

IChO 2015

理论题与解答 · 阿塞拜疆巴库 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2015/

题目 1: 新型制冷剂与早已被遗忘的旧式制冷剂

在整个上个世纪，为制冷和空调系统选择制冷剂的问题一直受到科学家和技术人员的关注。有人提出，在此期间，制冷剂经历了四代发展。

氨被归为第一代制冷剂，曾用于大多数早期制冷装置。后来，氨被氯氟烃（CFCs）取代。氯氟烃是甲烷和乙烷中的氢原子被氟和氯取代后形成的衍生物。

位于巴库的“Bakkonditsioner”工厂投产了苏联首款批量生产的家用空调 BK-1500。这些空调使用第二代制冷剂二氟一氯甲烷 CHF_2Cl 。本题将从热力学角度比较各种制冷剂。



First air conditioner of Baku factory in souvenir shop in the Old City (“Icheri Sheher”).

老城（“Icheri Sheher”）一家纪念品商店中陈列的巴库工厂首款空调。

各种制冷剂的热力学性质：

制冷剂	“代”	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$ (280 K 时)	$C_{V(\text{gas})}/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21.3	26.7

续表：

CHF_2Cl	2	20.0	48.8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22.1	79
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19.1	120

考虑一个由 4 个步骤组成的模型制冷循环，其在压力 (p) – 内能 (U) 坐标系中的示意图如下。

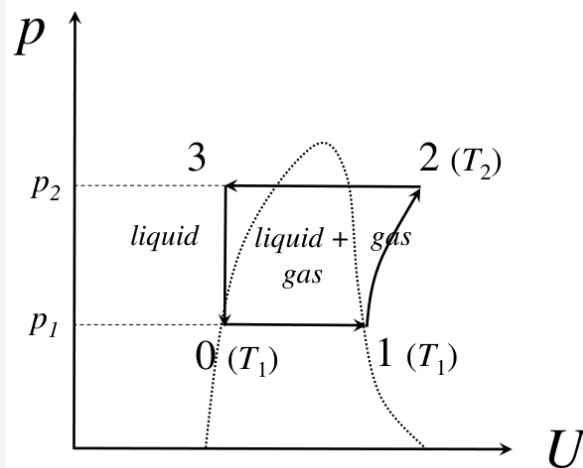


图 1。虚线表示相界线

在循环的第一步（图 1 中的线段 0-1），液态制冷剂在恒定压力 p_1 和温度 T_1 （沸腾温度）下沸腾，直至完全汽化。在这一步中，制冷装置从周围物体吸收热量。在第二步中，制冷剂经历可逆绝热压缩，温度升至 T_2 （线段 1-2）。随后，压缩后的制冷剂在冷凝器中于恒定压力 p_2 下冷却（线段 2-3），再返回初始状态（线段 3-0）。

设循环中有 1 摩尔制冷剂，初始时（点 0）完全为液态， $T_1 = 280 \text{ K}$ ， $T_2 = 380 \text{ K}$ ，并假设所有制冷剂的蒸气均表现为理想气体。各制冷剂的热力学性质列于上表。

1.1 分别计算氨和二氟一氯甲烷这两种制冷剂在换热过程中（线段 0-1）制冷装置吸收的热量 Q ，以及对其蒸气进行绝热压缩（线段 1-2）所需的功 W 。

1.2. 在绝热压缩步骤中，哪些量保持不变？请圈出。

$$U \quad H \quad S \quad G \quad V$$

为了比较采用不同参数和制冷剂的制冷循环的能效，引入性能系数（ COP ），其定义为从被冷却系统移走的热量与压缩机所做功之比： $COP = Q/W$ 。

1.3 计算氨和二氟一氯甲烷在所考虑循环中的 COP 值。

1.4 为什么家用制冷装置中的氨被氯氟烃取代？（仅选一项）

- a) 为了提高制冷循环的能效，
- b) 因为在相同条件下，氨的密度小于空气的密度，
- c) 出于用户安全方面的考虑。

当人们发现使用氯氟烃会对大气中起保护作用的臭氧层造成不可挽回的破坏后，便开始寻找能够替代氯氟烃的制冷剂。对臭氧层无害的第三代制冷剂随之出现，其典型代表是氟代烷烃。

1.5 氯氟烃破坏臭氧层的原因是什么？（仅选一项。）

- a) 臭氧分子容易与 $C-F$ 键发生加成，
- b) $C-F$ 键容易在辐射作用下断裂，形成自由基，
- c) 臭氧分子容易与 $C-Cl$ 键发生加成，
- d) $C-Cl$ 键容易在辐射作用下断裂，形成自由基。

1.6 然而，根据 1997 年《京都议定书》，氟代烷烃也必须被替代，因为它们会在大气中积累并迅速吸收红外辐射，导致大气温度升高（温室效应）。人们已提出使用第四代制冷剂，如 2,3,3,3-四氟丙烯 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ，并正将其投入使用。为什么这种化合物对温室效应的增强作用小于氟代烷烃？（仅选一项）

- a) 它的反应活性更高，更容易分解，
- b) 它容易与臭氧反应，
- c) 它在水中的溶解度更大。

1.7 计算第三代和第四代的两种制冷剂—— $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ——在上述制冷循环中的 COP 值。与 CHF_2Cl 相比，能效是否有所提高？选择“是”或“否”。

与家用电器不同，工业制冷系统通常仍使用氨。氨既不会加剧温室效应，也不会破坏臭氧层。工业装置可能体积庞大且造价高昂。在建造前，应考虑各种因素，对其进行仔细建模。在实际系统中，与环境换热开始时，部分制冷剂处于气相（下图中的点 0）；而在换热结束时（点 1），制冷剂的温度总是高于沸点，处于过热状态。

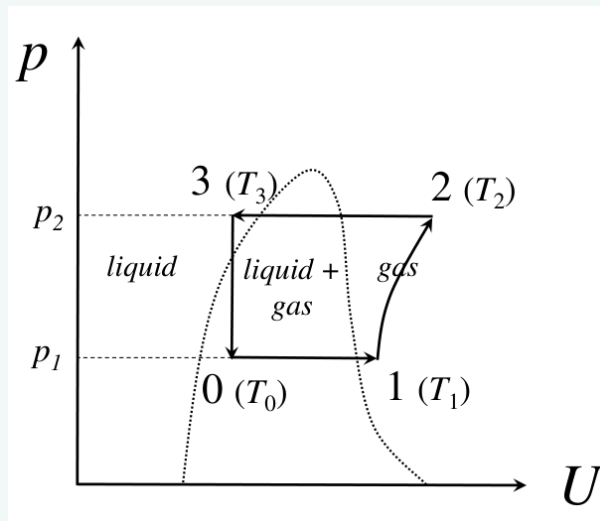


图 2。虚线表示相界线

考虑一个含有 1 摩尔氨的循环。氨的热力学性质如下：汽化焓 $\Delta H_{\text{vap}} = 23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，对应温度为 $T_{\text{vap}} = 239.8 \text{ K}$ （1 bar 压力下的沸腾温度）。液相热容为 $C_{V(\text{liq})} = 77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，气相热容为 $C_{V(\text{gas})} = 26.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。假设热容与温度无关，且蒸气表现为理想气体。氨的饱和蒸气压与温度的关系可用下列经验方程描述：

$$\log(p/\text{bar}) = 4.87 - 1114/(T/\text{K} - 10.4).$$

在循环的第一步（图 2 中的线段 0-1），处于平衡的液态制冷剂及其蒸气的混合物在恒定压力 $p_1 = 3.0 \text{ bar}$ 下从环境吸热。制冷剂完全汽化，并过热至温度 $T_1 = 275 \text{ K}$ 。在过程开始时（点 0），气态氨的摩尔分数为 $x = 0.13$ 。

1.8 计算制冷剂的初始温度 T_0 、体积变化 ΔV 以及制冷装置在这一步中吸收的热量 Q 。请注意， ΔH_{vap} 随温度的变化不能忽略。随后，制冷剂经历可逆绝热压缩，温度升至 $T_2 = 393 \text{ K}$ （线段 1-2）。

1.9 求压缩所需的功 W 和系统的 COP 。如果你未能在 4.1 中求出 Q ，请使用 $Q = 20.15 \text{ kJ}$ 。

在下一步，即图中线段 2-3 所对应的过程中，压缩后的制冷剂在冷凝器中恒压冷却。随后，它通过不做功的绝热膨胀返回初始状态（线段 3-0）。

1.10 确定制冷剂在冷凝器中冷却至点 3 时的温度 T_3 。

生产制冷装置时必须考虑气候因素。如果冷凝器由环境空气冷却，则温度 T_3 会随着空气温度的升高而升高。

1.11 如果 T_3 升高，而 T_0, T_1, T_2 保持不变， COP 将如何变化？

- a) 增大，
- b) 保持不变，
- c) 减小。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 氨， NH_3 ，SMILES N: $Q = 21.3 \text{ kJ}$ ， $W = 2.67 \text{ kJ}$ 。二氟一氯甲烷， CHF_2Cl ，SMILES FC(F)Cl : $Q = 20.0 \text{ kJ}$ ， $W = 4.88 \text{ kJ}$ 。
- 1.2 仅圈出 S 。
- 1.3 $\text{COP}_{\text{NH}_3} = 7.98$ ； $\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = 4.10$ 。
- 1.4 c) 出于用户安全方面的考虑。
- 1.5 d) 辐射使 $\text{C}-\text{Cl}$ 键断裂，形成自由基。
- 1.6 a) 它的反应活性更高，更容易分解。
- 1.7 1,1,1,2-四氟乙烷， $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ，SMILES FCC(F)(F)F : $\text{COP} \approx 2.80$ ，否。2,3,3,3-四氟丙-1-烯， $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ，SMILES C=C(F)C(F)(F)F : $\text{COP} \approx 1.59$ ，否。
- 1.8 $T_0 \approx 264 \text{ K}$ ， $\Delta V \approx +6.67 \text{ L}$ ， $Q \approx 19.82 \text{ kJ}$ 。
- 1.9 $W \approx 3.15 \text{ kJ}$ ， $\text{COP} \approx 6.29$ 。
- 1.10 $T_3 \approx 298 \text{ K}$ 。
- 1.11 c) 减小。

解答

规定 $W > 0$ 表示对制冷剂做功，并取

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

所有热量和功的数值均对应题设的 $n = 1 \text{ mol}$ 。对于液体，采用题目隐含的近似，即液体体积可忽略且不可压缩，因此其内能与压力无关，且 $C_{p,\text{liq}} \simeq C_{V,\text{liq}}$ 。

1.1

恒压汽化过程中，吸收的热量等于焓变：

$$Q = n\Delta H_{\text{vap}}.$$

绝热压缩过程中， $q = 0$ 。因此，由热力学第一定律得

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

这里，

$$T_2 - T_1 = 380 - 280 = 100 \text{ K}.$$

因此：

制冷剂	吸收的热量 Q	压缩功 W
氨, NH_3	21.3 kJ	$(1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 2.67 \text{ kJ}$
二氟一氯甲烷, CHF_2Cl	20.0 kJ	$(1 \text{ mol})(48.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 4.88 \text{ kJ}$

1.2

该压缩过程既可逆又绝热。因此,

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0.$$

所以, 仅圈出 S 。

温度升高使 U 和 H 增大, 压缩使 V 减小, 而 G 并不保持不变。

1.3

根据定义,

$$\text{COP} = \frac{Q}{W}.$$

对于氨,

$$\text{COP}_{\text{NH}_3} = \frac{21.3}{2.67} = 7.98.$$

对于二氟一氯甲烷,

$$\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = \frac{20.0}{4.88} = 4.10.$$

性能系数是无量纲量。

1.4

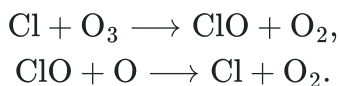
正确选项是 **c)**, 出于用户安全方面的考虑。

氨有毒且具有强烈刺激性, 因此泄漏到有人居住的房间中会带来危险。替代制冷剂在家用场景下具有更好的安全性。计算得到的性能系数并不支持将提高能效作为替代氨的原因。

1.5

正确选项是 **d)**。

紫外辐射可使 $\text{C}-\text{Cl}$ 键发生均裂: 两个成键电子分别归属于两个碎片, 从而产生氯自由基。氯自由基参与催化破坏臭氧的循环, 例如



将这两个方程相加, 得到



氯在反应中再生, 因此能够继续破坏更多臭氧分子。

该循环中的物种为氯原子 / 自由基, SMILES `[c1]`; 臭氧, SMILES `[O-][O+]=O` (一种共振式表示); 一氧化氯自由基, SMILES `[O]c1`; 氧气, SMILES `O=O`; 以及原子氧, SMILES `[O]`。这些方程表示催化反应序列; 均裂时的电子移动已在上文说明。

1.6

正确选项是 **a**)。

2,3,3,3-四氟丙-1-烯, $\text{C}=\text{C}(\text{F})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, 含有碳碳双键, 为其在大气中的降解提供了活性反应位点。它在大气中的寿命较短, 限制了其积累, 因此减小了它对温室效应的贡献。

这种烯烃不能用 E/Z 标记, 因为双键的一个碳原子上连接着两个氢原子。

1.7

对于第一个模型循环中的每一种制冷剂,

$$\text{COP} = \frac{n\Delta H_{\text{vap}}}{nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)}.$$

对于 1,1,1,2-四氟乙烷,

$$W = (1 \text{ mol})(79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 7.9 \text{ kJ},$$

$$\text{COP}_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = \frac{22.1}{7.9} \approx 2.80.$$

对于 2,3,3,3-四氟丙-1-烯,

$$W = (1 \text{ mol})(120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 12.0 \text{ kJ},$$

$$\text{COP}_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2} = \frac{19.1}{12.0} \approx 1.59.$$

两者均低于二氟一氯甲烷的数值 4.10。因此, **两种制冷剂均选择“否”**。

1.8

初始时, 液体与蒸气处于平衡, 因此 T_0 是 3.0 bar 下的饱和温度。将经验方程中的对数取为以 10 为底,

$$\log_{10}(3.0) = 4.87 - \frac{1114}{T_0/\text{K} - 10.4}.$$

于是,

$$T_0 = \left(10.4 + \frac{1114}{4.87 - \log_{10}(3.0)} \right) \text{K} = 263.992 \text{ K}.$$

因此,

$$T_0 \approx 264 \text{ K}.$$

初始时, $xn = 0.13 \text{ mol}$ 为气态。忽略液体体积,

$$V_0 = \frac{xnRT_0}{p_1}.$$

在点 1, 所有制冷剂均为气态:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}.$$

代入 $p_1 = 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$,

$$V_0 = 0.951 \text{ L}, \quad V_1 = 7.621 \text{ L}.$$

因此,

$$\Delta V = \frac{nR(T_1 - xT_0)}{p_1} = 6.670 \times 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$$\Delta V \approx +6.67 \text{ L.}$$

为计算热量，首先将汽化焓修正至 T_0 。对于理想气体，

$$C_{p,\text{gas}} = C_{V,\text{gas}} + R = 35.014 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

取 $C_{p,\text{liq}} \simeq 77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，由基尔霍夫关系式得

$$\Delta H_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{vap}}) + (C_{p,\text{gas}} - C_{p,\text{liq}})(T_0 - T_{\text{vap}}).$$

代入数值，

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}}(T_0) &= 23.35 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad + (-0.041986 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(263.992 - 239.8) \text{ K} \\ &= 22.334 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

只有初始为液态的部分，即 $1 - x = 0.87$ ，需要汽化。随后，全部一摩尔蒸气从 T_0 加热至 T_1 。在恒压条件下，

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

因此，

$$\begin{aligned} Q &= (0.87 \text{ mol})(22.334 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad + (1 \text{ mol})(0.035014 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(275 - 263.992) \text{ K} \\ &= 19.816 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

于是，

$$Q \approx 19.82 \text{ kJ.}$$

用能量平衡进行独立核验，

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = 17.815 \text{ kJ}, \quad p_1 \Delta V = 2.001 \text{ kJ},$$

所以 $Q = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + p_1 \Delta V = 19.816 \text{ kJ}$ 。

