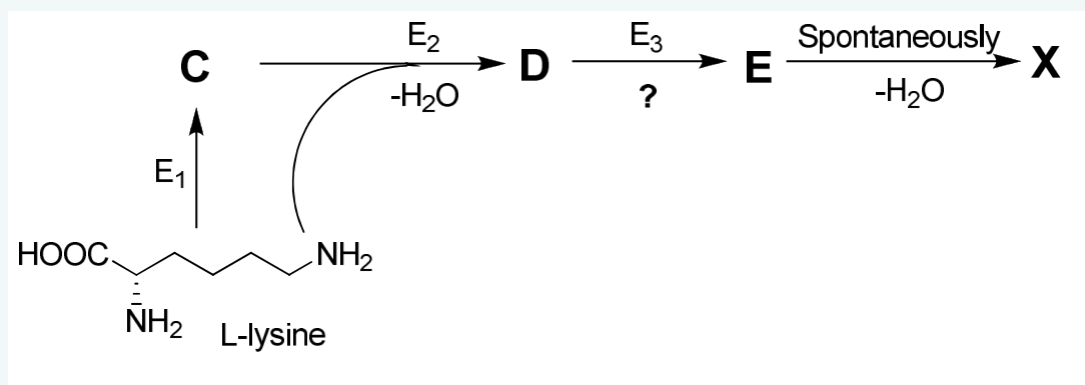
- 由 4 种元素的原子组成;
- 氧的质量分数为 18.8%;
- 具有唯一一种专属的 tRNA, 并在翻译过程中掺入古菌的蛋白质。

已确定氨基酸 L-赖氨酸（结构见下方反应示意图）是古菌中 X 的前体。X 中的所有碳原子和氮原子均来自两个起始赖氨酸分子。为阐明 X 的生物合成途径, 将不同同位素标记的 L-赖氨酸引入一个模型体系。结果汇总于下表。

L-赖氨酸的同位素组成	与 tRNA 结合的 X 残基 $[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}]$ 的摩尔质量（取整）, (g mol^{-1})
正常	238
所有碳均为 ^{13}C , 所有氮均为 ^{15}N	253
ϵ -氨基中的氮为 ^{15}N	239

8.4 确定 X 的分子式。

X 在古菌中按以下反应示意图进行生物合成 (E_1 、 E_2 和 E_3 为酶)：



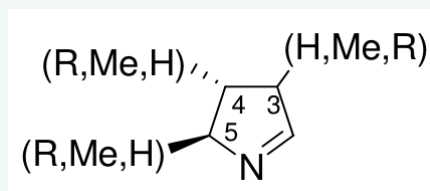
第一步中，赖氨酸转化为其构造异构体 (α -氨基酸 **C**)；**D** 含有一个肽键，**E** 含有一个甲酰基 $-\text{CHO}$ 。上述反应示意图中的所有反应系数均为 1。

8.5 i) 写出 **C**、**D** 和 **E** 的化学式。

ii) 从下列反应类型中选择 (打勾) 与酶 E_3 催化的反应相对应的**唯一**一项。

- ☐ 氧化脱氨
- ☐ 脱羧
- ☐ 分子间脱氨
- ☐ 羟基化
- ☐ 肽键水解

X 含有以下片段：



R 是一个质量较大的取代基 ($M > 100 \text{ g mol}^{-1}$)。第 3 个碳原子不是不对称碳原子。第 4 和第 5 个碳原子为立体中心。环中的所有碳原子都至少连接一个氢原子。每种取代基 (H、Me 和 R) 都只出现一次。

8.6 确定取代基 H、Me 和 R 的位置。

8.7 画出 **C** 和 **X** 的结构式，并标明立体化学细节。用 *R* 或 *S* 标注 **X** 的每个立体中心。

在古菌中，只有一个密码子负责将 **X** 残基掺入蛋白质。构成该密码子的含氮碱基共含有两个环外氨基和三个环外氧原子。



密码子中碱基的数目

下列 mRNA 编码序列片段含有使 X 残基掺入一种古菌酶的密码子:

8.9 a 利用遗传密码表，判断翻译此片段会使多少个氨基酸残基掺入该酶的肽链。

8.9 b 写出由此片段翻译得到的氨基酸序列。注意，该片段中含有不止一个 X 残基。

在下方方框中填写氨基酸缩写（从 N 端到 C 端）。

注意，方框数多于所需数量。若存在多种可能性，请全部写出，并用“/”分隔。若翻译在某个位置终止，请填写“STOP”，并将其右侧所有方框留空。

(a) 二十种氨基酸的 RNA 密码子

第二个碱基

46 / 53

第一个碱基	U	C	A	G	第三个碱基
A	Ile	Thr	Lys	Arg	A
A	Met (起始)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
G	Val	Ala	Asp	Gly	C
G	Val	Ala	Glu	Gly	A
G	Val	Ala	Glu	Gly	G

