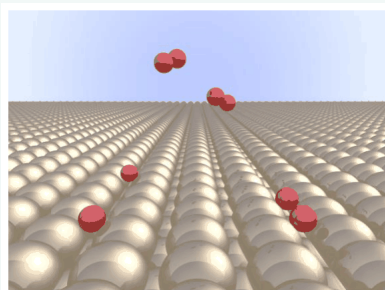


题目 1：金属表面的氢



氢有望成为未来一种不依赖化石燃料的能源。这里，我们将考察金属中的储氢过程，这一过程与氢的运输和储存技术有关。

部分 A

由于氢经由金属表面被吸收进入金属内部，我们首先考察氢在金属表面的吸附过程， $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ ，其中 (g) 和 (ad) 分别表示氢的气态和吸附态。到达金属表面 (M) 的氢分子 (H_2) 在表面解离，并以 H 原子的形式被吸附 (图 1)。这里， H_2 的势能两个变量表示：原子间距 d 和相对于表面金属原子的高度 z 。假设两个 H 原子的连线平行于表面，且重心始终位于图 1 中的竖直虚线上。图 2 给出了表面解离过程的势能等高线图。图中数值表示每摩尔 H_2 的势能，单位为 kJ mol^{-1} 。实线之间的势能间隔为 20 kJ mol^{-1} ，虚线之间的势能间隔为 100 kJ mol^{-1} ，实线与虚线之间的势能间隔为 80 kJ mol^{-1} 。忽略零点振动能。

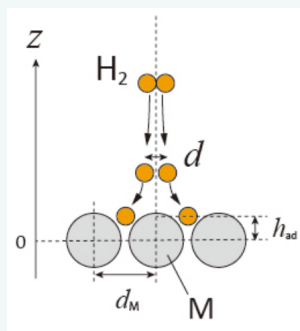


图 1 变量的定义。示意图未按比例绘制。

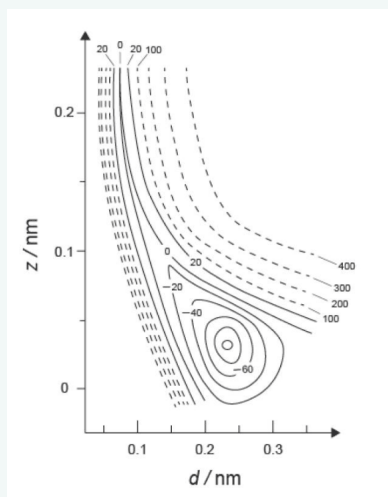


图 2

1.1 对于下列各项 (i)–(iii)，从 A–G 中选择最接近的数值。

- (i) 气态 H_2 分子的原子间距
- (ii) 金属原子之间的距离 (图 1 中的 d_M)
- (iii) 吸附的 H 原子到表面的距离 (图 1 中的 h_{AD})

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

1.2 对于下列各项 (i)–(ii), 从 A–H 中选择最接近的数值。

(i) 气态 H_2 解离为气态 H 所需的能量 $[\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})]$

(ii) 气态 H_2 吸附过程中释放的能量 $[\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})]$

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

部分 B

随后, 吸附的氢原子或者被吸收进入金属内部, 或者重新结合并脱附返回气相, 如反应 (1a) 和 (1b) 所示。H(ab) 表示被吸收进入金属内部的氢原子。



每个表面位点的吸附、脱附和吸收反应速率分别为 $r_1[\text{s}^{-1}]$ 、 $r_2[\text{s}^{-1}]$ 和 $r_3[\text{s}^{-1}]$ 。它们可表示为:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

其中, $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ 、 $k_2 [\text{s}^{-1}]$ 和 $k_3 [\text{s}^{-1}]$ 为反应速率常数, P_{H_2} 为 H_2 的压力。 θ ($0 \leq \theta \leq 1$) 表示表面可用位点中被 H 原子占据的比例。假设吸附和脱附比吸收快得多 ($r_1, r_2 \gg r_3$), 且 θ 保持不变。

1.3 r_3 可表示为:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

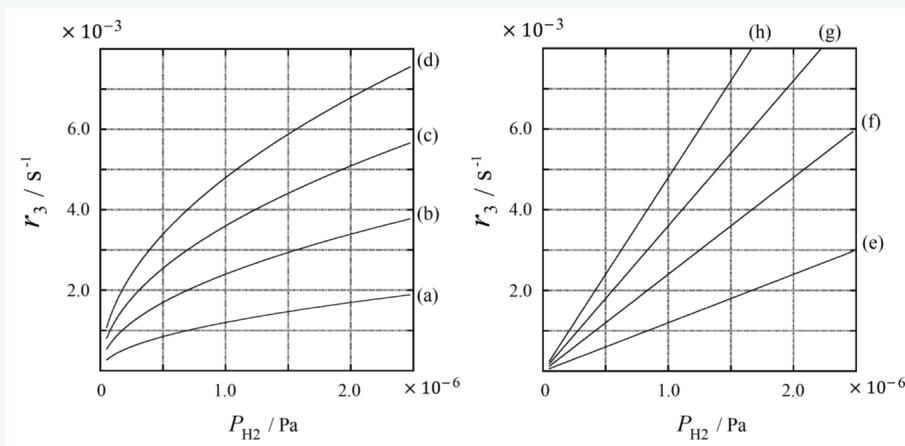
用 k_1 和 k_2 表示 C 。

将一块表面积为 $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 的金属样品放入装有 H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$) 的容器 ($V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) 中。表面氢原子吸附位点的密度为 $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ 。表面温度保持在 $T = 400 \text{ K}$ 。随着反应 (1) 进行, P_{H_2} 以恒定速率 $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ 下降。假设 H_2 为理想气体, 且金属样品的体积可忽略不计。

1.4 计算单位时间内经单位表面被吸收的 H 原子的物质的量, $A [\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}]$ 。

1.5 在 $T = 400 \text{ K}$ 时, C 等于 $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ 。计算 400 K 时 k_3 的值。如果你未能求得 1.4 的答案, 请使用 $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。

1.6 在另一温度 T 下, 已知 $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$, $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。对于该温度下 r_3 随 P_{H_2} 变化的关系, 从 (a)–(h) 中选择正确的图像。



题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1(i): B — 0.07 nm。
- 1.1(ii): F — 0.23 nm。
- 1.1(iii): A — 0.03 nm。
- 1.2(i): H — 400 kJ mol^{-1} , 为所需的能量。
- 1.2(ii): D — 100 kJ mol^{-1} , 为释放的能量。

- 1.3: $C = \frac{k_1}{k_2}$ 。
- 1.4: $A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。
- 1.5: $k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。
- 1.6: 图 (b)。

解答

氢气由双原子氢分子 H_2 组成，其 SMILES 为 $[\text{H}][\text{H}]$ 。原子氢 H 的 SMILES 为 $[\text{H}]$ 。标记 (ad) 和 (ab) 分别表示位于表面和金属内部的氢；SMILES 不编码这些环境或金属与氢之间的配位关系。

1.1

(i) 远离表面，即 z 较大时，能量最低的分子构型对应的原子间距约为

$$d = 0.07 \text{ nm}.$$

这是气态氢分子的平衡键长。答案为 B。

(ii) 与吸附态对应的势能极小值大致位于

$$(d, z) = (0.23, 0.03) \text{ nm}.$$

在图 1 中，两个吸附的氢原子占据中央金属原子两侧的等价位置。它们相对于该金属原子的水平坐标分别为 $-d_M/2$ 和 $+d_M/2$ ，因此两者的间距等于 d_M 。于是，

$$d_M = d_{\text{吸附态}} \approx 0.23 \text{ nm},$$

故选 F。

(iii) 同一极小值的竖直坐标给出吸附高度：

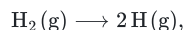
$$h_{\text{AD}} = z_{\text{min}} \approx 0.03 \text{ nm}.$$

答案为 A。

1.2

能量的参考点为气态分子的势能极小值，约为 0 kJ mol^{-1} 。图 2 中的所有能量均以每摩尔 H_2 计。

(i) 对于解离过程，

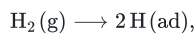


两个原子都必须远离表面，并且彼此相距很远，即 z 和 d 都很大。高能量区域的等高线表明，解离能最接近

$$400 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

答案为 H。

(ii) 对于解离吸附过程，



终态为 $(0.23, 0.03) \text{ nm}$ 附近的势能极小值。沿实线等高线按 20 kJ mol^{-1} 的间隔逐级读取，可得该极小值约为 -100 kJ mol^{-1} 。因此，

$$\Delta E_{\text{ads}} \approx -100 \text{ kJ mol}^{-1},$$

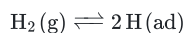
以正值表示的释放能量为

$$100 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

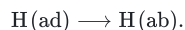
答案为 D。

1.3

反应为



和



每次吸附产生两个吸附原子，每次脱附移走两个吸附原子，每次吸收移走一个吸附原子。因此，覆盖度保持不变要求

$$\frac{d\theta}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 = 0.$$

由于 $r_1, r_2 \gg r_3$ ，吸附和脱附近似处于平衡：

$$k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \simeq k_2 \theta^2.$$

取非负平方根，得到

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \sqrt{\frac{k_1 P_{\text{H}_2}}{k_2}}.$$