1.9

对于绝热压缩，

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

于是，

$$W = (1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(393 - 275) \text{ K} = 3150.6 \text{ J}.$$

因此，

$$W \approx 3.15 \text{ kJ},$$

$$\text{COP} = \frac{19.816}{3.1506} \approx 6.29.$$

若使用题目给出的备用值 $Q = 20.15 \text{ kJ}$ ，则会得到 $\text{COP} \approx 6.40$ 。

1.10

对于题目规定的返回步骤 $3 \rightarrow 0$ ，热量和功均为零。因此，

$$U_0 - U_3 = q_{3 \rightarrow 0} + w_{3 \rightarrow 0} = 0,$$

所以

$$U_3 = U_0.$$

在点 3，制冷剂为液态。在点 0，制冷剂中蒸气所占的分数为 x ，因此其内能为

$$U_0 = nU_{m,\text{liq}}(T_0) + nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

于是，

$$nC_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0) = nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

忽略液体体积，并将蒸气视为理想气体，

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_0) - RT_0.$$

因此，

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = 22.334 - \frac{8.314(263.992)}{1000} = 20.139 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

由此得到

$$T_3 = T_0 + \frac{x\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}{C_{V,\text{liq}}},$$
$$T_3 = 263.992 \text{ K} + \frac{0.13(20139 \text{ J mol}^{-1})}{77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 297.994 \text{ K}.$$

因此，

$$\boxed{T_3 \approx 298 \text{ K}.}$$

1.11

正确选项是 **c)**，减小。

在 T_0 固定时，由返回步骤的能量平衡得

$$x = \frac{C_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0)}{\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}.$$

因此，升高 T_3 会使初始蒸气分数 x 增大。该分数不再固定为 0.13。

吸收的热量为

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

当 T_0 和 T_1 固定时，增大 x 会使 Q 减小，因为剩余可供汽化的液体减少了。同时，

$$W = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)$$

保持不变，因为 T_1 和 T_2 没有变化。因此，

$$\boxed{\text{COP} = Q/W \text{ 减小}.}$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：化学反应的耦合



I. Prigogine (左)



N. Shilov



W. Ostwald

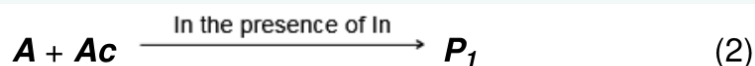
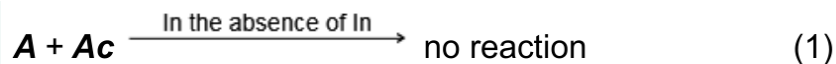
当体系中的一个反应使另一个反应得以进行时，就称这两个反应发生了耦合。1977 年诺贝尔化学奖得主 Ilya Prigogine 在其著作中广泛使用了“耦合反应”这一概念。反应耦合是包括人体在内的生命系统的一个基本特征。

一个反应是如何使另一个反应发生的呢？本题将讨论几种可能的耦合机制。

(I) “化学耦合”

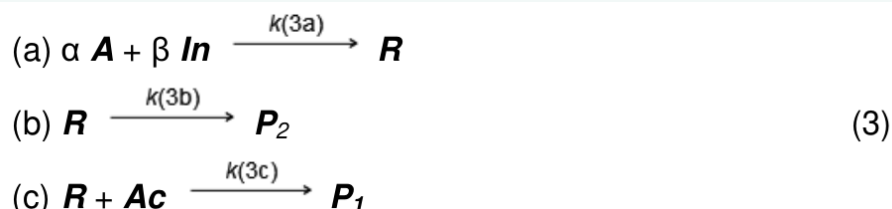
《论化学耦合》是俄罗斯化学家 N. Shilov 于 1905 年通过答辩的学位论文的题目。N. Shilov 是著名教授 W. Ostwald 的研究生。Shilov 博士描述了以下一组反应。

物质 A 不与 Ac 反应。然而，在第三种试剂（称为诱导剂） In 存在时， A 与 Ac 会发生反应：



In 不是催化剂！它的浓度在反应过程中降低。

按照 Shilov 提出的反应机理，*Ac* 并不与 *A* 本身反应，而是与 *A* 和 *In* 反应生成的中间产物 *R* 反应。*R* 还会发生另一竞争反应，生成 *P*₂。



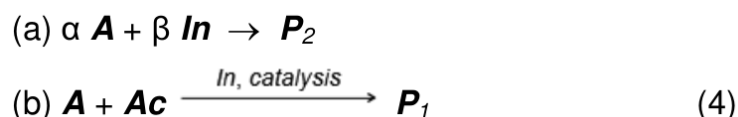
α 和 β 是化学计量系数。其余化学计量系数以及这三个反应中对各反应物的反应级数均为一。

在 Shilov 的实验中，当 $[In]_0 = \text{const}$ 时，随着初始浓度 $[Ac]_0$ 增大，*Ac* 与 *In* 的消耗量之比 $I = \Delta n_{Ac} / \Delta n_{In}$ 逐渐增大并趋于一个恒定值。

2.1 当 $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$ 时，*I* 的这一极限恒定值是多少？

2.2 推导 *I* 的表达式，必要时可采用稳态近似。绘出 $[Ac]_0 = \text{const}$ 时 *I* 随 $[In]_0$ 变化的曲线。假设 *In* 被完全消耗，且 *Ac* 过量。

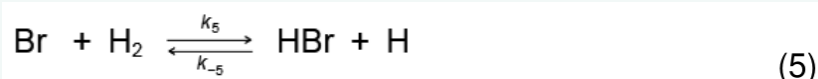
如果 Shilov 的机理不成立，而 *In* 是反应 (2) 的常规催化剂，那么 *In* 同时与 *A* 反应，其浓度降低。此时的反应机理如下：



2.3 对于反应机理 (4)，当 $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$ 时，*I* 的极限值是多少？

(II) “动力学耦合”

气相反应

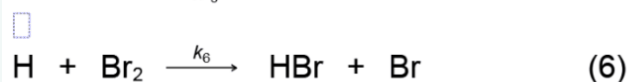
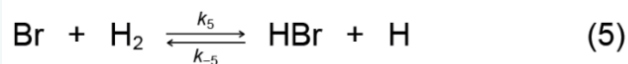


的标准吉布斯能为正，在 $T = 600 \text{ K}$ 时， $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

2.4 在此温度下，当 H_2 和 HBr 的分压均为标准压力、 H 和 Br 的分压相等时，正、逆反应速率之比 r_5/r_{-5} 是多少？

(如果你未能回答此问，请在后续计算中使用参考值 $r_5/r_{-5} = 3.14 \times 10^{-7}$ 。)

由于体系中同时发生反应 (6)，反应 (5) 得以沿正向进行：



k_5 , k_{-5} , k_6 分别为反应 (5) 的正、逆反应和反应 (6) 的正反应速率常数。

这就是两个反应的动力学耦合。

令中性分子的分压保持标准值 $p(\text{H}_2) = p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr}) = 1 \text{ bar}$, 自由基的分压 $p(\text{H})$, $p(\text{Br})$ 达到稳态值。速率常数 k_6 为 k_{-5} 的 10 倍。

2.5 计算上述条件下的 $\Delta G(5)$ 和 r_5/r_{-5} 。

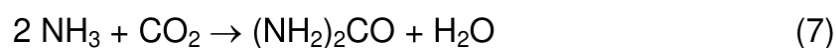
(III) “热力学第二定律对耦合的限制”

根据热力学第二定律, 两个同时发生的化学反应应使体系的吉布斯能 G_{Syst} 降低,

$$\frac{\Delta G_{\text{syst}}}{\Delta t} < 0$$

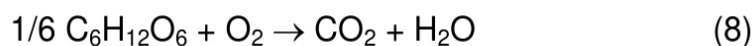
其中一个反应的吉布斯能可以为正, 但仍可由于与第二个反应耦合而沿正向进行。第二个反应的吉布斯能必须为负, 而且必须满足热力学第二定律的要求! 考虑下面的例子。

假设在特定条件下的尿素合成反应



$$(\Delta G(7) = 46.0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

与葡萄糖的完全氧化反应 (在相同条件下) 发生耦合



$$\Delta G(8) = -481.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$r(8) = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

这两个反应均以示意形式给出。不考虑其他反应。

2.6 如果反应 (7) 与反应 (8) 耦合, 热力学第二定律所允许的反应 (7) 的最大速率是多少?

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: $I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}$.
- 2.2: 当 Ac 过量, 使得 $[Ac] \approx [Ac]_0$ 时,

$$I \approx \frac{k(3c)[Ac]_0}{\beta(k(3b) + k(3c)[Ac]_0)}.$$

在此近似下, I 随 $[In]_0$ 变化的曲线为水平直线。

- 2.3: 在题目所设想的一级催化模型中, $I \rightarrow \infty$.
- 2.4: $\frac{r_5}{r_{-5}} = 1.8 \times 10^{-6}$.
- 2.5: $\frac{r_5}{r_{-5}} = 11$, $\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 2.6: 速率的上限为

$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

要使吉布斯能严格降低, 速率必须小于未经舍入的上限。

解答

符号 A, Ac, In, R, P_1, P_2 代表未指明的物质。特别地, 此处的 Ac 和 In 是标记, 并非元素铜和铟。根据所提供的信息, 无法确定这些物质的结构和 SMILES。

2.1

反应 (3a) 每发生一次, 就消耗 β 个单位的 In , 并生成一个单位的中间体 R 。该中间体或者生成 P_2 , 不消耗 Ac ; 或者生成 P_1 , 消耗一个单位的 Ac 。

因此, 在全部中间体反应完毕后,

$$\Delta n_{In} = \beta(n_{P_1} + n_{P_2}), \quad \Delta n_{Ac} = n_{P_1}.$$

于是

$$I = \frac{1}{\beta} \frac{n_{P_1}}{n_{P_1} + n_{P_2}} \leq \frac{1}{\beta}.$$

当 $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ 时, Ac 捕获 R 的过程在与 P_2 生成过程的竞争中占据压倒性优势。因此,

$$I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}.$$

2.2

记

$$k_a = k(3a), \quad k_b = k(3b), \quad k_c = k(3c).$$

由于题目给出的反应级数均为一, 三个步骤的速率为

$$v_a = k_a[A][In], \quad v_b = k_b[R], \quad v_c = k_c[R][Ac].$$

化学计量系数 α 和 β 并不作为这些速率方程中的指数。

对中间体采用稳态近似, 得到

$$\frac{d[R]}{dt} = k_a[A][In] - k_b[R] - k_c[R][Ac] \approx 0,$$

因此

$$[R] \approx \frac{k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

消耗速率为

$$-\frac{d[In]}{dt} = \beta k_a[A][In]$$

以及

$$-\frac{d[Ac]}{dt} = k_c[Ac][R] \approx \frac{k_c[Ac] k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

因此，两者之比为

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} \approx \frac{k_c[Ac]}{\beta(k_b + k_c[Ac])}.$$

当 Ac 足够过量，可取 $[Ac] \approx [Ac]_0$ 时，这一比值在整个反应过程中保持恒定。积分并利用 In 被完全消耗这一条件，得到

$$\Delta[Ac] \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} [In]_0.$$

在体积恒定时，浓度减少量之比等于物质的量消耗量之比，因此

$$I \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} = \frac{1}{\beta} \frac{[Ac]_0}{k_b/k_c + [Ac]_0}.$$

当 $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ 时，此表达式趋于 $1/\beta$ ，与 2.1 的结果一致。

绘制所要求的曲线时，以 $[In]_0$ 为横轴、 I 为纵轴。在

$$I = \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)}.$$

处画一条水平直线。该直线适用于 $[In]_0$ 为正且 Ac 可视为保持恒定的范围。在恰好 $[In]_0 = 0$ 时，消耗量之比无定义；其右极限仍为该水平直线的高度。

2.3

在机理 (4) 中，生成产物的催化反应使 In 再生。因此，一定量的 In 在通过反应 (4a) 损失之前，可以反复促成 Ac 的消耗。

按照通常的一级催化解释，写出

$$v_{\text{loss}} = k_{\text{loss}}[A][In], \quad v_{\text{cat}} = k_{\text{cat}}[A][Ac][In].$$

只有损失反应消耗 In ，因此

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} = \frac{v_{\text{cat}}}{\beta v_{\text{loss}}} = \frac{k_{\text{cat}}[Ac]}{\beta k_{\text{loss}}}.$$

随着受体浓度无限增大，生成产物的反应相对于诱导剂损失过程越来越占优势：

$$\lim_{[Ac]_0 \rightarrow \infty} I = \infty.$$

对于这一催化机理，不存在 $1/\beta$ 这样的化学计量上限。

2.4

配平后的反应为



本问及下一问涉及的物种为：

物种	SMILES
氢分子, H_2	$[\text{H}][\text{H}]$

物种	SMILES
溴化氢, HBr	[H]Br
溴分子, Br ₂	BrBr
氢原子, H	[H]
溴原子, Br	[Br]

孤立的氢原子和溴原子均为自由基。

对于正向和逆向基元反应,

$$r_5 = k_5[\text{Br}][\text{H}_2], \quad r_{-5} = k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}].$$

定义无量纲反应商

$$Q_5 = \frac{(p(\text{HBr})/p^\circ)(p(\text{H})/p^\circ)}{(p(\text{Br})/p^\circ)(p(\text{H}_2)/p^\circ)}.$$

由于正、逆反应步骤均涉及两个气体粒子,

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{K_5}{Q_5}, \quad K_5 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(5)}{RT}\right).$$

由给定的分压可得 $Q_5 = 1$ 。取 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \exp\left[-\frac{66\,000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(600 \text{ K})}\right] = 1.7947 \times 10^{-6}.$$

于是

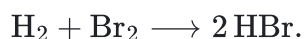
$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} \approx 1.8 \times 10^{-6}.$$

2.5

附加步骤配平后为



将正向反应 (5) 与反应 (6) 相加, 可消去自由基:



在稳态下, 氢原子的生成与消耗达到平衡:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = r_5 - r_{-5} - r_6 = 0.$$

因此,

$$r_5 = r_{-5} + r_6.$$

由于 $p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr})$, 在同一温度下它们的浓度相等。因此,

$$\frac{r_6}{r_{-5}} = \frac{k_6[\text{H}][\text{Br}_2]}{k_{-5}[\text{H}][\text{HBr}]} = \frac{k_6}{k_{-5}} = 10.$$

由此可得

$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} = 1 + 10 = 11.}$$

利用 $r_5/r_{-5} = K_5/Q_5$, 稳态反应商为

$$Q_5 = \frac{K_5}{11}.$$

因此，实际反应吉布斯能为

$$\begin{aligned}\Delta G(5) &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln Q_5 \\ &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln K_5 - RT \ln 11 \\ &= -RT \ln 11.\end{aligned}$$

代入数值得

$$\Delta G(5) = -(8.314)(600) \ln 11 \text{ J mol}^{-1} = -11.9617 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

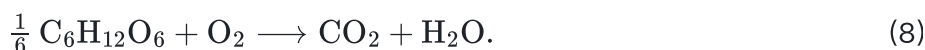
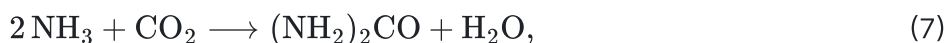
故

$$\boxed{\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}.}$$

反应 (6) 消耗氢原子并生成溴原子，从而降低 Q_5 。因此，尽管反应 (5) 的**标准**吉布斯能为正，但在耦合条件下，其**实际**吉布斯能为负。

2.6

按照题目采用的化学计量基准，配平后的反应为



其中涉及的分子物种为：

物种	SMILES
氨, NH_3	N
二氧化碳, CO_2	O=C=O
尿素, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	NC(=O)N
水, H_2O	O
氧气, O_2	O=O
葡萄糖, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 以开链 D-葡萄糖表示	O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO

葡萄糖的 SMILES 指定的是开链 D 型的构型，而非某一特定构象或环状异头体。这些区别不影响使用题目所给吉布斯能进行的计算。

对于恒温恒压下同时发生的反应，

$$\frac{1}{V} \frac{dG_{\text{syst}}}{dt} = r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8).$$