氨基酸缩写：

Ala = 丙氨酸

Arg = 精氨酸

Asp = 天冬氨酸

Asn = 天冬酰胺

Cys = 半胱氨酸

Glu = 谷氨酸

Gln = 谷氨酰胺

Gly = 甘氨酸

His = 组氨酸

Ile = 异亮氨酸

Leu = 亮氨酸

Lys = 赖氨酸

Met = 甲硫氨酸

Phe = 苯丙氨酸

Pro = 脯氨酸

Ser = 丝氨酸

Thr = 苏氨酸

Trp = 色氨酸

Tyr = 酪氨酸

Val = 缬氨酸

题目译自官方英文原文。

答案

- **8.1:** 体积分数为 $A = 25\%$ 、 $B = 75\%$ 。
- **8.2:** **A** 是二氧化碳- ^{13}C , $^{13}\text{CO}_2$, $\text{o}=[^{13}\text{C}]=\text{o}$; **B** 是甲烷- ^{13}C , $^{13}\text{CH}_4$, $[^{13}\text{CH}_4]$ 。
- **8.3:**



- 8.4: $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ 。X 是吡咯赖氨酸, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CCCCNC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}]\text{N}=\text{CC}[\text{C}@\text{H}]\text{C}(=\text{O})\text{O})$ 。
- 8.5 i: $\text{C} : \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$; $\text{D} : \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$; $\text{E} : \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ 。它们的名称和结构 SMILES 见解答。
- 8.5 ii: 氧化脱氨。
- 8.6: $3 : \text{H}$; $4 : \text{Me}$; $5 : \text{R}$ 。
- 8.7: C 是 (2*R*, 3*R*)-2,5-二氨基-3-甲基戊酸, $\text{N}[\text{C}@\text{H}]([\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{CCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。X 有三个立体中心: 赖氨酸的 α -碳为 *S* 构型, 环的 4 位和 5 位均为 *R* 构型。
- 8.8: A 勾选 1, C 勾选 0 或 1, G 勾选 0 或 1, U 勾选 1。C 和 G 中恰有一种存在。
- 8.9 a: 8 个氨基酸残基, 在该酶的编码片段中将 UGA 读作硒代半胱氨酸。
- 8.9 b: 从 N 端到 C 端:



这里 X 为吡咯赖氨酸, Sec 为硒代半胱氨酸。填写八个方框, 其余两个留空。

解答

8.1

在相同温度和压力下, 气体体积与物质的量成正比。因此

$$\phi_A = \frac{1}{1+3} \times 100\% = 25\%, \quad \phi_B = \frac{3}{1+3} \times 100\% = 75\%.$$

8.2

参比气体为氢气, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$ 。采用与题给数据相适应的整数原子质量,

$$\overline{M} = D_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 12.0 \times 2.00 = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

由于 $n_A : n_B = 1 : 3$,

$$\frac{M_A + 3M_B}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

底物为甲胺- ^{13}C , $[\text{C}^{13}\text{H}_3]\text{N}$ 。其中碳的氧化态为 -2 。歧化反应可将一个碳氧化为二氧化碳中的 $+4$ 价, 同时将三个碳还原为甲烷中的 -4 价: 前者释放六个电子, 另外三个碳各接受两个电子。

对于标记产物,

$$\begin{aligned} M(^{13}\text{CO}_2) &= 13 + 2(16) = 45 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(^{13}\text{CH}_4) &= 13 + 4(1) = 17 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

它们的平均摩尔质量为

$$\frac{45 + 3(17)}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1},$$

与测得的密度一致。因此 A 是标记的二氧化碳, B 是标记的甲烷, 其具体物质及 SMILES 如上所示。

8.3

在 pH 7 时，水溶液中的主要存在形式为甲铵离子而非甲胺、铵离子而非氨，以及碳酸氢根离子而非溶解的二氧化碳。

方程式中另外涉及的物种为：

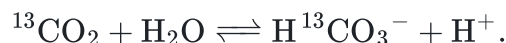
物种	名称	SMILES
$^{13}\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	甲铵离子- ^{13}C	[$^{13}\text{CH}_3$][NH_3^+]
H_2O	水	O
$\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$	碳酸氢根离子- ^{13}C	O[^{13}C](=O)[O-]
NH_4^+	铵离子	[NH_4^+]
H^+	氢离子，按惯例表示溶剂化质子	[H^+]