在此近似下，

$$\theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}},$$

因此

$$r_3 = k_3\theta = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}}.$$

与式 (5) 比较, 得到

$$\boxed{C = \frac{k_1}{k_2}}.$$

其单位为 Pa^{-1} , 因此 $P_{\text{H}_2}C$ 为无量纲量。

1.4

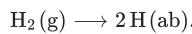
使用理想气体状态方程, 其中 $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}V}{RT}.$$

在体积和温度恒定时, 气态氢分子的消耗速率为

$$-\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{Vv}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}.$$

由于表面覆盖度保持不变, 氢不会在表面累积。因此, 总过程为



每消耗一摩尔气体, 就有两摩尔氢原子进入金属内部。除以表面积, 得到

$$A = \frac{2Vv}{RTS} = \frac{2(1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1})}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2}.$$

因此,

$$\boxed{A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}}.$$

1.5

在给定压力下,

$$P_{\text{H}_2}C = (1.0 \times 10^2 \text{ Pa})(1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}) = 1.0 \times 10^4.$$

因此,

$$\theta = \frac{1}{1 + (P_{\text{H}_2}C)^{-1/2}} = \frac{1}{1 + 0.010} = 0.9901.$$

每次吸收转移一个氢原子。使用 $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 以物质的量表示的吸收速率与每个表面位点的反应速率满足

$$A = \frac{Nr_3}{N_{\text{A}}} = \frac{Nk_3\theta}{N_{\text{A}}}.$$

因此, 使用 1.4 中未经舍入的结果,

$$k_3 = \frac{AN_{\text{A}}}{N\theta} = \frac{(2.405 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2})(0.9901)} = 0.1125 \text{ s}^{-1}.$$

保留两位有效数字,

$$\boxed{k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

1.6

将式 (5) 改写为

$$r_3 = k_3 \frac{\sqrt{CP_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{CP_{\text{H}_2}}}.$$

在图示压力范围内,

$$CP_{\text{H}_2} \leq (2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1})(2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}) = 6.25 \times 10^{-3} \ll 1.$$

因此, 近似有

$$r_3 \simeq k_3 \sqrt{CP_{\text{H}_2}}.$$

曲线从原点出发, 随压力增大而上升, 且向下弯曲。因此应选 (a)–(d) 这一组曲线。

为确定其数值大小, 取 $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。则

$$\sqrt{CP_{\text{H}_2}} = \sqrt{(2.5 \times 10^3)(1.0 \times 10^{-6})} = 0.050,$$

由完整表达式得到

$$r_3 = (4.8 \times 10^{-2}) \frac{0.050}{1.050} = 2.29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

低压近似给出 $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 与曲线 (b) 的数值尺度相符。因此,

解答已与官方解答核对。

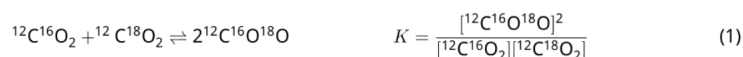
题目 2: 同位素时间胶囊



仅在同位素组成上存在差异的分子实体，例如 CH_4 和 CH_3D ，称为同位素体。通常认为，同位素体具有相同的化学性质。然而，在自然界中，它们之间仍存在细微差异。

假设本题中所涉及的所有物质均处于气相。

考虑以下平衡：



熵 S 随体系可能的微观状态数 W 的增加而增大：

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

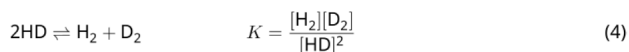
对于 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 和 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ， $W = 1$ 。相比之下，对于一个 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 分子， $W = 2$ ，因为该分子中的两个氧原子可以区分。由于式 1 所示平衡的右侧有两个 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 分子，因此 $W = 2^2 = 4$ 。

2.1 无论温度如何，式 3 的焓变 ΔH 均为正值。



计算式 3 在极低温度（考虑 $T \rightarrow 0$ ）和极高温（考虑 $T \rightarrow +\infty$ ）下的平衡常数 K 。假设在这些温度下反应保持不变，且在高温下 ΔH 趋于一个常数。

以下过程的 ΔH 可以通过分子振动来解释。



在 $T = 0 \text{ K}$ 时，振动频率为 $\nu [\text{s}^{-1}]$ 的双原子分子的振动能可表示为：

$$E = \frac{1}{2} h \nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

其中， k 为力常数， μ 为约化质量；约化质量可用双原子分子中两个原子的质量 m_1 和 m_2 表示如下：

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

2.2 以波数表示时， H_2 的振动波数为 4161.0 cm^{-1} 。

计算以下反应式在 $T = 0 \text{ K}$ 时的 ΔH ，单位为 J mol^{-1} 。



假设：

- 只有振动能对 ΔH 有贡献。
- H_2 、 HD 和 D_2 的 k 值相同。
- H 的质量为 1 Da ， D 的质量为 2 Da 。

在处于平衡的体系中， H_2 、 HD 和 D_2 的摩尔比取决于温度。这里，将 Δ_{D_2} 定义为 D_2 摩尔比的变化。

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

这里, R_{D_2} 表示样品中的 $\frac{[D_2]}{[H_2]}$, 而 $R_{D_2}^*$ 表示 $T \rightarrow +\infty$ 时的 $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ 。需要注意的是, 在 $T \rightarrow +\infty$ 时, 同位素呈随机分布。

2.3 当同位素交换在式 4 的 K 为 0.300 所对应的温度下达到平衡时, 计算具有天然 D 丰度的体系的 Δ_{D_2} 。假设 D 和 H 的天然丰度分别为 1.5576×10^{-4} 和 $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ 。

一般而言, 双重取代同位素体 (即一个分子中含有两个重同位素原子的同位素体) 的摩尔比随温度降低而增大。考虑分子量分别为 44 和 47 的 CO_2 分子的摩尔比, 下文将这两种分子分别记为 $CO_2[44]$ 和 $CO_2[47]$ 。量 Δ_{47} 定义为:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} 表示样品中的 $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$, 而 R_{47}^* 表示 $T \rightarrow +\infty$ 时的 $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ 。碳原子和氧原子的天然丰度如下表所示; 忽略表中未列出的同位素。

	^{12}C	^{13}C
天然丰度	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
天然丰度	0.997621	0.0003790	0.0020000

Δ_{47} 与温度的关系如下, 其中 T 为以 K 为单位的绝对温度:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

2.4 从南极海底获得的浮游生物化石的 Δ_{47} 为 4.50865×10^{-5} 。

利用此 R_{47} 估算温度。该温度被解释为这些浮游生物生活年代的气温。计算时仅考虑 $CO_2[47]$ 中最常见的同位素体。

题目译自官方英文原文。

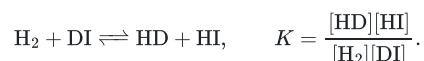
答案

- 2.1: $\lim_{T \rightarrow 0} K = 0$, $\lim_{T \rightarrow +\infty} K = 2$.
- 2.2: $\Delta H(0) = -6.208 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1}$, 以所写反应式进行一摩尔反应计。
- 2.3: $\Delta_{D_2} = 0.199925 \dots \approx 0.200$, 对应的比值相对于随机分布时的值增加了 20.0%。
- 2.4: 按题目本意将给定值理解为 $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ 时, $T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ \text{C}$ 。若按字面将该数值理解为 Δ_{47} , 则不存在实数温度满足式 11。

解答

2.1

配平后的同位素交换反应为



这些物种分别为氢气 H_2 , $[1H][1H]$; 碘化氘 DI , $[2H]I$; 氘化氢 HD , $[1H][2H]$; 以及碘化氢 HI , $[1H]I$ 。

热力学关系为

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$

在极低温度下, 正的反应焓使生成物在能量上处于不利地位。焓项占主导地位, 因此

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} K = 0}.$$

在极高温下, 由题设可知焓趋于有限值, 因此 $\Delta H^\circ/(RT) \rightarrow 0$, 且同位素分布变为随机分布。

用 r 表示 D/H 原子数比。随机取代给出

$$\frac{[HD]}{[H_2]} = 2r, \quad \frac{[DI]}{[HI]} = r.$$

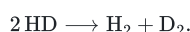
第一个比值中的因子 2 源于两个氢原子位置中的任一个都可以被氘占据。因此,

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow +\infty} K = \frac{2r}{r} = 2}.$$

这一统计因子对应于熵贡献 $R \ln 2$ 。

2.2

配平后的反应为



氘气 D_2 的 SMILES 为 $[2H][2H]$ 。

使用题目规定的原子质量,

$$\mu_{\text{H}_2} = \frac{1 \times 1}{1 + 1} = \frac{1}{2} \text{ Da},$$

$$\mu_{\text{HD}} = \frac{1 \times 2}{1 + 2} = \frac{2}{3} \text{ Da}, \quad \mu_{\text{D}_2} = \frac{2 \times 2}{2 + 2} = 1 \text{ Da}.$$

由于力常数相同，频率和波数均与 $\mu^{-1/2}$ 成正比。因此，

$$\tilde{\nu}_{\text{HD}} = 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{2/3}} = 4161.0 \frac{\sqrt{3}}{2} = 3603.53 \text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{\text{D}_2} = 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{1}} = \frac{4161.0}{\sqrt{2}} = 2942.27 \text{ cm}^{-1}.$$