题目给出的要求为

$$r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8) < 0.$$

代入可得

$$r_7(46.0 \text{ kJ mol}^{-1}) < (6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1})(481.2 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

于是

$$r_7 < \frac{481.2}{46.0} (6.0 \times 10^{-8}) = 6.2765 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

按题目所给速率的精度，速率的上限为

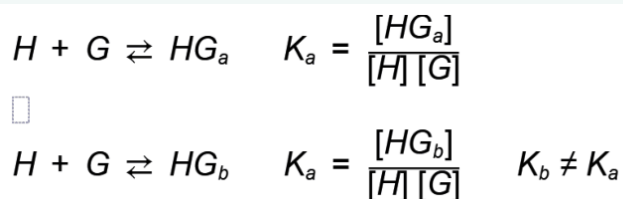
$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

在未经舍入的极限值处，两个反应对吉布斯能变化的贡献恰好抵消。要使吉布斯能严格降低，速率必须更小。无需额外引入因子六： $r(8)$ 和 $\Delta G(8)$ 均对应于按所写形式表示的反应 (8)。

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。

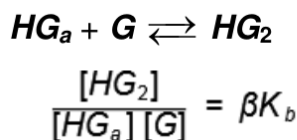
题目 3：两个结合中心——竞争还是协同？

生物体内的许多化学反应涉及“主-客体”配合物的形成，其中主体分子可逆地结合一个或多个客体分子。考虑一个具有两个结合中心的主体分子 H，将这两个中心记为 a 和 b ，它们对客体分子 G 的亲合力不同：



其中， HG_a 和 HG_b 分别表示客体结合在 a 中心和 b 中心的配合物。 K_a 和 K_b 分别为中心 a 和 b 的结合常数，方括号表示物质的量浓度。

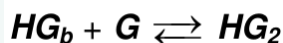
一个 G 分子与 H 结合后，可能改变第二个中心的结合能力。这种变化用“相互作用因子” β 描述，它反映一个结合中心对另一个结合中心的影响，定义如下：



其中， HG_2 为两个中心均已结合客体的配合物。

3.1 确定与结合中心之间三种可能的相互作用方式对应的 β 取值范围（必要时给出单一数值）：a) 协同（一个中心的结合促进后续结合）；b) 竞争（第一次结合使第二次结合更困难）；c) 独立（无相互作用）。

3.2 求下列过程的平衡常数：

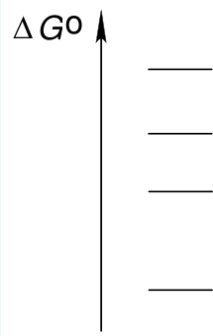


用结合常数和相互作用因子表示结果。

3.3 配制溶液时，初始浓度为 $[H]_0 = 1$ 和 $[G]_0 = 2$ 。反应完成后，H 的浓度降至初始值的十分之一，G 的浓度降至初始值的四分之一。对于这对主体和客体， $K_b = 2K_a$ 。确定溶液中所有其他物种的浓度，并求出结合常数 K_a 和因子 β 。

注：如果你未能回答本问，在后续计算中使用参考值 $K_a = 3.14$ 和 $\beta = 2.72$ 。

3.4 将主体 H 及所有主-客体配合物由 H 和 G 形成时的标准摩尔生成吉布斯能按正确顺序排列。在下图的每条横线旁写出相应的化学式。



3.5 向 1 摩尔 H 中加入一定量的 G，将混合物溶于水，得到 1 升溶液。溶液中两个中心均已结合客体的分子 HG_2 的数目，等于仅一个中心结合客体的分子 HG 的总数。求 G 的初始物质的量（以 mol 为单位）。常数 K_a 、 K_b 和因子 β 与第 3.3 问相同。

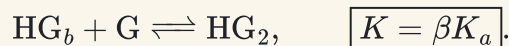
3.6 在以下情况下，溶液的平衡组成如何：a) $\beta = 0$ ；b) β 非常大 ($\beta \rightarrow \infty$)。常数 K_a 、 K_b 以及 H 和 G 的初始浓度均与第 2.1 问相同。

题目译自官方英文原文。

答案

- **3.1** (a) 协同： $\beta > 1$ 。 (b) 竞争： $0 \leq \beta < 1$ ，其中 $\beta = 0$ 表示完全排斥第二个客体的结合。 (c) 独立： $\beta = 1$ 。

- **3.2**



- **3.3**

$$[\text{HG}_a] = 0.10, \quad [\text{HG}_b] = 0.20, \quad [\text{HG}_2] = 0.60 \quad (\text{mol L}^{-1})$$

$$K_a = 2 \text{ L mol}^{-1}, \quad K_b = 4 \text{ L mol}^{-1}, \quad \beta = 3.$$

- **3.4** 将四条横线从上到下依次标记为：



- **3.5**

$$n_0(\text{G}) = \frac{11}{8} \text{ mol} = 1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}.$$

- **3.6** 将“第 2.1 问”理解为第 3.3 问，平衡浓度为：

物种	(a) $\beta = 0$, mol L^{-1}	(b) $\beta \rightarrow \infty$, mol L^{-1}
H	0.1287	0
G	1.1287	0
HG_a	0.2904	0
HG_b	0.5809	0
HG_2	0	1

解答

所涉及的物种为游离主体 H、游离客体 G、分别在位点 a 和 b 结合一个客体的主-客体配合物 HG_a 和 HG_b ，以及结合两个客体的主-客体配合物 HG_2 。这些只是抽象的分子标记：题目没有提供分子的连接关系，因此无法为它们指定可用于识别结构的 SMILES。

令

$$h = [\text{H}], \quad g = [\text{G}], \quad x = [\text{HG}_a], \quad y = [\text{HG}_b], \quad z = [\text{HG}_2].$$

由结合平衡可得

$$x = K_a h g, \quad y = K_b h g,$$

以及

$$z = \beta K_b x g = \beta K_a K_b h g^2.$$

由主体和客体的物料守恒可得

$$\boxed{H_T = h + x + y + z}, \quad \boxed{G_T = g + x + y + 2z},$$

其中 $H_T = [\text{H}]_0$, $G_T = [\text{G}]_0$ 。系数 2 表示每个 HG_2 中含有两个客体分子。

3.1

对于位点 b 上的结合，两个相关反应为



以及



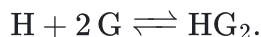
因此， β 比较的是位点 a 被占据时位点 b 的亲合力与位点 a 空置时位点 b 的亲合力：

- **协同**： $\beta K_b > K_b$ ，因此 $\beta > 1$ 。
- **竞争**： $\beta K_b < K_b$ ，因此 $0 \leq \beta < 1$ 。
- **独立**： $\beta K_b = K_b$ ，因此 $\beta = 1$ 。

通常，有限的平衡常数为正值。第 3.6 问明确考虑的 $\beta = 0$ 是完全禁止结合两个客体的极限情形。

3.2

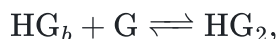
两种结合顺序均得到相同的总反应：



其以浓度表示的总平衡常数为

$$\frac{z}{h g^2} = K_a(\beta K_b) = \beta K_a K_b.$$

对于所求的反应，



其平衡常数因此为

$$K = \frac{z}{y g} = \frac{\beta K_a K_b h g^2}{K_b h g^2} = \boxed{\beta K_a}.$$

这也说明，无论哪个位点先发生结合，适用的相互作用因子都相同。

3.3

游离物种的平衡浓度为

$$h = \frac{1}{10} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}, \quad g = \frac{2}{4} = 0.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

由主体的物料衡算可得

$$x + y + z = 1 - 0.10 = 0.90 \text{ mol L}^{-1},$$

由客体的物料衡算可得

$$x + y + 2z = 2 - 0.50 = 1.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

两式相减，得

$$z = 0.60 \text{ mol L}^{-1}, \quad x + y = 0.30 \text{ mol L}^{-1}.$$

由于

$$\frac{y}{x} = \frac{K_b}{K_a} = 2,$$

得到

$$\boxed{x = 0.10 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{y = 0.20 \text{ mol L}^{-1}}.$$

因此，

$$K_a = \frac{x}{hg} = \frac{0.10}{(0.10)(0.50)} = \boxed{2 \text{ L mol}^{-1}},$$

且

$$K_b = 2K_a = \boxed{4 \text{ L mol}^{-1}}.$$

最后，

$$\beta = \frac{z}{K_b x g} = \frac{0.60}{4(0.10)(0.50)} = \boxed{3}.$$

因此，该相互作用具有协同性。

3.4

题目所求的是由未结合的主体和客体形成各物种的生成吉布斯能。以未结合的主体为零点参考。

对于一个反应，

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ.$$

这里的 K° 必须是无量纲量。采用标准浓度

$$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1},$$

无量纲缔合常数分别为 $K_a c^\circ = 2$ 、 $K_b c^\circ = 4$ ，以及

$$\beta K_a K_b (c^\circ)^2 = 24.$$

含主体的物种	由游离主体和客体生成的反应	相对标准生成吉布斯能
H	参考态	0
HG _a	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_a$	$-RT \ln 2$
HG _b	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_b$	$-RT \ln 4$

含主体的物种	由游离主体和客体生成的反应	相对标准生成吉布斯能
HG_2	$\text{H} + 2\text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_2$	$-RT \ln 24$

由于

$$0 > -\ln 2 > -\ln 4 > -\ln 24,$$

吉布斯能由高到低的顺序为

$$\boxed{\text{H} > \text{HG}_a > \text{HG}_b > \text{HG}_2}.$$

因此，在最上方横线旁写 H，第二条旁写 HG_a ，第三条旁写 HG_b ，最下方横线旁写 HG_2 。等价地，在总组成相同的条件下，比较的各状态为 $\text{H} + 2\text{G}$ 、 $\text{HG}_a + \text{G}$ 、 $\text{HG}_b + \text{G}$ 和 HG_2 。

3.5

主体的总浓度为

$$H_T = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

题设条件为

$$z = x + y.$$

利用平衡关系式，得

$$\beta K_a K_b h g^2 = (K_a + K_b) h g.$$

当加入的客体量为正时， $g > 0$ ，因此

$$g = \frac{K_a + K_b}{\beta K_a K_b} = \frac{6 \text{ L mol}^{-1}}{24 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = \boxed{0.25 \text{ mol L}^{-1}}.$$

主体的物料衡算式变为

$$H_T = h [1 + (K_a + K_b)g + \beta K_a K_b g^2],$$

因此

$$h = \frac{1}{1 + 6(0.25) + 24(0.25)^2} = 0.25 \text{ mol L}^{-1}.$$

各配合物的浓度为

$$x = 2(0.25)(0.25) = 0.125 \text{ mol L}^{-1},$$

$$y = 4(0.25)(0.25) = 0.250 \text{ mol L}^{-1},$$

$$z = x + y = 0.375 \text{ mol L}^{-1}.$$

客体的初始物质的量必须包括游离和已结合的客体：

$$\begin{aligned} n_0(\text{G}) &= V(g + x + y + 2z) \\ &= (1 \text{ L})(0.25 + 0.125 + 0.250 + 2 \times 0.375) \text{ mol L}^{-1} \\ &= \boxed{1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

3.6

这里将“第 2.1 问”理解为指第 3.3 问：

$$H_T = 1 \text{ mol L}^{-1}, \quad G_T = 2 \text{ mol L}^{-1},$$

$$K_a = 2 \text{ L mol}^{-1}, \quad K_b = 4 \text{ L mol}^{-1}.$$

(a) $\beta = 0$

不能结合两个客体：

$$z = 0.$$

用客体的物料衡算式减去主体的物料衡算式，得

$$g - h = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

此外，

$$x + y = (K_a + K_b)hg.$$

因此

$$h + (6 \text{ L mol}^{-1})h (h + 1 \text{ mol L}^{-1}) = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

令 $u = h/c^\circ$ ，上式变为

$$6u^2 + 7u - 1 = 0.$$

只有正根具有物理意义：

$$h = \frac{\sqrt{73} - 7}{12} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{0.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

因此，

$$g = h + 1 \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

由于 $y = 2x$ 且 $x + y = H_T - h$ ，

$$\begin{aligned} x &= \frac{H_T - h}{3} \approx \boxed{0.2904 \text{ mol L}^{-1}}, \\ y &= \frac{2(H_T - h)}{3} \approx \boxed{0.5809 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{z = 0}. \end{aligned}$$

(b) $\beta \rightarrow \infty$

由于 $G_T = 2H_T$ ，用客体的物料衡算式减去主体物料衡算式的两倍，得

$$g = 2h + x + y.$$

利用 $x + y = (K_a + K_b)hg$ ，得

$$h = \frac{g}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

因此，

$$z = \beta K_a K_b h g^2 = \frac{\beta K_a K_b g^3}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

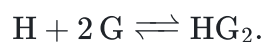
浓度 z 不能超过 H_T 。因此，当 $\beta \rightarrow \infty$ 时，最后一个表达式要求 $g \rightarrow 0$ 。由此可得

$$h \rightarrow 0, \quad x = K_a h g \rightarrow 0, \quad y = K_b h g \rightarrow 0.$$

再由主体的物料衡算可得

$$\boxed{z \rightarrow H_T = 1 \text{ mol L}^{-1}}.$$

因此，所有主体均趋于转化为结合两个客体的形式，并通过以下总反应消耗全部可用的客体：



解答已与官方解答核对。

题目 4：从一种黄色粉末到另一种：一个简单的无机化学谜题

将黄色二元化合物 X_1 加热，使其完全溶解于浓硝酸中，放出的气体密度为空气的 1.586 倍。向所得溶液中加入过量氯化钡，析出白色固体 X_2 。将其过滤。滤液与过量硫酸银溶液反应，生成由两种固体 X_2 和 X_3 组成的沉淀，同样通过过滤将其从溶液中分离。向新的滤液中逐滴加入氢氧化钠溶液，直至溶液接近中性（pH 约为 7）。此时，黄色粉末 X_4 （Ag 的质量分数为 77.31%）从溶液中结晶析出。 X_4 的质量约为第一批 X_2 质量的 2.4 倍。

4.1 确定 $X_1 - X_4$ 的化学式。

4.2 确定该气体的化学式，并以离子方程式或非离子方程式的形式写出所有反应的方程式。

4.3 在 X_1 的结构单元中，只有一种元素的所有原子均处于等价位置。画出 X_1 的结构。

4.4 预测 X_1 与下列物质反应的产物：

- a) 过量氧气；
- b) 过量热浓硫酸；
- c) 固体 KClO_3 ，研磨。

写出反应方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

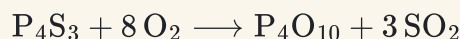
• 4.1

化合物	化学式	名称	SMILES
X_1	P_4S_3	三硫化四磷，也称倍半硫化磷	<chem>P12P3P1SP(S2)S3</chem>
X_2	BaSO_4	硫酸钡	<chem>[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
X_3	AgCl	氯化银(I)	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
X_4	Ag_3PO_4	磷酸银(I)	<chem>[Ag+].[Ag+].[Ag+].[O-]P(=O)([O-])[O-]</chem>

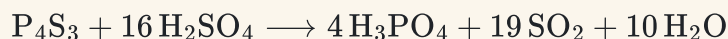
- 4.2 该气体为二氧化氮， NO_2 ，SMILES 为 [O-][N+]=O。配平的反应方程式见下文。

- 4.3 P_4S_3 分子的底面为由三个直接成键的磷原子构成的三角形。每个底部磷原子均通过一个硫原子与位于顶端的第四个磷原子相连。三个硫原子全部等价；磷原子则处于两种不同的环境中。

- 4.4(a)



- 4.4(b)



- 4.4(c)



盐的 SMILES 中各部分以点分隔，表示其组成离子，而非晶体结构。

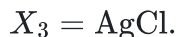
解答

4.1 — 确定 X_1 – X_4

第一种白色沉淀的性质与**硫酸钡**相符，它由 X_1 中的硫在氧化过程中生成的硫酸根形成。它能从强酸性溶液中沉淀析出，也支持这一判断：



加入氯化钡的同时也引入了氯离子。随后加入硫酸银，使剩余的钡进一步以硫酸钡的形式沉淀，而银离子使氯离子以**氯化银(I)**的形式沉淀：



最后得到的黄色沉淀是**磷酸银(I)**。采用标准原子摩尔质量，

$$M(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 3(107.868) + 30.974 + 4(15.999) = 418.57 \text{ g mol}^{-1}.$$