配平后的方程式为



两侧均含有四个碳原子、三十个氢原子、四个氮原子和三个氧原子；两侧的总电荷均为 +4。

气态氧化产物仍为二氧化碳。它与主要溶解形式之间的关系为



8.4

题目指定的与 tRNA 结合的残基为酰基 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}$ 。恢复为游离氨基酸需增加一个 OH 基团，其摩尔质量为 $17\ \text{g mol}^{-1}$ 。因此

$$M_X = 238 + 17 = 255\ \text{g mol}^{-1}.$$

α -氨基酸本身已含有 C、H、N 和 O，因此这四种元素就是其全部组成元素。其氧原子数为

$$n_{\text{O}} = \frac{0.188(255)}{16} = 2.996 \approx 3.$$

每用一个 ^{13}C 替代 ^{12}C ，或用一个 ^{15}N 替代 ^{14}N ，取整后的摩尔质量就增加 $1\ \text{g mol}^{-1}$ 。因此

$$n_{\text{C}} + n_{\text{N}} = 253 - 238 = 15.$$

两个赖氨酸分子最多提供十二个碳原子和四个氮原子。选择性标记两个起始 ε -氨基只使产物质量增加一个单位，因此这两个氮原子中恰有一个被保留。再计入两个可能保留的 α -氨基氮原子，可得

$$n_{\text{N}} \leq 3, \quad n_{\text{C}} \leq 12.$$

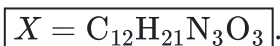
两者之和为十五，因此两者必定均达到各自的上限：

$$n_{\text{C}} = 12, \quad n_{\text{N}} = 3.$$

剩余质量来自氢：

$$n_{\text{H}} = \frac{255 - 12(12) - 3(14) - 3(16)}{1} = 21.$$

因此



检验氧的质量百分数：

$$\frac{48}{255} \times 100\% = 18.82\% \approx 18.8\%.$$

8.5 i

L-赖氨酸为 (2*S*)-2,6-二氨基己酸, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CCCCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ 。

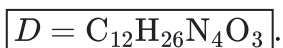
由于 **C** 是赖氨酸的构造异构体,



一分子 **C** 与一分子赖氨酸缩合, 脱去一分子水:



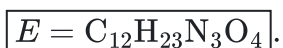
因此



由于 **E** 脱去一分子水生成 **X**,



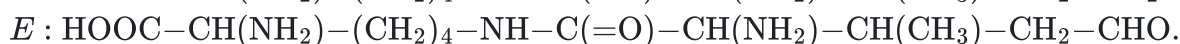
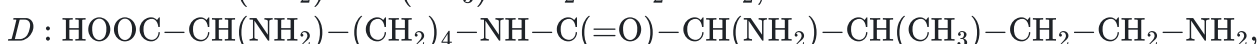
故



结合 8.6–8.7 中确定的立体化学, 其结构如下。这些 SMILES 表示中性的游离酸形式。

化合物	名称	SMILES
C	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,5-二氨基-3-甲基戊酸; 3-甲基-D-鸟氨酸	<chem>N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
D	N^ϵ -[(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,5-二氨基-3-甲基戊酰基]-L-赖氨酸	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
E	N^ϵ -[(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2-氨基-3-甲基-5-氧代戊酰基]-L-赖氨酸	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CC=O)C(=O)O</chem>

它们的连接关系可用以下结构简式表示:

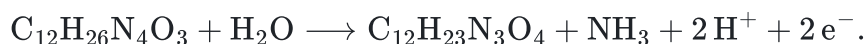


D 中的酰胺键将 **C** 的羧基与第二个赖氨酸分子的 ϵ -氨基连接起来。

8.5 ii

D 中末端的氨基变为 **E** 中的醛基。这是氧化脱氨。

用中性分子形式书写, 其氧化半反应为



这里 NH_3 为氨, N 。题目未指定电子受体。

随后, **E** 中保留的氨基在分子内进攻其醛基碳原子。缩合反应脱去水, 形成 **X** 的五元亚胺环。

8.6

3 位是饱和的环碳原子, 从该原子出发沿环的两个方向延伸的路径不同。若该位置连接甲基或 R 取代基, 就会形成具有立体异构性的次甲基碳原子。由于题目明确指出 3 位不是不对称碳原子, 因此该位置所示的取代基必须为 H, 使其成为亚甲基。

其余取代基 Me 和 R 占据 4 位和 5 位。

设想将最后形成亚胺的缩合反应逆向进行：2 位的亚胺碳变为醛基，而环氮变为连接在 5 位上的氨基。由于前体 **C** 是一种 α -氨基酸，其由羧基衍生的羰基必须直接连接在这个带氨基的碳原子上。因此，体积较大的甲酰胺取代基位于 5 位：