在 0 K 时，每个分子贡献其零点振动能 $E = \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}$ 。因此，

$$\begin{aligned} \Delta H(0) &= \frac{N_A h c}{2} (\tilde{\nu}_{\text{H}_2} + \tilde{\nu}_{\text{D}_2} - 2\tilde{\nu}_{\text{HD}}) \\ &= \frac{N_A h c}{2} (4.1610 \times 10^5 \text{ m}^{-1}) \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{3} \right). \end{aligned}$$

使用标准常数

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

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

得到

$$\boxed{\Delta H(0) = -620.8 \text{ J mol}^{-1}}.$$

此值以所写反应式进行一摩尔反应计，即消耗 2 mol 的 HD。生成物的总零点能较低。

2.3

对于

$$2 \text{ HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2, \quad K = \frac{[\text{H}_2][\text{D}_2]}{[\text{HD}]^2} = 0.300,$$

将原子分数记为

$$p = 1.5576 \times 10^{-4} \quad (\text{D}), \quad q = 1 - p \quad (\text{H}).$$

在随机分布中， H_2 、HD 和 D_2 的分子数分数分别为 q^2 、 $2pq$ 和 p^2 。因此，

$$R_{\text{D}_2}^* = \frac{p^2}{q^2} = 2.42687372 \times 10^{-8}.$$

为在 $K = 0.300$ 时精确计入同位素守恒，将分子总数归一化为 1，并令 x 为平衡时 D_2 的摩尔分数。由氕守恒和归一化条件得到

$$x_{\text{HD}} = 2(p - x), \quad x_{\text{H}_2} = 1 - 2p + x.$$

代入平衡常数表达式，得到

$$0.300 = \frac{x(1 - 2p + x)}{4(p - x)^2}.$$

等价地，

$$(1 - 4K)x^2 + (1 - 2p + 8Kp)x - 4Kp^2 = 0.$$

符合物理意义的根满足 $0 \leq x \leq p$ ，由此得到

$$x_{\text{D}_2} = 2.91115995 \times 10^{-8},$$

$$x_{\text{HD}} = 3.11461777 \times 10^{-4}, \quad x_{\text{H}_2} = 0.9996885091.$$

因此，

$$R_{\text{D}_2} = \frac{x_{\text{D}_2}}{x_{\text{H}_2}} = 2.91206703 \times 10^{-8},$$

且

$$\boxed{\Delta_{\text{D}_2} = \frac{2.91206703 \times 10^{-8}}{2.42687372 \times 10^{-8}} - 1 = 0.199925 \dots \approx 0.200}.$$

采用氕含量很低的近似，在所需精度下可得到相同的答案：

$$R_{\text{D}_2} \approx K \left(\frac{2p}{q} \right)^2 = 4KR_{\text{D}_2}^*, \quad \Delta_{\text{D}_2} \approx 4K - 1 = 0.200.$$

2.4

题面中有两处标注需要作出解释。碳同位素表的第二个同位素列标题应为 ^{13}C ，而非 ^{13}O 。此外，测量值必须理解为 $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ ，这与“利用此 R_{47} ”的要求一致。下文将检验按字面理解时的另一种情况。

用 c_{12}, c_{13} 表示碳同位素的丰度，用 o_{16}, o_{17}, o_{18} 表示氧同位素的丰度。

二氧化碳-44 为 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ，其 SMILES 为 $[\text{16O}]=[\text{12C}]=[\text{16O}]$ 。它在随机分布下的丰度为

$$P_{44} = c_{12}o_{16}^2.$$

可能的质量为 47 的二氧化碳同位素体如下：

二氧化碳同位素体	SMILES	随机分布下的丰度
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, 含有碳-13、氧-16 和氧-18	[16O]=[13C]=[18O]	$2c_{13}o_{16}o_{18} = 4.43423 \times 10^{-5}$
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, 含有碳-12、氧-17 和氧-18	[17O]=[12C]=[18O]	$2c_{12}o_{17}o_{18} = 1.49915 \times 10^{-6}$
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$, 含有碳-13 和两个氧-17 原子	[17O]=[13C]=[17O]	$c_{13}o_{17}^2 = 1.59614 \times 10^{-9}$

这些分子均为直线形。对于不同的氧同位素，因子 2 计入了它们在两个氧原子位置上的两种可能排列。

因此，最常见的质量为 47 的同位素体是 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 。按题目要求仅保留这一物种，

$$\begin{aligned} R_{47}^* &= \frac{2c_{13}o_{16}o_{18}}{c_{12}o_{16}^2} \\ &= 2 \frac{0.011112}{0.988888} \frac{0.0020000}{0.997621} \\ &= 4.505464112 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

因此，该样品有

$$\Delta_{47} = \frac{4.50865 \times 10^{-5}}{4.505464112 \times 10^{-5}} - 1 = 7.07116413 \times 10^{-4}.$$

整理式 11，得到

$$T = \sqrt{\frac{36.2 \text{ K}^2}{\Delta_{47} - 2.920 \times 10^{-4}}}.$$

因此，

$$T = \sqrt{\frac{36.2}{7.07116413 \times 10^{-4} - 2.920 \times 10^{-4}}} \text{ K} = 295.304 \text{ K}.$$

因此，估算的气温为

$$\boxed{T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ\text{C}}.$$

若按题面字面将该数值理解为 $\Delta_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ ，则

$$\Delta_{47} < 2.920 \times 10^{-4},$$

而式 11 要求在任意有限的正温度下均有 $\Delta_{47} > 2.920 \times 10^{-4}$ 。因此，按这种理解，不存在实数温度。

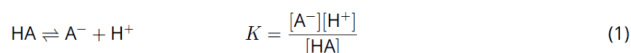
解答已与官方解答核对。

题目 3：朗伯—比尔定律？

本题中，忽略吸收池和溶剂的吸收。所有溶液和气体的温度均保持在 25°C 。

部分 A

用 HA 和 NaA 配制水溶液 X。溶液 X 中的浓度 $[\text{A}^-]$ 、 $[\text{HA}]$ 和 $[\text{H}^+]$ 分别为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ，它们通过以下酸碱平衡相互关联：



部分 A 中的光程为 l 。忽略稀释引起的密度变化。假设除式 1 外，不发生其他化学反应。

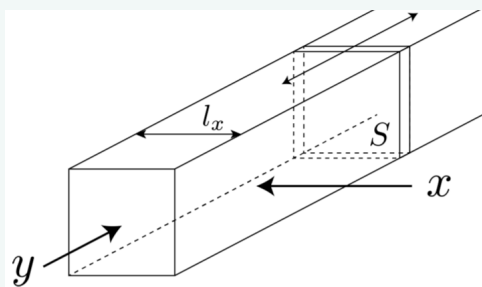
3.1 在波长 λ_1 处，X 的吸光度为 A_1 。随后，用 $\text{pH} = 2.500$ 的盐酸将溶液 X 稀释至初始体积的两倍。稀释后，在 λ_1 处的吸光度仍为 A_1 。求比值 $\varepsilon_{\text{HA}}/\varepsilon_{\text{A}^-}$ ，其中 ε_{HA} 和 ε_{A^-} 分别表示 HA 和 A^- 在 λ_1 处的吸收系数。

部分 B

考虑以下气相平衡：



将纯气体 D 充入一个长方体容器，使压强为 P 。该容器有一面横截面积为 S 的透明可移动壁（见下图）。在总压强保持为 P 的条件下，体系达到平衡。气体的吸光度为 $A = \varepsilon(n/V)l$ ，其中 ε 、 n 、 V 和 l 分别为吸收系数、气体的物质的量、气体体积和光程。假设混合气体的所有组分均可视为理想气体。



必要时使用以下定义。

	初始状态		达到平衡后	
	D	M	D	M
分压	P	0	p_D	p_M
物质的量	n_0	0	n_D	n_M
体积	V_0		V	

3.2 沿 x 方向 ($l = l_x$) 测得的气体在 λ_{B1} 处的吸光度, 在初始状态和平衡后均为 A_{B1} 。求在 λ_{B1} 处的比值 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$, 其中 ε_D 和 ε_M 分别表示 D 和 M 的吸收系数。

3.3 沿 y 方向测得的气体在 λ_{B2} 处的吸光度, 在初始状态 ($l = l_{y0}$) 和平衡后 ($l = l_y$) 均为 A_{B2} 。求在 λ_{B2} 处的比值 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 在 λ_1 处, $\frac{\varepsilon_{HA}}{\varepsilon_{A^-}} = 8.99$ 。
- 3.2: 在 λ_{B1} 处, $\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 1$ 。
- 3.3: 在 λ_{B2} 处, $\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2$ 。

解答

用字母标记的化学物种未指明具体身份, 因此无法为其指定唯一的分子名称和 SMILES。氢离子 H^+ 即质子, $[H^+]$ 。

对于含有多种吸光物种的混合物, 各物种的吸光度具有加和性:

$$A = l \sum_i \varepsilon_i c_i.$$

3.1

酸碱平衡为



由初始浓度可得,

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

温度保持不变, 因此该平衡常数也适用于混合后的体系。

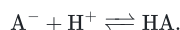
所加盐酸的氢离子浓度为

$$[H^+]_{\text{acid}} = 10^{-2.500} \text{ mol L}^{-1} = 3.16228 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

此处保留额外位数以供计算。要使体积加倍, 需要加入等体积的这种盐酸。因此, 仅考虑稀释而暂不考虑反应时, 各物种的浓度为

$$\begin{aligned} \text{mix} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [HA]_{\text{mix}} &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [H^+]_{\text{mix}} &= \frac{1.00 \times 10^{-4} + 3.16228 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 1.63114 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