计算得到其银含量为

$$w(\text{Ag}) = \frac{3(107.868)}{418.57} \times 100\% = 77.31\%,$$

与题给值一致。因此，



因此，起始二元化合物含有磷和硫。每摩尔磷原子生成一摩尔磷酸银，而每摩尔硫原子在**第一次**沉淀过程中生成一摩尔硫酸钡。

由

$$M(\text{BaSO}_4) = 233.38 \text{ g mol}^{-1},$$

根据质量比可得

$$\frac{m(X_4)}{m(X_2, \text{第一批})} = \frac{n(\text{P}) M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{n(\text{S}) M(\text{BaSO}_4)} \approx 2.4.$$

因此，

$$\frac{n(\text{P})}{n(\text{S})} \approx 2.4 \frac{233.38}{418.57} = 1.338 \approx \frac{4}{3}.$$

故起始化合物为



作为检验，由此预测的沉淀质量比为

$$\frac{4M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{3M(\text{BaSO}_4)} = \frac{4(418.57)}{3(233.38)} = 2.391,$$

与“约为 2.4”一致。

这里仅使用第一批硫酸钡：第二批中的硫酸根来自加入的硫酸银。

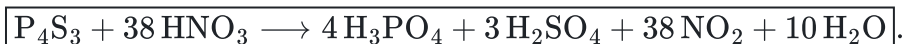
4.2 — 确定气体及反应方程式

在相同温度和压力下，气体密度与摩尔质量成正比。取空气的平均摩尔质量约为 29.0 g mol^{-1} ，

$$M_{\text{气体}} = 1.586(29.0) = 46.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

由此可确定该气体为**二氧化氮**， NO_2 ，其摩尔质量约为 46.0 g mol^{-1} 。它的 SMILES 为 $[\text{O-}][\text{N+}]=\text{O}$ ；它是一个弯曲形的奇电子分子。

氧化溶解。 热浓硝酸将磷氧化为磷酸，将硫氧化为硫酸：

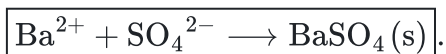


这里用到的分子物种为：

名称	化学式	SMILES
硝酸	HNO_3	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>
磷酸	H_3PO_4	<chem>OP(=O)(O)O</chem>
硫酸	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
水	H_2O	<chem>O</chem>

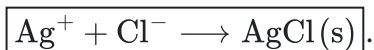
对于电子得失平衡，三个硫原子的初始氧化态均为 -2 ，因此磷的氧化态总和为 $+6$ 。四个磷原子被氧化至 $+5$ ，共失去 $20 - 6 = 14$ 个电子。三个硫原子从 -2 被氧化至 $+6$ ，共失去 24 个电子。合计失去 38 个电子，与 38 个氮原子从 $+5$ 还原至 $+4$ 所得的电子数相符。

第一次沉淀。 氯化钡的 SMILES 为 [Ba+2].[Cl-].[Cl-]，它提供钡离子 [Ba+2]，使硫酸根离子 [O-]S(=O)(=O)[O-] 沉淀：



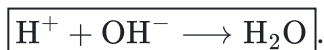
在这些酸性条件下，磷酸仍溶解在溶液中。

第二次沉淀。 硫酸银(I) 的 SMILES 为 [Ag+].[Ag+].[O-]S(=O)(=O)[O-]，它提供硫酸根离子，通过同样的硫酸钡沉淀反应除去过量的钡。它提供的银(I) 离子 [Ag+] 还会除去氯离子 [Cl-]：

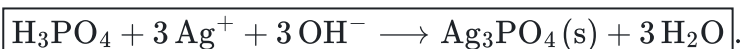


因此，第二次得到的沉淀同时含有 BaSO_4 和 AgCl 。过量的银离子留在滤液中。

中和及黄色沉淀的生成。 氢氧化钠的 SMILES 为 [Na+].[OH-]，它提供氢氧根离子 [OH-]，中和氢离子 [H+]：



随着酸性减弱，磷酸银沉淀析出。包含磷酸去质子化过程的净离子方程式为



该方程式并不要求在 pH 为 7 时，完全去质子化的磷酸根是溶液中含磷酸根物种的主要存在形式：沉淀会促使酸碱平衡向进一步去质子化的方向移动。

4.3 — X_1 的结构

三硫化四磷 P_4S_3 的 SMILES 为 P12P3P1SP(S2)S3，具有笼状结构。

准确绘制其结构的方法如下：

1. 在三角形底面的三个顶点各画一个磷原子，每条边上画一条磷—磷单键。
2. 在该三角形中心的上方放置第四个磷原子。
3. 将顶端磷原子分别通过一个硫原子与各底部磷原子相连，形成三个弯曲的 P—S—P 桥。
4. 所有键均画为单键。每个磷原子有一对孤电子对，每个硫原子有两对孤电子对。

其中有三条直接的磷—磷键和六条磷—硫键，没有硫—硫键。

分子的对称性为 C_{3v} 。三个硫原子彼此等价，三个底部磷原子也彼此等价。顶端磷原子则不同：它与三个硫原子成键，而每个底部磷原子与两个磷原子及一个硫原子成键。这满足题目给出的等价性条件。

4.4 — X_1 的反应

这些反应中出现的其他物种为：

名称	化学式	SMILES
氧气	O_2	<chem>O=O</chem>
十氧化四磷，氧化磷(V)	P_4O_{10}	<chem>O=P12OP3(=O)OP(=O)(O1)OP(=O)(O2)O3</chem>
二氧化硫	SO_2	<chem>O=S=O</chem>
氯酸钾	$KClO_3$	<chem>[K+] . [O-]Cl(=O)=O</chem>
氯化钾	KCl	<chem>[K+] . [Cl-]</chem>

P_4O_{10} 分子的笼状结构中，四个磷原子呈四面体排列，六个桥联氧原子分别位于四面体的每条棱上，且每个磷原子上还连有一个端位氧原子。常规的氧气 SMILES 记录的是连接关系；基态氧气为三重态。

(a) 过量氧气

燃烧生成氧化磷(V) 和二氧化硫：



磷的氧化态达到 +5，硫的氧化态达到 +4。

(b) 过量热浓硫酸

硫酸作为氧化剂，被还原为二氧化硫。磷转化为磷酸，而原先存在于 P_4S_3 中的硫也转化为二氧化硫：



磷原子总共失去 14 个电子，三个硫原子失去

$$3[4 - (-2)] = 18$$

个电子。因此，共失去 32 个电子。每个硫酸分子中的硫原子从 +6 变为 +4 时得到两个电子，因此需要 16 个硫酸分子。19 个二氧化硫分子中，有 16 个硫原子来自硫酸，三个来自起始化合物。

(c) 与固体氯酸钾研磨

氯酸根将磷和硫氧化为氧化磷(V) 和二氧化硫，同时氯从 +5 被还原至 -1：



每个 P_4S_3 分子失去 32 个电子，每个氯酸根得到六个电子。使得失电子总数相等的最小值为

$$3(32) = 16(6) = 96,$$

由此得到上述系数。

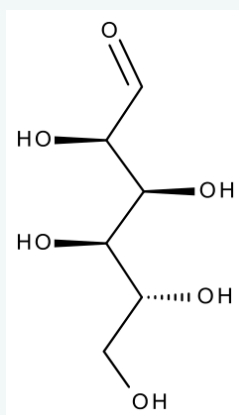
解答已与官方解答核对。

题目 5：不可或缺的葡萄糖

碳水化合物是活细胞最重要的能量来源。单糖葡萄糖是活细胞的能量来源，但对于糖尿病患者而言，葡萄糖可能带来危险。葡萄糖水平过高可能导致心血管疾病，甚至死亡。因此，人们会避免摄入过多的碳水化合物，尤其是葡萄糖。

A. 果汁中还原糖的测定

测定不同样品中还原糖的一种方法是使用斐林试剂。移取一份 10.00 cm^3 的果汁（假定原始样品中只含葡萄糖和果糖）至滴定瓶中，加入斐林试剂。该试剂由 50.00 cm^3 硫酸铜溶液（ $c = 0.04000\text{ mol dm}^{-3}$ ，溶液 A）与酒石酸钾钠和氢氧化钠溶液（溶液 B）混合配制而成。随后加热所得的溶液 C，生成红色沉淀。



葡萄糖

5.1 写出加热溶液 C 时发生的化学反应的配平离子方程式。用 Cu^{2+} 表示初始铜溶液中的铜。

之后，向瓶中加入 10 cm^3 的 10% 碘化钾溶液和硫酸溶液（ $c = 1\text{ mol dm}^{-3}$ ）。用表面皿盖住混合物，然后置于暗处。随后用硫代硫酸钠溶液（ $c = 0.05078\text{ mol dm}^{-3}$ ）滴定过量的碘。达到终点时所需滴定剂的体积为 11.87 cm^3 。

5.2 以分子或离子形式写出瓶中发生的所有反应的配平方程式。

5.3 假定在实验条件下，所有果糖均转化为葡萄糖。计算果汁中糖的总质量浓度（以 g dm^{-3} 表示）。

$$M = 180.16\text{ g mol}^{-1}.$$

另取一份 10.00 cm^3 的同一果汁，加入 10.00 cm^3 酸化的碘酸钾(V)溶液（ $0.01502\text{ mol dm}^{-3}$ ）和 10 cm^3 的 10 % 碘化钾溶液进行处理。混合物变为棕色后，加入过量氢氧化钠溶液。随后用表面皿盖住瓶口，置于暗处。将所得溶液酸化，并用硫代硫酸钠溶液（ $c = 0.01089\text{ mol dm}^{-3}$ ）滴定。滴定所用滴定剂的平均体积为 23.43 cm^3 。注意，在这些条件下，果糖不会转化为葡萄糖。

5.4 以分子或离子形式写出上述所有反应的配平方程式。

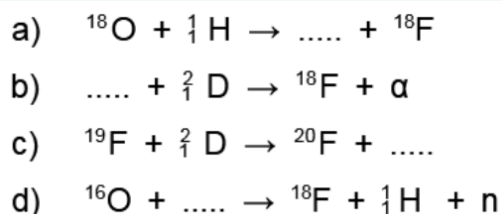
5.5 计算果汁中每种糖的质量浓度（以 g dm^{-3} 表示）。

5.6 一个面包交换单位（1 BEU）对应于食品中含有 12 g 可消化碳水化合物。一杯（ 200 cm^3 ）果汁含多少 BEU？

B. 疾病诊断

葡萄糖的衍生物 2-脱氧-2-(^{18}F)氟-D-葡萄糖 (FDG) 是利用正电子发射断层成像诊断癌症时最常用的放射性药物。制备 FDG 的第一步是在回旋加速器中通过核反应产生放射性核素氟-18。下一步是放射化学合成。通过亲核取代将氟-18 引入 D-葡萄糖分子。2-脱氧-2-(^{18}F)氟-D-葡萄糖注入患者体内后, 会主动积聚在恶性肿瘤细胞中; 这一过程伴随着氟-18 的衰变。该放射性核素是 β^+ 发射体, 即原子核发射一个正电子 (电子的反粒子)。正电子与电子相互作用, 随后发生可被探测到的湮灭。这使得精确确定肿瘤的大小和类型成为可能。

5.7 补全生成各种氟同位素的核反应。



5.8 不稳定轻核的衰变方式取决于其中中子数与质子数之比。如果该比值大于稳定同位素的相应比值, 原子核就发生 β^- 衰变; 如果小于该比值, 则发生 β^+ 衰变。

确定表中各原子核的衰变类型:

原子核	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
衰变方式				

当使用核反应 (a) 制备氟-18 时, 靶材为富含 H_2^{18}O 的水。普通水 H_2^{16}O 的存在会使 ^{16}O 发生副核反应, 生成同位素 ^{17}F 。

5.9 已知靶材辐照结束后五分钟时, ^{18}F 与 ^{17}F 的放射性活度之比为 $1 \cdot 10^5$ 。假定辐照时间很短, 每种同位素的放射性活度正比于核反应产额及受辐照靶材中相应组分的摩尔分数, 计算靶材中 H_2^{18}O 的质量分数。 $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109.7$ 分钟, $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ 秒。核反应产额之比为

$$\eta^{18}\text{O}-^{18}\text{F} / \eta^{16}\text{O}-^{17}\text{F} = 144.7.$$

5.10 若氟-18 样品的初始放射性活度为 600.0 MBq, 所得 2-脱氧-2-(^{18}F)氟-D-葡萄糖的放射性活度为 528.2 MBq, 计算用氟-18 标记 D-葡萄糖的标记率。合成时间为 3.5 分钟。

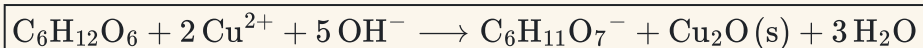
5.11 2-脱氧-2-(^{18}F)氟-D-葡萄糖的生物半衰期 (经排泄器官排出) 为 120.0 分钟。注射初始放射性活度为 450.0 MBq 的 FDG 十小时后, 患者体内还剩多少放射性活度 (以 MBq 表示) ?

题目译自官方英文原文。

答案

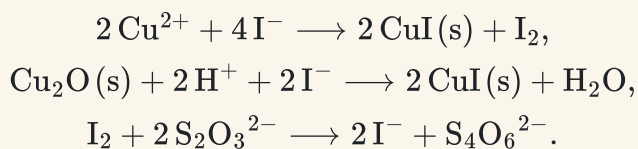
下文出现的化学物种的名称和 SMILES 汇总于解答开头。

• 5.1



葡萄糖被氧化为 D-葡萄糖酸根; 红色沉淀为氧化亚铜。

- 5.2 主要反应为

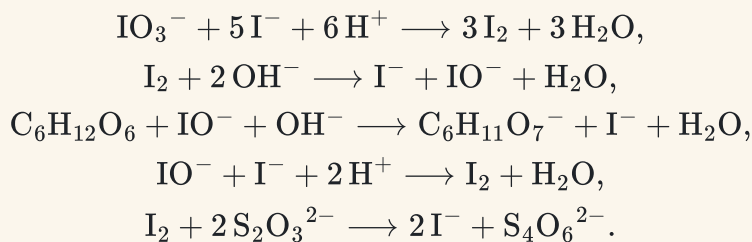


酸碱反应和碘的物种分布见详细解答。

- 5.3

$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

- 5.4 分析反应的顺序为



可能发生的次碘酸根歧化反应及酸碱反应见下文。

- 5.5

$$\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}$$

- 5.6

$$0.210 \text{ BEU 每 } 200 \text{ cm}^3 \text{ 的一杯果汁}$$

- 5.7 缺失的粒子或原子核：

(a) 中子, ${}_0^1\text{n}$;

(b) 氦-20, ${}_{10}^{20}\text{Ne}$;

(c) 质子, ${}_1^1\text{H}$;

(d) α 粒子, ${}_2^4\text{He}$ 。

- 5.8

原子核	${}^{11}\text{C}$	${}^{20}\text{F}$	${}^{17}\text{F}$	${}^{14}\text{C}$
衰变方式	β^{+}	β^{-}	β^{+}	β^{-}

- 5.9 将核生成产额换算为活度时计入衰变常数之比,

$$w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 0.999695 \approx 99.97\%.$$

- 5.10

$$\text{经衰变校正的标记率} = 90.0\%$$

- 5.11

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

解答

以下物种及其 SMILES 适用于全文。碳水化合物的 SMILES 描述的是开链形式，其中保留了 D-葡萄糖的立体化学。它们并不表示溶液中环状形式的相对含量或构象。