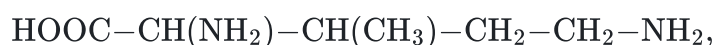
这是由赖氨酸衍生的甲酰胺取代基；用 [*] 标记其与环的连接位置，可表示为 [*]C(=O)NCCCC[C@H](N)C(=O)O。其组成为 C₇H₁₃N₂O₃，对应的摩尔质量约为 173 g mol⁻¹，符合题目给出的质量条件。

因此，



8.7

对于 **C**，所需结构为



构型为 $\boxed{2R, 3R}$ 。

其费歇尔投影式的准确描述为：将羧基置于顶端，CH₂CH₂NH₂ 链置于底端；在 C2 处将氨基置于右侧，在 C3 处将甲基置于右侧，两个中心的氢均位于左侧。其立体化学 SMILES 为 N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O。

对于 **X**，保持题图中所示五元环的取向：

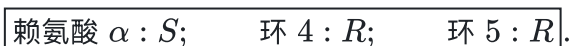
- 双键连接 N1 和 C2。
- C3 为亚甲基。
- C4 上的甲基通过虚线键相连，背向观察者。
- C5 上的 R 通过实楔形键相连，朝向观察者。
- 赖氨酸的 α -碳保留其 *S* 构型。

CIP 优先次序可确定环上各中心的构型：

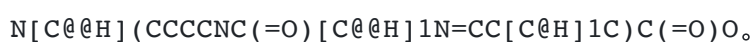
中心	优先次序，从高到低	构型
环 C4	经 C5 的环路径；经 C3 的环路径；甲基；H	<i>R</i>
环 C5	环 N；R 的羰基碳；环 C4；H	<i>R</i>
赖氨酸 α -碳	氨基 N；羧基碳；侧链碳；H	<i>S</i>

例如，在环 C5 处，羰基碳的比较列表为 (O, O, N)，其优先次序高于环 C4 的列表 (C, C, H)。

因此，**X** 为吡咯赖氨酸，其构型为



其完整的立体化学 SMILES 为



楔形键指定的是构型，并不要求环采取某一种固定构象。

8.8

四种碱基中各官能团的数目如下：

碱基	名称与 SMILES	环外氨基数	环外氧原子数
A	腺嘌呤, <chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>	1	0
C	胞嘧啶, <chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>	1	1
G	鸟嘌呤, <chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>	1	1
U	尿嘧啶, <chem>O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1</chem>	0	2

设它们在密码子中的数目为 a, c, g, u 。一个密码子含有三个碱基：

$$a + c + g + u = 3.$$

由两个氨基可得

$$a + c + g = 2,$$

故 $u = 1$ 。由三个氧原子可得

$$c + g + 2u = 3,$$

因此 $c + g = 1$ ，进而 $a = 1$ 。

填写后的表格为

含氮碱基	1	2	3	0 或 1	1 或 2
A	✓				
C				✓	
G				✓	
U	✓				

因此，该密码子含有一个 A、一个 U，以及一个 C 或一个 G。由此确定了组成，但尚未确定排列顺序。

8.9 a

X 的候选密码子必须恰好由 AUC 或 AUG 这组三个碱基按某种顺序排列而成。检查三个阅读框，前两个均不含具有上述任一组成的完整密码子。第三个阅读框给出

5' ... AA | UAG | AAU | UAG | CGG | AAC | AGA | GGG | UGA | C ... 3'.

UAG 出现两次，而 UGA 出现一次。由于只有一个密码子编码 X，且该片段中含有不止一个 X 残基，

X 的密码子 = UAG.

共有八个完整密码子。开头的 AA 和末尾的 C 属于不完整的密码子，不计入题目所求的残基数。

由于该片段属于此酶的编码序列，在该酶的编码片段中，最后一个完整密码子 UGA 被读作硒代半胱氨酸。因此

8 个氨基酸残基被掺入.

8.9 b

翻译结果为

完整密码子	残基
UAG	X, 吡咯赖氨酸
AAU	Asn
UGA	X, 吡咯赖氨酸

完整密码子	残基
CGG	Arg
AAC	Asn
AGA	Arg
GGG	Gly
UGA	Sec

因此，从 N 端到 C 端为



其余氨基酸的具体名称如下。SMILES 描述的是它们的中性游离氨基酸形式；掺入蛋白质后形成相应的肽残基。

缩写	名称	SMILES
Asn	L-天冬酰胺	<chem>N[C@@H](CC(=O)N)C(=O)O</chem>
Arg	L-精氨酸	<chem>N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O</chem>
Gly	甘氨酸	<chem>NCC(=O)O</chem>
Sec	L-硒代半胱氨酸，其 α -碳为 <i>R</i> 构型	<chem>N[C@@H](C[SeH])C(=O)O</chem>

在前八个答题方框中填入此序列，最后两个留空。

解答已与官方解答核对。