平衡通过质子化反应重新建立:



设发生质子化的 A^- 的浓度为 u 。所有浓度和 u 均以 mol L^{-1} 为单位, 则

$$\begin{aligned} f &= 5.00 \times 10^{-3} - u, \\ [HA]_f &= 5.00 \times 10^{-4} + u, \\ [H^+]_f &= 1.63114 \times 10^{-3} - u. \end{aligned}$$

代入平衡常数表达式, 得

$$\frac{(5.00 \times 10^{-3} - u)(1.63114 \times 10^{-3} - u)}{5.00 \times 10^{-4} + u} = 1.00 \times 10^{-3}.$$

使用未经舍入的输入值, 得到符合物理意义的根为

$$u = 1.188237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

因此, 保留额外位数, 可得

$$\begin{aligned} f &= 3.811763 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [HA]_f &= 1.688237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [H^+]_f &= 4.429019 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

在相同光程下吸光度相等, 要求

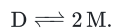
$$\varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_i + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_i = \varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_f + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_f.$$

因此,

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon_{\text{HA}}}{\varepsilon_{\text{A}^-}} &= \frac{[\text{A}^-]_i - [\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f - [\text{HA}]_i} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-2} - 3.811763 \times 10^{-3}}{1.688237 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}} \\ &= 8.99143\dots \\ &= \boxed{8.99}.\end{aligned}$$

3.2

气相平衡为



沿 x 方向, 光程 l_x 固定。初始时, 由理想气体状态方程可得

$$\frac{n_0}{V_0} = \frac{P}{RT},$$

因此初始吸光度为

$$A_{\text{B1},i} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{P}{RT} l_x.$$

平衡时,

$$A_{\text{B1},f} = \left(\varepsilon_{\text{D}} \frac{p_{\text{D}}}{RT} + \varepsilon_{\text{M}} \frac{p_{\text{M}}}{RT} \right) l_x.$$

令两者的吸光度相等, 并约去 $l_x/(RT)$, 得

$$\varepsilon_{\text{D}} P = \varepsilon_{\text{D}} p_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} p_{\text{M}}.$$

由于总压强保持为 P ,

$$P = p_{\text{D}} + p_{\text{M}}.$$

因此,

$$(\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{M}}) p_{\text{M}} = 0.$$

解离产生了非零量的 M , 所以

$$\boxed{\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{\text{M}}} = 1}.$$

在压强和温度恒定时, 总物质的量浓度保持不变。因此, 吸收系数相等时, 沿固定光程测得的吸光度保持不变。

3.3

沿 y 方向, 光程随可移动壁的移动而改变。横截面积 S 固定, 因此

$$V_0 = S l_{y0}, \quad V = S l_y.$$

因此, 初始吸光度为

$$A_{\text{B2},i} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{n_0}{V_0} l_{y0} = \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_0}{S}.$$

平衡时,

$$\begin{aligned}A_{\text{B2},f} &= \left(\varepsilon_{\text{D}} \frac{n_{\text{D}}}{V} + \varepsilon_{\text{M}} \frac{n_{\text{M}}}{V} \right) l_y \\ &= \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} n_{\text{M}}}{S}.\end{aligned}$$

因此, 吸光度相等要求

$$\varepsilon_{\text{D}} n_0 = \varepsilon_{\text{D}} n_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} n_{\text{M}}.$$

由 $\text{D} \rightleftharpoons 2 \text{M}$ 的化学计量关系,

$$n_0 = n_{\text{D}} + \frac{n_{\text{M}}}{2}.$$

代入这一物料衡算关系, 得

$$\varepsilon_{\text{D}} \left(n_{\text{D}} + \frac{n_{\text{M}}}{2} \right) = \varepsilon_{\text{D}} n_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} n_{\text{M}},$$

因此,

$$\left(\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{2} - \varepsilon_{\text{M}} \right) n_{\text{M}} = 0.$$

由于 $n_{\text{M}} > 0$,

$$\boxed{\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{\text{M}}} = 2}.$$

沿此方向, $l_y/V = 1/S$, 因此每摩尔 D 的吸光量必须等于由其生成的两摩尔 M 的吸光量。

解答已与官方解答核对。

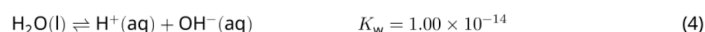
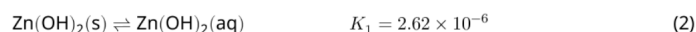
题目 4：锌的氧化还原化学



长期以来，锌一直以合金形式用于黄铜和钢材。工业废水中的锌通过沉淀分离，以消除水的毒性；所得沉淀经还原后，以金属锌的形式回收并重新利用。

部分 A

25 ° C 时氢氧化锌 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 的溶解平衡及相关平衡常数见式 1–4。



锌的溶解度 S （饱和水溶液中锌的浓度）由式 5 给出。

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

4.1 当式 1–4 中的平衡建立时，计算 $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ 在 $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ 、 $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ 和 $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ 中最大的 pH 范围。

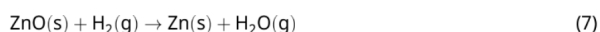
4.2 配制 pH = 7.00 的 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 饱和水溶液并过滤。向滤液中加入 NaOH，使其 pH 升至 12.00。计算 pH 从 7.00 升至 12.00 时沉淀析出的锌的摩尔百分比。忽略体积和温度的变化。

部分 B

接下来，按照下列反应加热回收的氢氧化锌，得到氧化锌：

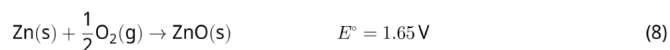


随后，氧化锌与氢气反应，被还原为金属锌：



4.3 要使反应 (7) 在氢气压力保持为 1 bar 时进行，必须降低所生成水蒸气的分压。计算在 300 ° C 时使反应 (7) 能够进行的水蒸气分压上限。已知在 300 ° C、所有气态物种的压力均为 1 bar 时，氧化锌和水蒸气的生成吉布斯能分别为 $\Delta G_{\text{ZnO}}(300\text{ °C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300\text{ °C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

金属锌用作金属–空气电池的负极（阳极）材料。该电极由 Zn 和 ZnO 组成。电池利用下列氧化还原反应发电，在 25 ° C、压力为 1 bar 时的电动势 (e.m.f.) 为 E° 。



4.4 一只锌–空气电池以 20 mA 的电流放电 24 小时。计算电池负极（阳极）的质量变化。

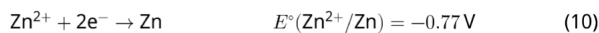


4.5 考虑锌-空气电池的电动势随环境的变化。计算富士山山顶的电动势，该处温度为 -38°C （2 月），海拔为 3776 m。大气压表示为

$$P[\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

其中，海拔为 h [m]，温度为 T [$^{\circ}\text{C}$]。大气中氧气的摩尔分数为 21%。在 -38°C 、1 bar 时，反应 (8) 的吉布斯能变为 $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

4.6 计算 25°C 时反应 (6) 的吉布斯能变。注意， 25°C 、1 bar 时的标准还原电势 $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 和 $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 分别由 (10) 和 (11) 给出。



题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: $8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80$ 。在两边界之间，溶解态中性物种的浓度严格高于其他物种；在每个边界处，其浓度与另一物种相等。
- 4.2: 有 99.48% 的锌沉淀析出。
- 4.3: 水蒸气的极限压力为 $4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}$ 。还原反应正向进行要求压力低于此极限。
- 4.4: $\Delta m = +0.143 \text{ g}$: 阳极质量增加。
- 4.5: $E = 1.68 \text{ V}$ 。
- 4.6: $\Delta_r G^{\circ} = +3.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

解答

取 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 和 $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$ 。纯固体和液态水的活度为 1；气体的活度为 p/p° ，其中 $p^{\circ} = 1 \text{ bar}$ 。

下文使用的物种名称及其 SMILES 为：锌(II)离子 $[\text{zn}+2]$ 、氢氧根离子 $[\text{OH-}]$ 、氢离子 $[\text{H+}]$ 、水 O 、氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ 、氧气 $\text{O}=\text{O}$ 和氢氧化钠 $[\text{Na+}].[\text{OH-}]$ 。溶解态氢氧化锌可用含配位键的 SMILES $[\text{OH-}]\rightarrow[\text{zn}+2]<-[\text{OH-}]$ 表示，四羟合锌(II)酸根离子可用 $[\text{OH-}]\rightarrow[\text{zn}+2](<-[\text{OH-}])(<-[\text{OH-}]<-[\text{OH-}]<-[\text{OH-}]$ 表示。这些表示法省略了溶剂配位，也未编码四羟合锌酸根离子的四面体配位构型。固相具有延展结构，无法用唯一的分子 SMILES 表示。

4.1

令

$$x = \frac{[\text{OH}^{-}]}{c^{\circ}}, \quad c^{\circ} = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

由三个溶解平衡可得

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^{\circ}} = \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c^{\circ}} = K_1, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{c^{\circ}} = K_2 x^2,$$

其中

$$K_{\text{sp}} = 1.74 \times 10^{-17}, \quad K_1 = 2.62 \times 10^{-6}, \quad K_2 = 6.47 \times 10^{-2}.$$