名称	化学式	SMILES
D-葡萄糖	$C_6H_{12}O_6$	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-果糖	$C_6H_{12}O_6$	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-葡萄糖酸根	$C_6H_{11}O_7^-$	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-葡萄糖酸	$C_6H_{12}O_7$	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
2-脱氧-2-(氟-18)氟-D-葡萄糖, FDG	$C_6H_{11}^{18}FO_5$	<chem>O=C[C@H]([18F])[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
水	H_2O	<chem>O</chem>
氧-18 水	$H_2^{18}O$	<chem>[18OH2]</chem>
氧-16 水	$H_2^{16}O$	<chem>[16OH2]</chem>
铜(II)离子	Cu^{2+}	<chem>[Cu+2]</chem>
氧化亚铜	Cu_2O	<chem>[Cu+]·[Cu+]·[O-2]</chem>
碘化亚铜	CuI	<chem>[Cu+]·[I-]</chem>
氢离子, 水溶液中的质子	H^+	<chem>[H+]</chem>
氢氧根离子	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
碘离子	I^-	<chem>[I-]</chem>
碘	I_2	<chem>I I</chem>
三碘离子	I_3^-	<chem>I [I-] I</chem>
碘酸根(V)离子	IO_3^-	<chem>[O-] I (=O) =O</chem>
次碘酸根离子	IO^-	<chem>[O-] I</chem>
硫代硫酸根离子	$S_2O_3^{2-}$	<chem>[O-] S (=O) (=O) [S-]</chem>
连四硫酸根离子	$S_4O_6^{2-}$	<chem>[O-] S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O-]</chem>

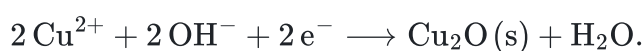
铜(I)化合物是具有延展结构的固体：其以点分隔的 SMILES 表示离子化学式单元，而非晶体结构。三碘离子近似呈直线形；其 SMILES 并未编码这一几何形状或其离域成键。下文的核符号描述原子核和基本粒子，分子 SMILES 不适用于它们。

5.1 — 与斐林试剂的反应

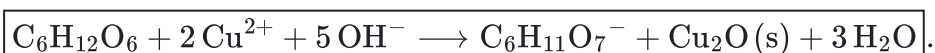
开链葡萄糖的醛基被氧化为羧酸根基团，释放两个电子：



两个铜(II)离子各接受一个电子，生成氧化亚铜：



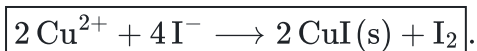
将两个半反应相加，得到



因此，一摩尔葡萄糖消耗两摩尔铜(II)离子。根据题设的实验假定，果糖转化为葡萄糖，具有相同的还原能力。

5.2 — 加入酸和碘离子后进行滴定

剩余的铜(II)离子将碘离子氧化为碘。生成的铜(I)以碘化亚铜的形式沉淀：

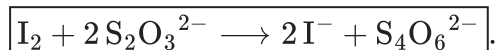


已经生成的氧化亚铜也转化为碘化亚铜：

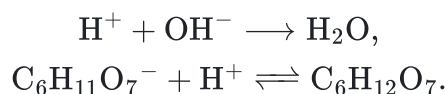


第二个反应**不产生碘**，因为铜的氧化态仍为 +1。

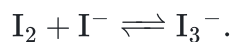
用硫代硫酸根滴定碘，生成连四硫酸根：



加入酸还会中和氢氧根，并使葡萄糖酸根质子化：



在过量碘离子存在时，碘参与以下平衡



此时，等效的滴定方程式为



无论采用哪种碘的表示形式，均得到相同的分析关系：

$$n(\text{剩余的 } \text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

5.3 — 糖的总质量浓度

铜(II)离子的初始物质的量为

$$n_{\text{Cu},0} = (0.04000 \text{ mol dm}^{-3})(0.05000 \text{ dm}^3) = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

所用硫代硫酸根的物质的量为

$$n_{\text{thio}} = (0.05078)(0.01187) = 6.027586 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

这等于剩余铜(II)离子的物质的量。因此，利用铜与糖为二比一的化学计量关系，

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} + n_{\text{fructose}} &= \frac{n_{\text{Cu},0} - n_{\text{thio}}}{2} \\ &= \frac{2.000 \times 10^{-3} - 6.027586 \times 10^{-4}}{2} \\ &= 6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

两种糖的摩尔质量均为题目给定的数值。总质量浓度为

$$\begin{aligned} \rho_{\text{total}} &= \frac{(6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol})(180.16 \text{ g mol}^{-1})}{0.01000 \text{ dm}^3} \\ &= 12.58635 \text{ g dm}^{-3}. \end{aligned}$$

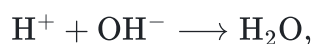
$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

5.4 — 葡萄糖的选择性测定

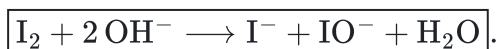
酸化的碘酸根将碘离子氧化，生成碘：



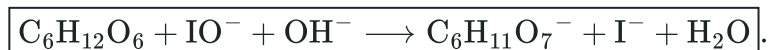
加入过量氢氧根会中和酸,



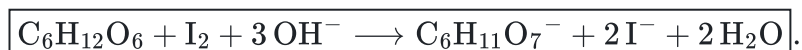
并将碘转化为碘离子和次碘酸根:



次碘酸根将葡萄糖氧化为葡萄糖酸根:



将上述最后两个与氧化有关的方程式合并, 得到



因此, 一摩尔葡萄糖消耗一摩尔碘。果糖含有酮基, 且在题目明确规定的条件下不会异构化为葡萄糖; 因此, 它不参与本次测定。

反应结束后, 酸化使未消耗的次碘酸根重新生成碘:



次碘酸根还可能发生歧化:

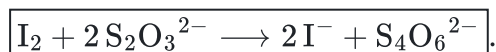


该过程生成的任何碘酸根在酸化时, 都会通过本部分的第一个方程式重新生成碘。因此, 这种重新分配不会改变剩余的氧化当量数。

酸化还会中和剩余的氢氧根, 并使葡萄糖酸根质子化:



最后, 滴定重新生成的碘:



5.2 中所述的三碘离子平衡在此同样适用。

5.5 葡萄糖和果糖的浓度

起始时,

$$n(\text{IO}_3^-) = (0.01502 \text{ mol dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 1.502 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

每摩尔碘酸根生成三摩尔碘:

$$n_{\text{I}_2,0} = 3(1.502 \times 10^{-4}) = 4.506 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

第二次滴定消耗的硫代硫酸根为

$$n_{\text{thio},2} = (0.01089)(0.02343) = 2.551527 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此, 剩余氧化剂折算为碘的物质的量为

$$n_{\text{I}_2,\text{remaining}} = \frac{n_{\text{thio},2}}{2} = 1.2757635 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

二者之差即为所取样品中葡萄糖的物质的量:

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} &= 4.506 \times 10^{-4} - 1.2757635 \times 10^{-4} \\ &= 3.2302365 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

因此,

$$\rho_{\text{glucose}} = \frac{(3.2302365 \times 10^{-4})(180.16)}{0.01000} = 5.819594 \text{ g dm}^{-3},$$

所以

$$\boxed{\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}}.$$

使用 5.3 中未经舍入的总浓度,

$$\rho_{\text{fructose}} = 12.5863505 - 5.8195941 = 6.7667564 \text{ g dm}^{-3},$$

由此得到

$$\boxed{\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}}.$$

5.6 — 面包交换单位

一杯果汁中糖的质量为

$$m = (12.58635 \text{ g dm}^{-3})(0.200 \text{ dm}^3) = 2.51727 \text{ g}.$$

因此,

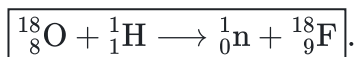
$$N_{\text{BEU}} = \frac{2.51727 \text{ g}}{12 \text{ g BEU}^{-1}} = 0.209773 \text{ BEU}.$$

$$\boxed{N_{\text{BEU}} \approx 0.210 \text{ BEU}}$$

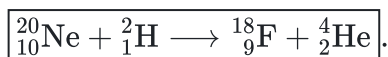
5.7 — 核反应

质量数 A 和原子序数 Z 均须守恒。图中记为 ${}^2_1\text{D}$ 的氘核在下文中记为 ${}^2_1\text{H}$ 。

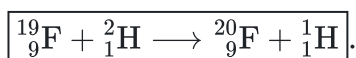
(a) 缺失粒子的 $A = 18 + 1 - 18 = 1$, $Z = 8 + 1 - 9 = 0$, 可确定其为中子:



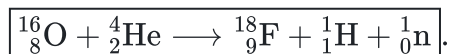
(b) 缺失靶核的 $A = 18 + 4 - 2 = 20$, $Z = 9 + 2 - 1 = 10$, 可确定其为氖-20:



(c) 缺失粒子的 $A = 19 + 2 - 20 = 1$, $Z = 9 + 1 - 9 = 1$, 可确定其为质子:



(d) 缺失入射粒子的 $A = 18 + 1 + 1 - 16 = 4$, $Z = 9 + 1 - 8 = 2$, 可确定其为 α 粒子:



5.8 — 衰变方式

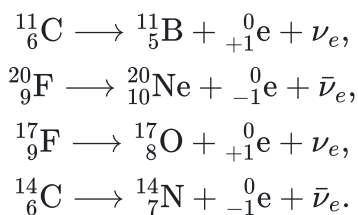
富中子核可通过 β^- 衰变降低其中子数与质子数之比, 该过程将一个中子转化为一个质子。富质子核可通过 β^+ 衰变增大这一比值, 该过程将一个质子转化为一个中子。

稳定的碳同位素包括 ${}^{12}\text{C}$ 和 ${}^{13}\text{C}$, 其中子数与质子数之比分别为 1 和 7/6。稳定的氟同位素为 ${}^{19}\text{F}$, 其比值为 10/9。

原子核	Z	N	N/Z	与稳定同位素的比较	衰变
${}^{11}\text{C}$	6	5	5/6	富质子	β^+
${}^{20}\text{F}$	9	11	11/9	富中子	β^-

原子核	Z	N	N/Z	与稳定同位素的比较	衰变
^{17}F	9	8	8/9	富质子	β^+
^{14}C	6	8	8/6	富中子	β^-

包含电子中微子或反中微子的相应核反应方程式为



5.9 — 氧-18 水的质量分数

设

$$r = \frac{n(\text{H}_2^{18}\text{O})}{n(\text{H}_2^{16}\text{O})}.$$

对于短时间辐照，将给定的反应产额理解为描述生成的原子核数目，则

$$\frac{N_{18}(0)}{N_{17}(0)} = 144.7 r.$$

活度为 $A = \lambda N$ 。因此，在辐照刚结束时，

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r.$$

经过时间 t 后，

$$\frac{A_{18}(t)}{A_{17}(t)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t}.$$

统一以分钟为时间单位，

$$\begin{aligned}
 \lambda_{18} &= \frac{\ln 2}{109.7} = 0.00631857 \text{ min}^{-1}, \\
 \lambda_{17} &= \frac{\ln 2}{65/60} = 0.639828 \text{ min}^{-1}.
 \end{aligned}$$

在 $t = 5.00 \text{ min}$ 时，

$$e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t} = 23.7492.$$

因此，辐照结束时的活度比为

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{10^5}{23.7492} = 4210.67.$$

将该活度比换算为靶材中的物质的量比时，需要计入衰变常数之比：

$$\begin{aligned}
 r &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{\lambda_{17}}{\lambda_{18}}, \\
 &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{109.7}{65/60} \\
 &= 2946.64.
 \end{aligned}$$

相应的摩尔分数为

$$x(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{r}{r+1} = 0.9996607.$$

采用两种同位素水的近似摩尔质量 20 和 18 g mol⁻¹,

$$\begin{aligned} w(\text{H}_2^{18}\text{O}) &= \frac{20r}{20r+18} \\ &= \frac{20(2946.64)}{20(2946.64)+18} \\ &= 0.9996947. \end{aligned}$$

$$\boxed{w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 99.97\%}$$

此处因子 $\lambda_{18}/\lambda_{17}$ 必不可少：两种放射性核素即使原子核数目相等，其活度也不相等。

5.10 — 经衰变校正的标记率

初始样品和产物的活度必须在同一时刻进行比较。若没有化学损失，初始样品的活度将为

$$\begin{aligned} A_{\text{available}}(3.5) &= 600.0 \, 2^{-3.5/109.7} \\ &= 586.8766 \text{ MBq} \end{aligned}$$

(在合成结束时)。

因此，进入 FDG 的比例为

$$Y = \frac{528.2}{586.8766} = 0.9000188.$$

$$\boxed{Y = 90.0\%}$$

5.11 — 患者体内剩余的放射性活度

物理衰变和生物清除各自独立地使患者体内的放射性原子核减少。因此，两者的一级速率常数相加：

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{physical}} + \lambda_{\text{biological}}.$$

等价地，

$$\frac{1}{t_{1/2,\text{eff}}} = \frac{1}{109.7} + \frac{1}{120.0},$$

所以

$$t_{1/2,\text{eff}} = 57.3095 \text{ min.}$$

十小时对应 $t = 600 \text{ min}$ ，此时剩余活度为

$$\begin{aligned} A(t) &= 450.0 \, 2^{-600/109.7} \, 2^{-600/120.0} \\ &= 450.0 \, 2^{-600/57.3095} \\ &= 0.3173879 \text{ MBq.} \end{aligned}$$

$$\boxed{A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}}$$

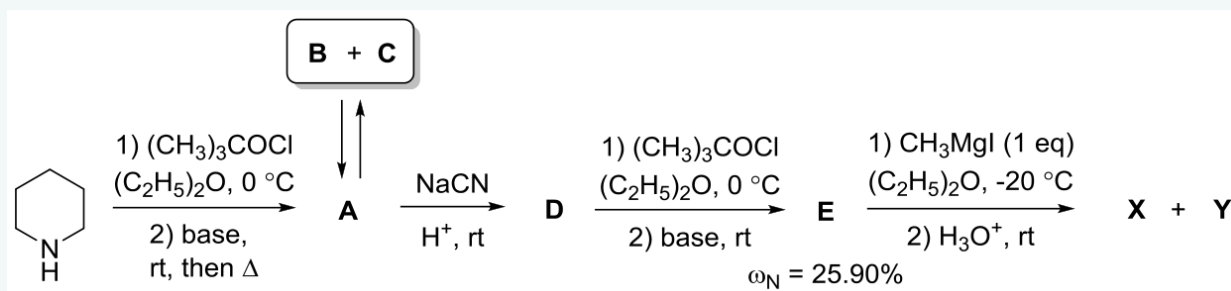
解答已与官方解答核对。

题目 6：面包是生命之本

当你经过面包店时，刚出炉的面包香气令你驻足。某部小说的主人公在类似的场合说过：“如果你说这还不完美，那你就永远是我的敌人。”1969 年，人们鉴定出面包香气的主要成分为化合物 **X**，它与其互变异构体 **Y** 以 2 : 1 的比例处于平衡状态。遗憾的是，这两种形式都不稳定，几小时后，面包便不再具有原先那样怡人的香气。



1993 年，人们以哌啶为原料，通过方案 1 所示的反应序列合成了 **X** 和 **Y** 的这一互变异构混合物。值得注意的是，**X** 与 **Y** 的初始比例为 1:4；静置后，这一比例逐渐变为平衡时的比例。



方案 1。

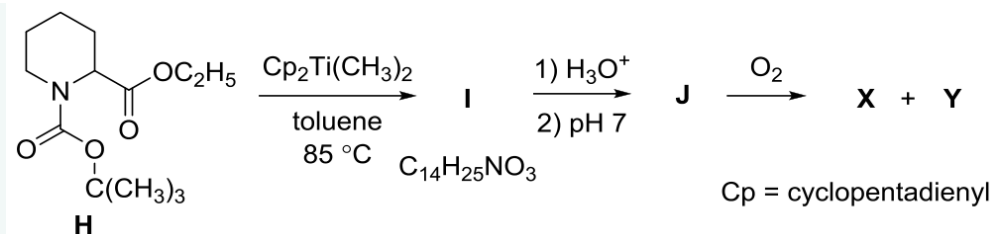
化合物 **B** 具有三重对称轴（即旋转 120° 后所得分子与原分子无法区分），它与其非对映异构体 **C** 处于平衡状态。这两种形式通过中间体 **A** 相互转化，而 **A** 也是生成 **B** 和 **C** 以及将它们转化为 **D** 的过程中的中间体。化合物 **A**、**B** 和 **C** 具有相同的元素组成： $w_{\text{C}} = 72.24\%$ 、 $w_{\text{H}} = 10.91\%$ 、 $w_{\text{N}} = 16.85\%$ 。