要使溶解态中性物种的浓度最大，必须同时满足以下两个条件：

$$K_1 \geq \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad K_1 \geq K_2 x^2.$$

因此，

$$\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{K_1}} \leq x \leq \sqrt{\frac{K_1}{K_2}},$$

即

$$2.577 \times 10^{-6} \leq x \leq 6.364 \times 10^{-3}.$$

由于 $K_{\text{w}} = 1.00 \times 10^{-14}$,

$$\text{pH} = 14.00 + \log_{10} x.$$

故

$$8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80.$$

在下边界处， $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}^{2+}]$ ；在上边界处， $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ 。在区间内部，其浓度严格高于其他物种。

4.2

饱和时溶解态锌的总浓度为

$$S = c^{\circ} \left(\frac{K_{\text{sp}}}{x^2} + K_1 + K_2 x^2 \right).$$

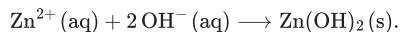
当 pH 为 7.00 时, $x = 10^{-7}$, 因此

$$S_7 = \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-14}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-14}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ = 1.74262 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}.$$

当 pH 为 12.00 时, $x = 10^{-2}$, 得到

$$S_{12} = \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-4}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-4}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ = 9.09000 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}.$$

沉淀主要通过以下反应生成:



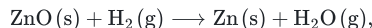
由于体积不变, 沉淀析出的比例等于溶解态锌浓度的减少量除以其初始值:

$$\begin{aligned} \% \text{ 沉淀析出} &= 100 \left(1 - \frac{S_{12}}{S_7} \right) \\ &= 100 \left(1 - \frac{9.09000 \times 10^{-6}}{1.74262 \times 10^{-3}} \right) \\ &= \boxed{99.48\%}. \end{aligned}$$

这一计算已计入最终 pH 下仍以四羟合锌酸根离子形式溶解的锌。

4.3

对于反应



在 300 °C 时的标准吉布斯能变为

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{ZnO}(\text{s})) \\ &= (-220) - (-290) \\ &= +70.0 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

单质的标准生成吉布斯能为零。反应商为

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

在极限压力下, $\Delta_r G = 0$:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q.$$

代入 $T = 573.15 \text{ K}$ 和 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$,

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O}, \text{lim}} &= (1 \text{ bar}) \exp \left(-\frac{70000}{8.314(573.15)} \right) \\ &= 4.17 \times 10^{-7} \text{ bar}. \end{aligned}$$

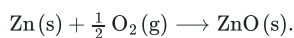
因此, 还原反应正向进行要求

$$\boxed{p_{\text{H}_2\text{O}} < 4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}}.$$

等号成立时对应平衡状态。

4.4

放电总反应为



锌的氧化态由 0 变为 +2, 因此每转化一摩尔锌就转移两摩尔电子。

通过的电荷量为

$$Q = It = (0.020 \text{ A})(24 \times 3600 \text{ s}) = 1728 \text{ C}.$$

因此,

$$n_{\text{Zn, converted}} = \frac{Q}{2F} = \frac{1728}{2(96485)} = 8.955 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

电极同时含有锌和氧化锌。锌保留在电极中, 而每氧化一个锌原子, 就有一个氧原子进入电极。因此,

$$\begin{aligned} \Delta m &= n_{\text{Zn, converted}} [M(\text{ZnO}) - M(\text{Zn})] \\ &= n_{\text{Zn, converted}} M(\text{O}) \\ &= (8.955 \times 10^{-3})(16.00) \\ &= \boxed{+0.143 \text{ g}}. \end{aligned}$$

阳极质量增加。

4.5

首先计算大气压:

$$P = 1.013 \left(1 - \frac{0.0065(3776)}{-38 + 0.0065(3776) + 273.15} \right)^{5.257} \text{ bar} \\ = 0.6011 \text{ bar}.$$

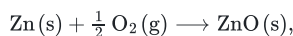
因此, 氧气分压为

$$p_{\text{O}_2} = 0.21P = 0.1262 \text{ bar}.$$

在 -38°C 时, $T = 235.15 \text{ K}$. 由给定的吉布斯能求得该温度下的标准电动势:

$$E^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F} = \frac{326000}{2(96485)} = 1.6894 \text{ V}.$$

对于反应



反应商为

$$Q = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{-1/2}.$$

因此, 由能斯特方程可得

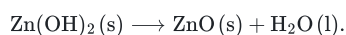
$$\begin{aligned} E &= E^\circ(T) - \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= E^\circ(T) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \\ &= 1.6894 + \frac{8.314(235.15)}{4(96485)} \ln(0.1262) \\ &= 1.6789 \text{ V}. \end{aligned}$$

故

$$\boxed{E = 1.68 \text{ V}}.$$

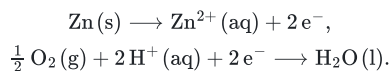
4.6

目标反应为

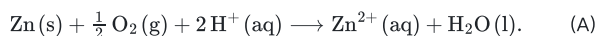


在 25°C 下构建赫斯循环。

首先, 将锌的氧化反应与氧气的还原反应相加:



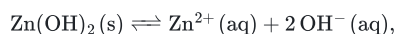
两者之和为



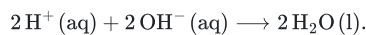
电池电动势及相应的吉布斯能变为

$$\begin{aligned} E_A^\circ &= 1.23 - (-0.77) = 2.00 \text{ V}, \\ \Delta G_A^\circ &= -2FE_A^\circ = -385.94 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

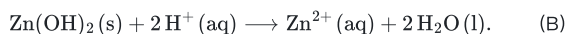
接着, 将溶解反应



与中和反应相加,



所得反应为



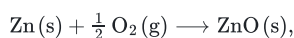
其平衡常数为

$$K_B = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{w}}^2} = \frac{1.74 \times 10^{-17}}{(1.00 \times 10^{-14})^2} = 1.74 \times 10^{11}.$$

因此,

$$\begin{aligned} \Delta G_B^\circ &= -RT \ln K_B \\ &= -8.314(298.15) \ln(1.74 \times 10^{11}) \\ &= -64.16 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

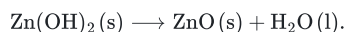
最后, 反应 (8) 为



其吉布斯能变为

$$\Delta G_8^\circ = -2F(1.65) = -318.40 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

将反应 (B)、反应 (A) 的逆反应以及反应 (8) 相加, 消去离子、氧气和金属锌后, 恰好得到



因此,

$$\begin{aligned}
 \Delta G_6^\circ &= \Delta G_B^\circ - \Delta G_A^\circ + \Delta G_8^\circ \\
 &= -64.16 - (-385.94) - 318.40 \\
 &= +3.38 \text{ kJ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

解答已与官方解答核对。

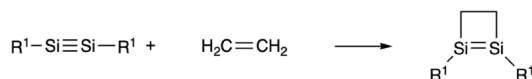
题目 5：神秘的硅



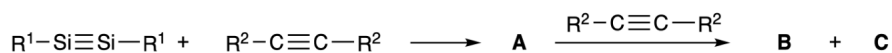
虽然硅和碳一样，也是第14族元素，但它们的性质有显著差异。

部分 A

与碳—碳三键不同，化学式为 $R^1-Si\equiv Si-R^1$ (R : 有机取代基) 的化合物中的硅—硅三键具有极高的反应活性。例如，它与乙烯反应，生成含有四元环的环状产物。



当 $R^1-Si\equiv Si-R^1$ 与炔烃 ($R^2-C\equiv C-R^2$) 反应时，首先生成四元环化合物 **A** 作为中间体。另一分子 $R^2-C\equiv C-R^2$ 进一步与 **A** 反应，得到异构体 **B** 和 **C**。两者均具有类似苯的环状共轭结构，即所谓的“二硅杂苯”，含有一个六元环，其化学式可表示为 $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ 。



对相应六元环骨架 Si_2C_4 的 ^{13}C 核磁共振分析表明，**B** 有两个信号，**C** 有一个信号。

5.1 画出 **A**、**B** 和 **C** 的结构式，使用 R^1 、 R^2 、Si 和 C 表示，并采用其中一种可能的共振结构。

5.2 根据下图 (图 1) 所示若干不饱和体系的加氢反应焓变，计算苯和 **C** (当 $R^1 = R^2 = H$ 时) 的芳香稳定化能 (ASE)，以正值表示。

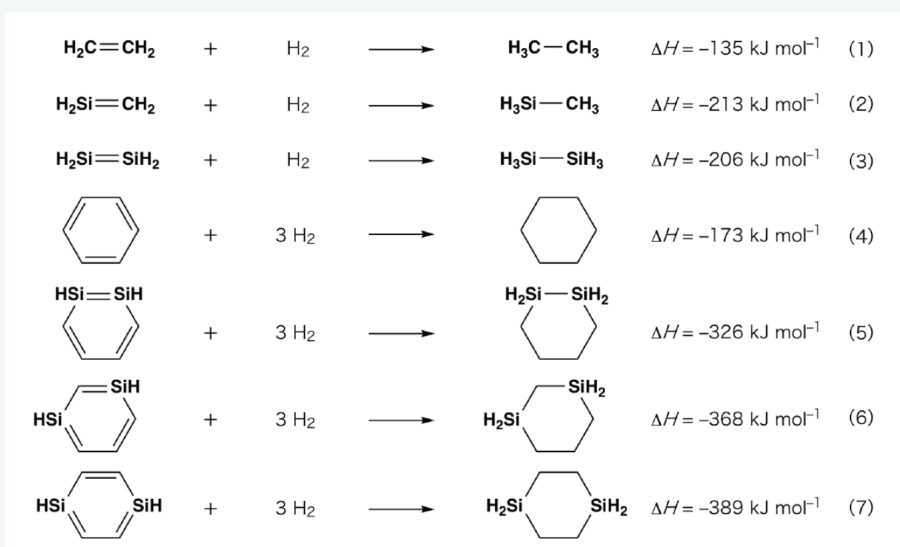


图 1

加热 **C** 的二甲苯溶液时，**C** 发生异构化，生成由化合物 **D** 和 **E** 组成的平衡混合物。在 50.0°C 时，摩尔比为 **D** : **E** = 1 : 40.0；在 120.0°C 时，摩尔比为 **D** : **E** = 1 : 20.0。

5.3 计算 D 转化为 E 的 ΔH 。假设 ΔH 不随温度变化。

C 异构化为 D 和 E 的过程是通过将 π 键转化为 σ 键实现的，不断裂任何 σ 键。 ^{13}C 核磁共振分析表明，D 的 Si_2C_4 骨架产生一个信号，而 E 的骨架产生两个信号。D 的骨架不含任何三元环，而 E 含有两个共用一条边的三元环。

5.4 画出 D 和 E 的结构式，使用 R^1 、 R^2 、Si 和 C 表示

部分 B

硅能够与氟等电负性元素形成高配位化合物（取代基数目大于四）。金属氟化物常用作氟化试剂，高配位氟化硅化合物同样可以用作氟化试剂。

使用 Na_2SiF_6 对 CCl_4 进行氟化反应，操作如下。

Na_2SiF_6 溶液的标定：

- 配制

水溶液 F：将 0.855 g Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) 溶于水（总体积：200 mL）。

水溶液 G：将 6.86 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) 溶于水（总体积：200 mL）。

- 步骤

以能与 Ce^{3+} 配位的二甲酚橙为指示剂，向溶液 F (50.0 mL) 中逐滴加入溶液 G，进行沉淀滴定。加入 18.8 mL 溶液 G 后，溶液颜色由黄色变为品红色。生成的沉淀是含有 Ce^{3+} 的二元化合物，生成的唯一含硅化合物为 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

5.5 写出 Na_2SiF_6 与 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 反应的配平化学方程式。

- CCl_4 与 Na_2SiF_6 的反应：

(以下操作中，例如蒸发等原因造成的物质损失可忽略不计。)

将 Na_2SiF_6 ($x \text{ [g]}$) 加入 CCl_4 (500.0 g) 中，在密闭耐压反应容器内加热至 300°C 。通过过滤除去未反应的 Na_2SiF_6 和生成的 NaCl ，用 CCl_4 将滤液稀释至总体积为 1.00 L (溶液 H)。溶液 H 的 ^{29}Si 和 ^{19}F 核磁共振谱表明， SiF_4 是唯一的含硅化合物。在 ^{19}F 核磁共振谱中，除 SiF_4 外，还观察到对应于 CFCl_3 、 CF_2Cl_2 、 CF_3Cl 和 CF_4 的信号（参见表 1）。 ^{19}F 核磁共振谱中的积分比与氟核数目成正比。

表 1

^{19}F 核磁共振数据	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
积分比	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 按照下列方程式 8 水解生成 H_2SiF_6 ：



将溶液 H (10 mL) 加入过量的水中，使 SiF_4 完全水解。分离后，将水溶液中水解生成的 H_2SiF_6 中和，使其完全转化为 Na_2SiF_6 (水溶液 J)。

将最初步骤（下划线部分）中过滤除去的未反应 Na_2SiF_6 和 NaCl 沉淀完全溶于水，得到水溶液（溶液 K；10.0 L）。

随后，使用溶液 G 进行进一步的沉淀滴定，以 G 滴定至终点时的用量如下：

- 对于溶液 J (全部)：61.6 mL。
- 对于 100 mL 溶液 K：44.4 mL。

这里应注意， NaCl 或 SiO_2 的共存不影响沉淀滴定。

5.6 计算反应容器中生成的 NaCl 的质量（下划线部分的信息），并计算用作起始原料的 Na_2SiF_6 的质量 ($x \text{ [g]}$)。

5.7 用作起始原料的 CCl_4 有 77.8% 未反应。计算生成的 CF_3Cl 的质量。

题目译自官方英文原文。

答案

在下列通用 SMILES 中，每个 $[*:1]$ 表示一个 R^1 取代基，每个 $[*:2]$ 表示一个 R^2 取代基。名称标明其母体骨架。D 和 E 中的立体化学标记规定了它们笼状结构的相对空间排列，并不规定 R 基团内部的立体化学。

- 5.1

- A：取代的 1,2-二硅杂环丁-1,3-二烯， $[*:1][\text{Si}]1=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$ 。
- B：取代的 1,2-二硅杂苯， $[*:1][\text{Si}]1=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}([*:2])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$ 。
- C：取代的 1,4-二硅杂苯， $[*:1][\text{Si}]1=\text{C}([*:2])\text{C}([*:2])=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$ 。

- 5.2 苯， c1ccccc1 ： $\boxed{\text{ASE} = 232 \text{ kJ mol}^{-1}}$ 。

C，其中 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ： $\boxed{\text{ASE} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}}$ 。

- 5.3 $\boxed{\Delta H_{\text{D} \rightarrow \text{E}} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}}$ 。

- 5.4

- D：取代的 1,4-二硅杂双环[2.2.0]己-2,5-二烯，即二硅杂杜瓦苯结构， $[*:1][\text{Si}@@]12\text{C}([*:2])=\text{C}([*:2])[\text{Si}@@]1([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}2[*:2]$ 。
- E：取代的 2,5-二硅杂盆烯， $[*:1][\text{Si}@@]12[\text{C}@@]3([*:2])[\text{C}@@]1([*:2])[\text{Si}@@]3([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}2[*:2]$ 。

• 5.5



- 5.6 氯化钠, $[\text{Na}^+].[\text{Cl}^-]$: 65.2 g 。
起始六氟硅酸钠, $[\text{Na}^+].[\text{Na}^+].\text{F}[\text{Si}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$: $x = 155 \text{ g}$ 。
- 5.7 三氟一氯甲烷, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{Cl}$: 5.38 g 。

解答

5.1 — A、B 和 C 的结构

与乙烯的反应表明, 环加成消耗了硅-硅三键中两个 π 键中的一个。与炔烃反应时, 每个三键各消耗一个 π 键, 留下一个四元环, 其中 $\text{Si}=\text{Si}$ 键与 $\text{C}=\text{C}$ 键位于相对的两条边上。

因此, 绘制 A 时, 在正方形的一条边上放置两个相邻的硅原子, 在相对的一条边上放置两个碳原子。将这两条边均画为双键, 另外两条边画为单键。每个硅原子连接一个 R^1 , 每个碳原子连接一个 R^2 。

对于六元环共轭产物, 硅原子可能的相对位置产生如下碳环境:

硅原子的位置	等价碳原子的位置	^{13}C 信号数
1,2	3 $\equiv$ 6; 4 $\equiv$ 5	2
1,3	2; 5; 4 $\equiv$ 6	3
1,4	2 $\equiv$ 3 $\equiv$ 5 $\equiv$ 6	1

因此, 观察到的两个信号确定 B 为 1,2-二硅杂苯, 而一个信号确定 C 为 1,4-二硅杂苯。

与答案中 SMILES 对应的精确绘图方式如下:

- B: 将六元环依次编号, 1、2 位为硅原子, 3-6 位为碳原子。画出双键 1 = 2、3 = 4 和 5 = 6。
- C: 六元环的 1、4 位为硅原子。画出双键 1 = 2、3 = 4 和 5 = 6。

在每个硅原子上连接 R^1 , 在每个碳原子上连接 R^2 。这些是单个凯库勒共振式; 核磁共振中的等价性针对的是共轭分子。

5.2 — 芳香稳定化能

孤立双键的参照物分别是乙烯 $\text{C}=\text{C}$, 用于 $\text{C}=\text{C}$, 以及硅烯 $\text{c}=[\text{SiH}_2]$, 用于 $\text{Si}=\text{C}$ 。

取正值的稳定化能等于实际加氢焓变与按孤立双键预计的焓变总和之差:

$$\text{ASE} = \Delta H_{\text{hyd,actual}} - \sum \Delta H_{\text{hyd,isolated}}.$$

对于苯, 孤立键参照体系含有三个 $\text{C}=\text{C}$ 键:

$$\Delta H_{\text{hyd,reference}} = 3(-135) = -405 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

利用反应 (4),

$$\text{ASE}_{\text{benzene}} = -173 - (-405) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

对于取代基为氢的 C, 该分子为 1,4-二硅杂苯, $[\text{SiH}]_1=\text{CC}=[\text{SiH}]\text{C}=\text{C}_1$ 。一个凯库勒结构含有两个 $\text{Si}=\text{C}$ 键和一个 $\text{C}=\text{C}$ 键:

$$\Delta H_{\text{hyd,reference}} = 2(-213) + (-135) = -561 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

硅原子位于相对位置, 因此其加氢反应对应反应 (7), 其中 $\Delta H = -389 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。因此,

$$\text{ASE}_\text{C} = -389 - (-561) = 172 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5.3 — D 转化为 E 的焓变