6.1 写出化合物 **A** – **E**、**X**、**Y** 的结构式。

在 0°C 下，于 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 中用 $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{LiBr}$ 配合物处理化合物 **E**，未能得到目标产物 **X** 和 **Y**。相反，反应起初生成了黄色沉淀 **F**。对该沉淀进行水处理后，得到了化合物 **E** 及其互变异构体 **G** 的混合物。

6.2 写出化合物 **F** 和 **G** 的结构式。

合成化合物 **X** 的另一种方法以哌啶-2-甲酸衍生物 **H** 为原料。研究表明，可通过方案 2 所示的反应序列合成 **X**。



方案 2

6.3 写出化合物 I 和 J 的结构式。

题目译自官方英文原文。

答案

• 6.1

化合物	名称与结构
A	1-哌啶烯，即 3,4,5,6-四氢吡啶: <chem>N1=CCCC1</chem>
B	全顺式三哌啶烯，即 A 的具有三重对称性的环状三聚体: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@H]1CCCC2</chem>
C	一个并环位氢原子取向反转的三哌啶烯，即 B 的非对映异构体: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@@H]1CCCC2</chem>
D	哌啶-2-甲腈: <chem>N#CC1CCCCN1</chem>
E	3,4,5,6-四氢吡啶-2-甲腈: <chem>N#CC1=NCCCC1</chem>
X	2-乙酰基-1,4,5,6-四氢吡啶，即烯胺式互变异构体: <chem>CC(=O)C1=CCCCN1</chem>
Y	2-乙酰基-3,4,5,6-四氢吡啶，即亚胺式互变异构体: <chem>CC(=O)C1=NCCCC1</chem>

• 6.2

化合物	名称与结构
F	2-氰基-1,4,5,6-四氢吡啶的锂盐，以其氮负离子共振式表示: <chem>[Li+].[N-]1C(C#N)=CCCC1</chem>
G	1,4,5,6-四氢吡啶-2-甲腈: <chem>N#CC1=CCCCN1</chem>

• 6.3

化合物	名称与结构
I	2-(1-乙氧基乙烯基)哌啶-1-甲酸叔丁酯: <chem>C=C(OCC)C1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
J	2-乙酰基哌啶，即 1-(哌啶-2-基)乙-1-酮: <chem>CC(=O)C1CCCCN1</chem>

对于 B，三个与并环位碳原子相连的氢原子位于中心环的同一侧。对于 C，其中两个位于一侧，第三个位于另一侧。这些 SMILES 给出了具有代表性的相对构型。

所得 D 为外消旋体。起始原料 H 未指定绝对构型，因此也不为 I 或 J 指定绝对构型。

解答

6.1 — 确定 A-E、X 和 Y

首先确定 A、B 和 C 共有的最简式。以 100 g 样品为基准，采用常用的原子摩尔质量，得

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{N}} = \frac{72.24}{12.011} : \frac{10.91}{1.008} : \frac{16.85}{14.007} \approx 6.015 : 10.82 : 1.203 \approx 5 : 9 : 1.$$

因此，它们共有的最简式为 $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ 。

哌啶 N1CCCCC1 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 。用次氯酸叔丁酯 CC(C)(C)OCl 处理时，首先生成 **N-氯哌啶** ClN1CCCCC1 。随后，碱引发消除反应，生成环状亚胺 **A**，整个过程净失去两个氢原子。形式上的总反应方程式为



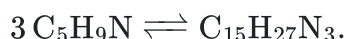
碱中和了该方程式中所表示的氯化氢。因此，**A** 是 **1-哌啶烯**。

其不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 + 1 - 9}{2} = 2,$$

分别对应一个环和一个亚胺双键。

B 和 C 的形成及立体化学。 三个 **A** 分子发生可逆的环状三聚反应：



三个亚胺双键变为单键，并形成三个新的分子间碳-氮键，闭合成一个中心六元环。该环的原子由氮和碳交替排列而成。每隔一条边的 N-CH 边也同时属于一个哌啶环，该哌啶环由一条含四个亚甲基的桥连接闭合。

这一加成过程改变了分子式，但保持了元素的质量百分含量不变。

准确绘制这两种产物的方法如下：

- 画出由 N 和 CH 交替排列的中心环，并在每隔一条边的 N-CH 边两端连接三条各含四个亚甲基的桥。
- 对于 **B**，将中心环上的三个 C-H 键全部画为实楔形键。三个相同的单元可通过旋转 120° 相互重合。
- 对于 **C**，将其中一个 C-H 键反转，画为虚楔形键。这样便得到所需的非对映异构体，同时消除了三重对称性。

答案中的立体化学 SMILES 编码了这些相对构型；它们并不指定某一种特定的椅式构象。

D 的形成。 氰离子加成到质子化亚胺 **A** 的亲电碳原子上。氰化氢对其亚胺键的净加成生成了 **哌啶-2-甲腈 D**：



进攻可从平面亚胺的任意一侧发生，因此得到外消旋的 **D**。**A** 的消耗也使 **B** 和 **C** 通过各自的平衡向生成 **D** 的方向转化。

E 的形成。 对 **D** 再次进行 N-氯化-消除反应序列，脱去 N-H 上的氢以及与氰基相连的碳原子上的氢。所得产物为 **E**，其 N1 与 C2 之间具有亚胺键：



由分子式 $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ 可得

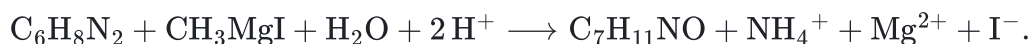
$$M_E = 6(12.011) + 8(1.008) + 2(14.007) = 108.144 \text{ g mol}^{-1},$$

因此

$$w_N = \frac{28.014 \text{ g mol}^{-1}}{108.144 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 25.90\%,$$

与方案 1 一致。

X 和 Y 的形成及归属。 一当量的甲基碘化镁将一个甲基加成到腈基碳原子上。酸性水解将所得含氮基团转化为乙酰基。该加成及酸性后处理的配平总反应方程式为



直接生成的有机产物保留了环内的亚胺键，因此它是 **Y**，即 **2-乙酰基-3,4,5,6-四氢吡啶**。

一个质子由 C3 转移至氮原子，同时双键由 N1-C2 移至 C2-C3，生成 **X**，即 **2-乙酰基-1,4,5,6-四氢吡啶**。两者的分子式均为 $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ 。

初始时 **Y** 含量较高，这与其由 **E** 直接生成相符：

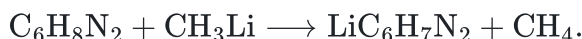
$$(X:Y)_{\text{初始}} = 1:4.$$

随后，亚胺-烯胺体系逐渐达到平衡，**X** 的含量增加，直至

$$(X:Y)_{\text{平衡}} = 2:1.$$

6.2 — 确定 F 和 G

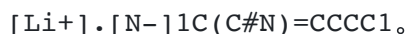
甲基锂对 **E** 起碱的作用，从与亚胺碳相邻的 C3 上夺取一个质子：



所得阴离子具有离域结构。其 C3 碳负离子共振式可写为



将 C3 上的孤电子对移入 C2-C3 键，同时将亚胺的 π 电子对移至氮原子上，即得到 **F** 的氮负离子表示形式：



因此，**F** 是烯胺式互变异构体 **G** 的锂盐。所加入的 LiBr 不改变这一有机部分的原子连接关系。

在水处理过程中，质子化可发生在该离域阴离子的任意一端：

- 在 **C3** 上质子化，重新生成亚胺 **E**。
- 在 **N1** 上质子化，生成烯胺 **G**，即 **1,4,5,6-四氢吡啶-2-甲腈**。

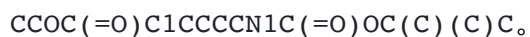
对于任一种有机互变异构体，以化学式表示的配平后处理反应均为



离子型 SMILES 指定了该锂盐的组成及有机部分的成键方式。它并未指定沉淀中锂的配位方式或聚集状态。

6.3 — 确定 I 和 J

起始原料 **H** 为 **N-Boc-哌啶-2-甲酸乙酯**：



方案 2 中的二茂钛试剂使侧链酯羰基发生 **Petasis 亚甲基化反应**。它以末端亚甲基取代该羰基的氧原子，同时保留同一碳原子上的乙氧基。

因此, I 在 N-Boc 保护的哌啶环的 C2 位含有以下取代基:



它是 2-(1-乙氧基乙烯基)哌啶-1-甲酸叔丁酯。

分子式可用于独立核验: 将 H 的分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ 中的一个氧原子替换为 CH_2 , 恰好得到题给分子式



酸处理产生两个结果:

1. 烯醇醚水解, 生成甲基酮。
2. Boc 保护基脱除, 释放出仲胺基团。

按题述调节 pH 后, 所得结构为 J, 即 2-乙酰基哌啶。

将最终有机产物表示为游离碱, 水解和 Boc 脱除的配平总反应方程式为



含碳副产物为乙醇 CCO 、二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 和 2-甲基丙烯 $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$ 。

最后, 氧气通过脱去 N-H 上的氢和 C2 上的氢, 将仲氨基酮 J 氧化为环状亚胺 Y。配平后的底物氧化半反应为



所得 Y 发生 6.1 部分中已确定的亚胺-烯胺互变异构, 生成 X 和 Y 的混合物。

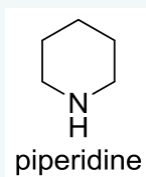
结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 7: 人不能单靠面包生活

在以蔬菜闻名的阿塞拜疆, 石榴被称为“百果之王”。在各种宗教中, 石榴被尊为“天堂之果”, 象征着正义、财富和对永生的希望。

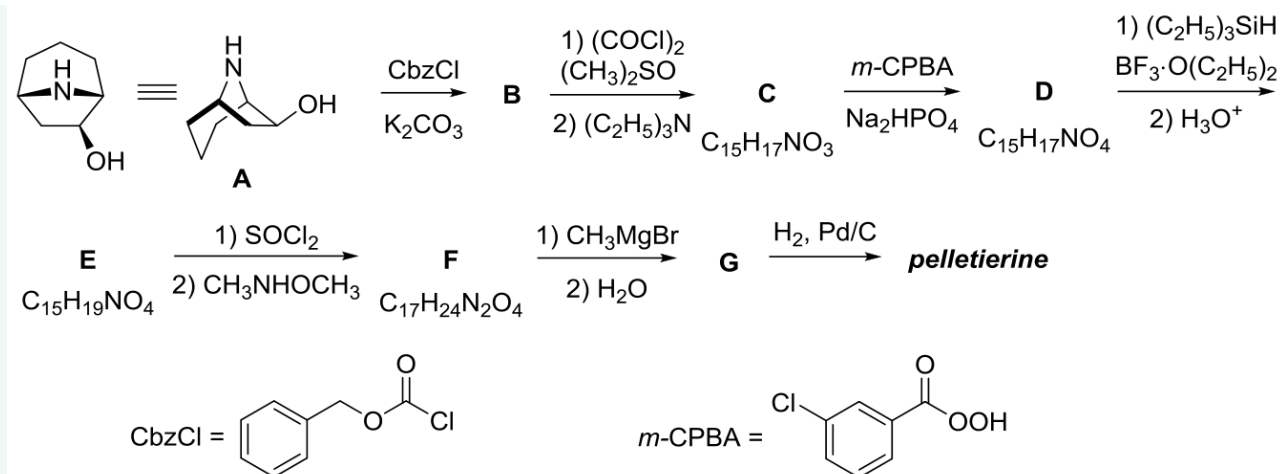


1878 年, 人们从石榴树 (*Punica granatum* L., 千屈菜科 *Lythraceae*) 的树皮中分离出了生物碱**石榴皮碱**。这种生物碱历来被用作驱蠕虫药。最初, 人们曾错误地将 X_W (3-(哌啶-2-基)丙醛) 指认为石榴皮碱的结构。但如今已确认, 天然石榴皮碱是 (S)-1-(哌啶-2-基)丙-2-酮 (X_S)。



7.1 写出 X_W 和 X_S 的结构式 (后者须标明立体化学信息)。

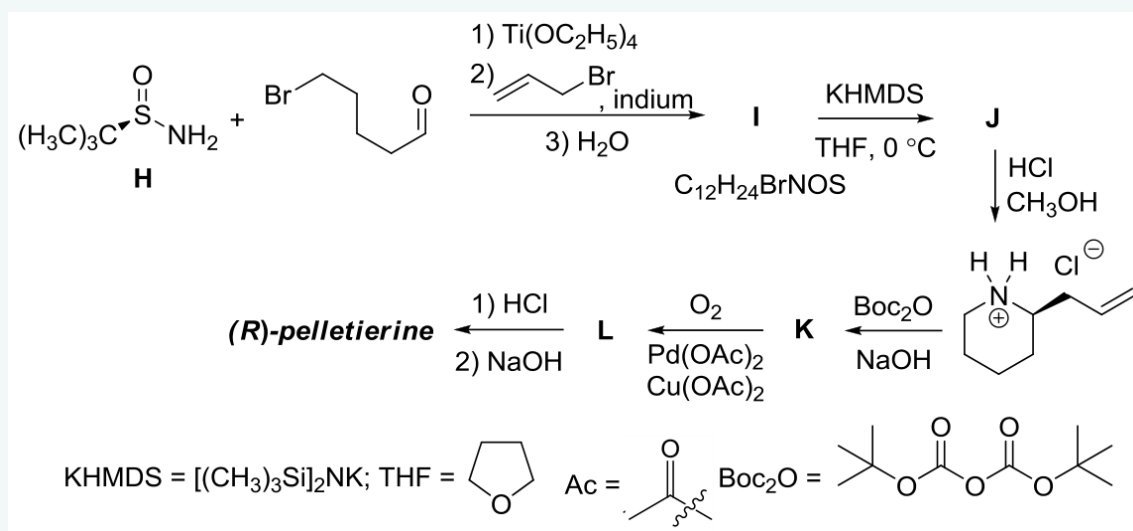
最近, 有文献报道了以去甲托品醇 A 的转化为基础合成天然石榴皮碱 (X_S) 的方法。



7.2 写出化合物 B – G 的结构式，并标明立体化学信息。

7.3 在该反应中，去甲托品醇 A 以单一立体异构体的形式使用。化合物 A 可以有多少种立体异构体（包括 A 本身）？忽略氮原子的手性。

使用手性叔丁基亚磺酰胺 (H) 合成了 X_S 的对映异构体：



7.4 写出化合物 I – L 的结构式，并标明立体化学信息。

题目译自官方英文原文。

答案

Cbz 表示苄氧羰基，Boc 表示叔丁氧羰基。描述符 R_S 表示硫原子具有 R 构型。

• 7.1

化合物	名称	SMILES
X_W	3-(哌啶-2-基)丙醛；未指定立体化学	<chem>O=CCCC1CCCCN1</chem>
X_S	(S)-1-(哌啶-2-基)丙-2-酮，天然石榴皮碱	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1</chem>

• 7.2

化合物	名称	异构体 SMILES
B	(1S,5R,6S)-6-羟基-8-氮杂双环[3.2.1]辛烷-8-羧酸苄酯	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@@H](O)C2</chem>
C	(1S,5R)-6-氧代-8-氮杂双环[3.2.1]辛烷-8-羧酸苄酯	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1C(=O)C2</chem>
D	(1S,5S)-3-氧代-2-氧杂-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷-9-羧酸苄酯	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1OC(=O)C2</chem>
E	2-[(2S)-1-(苄氧羰基)哌啶-2-基]乙酸	<chem>O=C(O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>
F	N-甲氧基-N-甲基-2-[(2S)-1-(苄氧羰基)哌啶-2-基]乙酰胺, 即 E 的 Weinreb 酰胺	<chem>CN(OC)C(=O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>
G	(2S)-2-(2-氧代丙基)哌啶-1-羧酸苄酯, N-Cbz-(S)-石榴皮碱	<chem>CC(=O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>