对于平衡 $\text{D} \rightleftharpoons \text{E}$,

$$K = \frac{[\text{E}]}{[\text{D}]}.$$

因此,

$$K_1 = 40.0, \quad T_1 = 323.15 \text{ K}, \quad K_2 = 20.0, \quad T_2 = 393.15 \text{ K}.$$

范特霍夫方程的积分形式为

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

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

$$\Delta H = -\frac{8.314 \ln(20.0/40.0)}{1/393.15 - 1/323.15} = -1.046 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

因此,

$$\Delta H_{\text{D} \rightarrow \text{E}} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

负号表明反应放热, 与较低温度下 E 的比例较高相符。

5.4 — D 和 E 的结构

保留 C 的编号:



这个原始六元环的每条边都必须作为 σ 键保留下来。硅原子保留其 R^1 取代基，碳原子保留其 R^2 取代基。

对于 **D**，在硅原子 1 和 4 之间添加一条单键。剩余的双键为 $2 = 3$ 和 $5 = 6$ 。

这样得到两个四元环：



它们共用 Si-Si 这条边。不含三元环。对称性使四个碳原子全部等价，产生所要求的一个碳信号。

因此，**D** 具有**二硅杂杜瓦苯**结构。绘图时，将两个四元环沿共用的硅-硅键折叠；分子骨架并非平面结构。

对于 **E**，添加单键 $1 - 3$ 和 $2 - 4$ ，仅保留双键 $5 = 6$ 。

所得三元环为



它们共用碳-碳边 $2 - 3$ 。碳原子的环境为：

- 两个等价的饱和碳原子，2 和 3；
- 两个等价的烯烃碳原子，5 和 6。

这产生了所要求的两个碳信号。因此 **E** 为 **2,5-二硅杂盆烯**。绘制两个共用碳-碳边的 SiC_2 三角形，两个硅顶点还通过含 $\text{C}=\text{C}$ 的路径 $1 - 6 = 5 - 4$ 相连接。这是一个折叠的笼状结构。

这两种构造均保留了原始环中的全部六个 σ 键，并满足每个骨架原子的化合价要求。

5.5 — 沉淀反应

用于滴定的那部分 **F** 中，六氟硅酸钠的物质的量为

$$n_F = \frac{0.855 \text{ g}}{188.053 \text{ g mol}^{-1}} \frac{50.0}{200} = 1.13665 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

滴定终点时加入的铈(III)的物质的量为

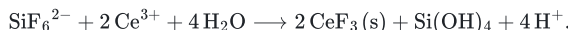
$$n_{\text{Ce}} = 2 \frac{6.86 \text{ g}}{568.424 \text{ g mol}^{-1}} \frac{18.8}{200} = 2.26887 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此，

$$\frac{n_{\text{Ce}}}{n_F} = 1.996 \approx 2.$$

因此，每个六氟硅酸根离子与两个铈(III)离子反应。该二元沉淀为**氟化铈(III)**， CeF_3 ，六个氟原子以两个沉淀化学式单位的形式存在。

净离子方程式为



补回钠离子和硫酸根离子，得到



此处涉及的物种名称和 SMILES 如下：

名称	SMILES
硫酸铈(III)	[Ce+3].[Ce+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-]
氟化铈(III)	[Ce+3].[F-].[F-].[F-]
原硅酸	O[Si](O)(O)O
硫酸钠	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
硫酸	OS(=O)(=O)O
水	O
六氟硅酸根(2-)离子	F[Si-2](F)(F)(F)(F)F
铈(III)离子	[Ce+3]
氢离子，即质子	[H+]

以不相连片段表示的盐类 SMILES 表达的是组成和电荷，而非晶体结构。六氟硅酸根离子具有八面体配位构型，这些 SMILES 并未明确编码这一构型。

5.6 — 生成的氯化钠和起始六氟硅酸钠

根据所述配制方法，**G** 按化学式单位计的浓度为

$$c_G = \frac{6.86/568.424}{0.200} = 0.0603423 \text{ mol L}^{-1}.$$

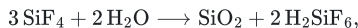
配平后的滴定方程式确定了 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 Na_2SiF_6 之间的摩尔比为 1:1。

水解涉及的物种为**四氟化硅** $\text{F}[\text{Si}](\text{F})(\text{F})\text{F}$ 和**六氟硅酸**，后者形式上可用离子形式 $[\text{H}+].[H+].\text{F}[\text{Si}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$ 表示。二氧化硅是具有延展网络结构的固体，不存在离散分子的 SMILES。

对于全部溶液 **J**，

$$n_J(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0616 \text{ L}) = 3.71708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

根据给定的水解方程式，



所取的 10 mL 溶液 H 中原先含有

$$n_{10\text{ mL}}(\text{SiF}_4) = \frac{3}{2}n_J = 5.57563 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

因此, 全部 1.00 L 溶液中含有

$$n_{\text{总量}}(\text{SiF}_4) = 5.57563 \times 10^{-3} \frac{1000}{10} = 0.557563 \text{ mol.}$$

每消耗一个 Na_2SiF_6 化学式单位, 就为 SiF_4 提供一个硅原子。因此,

$$n_{\text{reacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 0.557563 \text{ mol.}$$

其中的两个钠原子进入过滤除去的氯化钠中:

$$n(\text{NaCl}) = 2(0.557563) = 1.11513 \text{ mol.}$$

采用 $M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{NaCl}) = 1.11513(58.44) = 65.2 \text{ g}.$$

所取的 100 mL 溶液 K 中含有

$$n_{100\text{ mL}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0444 \text{ L}) = 2.67920 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

由于 K 的总体积为 10.0 L,

$$n_{\text{unreacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 2.67920 \times 10^{-3} \frac{10.0}{0.100} = 0.267920 \text{ mol.}$$

初始物质的量为已反应与未反应部分之和:

$$n_{\text{initial}} = 0.557563 + 0.267920 = 0.825482 \text{ mol.}$$

因此,

$$x = 0.825482(188.053) = 155.234 \text{ g} \approx 155 \text{ g}.$$

5.7 — 三氟一氯甲烷的质量

起始试剂为四氯甲烷, $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ 。

将各核磁共振积分值除以每个分子中的氟原子数, 得到各分子的物质的量比:

产物	名称和 SMILES	相对物质的量
CFCl_3	一氟三氯甲烷, $\text{FC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$	$45.0/1 = 45.0$
CF_2Cl_2	二氟二氯甲烷, $\text{FC}(\text{F})(\text{Cl})\text{Cl}$	$65.0/2 = 32.5$
CF_3Cl	三氟一氯甲烷, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{Cl}$	$18.0/3 = 6.0$
CF_4	四氟甲烷, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{F}$	$2.0/4 = 0.5$

因此, 在含氟碳产物中, 三氟一氯甲烷的摩尔分数为

$$y(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{6.0}{45.0 + 32.5 + 6.0 + 0.5} = \frac{1}{14}.$$

起始四氯甲烷中发生反应的质量为

$$m_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = 500.0(1 - 0.778) = 111.0 \text{ g.}$$

采用 $M(\text{CCl}_4) = 153.81 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = \frac{111.0}{153.81} = 0.721670 \text{ mol.}$$

每种含氟碳产物均含有一个碳原子, 因此它们的总物质的量等于消耗的四氯甲烷的物质的量:

$$n(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{0.721670}{14} = 0.0515478 \text{ mol.}$$

取 $M(\text{CF}_3\text{Cl}) = 104.46 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{CF}_3\text{Cl}) = 0.0515478(104.46) = 5.38 \text{ g}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 6：过渡金属的固态化学



樱岛上的火山

部分 A

日本是世界上火山数量最多的国家之一。当硅酸盐矿物从岩浆中结晶时，岩浆中的一部分过渡金属离子 (M^{n+}) 会进入硅酸盐矿物中。本题研究的 M^{n+} 由氧离子 (O^{2-}) 配位，在岩浆中采取四配位四面体 (T_d) 构型，在硅酸盐矿物中采取六配位八面体 (O_h) 构型，两者均具有高自旋电子组态。 M^{n+} 在硅酸盐矿物与岩浆之间的分配系数 D 可表示为：

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

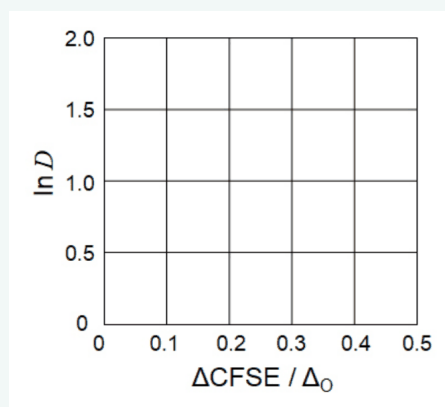
其中， $[M]_s$ 和 $[M]_l$ 分别为 M^{n+} 在硅酸盐矿物和岩浆中的浓度。下表以 Cr^{2+} 和 Mn^{2+} 为例列出了它们的 D 值。

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

设 Δ_O 和 $CFSE^O$ 分别表示 M^{n+} 在 O_h 场中的 d 轨道能级间隔和晶体场稳定化能。设 Δ_T 和 $CFSE^T$ 表示其在 T_d 场中的相应量。

6.1 对于 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Co^{2+} ，计算 $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ ，并用 Δ_O 表示；假设 $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ 。