- 7.3 共有四种立体异构体, 构成两对对映异构体。

- 7.4

化合物	名称	异构体 SMILES
I	(R _S)-N-[(4R)-8-溴辛-1-烯-4-基]-2-甲基丙烷-2-亚磺酰胺	<chem>C=CC[C@@H](CCCCBr)N[S@](=O)C(C)(C)C</chem>
J	(2R, R _S)-2-烯丙基-1-(叔丁基亚磺酰基)哌啶	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1[S@](=O)C(C)(C)C</chem>
K	(2R)-2-(丙-2-烯-1-基)哌啶-1-羧酸叔丁酯	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
L	(2R)-2-(2-氧代丙基)哌啶-1-羧酸叔丁酯, N-Boc-(R)-石榴皮碱	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>

解答

7.1 曾提出的结构与实际结构

在 X_W 中, 丙醛的 3 号碳原子与哌啶的 2 号碳原子相连。因此, 哌啶环上的取代基为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 。其环上立体中心碳原子的构型未作指定。

在 X_S 中, 丙-2-酮的 1 号碳原子与哌啶的 2 号碳原子相连。因此, 其侧链为 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 。

在 X_S 的立体中心碳原子处, CIP 优先顺序为:

氮原子 > 侧链碳原子 > 环上亚甲基碳原子 > 氢原子。

两个碳取代基在最初的比较中优先级相同, 但沿侧链路径会先遇到羰基氧原子, 而沿环路径此时尚未遇到任何杂原子。天然石榴皮碱具有指定的 *S* 构型, 这一构型编码在 CC(=O)C[C@@H]1CCCCN1 中。

7.2 B-G 的确定

对于 A-C, 采用去甲托品烷的编号方式: 桥头为 C1 和 C5, 氮原子位于 8 位, 较短的碳桥依次为 C1-C7-C6-C5。起始醇 A 为 (1S,5R,6S)-8-氮杂双环[3.2.1]辛烷-6-醇, N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@@H](O)C2。

A → B: 氮原子的保护。

氯甲酸苄酯 O=C(Cl)OCc1ccccc1 将仲胺转化为相应的 Cbz 氨基甲酸酯。碳酸钾中和所生成的酸。醇基保持不变，三个碳原子的构型均保留。

因此，B 是 A 的 N-Cbz 衍生物。

B → C: Swern 氧化。

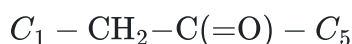
草酰氯、二甲基亚砷和三乙胺的组合将仲醇氧化为酮。

C6 变为平面三角形，因此其立体中心消失。C1 和 C5 的构型保持不变。失去两个氢原子后，得到题中给出的分子式 $C_{15}H_{17}NO_3$ 。

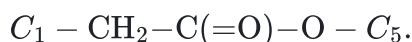
C → D: Baeyer–Villiger 氧化。

过氧酸将一个氧原子插入与酮羰基相邻的键中。与竞争迁移的亚甲基碳原子 C7 相比，与氮相连的桥头碳原子 C5 优先迁移。

因此，短桥由



变为



由此得到扩环后的双环内酯 D，其分子式为 $C_{15}H_{17}NO_4$ 。

迁移过程中，迁移碳原子的空间构型保留。由于插入氧原子改变了优先顺序，其 CIP 描述符发生变化；这不代表构型翻转。按照扩环后双环体系的编号，D 的构型为 (1*S*, 5*S*)。

D → E: 内酯桥的还原开环。

该内酯含有一个同时与氮和氧相连的碳原子，即原来的 C5。经路易斯酸活化后，氢负离子的转移使其碳—氧键被碳—氢键取代。

桥发生断裂，经水相后处理得到羧酸。原来的 C5 变为亚甲基，而原来的 C1 仍为立体中心。其构型为 *S*。

因此，产物为 E，即 N-Cbz 保护的 (S)-哌啶-2-乙酸衍生物。变化



表示底物分子式的变化：总共增加了两个氢原子。

E → F: Weinreb 酰胺的形成。

氯化亚砷将羧酸转化为相应的酰氯，使其活化。随后与 N,O-二甲基羟胺 CNOC 反应，生成 N-甲氧基-N-甲基酰胺 F。

侧链变为 $-CH_2-C(=O)-N(CH_3)-OCH_3$ 。其分子式为 $C_{17}H_{24}N_2O_4$ ，与题目相符。环上立体中心仍为 *S* 构型。

F → G: 选择性生成甲基酮。

甲基溴化镁向 Weinreb 酰胺的羰基加成一个甲基。镁与两个氧原子配位，使五元环螯合中间体稳定。这使酮在水相后处理之前无法释放，从而避免了对酮的进一步加成。

水解后得到侧链 $-CH_2-C(=O)-CH_3$ 。因此，G 为 N-Cbz-(S)-石榴皮碱。

G → X_S: 脱除 Cbz。

氢解脱除苄氧羰基保护基，而不改变碳立体中心。配平后的总反应方程式为



产物为天然石榴皮碱 X_S、甲苯 (Cc1ccccc1) 和二氧化碳 (O=C=O)。

由结构独立推得的 C、D、E 和 F 的分子式，与反应路线中标出的四个分子式全部一致。

7.3 — A 的立体异构体数目

忽略氮原子的手性，A 有三个立体中心碳原子：C1、C5 和 C6。然而，两个桥头的构型不能独立变化：短桥限制了它们的相对构型。

桥头有两种允许的构型组合，而对于每种组合，带有羟基的碳原子又有两种构型：

$$N_{\text{立体异构体}} = 2 \times 2 = \boxed{4}.$$

对于 8-氮杂双环[3.2.1]辛烷-6-醇骨架，这些异构体为：

构型	异构体 SMILES
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i>), A	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@@H](O)C2</chem>
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>), A 的对映异构体	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>R</i>), A 的 C6 差向异构体	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>S</i>), 上述差向异构体的对映异构体	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@@H](O)C2</chem>

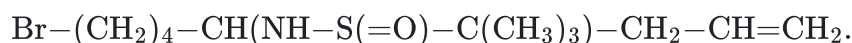
因此，这四种结构构成两对对映异构体。不同构象不计为额外的立体异构体。

7.4 — I–L 的确定

I 的形成：缩合后进行不对称烯丙基化。

图示的手性辅基 H 为 (R)-叔丁基亚磺酰胺，CC(C)(C)[S@](N)=O。

乙醇钛促进其与 5-溴戊醛 O=CCCCBr 缩合，形成亚磺酰亚胺。钨介导的烯丙基溴 C=CCBr 加成在原来的醛基碳原子上引入烯丙基。后处理后，I 具有如下连接关系：



碳立体中心为 *R* 构型，硫原子保留其 *R* 构型。也可以直接由题目所画的后续盐酸盐产物确定该碳原子的构型：中间的环化和辅基脱除均不改变该碳原子的构型。

清点原子数得到 C12H24BrNOS，符合要求。

I → J：分子内取代。

KHMDS 脱去亚磺酰胺的质子。所生成的氮亲核体通过分子内 S_N2 反应进攻带有溴原子的末端碳原子。

环由氮原子、立体中心碳原子和四个亚甲基组成，即六元哌啶环。取代发生在非手性的末端亚甲基碳原子上，因此原有的 *R* 构型碳中心得以保留。硫原子也保留其构型。

因此，J 为 N-叔丁基亚磺酰基保护的 (R)-2-烯丙基哌啶。

J → K：氮保护基的更换。

氯化氢的甲醇溶液使氮-硫键断裂，得到图示的 (2*R*)-2-烯丙基哌啶盐酸盐，C=CC[C@H]1CCCC[NH2+][Cl-]。

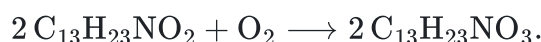
碱使游离胺释放出来，随后二碳酸二叔丁酯引入 Boc 保护基，得到 K。碳立体中心仍为 *R* 构型。

K → L：Wacker 氧化。

钨/铜体系将末端烯烃氧化为甲基酮：



因此，L 为 N-Boc-(R)-石榴皮碱。以氧气为最终氧化剂，配平后的净氧化反应为



环上立体中心碳原子处没有任何键断裂，因此其构型仍为 R 。

最后，盐酸脱除 Boc 保护基，氢氧化钠使 **(R)-石榴皮碱** 以游离形式释放出来，即 **(R)-1-(哌啶-2-基)丙-2-酮**，CC(=O)C[C@H]1CCCCN1。它是天然 X_S 的对映异构体。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：维系生命的石油与后石油时代的生活

阿塞拜疆以其丰富的油气田闻名。1846 年，人们在比比海巴特首次钻井采油，比美国宾夕法尼亚州第一口商业油井的建立早了 13 年。阿塞拜疆历史上这一重要年份被视为现代石油工业的起点，而石油工业是当今世界经济的主导产业。



目前，阿塞拜疆正在开发陆上和大陆架海域的石油资源。尽管采取了严格的预防措施，在石油开采、运输和加工过程中，仍然存在烃类污染环境的风险。本题将探讨清理溢油的各种技术，以及所涉及代谢途径的具体特征。

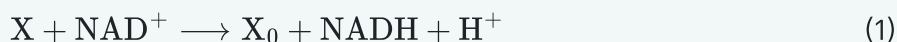
使用复合溶剂（分散剂）来捕集海上溢油，是最有前景的清理方法之一。有机物 **X**（H 的质量分数为 11.94 %）是此类分散剂的典型组分。**X** 对人体的安全性一直备受争议。由三种元素组成、随尿液排出的 **X1**（碳的质量分数为 54.53 %）是 **X** 在人体内的主要代谢产物。**X1** 中不同元素的原子数是等比数列的三个连续项 (n, nq, nq^2) ，且这些原子数之和不超过 25。

8.1 判断 **X1 中碳原子数与氧原子数之间的关系（在正确选项中打勾）。**

$n(C) > n(O)$	$n(C) < n(O)$	$n(C) = n(O)$	数据不足
☐	☐	☐	☐

8.2 推导 **X1 的最简式（此后凡要求写出推导过程之处，均须写出）。务必通过计算证明你的答案。**

X 转化为 **X1** 的生物转化过程包含两个酶催化步骤，对应的配平反应方程式如下（ NAD^+ 和 NADH 分别为烟酰胺腺嘌呤二核苷酸的氧化型和还原型）：



8.3 推导 **X 的分子式。**

X 的一条次要代谢转化途径由依赖细胞色素 P450 的单加氧酶催化。该反应生成两种化合物 **X2**（氧和氢的质量分数分别为 51.56 % 和 9.74 %）和 **X3**。

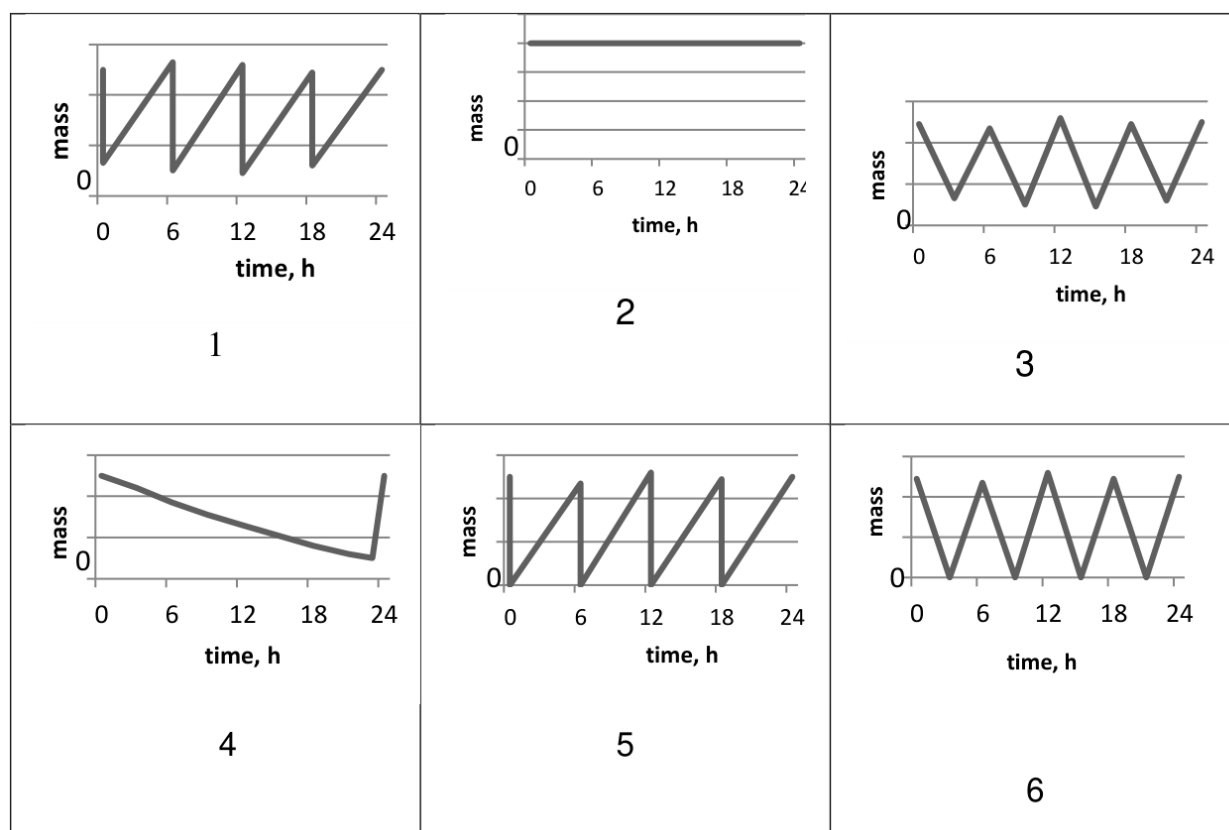
8.4 推导 **X2 的分子式，并画出其结构。**

X 只含伯碳原子和仲碳原子。**X0** 和 **X3** 含有相同的官能团。

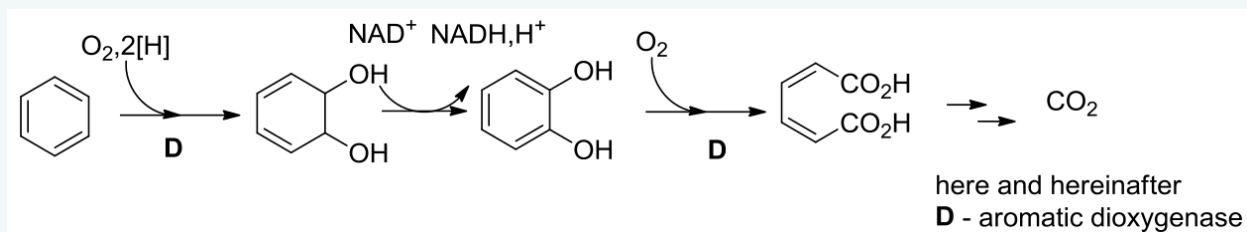
8.5 画出 **X、**X1** 和 **X3** 的结构式。**

一项医学研究发现，长期接触以 **X** 为基础的溶剂而未采取适当防护的人员，其血液中 **X** 的浓度保持稳定。

8.6 **X1** 随尿液排出。选择表示参加该实验的一名志愿者体内 **X1** 质量在一天内变化情况的图。写出正确图的编号。



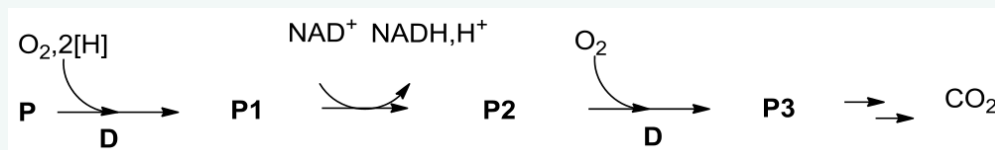
使用不同的细菌也被认为是清除海水和土壤中烃类（甚至芳香烃）污染物的一种有前景的方法。在有氧条件下，苯按如下途径发生生物降解（前三步已配平）：



在此处及下文中

D – 芳香烃双加氧酶

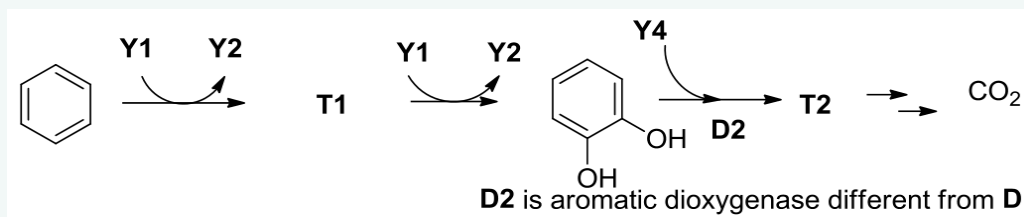
在相同条件下，单环芳香烃 **P**（碳的质量分数为 91.25 %）发生如下转化（前三步已配平）：



P3 的碘仿反应呈阳性。完全中和 100 mg 的 **P3** 样品需要 6.41 cm³ 的 KOH ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) 溶液。

8.7 推导 **P**—**P3** 的结构。给出 **P3** 最稳定的互变异构体。

微生物 *Alicyclophilus* 即使在土壤中也能使芳香烃发生生物降解。该过程需要适当的电子受体，例如无机阴离子 **Y1**（前三步已配平）。



D2 是一种不同于 **D** 的芳香烃双加氧酶

中间体阴离子 **Y2** 在酶的作用下按如下配平反应方程式分解：



其中，**Y3** 和 **Y4** 各自都只由一种元素的原子组成。**T2** 不含两个相同的含氧官能团。用 Ag_2O 的氨溶液处理时，**T2** 生成沉淀，而 **Y3** 不生成沉淀。

8.8 推断并写出 **Y1**–**Y4** 的化学式。画出 **T1**–**T2** 的结构。给出 **T2** 最稳定的互变异构体。

题目译自官方英文原文。

答案

- **8.1:** 勾选 $n(C) > n(O)$ 。
- **8.2:** **X1** 的最简式为 C_2H_4O 。
- **8.3:** **X** 的分子式为 $C_6H_{14}O_2$ 。
- **8.4:** **X2** 是 1,2-乙二醇（乙二醇）， $C_2H_6O_2$, $occo$ 。
- **8.5:** **X**: 2-丁氧基乙-1-醇, $ccccocco$; **X1**: 2-丁氧基乙酸, $ccccoc(=O)O$; **X3**: 丁醛, $CCCC=O$ 。
- **8.6:** 图 1。
- **8.7:** **P**: 甲苯, $Cc1ccccc1$; **P1**: 顺式-3-甲基环己-3,5-二烯-1,2-二醇, $O[C@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1$ (示出一种顺式对映异构体); **P2**: 3-甲基苯-1,2-二酚 (3-甲基邻苯二酚), $Oc1c(O)c(C)ccc1$; **P3**: 2-羟基-6-氧代庚-2,4-二烯酸, $CC(=O)C=CC=C(O)C(=O)O$ 。我选择这一共轭烯醇互变异构体。
- **8.8:** **Y1**: 氯酸根, ClO_3^- , $[O-]Cl(=O)=O$; **Y2**: 亚氯酸根, ClO_2^- , $[O-]Cl=O$; **Y3**: 氯离子, Cl^- , $[Cl-]$; **Y4**: 氧气, O_2 , $O=O$ 。 **T1**: 苯酚, $Oc1ccccc1$; **T2**: 2-羟基-6-氧代己-2,4-二烯酸 (2-羟基黏康酸半醛), $O=CC=CC=C(O)C(=O)O$ 。我同样选择其共轭烯醇互变异构体。

解答

以下计算中，碳、氢和氧的原子摩尔质量分别取 12.01、1.008 和 16.00 $g\ mol^{-1}$ 。

8.1

设 **X1** 中碳原子数和氧原子数分别为 c 和 o 。若 $c \leq o$ ，即使不计第三种元素的质量，也有

$$w(C) < \frac{12.01c}{12.01c + 16.00o} \leq \frac{12.01}{12.01 + 16.00} = 0.4288.$$

这与测得的碳质量分数 0.5453 矛盾。因此,

$$\boxed{c > o}.$$

应勾选第一个方框。

8.2

将其 C/H/O 组成写为 $C_cH_hO_o$ 。碳的质量分数满足

$$\frac{12.01c}{12.01c + 1.008h + 16.00o} = 0.5453.$$

无需进行无界搜索, 即可穷尽检验等比数列条件。按递增顺序排列的等比数列的三个整数项可写成

$$kr^2, \quad krs, \quad ks^2,$$

其中, r, s 为互质正整数, 且 $s \geq r$ 。原子总数的限制要求

$$k(r^2 + rs + s^2) \leq 25.$$

由 $c > o$ 可排除三项相等的情形。其余本原三元组仅有

$$(1, 2, 4), \quad (1, 3, 9), \quad (1, 4, 16), \quad (4, 6, 9).$$

对于每个三元组, 将其各项分配给 c, h, o , 并满足 $c > o$, 可得:

本原原子数三元组	满足 $c > o$ 时可能的碳质量百分数
(1, 2, 4)	54.53, 59.27, 72.73
(1, 3, 9)	58.97, 68.80, 85.03
(1, 4, 16)	59.92, 74.72, 90.56
(4, 6, 9)	49.65, 51.94, 60.68

唯一符合数据的分配为

$$c : h : o = 2 : 4 : 1.$$

确实,

$$100 w(\text{C}) = 100 \frac{2(12.01)}{2(12.01) + 4(1.008) + 16.00} = 54.526\% \approx 54.53\%.$$

因此

$$\boxed{\text{X1 的最简式} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}.$$

其分子式为 $\text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_m$ 。由于该分子含有 $7m \leq 25$ 个原子, m 只能为 1、2 或 3。仅凭最简式不能确定分子结构, 也不能确定唯一的 SMILES。

8.3

在反应 (1) 中, **X** 失去两个氢原子:



反应 (2) 向 **X0** 中加入一个氧原子, 而不改变其氢原子总数。因此,

$$\begin{aligned} \text{X1} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_m, \\ \text{X0} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_{m-1}, \\ \text{X} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m+2}\text{O}_{m-1}. \end{aligned}$$

利用 **X** 中氢的质量百分数,

$$\frac{1.008(4m+2)}{12.01(2m) + 1.008(4m+2) + 16.00(m-1)} = 0.1194.$$

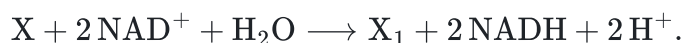
在分析数据的舍入误差范围内，解得 $m = 3.00$ 。因此，



验证如下：

$$100 w(H) = 100 \frac{14(1.008)}{118.172} = 11.9419\% \approx 11.94\%.$$

合并后的配平氧化反应为



8.4

X2 中碳的质量百分数为

$$100 - 51.56 - 9.74 = 38.70\%.$$

对于 100 g 样品：

元素	原子的物质的量
碳	$38.70/12.01 = 3.222 \text{ mol}$
氢	$9.74/1.008 = 9.663 \text{ mol}$
氧	$51.56/16.00 = 3.223 \text{ mol}$

因此，最简原子数比为

$$C : H : O = 1 : 3 : 1,$$

分子式可先写为 $C_mH_{3m}O_m$ 。

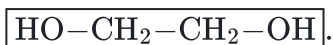
对于通常的中性闭壳层 C/H/O 化合物，

$$DBE = \frac{2m + 2 - 3m}{2} = 1 - \frac{m}{2}$$

必须为非负整数。因此 $m = 2$ ，得到



主要氧化途径表明 **X** 中存在伯醇基团。P450 催化的醚键氧化断裂会释放出一个醇片段，同时保留原有的醇基团。因此，生成的二碳二醇为 **1,2-乙二醇**， $occo$ ：



所需结构图为一由两个碳原子以单键连接而成的链，每个碳原子上各连有一个羟基。

计算得到的组成为

$$w(O) = 51.556\%, \quad w(H) = 9.744\%,$$

与题给数据一致。

8.5

两步氧化过程



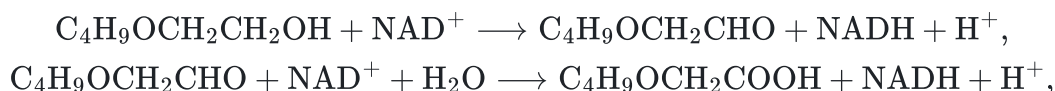
表明 **X0** 是醛。因此，与其具有相同官能团的 **X3** 也必定是醛。

乙二醇片段含有 **X** 的六个碳原子中的两个。因此，另一个片段含有四个碳原子。正丁基醚经氧化断裂生成丁醛。仲丁基醚则会生成酮，而具有支链的异丁基或叔丁基结构会使 **X** 中出现叔碳原子。

因此，各结构为：

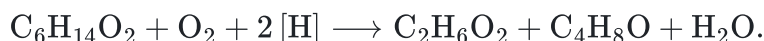
标记	名称及 SMILES	缩写结构式
X	2-丁氧基乙-1-醇, <chem>CCCCOCCO</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
X0	2-丁氧基乙醛, <chem>CCCCOCC=O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHO}$
X1	2-丁氧基乙酸, <chem>CCCCOCC(=O)O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{COOH}$
X3	丁醛, <chem>CCCC=O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

用结构式表示的氧化反应方程式为

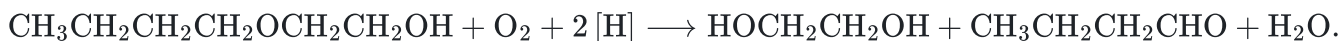


其中，每个 C_4H_9 基团均为直链丁基。

采用题目中表示还原性氢当量的符号 $2[\text{H}]$ ，配平后的单加氧酶反应为



用结构式表示为



8.6

血液中 **X** 的浓度稳定，支持 **X1** 的生成速率近似恒定这一判断。两次排尿之间，体内 **X1** 的总量（包括膀胱中储存的尿液所含的量）增加。排尿会迅速排出积累的代谢产物。

由于血液、组织和残余尿液中仍有代谢产物，其量不会降至零。因此，所需图像应表现为逐渐上升，并突然下降至非零的最低值：

图 1.

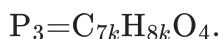
8.7

首先确定该烃的组成：

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{91.25}{12.01} : \frac{8.75}{1.008} \approx 7 : 8.$$

因此，**P** 的分子式为 $\text{C}_{7k}\text{H}_{8k}$ 。

已配平的前三步依次加入两个氧原子、除去新引入的两个氢原子，再加入两个氧原子。因此，



中和反应消耗的量

$$n(\text{KOH}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(6.41 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

当量摩尔质量为

$$\frac{0.100 \text{ g}}{6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 156.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

若 **P3** 含有 a 个羧基，

$$M(\text{P3}) = 156.0a \text{ g mol}^{-1}.$$

四个氧原子至多构成两个羧基，因此可能的情况为 $a = 1$ 或 2 。同时，

$$M(P3) = 92.134k + 64.00.$$

当 $a = 1$ 时， $k \approx 1$ ；当 $a = 2$ 时， $k \approx 2.69$ ，不是整数。因此，



且 **P3** 含有一个羧基。单环芳香烃 **P** 是**甲苯**，Cc1ccccc1。

对于这一氧化开环产物，碘仿反应呈阳性表明其中存在甲基酮基团 CH_3CO^- 。该检验反应的一般配平方程式为



黄色沉淀为**碘仿**， $IC(I)I$ 。

要在芳环开环后的一端得到甲基酮，连有甲基的环碳原子必须与连有羟基的碳原子相邻。因此可确定 **P2** 为**3-甲基邻苯二酚**，Oc1c(O)c(C)ccc1。

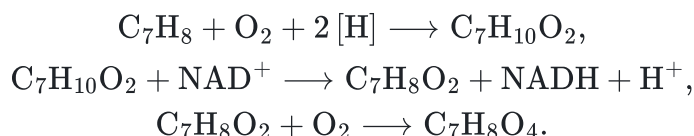
将连有羟基的环碳原子编号为 1 和 2，将连有甲基的碳原子编号为 3。断裂碳原子 2 与 3 之间的键，得到



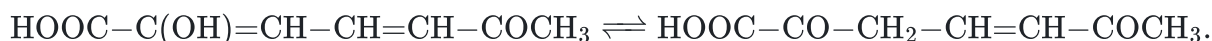
这就是**2-羟基-6-氧代庚-2,4-二烯酸**，CC(=O)C=CC(=O)C(=O)O。它恰好含有所需的羧基和甲基酮基团。

逆向推导可知，**P1** 为**顺式-3-甲基环己-3,5-二烯-1,2-二醇**，O[C@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1。画出一个六元环，1 位和 2 位的羟基位于环的同侧，3 位连有甲基，3-4 位及 5-6 位之间为双键。所示 SMILES 表示一种顺式对映异构体；题目并未指定酶所选择的绝对构型。

三个配平的转化反应为



对于题目要求的互变异构体，我选择上述共轭烯醇式：其两个碳碳双键与末端羰基形成连续的共轭体系。与其直接对应的酮式互变异构体为**2,6-二氧代庚-4-烯酸**，CC(=O)C=CCC(=O)C(=O)O：



8.8

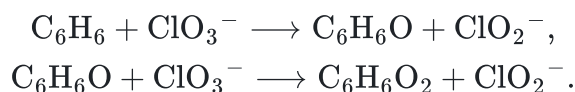
Y4 提供芳香烃双加氧酶所使用的氧，因此它是**氧气**， O_2 ， $O=O$ 。

水溶液中无机阴离子产生氧气的相关分解反应为



因此，**Y2** 为亚氯酸根，**Y3** 为氯离子。该方程式的原子数和电荷均守恒。这是一个分子内氧化还原反应：氯的氧化态由 $+3$ 变为 -1 ，而两个氧原子的氧化态由 -2 变为 0 。

前一步的电子受体为**氯酸根**， ClO_3^- 。在每一步中，它还原为亚氯酸根，并向有机底物转移一个氧原子：



因此，**T1** 是**苯酚**，Oc1ccccc1，下一个中间体为**苯-1,2-二酚（邻苯二酚）**，Oc1ccccc1O。

各离子的确定结果及 SMILES 如下：

标记	物种	化学式	SMILES
Y1	氯酸根	ClO_3^-	<chem>[O-]Cl(=O)=O</chem>
Y2	亚氯酸根	ClO_2^-	<chem>[O-]Cl=O</chem>
Y3	氯离子	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
Y4	氧气	O_2	<chem>O=O</chem>

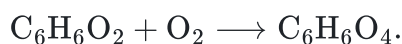
这些 SMILES 中局域化的氯氧键键级属于共振结构表示。常规的氧气 SMILES 并未编码其基态三重态自旋。

对于 T2，若通常那样在两个连有羟基的碳原子之间断裂，会生成两个羧基，这与题目所述不含两个相同的含氧官能团相矛盾。相反，D2 在邻苯二酚的二醇单元邻位进行断裂。生成的链含有一个羧基，另一端为醛基：

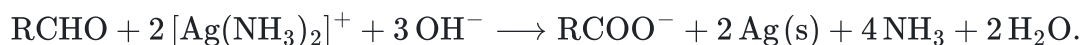


这就是 2-羟基-6-氧代己-2,4-二烯酸，又称 2-羟基黏康酸半醛，O=CC=CC=C(O)C(=O)O。

配平后的开环反应为



其醛基解释了托伦斯试验呈阳性的原因：



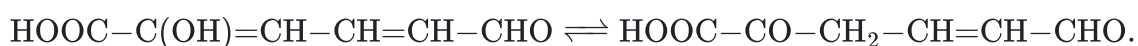
析出的物质是金属银，[Ag]。氧化剂为二氨合银(I)离子，[NH3]->[Ag+]<-[NH3]，其氮—银—氮配位构型为直线形。

氯离子不会还原银试剂。在氨溶液中，氯化银可通过形成配合物而溶解：



这解释了题目预期的 Y3 不产生沉淀这一观察结果。

与 P3 一样，我选择用共轭烯醇式表示 T2。与其直接对应的酮式互变异构体为 2,6-二氧代己-4-烯酸，O=CC=CCC(=O)C(=O)O：



解答已与官方解答核对。