6.2 在下笛卡尔坐标系中，以 $\ln D$ 对 $\Delta CFSE/\Delta_O$ 作图，可观察到线性关系。估算 Co^{2+} 的 D 值。



金属氧化物 MO (M : Ca、Ti、V、Mn 或 Co) 结晶形成岩盐型结构，其中 M^{n+} 采取 O_h 构型，并具有高自旋电子组态。这些氧化物的晶格焓主要由取决于离子半径和电荷的库仑相互作用决定，同时也有 M^{n+} 在 O_h 场中的 $CFSE$ 的一定贡献。

6.3 从选项 (a) 至 (f) 中选择一组恰当的晶格焓 [kJ mol^{-1}]。

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

部分 B

含有 La^{3+} 和 Cu^{2+} 的复合氧化物 **A** 结晶形成图 1 所示的四方晶胞。在 $[CuO_6]$ 八面体中，沿 z 轴的 $Cu-O$ 键长 (l_z) 大于沿 x 轴的键长 (l_x)，因此 $[CuO_6]$ 偏离正 O_h 构型而发生畸变。这种畸变消除了 e_g 轨道 ($d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}) 的简并。

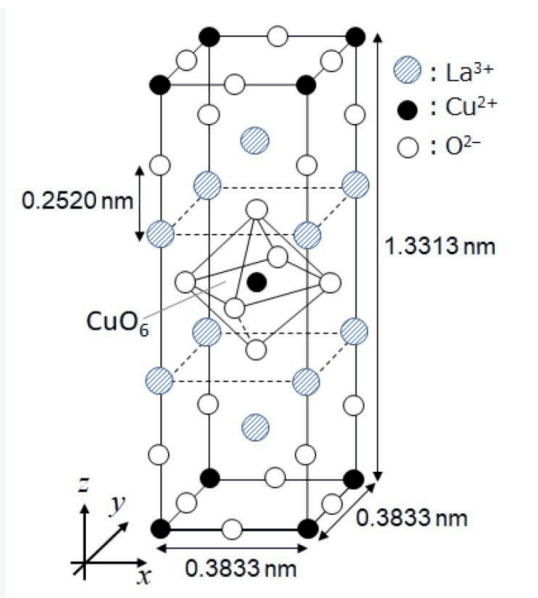


图 1

A 可通过配合物 B 的热分解（热解）合成；B 则通过在含有方酸 $C_4H_2O_4$ （一种二元酸）的稀氨水中混合金属氯化物制得。B 在干燥空气中的热解行为表明：升温至 200°C 时，由于失去结晶水，其质量减少 29.1%；随后继续升温至 700°C 时，由于释放 CO_2 ，质量进一步减少。由 B 生成 A 的过程中，总失重为 63.6%。应注意，热解反应中仅释放水和 CO_2 。

6.4 写出 A 和 B 的化学式。

6.5 根据图 1 计算 l_x 和 l_z 。

6.6 对于图 1 中 A 的畸变 $[\text{CuO}_6]$ 八面体中的 Cu^{2+} ，在答题纸的 (i) 和 (ii) 处写出分裂后的 e_g 轨道 ($d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}) 的名称，并在虚线框中画出电子组态。

A 是绝缘体。当一个 La^{3+} 被一个 Sr^{2+} 取代时，晶格中会产生一个能够导电的空穴。因此，掺杂 Sr^{2+} 的 A 在低于 38 K 时表现出超导性。对 A 进行取代反应后，产生了 2.05×10^{27} 个空穴 m^{-3} 。

6.7 根据取代反应中的物质的量之比，计算 La^{3+} 被 Sr^{2+} 取代的百分比。注意，取代反应不改变组成离子的价态和晶体结构

部分 C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 由四个 CH_3CO_2^- 与两个 Cu^{2+} 配位组成（图 2A）。 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ 具有高度的结构对称性：两条轴穿过四个 CH_3CO_2^- 的碳原子，另一条轴穿过两个 Cu^{2+} ，这三条轴彼此正交。当用二羧根配体代替 CH_3CO_2^- 时，会形成“笼状配合物”。笼状配合物 $\text{Cu}_4(\text{L}_1)_4$ 由平面型二羧根 L1（图 2B）和 Cu^{2+} 组成（图 2C）。图 2B 中箭头所示的两个羧根的配位方向之间的夹角 θ 决定了笼状配合物的结构。L1 的 θ 为 0° 。注意，图 2 中未画出氢原子。

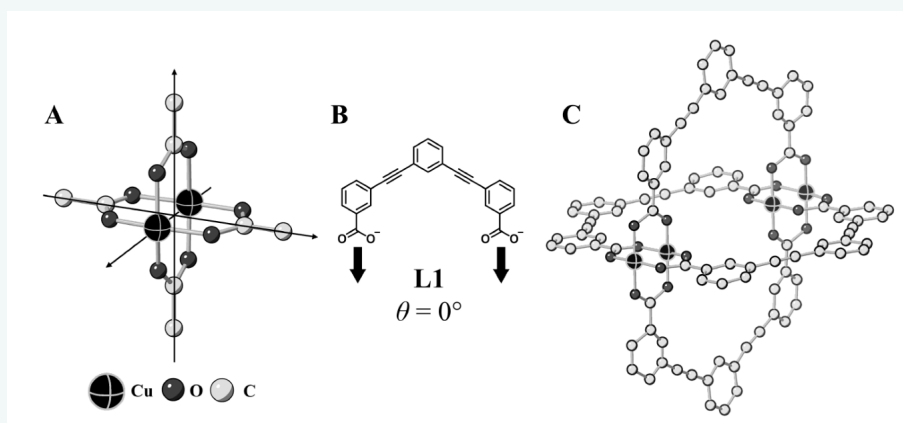
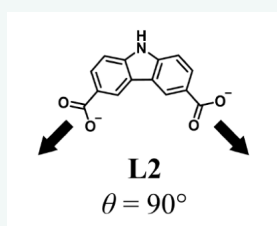


图 2

6.8 下式平面型二羧根 L2 的 θ 固定为 90° 。若 L2 与 Cu^{2+} 形成的笼状配合物的组成为 $\text{Cu}_n(\text{L}_2)_m$ ，给出 n 和 m 的最小整数组合。假设 L2 中只有 CO_2^- 基团与 Cu^{2+} 离子形成配位键。



锌配合物 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 含有四个呈四面体配位的 Zn^{2+} 、六个 CH_3CO_2^- 和一个 O^{2-} (图 3A)。在 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 中, O^{2-} 位于原点, 穿过 CH_3CO_2^- 碳原子的三条轴彼此正交。当用对苯二甲酸根 (图 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) 代替 CH_3CO_2^- 时, Zn^{2+} 簇相互连接, 形成称为“多孔配位聚合物”的晶体固体 (**X**) (图 3C)。**X** 的组成为 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3]_n$, 具有含纳米尺寸孔隙的立方晶体结构。图 3D 中用一个球体表示一个孔隙, 图 3C 和 3D 中用深灰色多面体表示每个四面体型 Zn^{2+} 簇。注意, 图 3 中未画出氢原子。

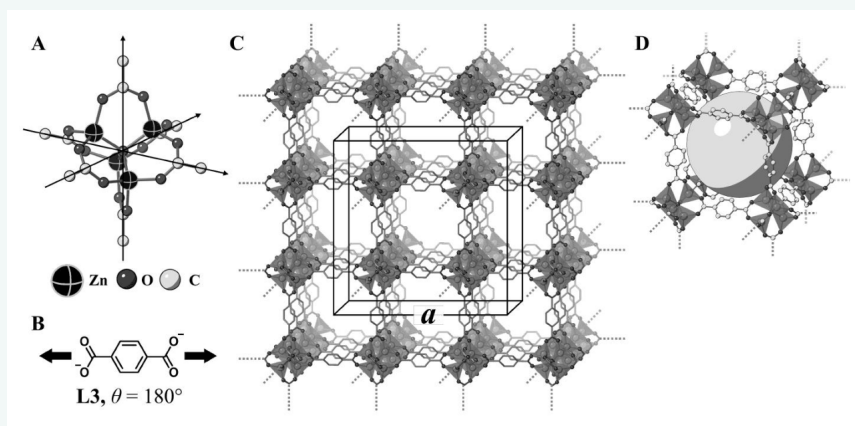


图 3

6.9 **X** 的立方晶胞边长为 a (图 3C), 密度为 0.592 g cm^{-3} 。计算 a , 以 $[\text{cm}]$ 为单位。

6.10 **X** 含有大量孔隙, 1 g X 的孔隙在 1 bar 、 25°C 下可容纳 $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ 的 CO_2 气体。计算每个孔隙中 CO_2 分子的平均数目。

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1:** Cr^{2+} : $\frac{19}{45}\Delta_{\text{O}}$; Mn^{2+} : 0; Co^{2+} : $\frac{4}{15}\Delta_{\text{O}}$ 。
- **6.2:** $D(\text{Co}^{2+}) \approx [3.6]$ 。
- **6.3:** 选项 (a): 依次为 3460, 3878, 3913, 3810, 3916 kJ mol^{-1} 。
- **6.4:** **A** = La_2CuO_4 ; **B** = $\text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 。
- **6.5:** $l_x = 0.1917 \text{ nm}$, $l_z = 0.2068 \text{ nm}$ 。
- **6.6:** 较高的 e_g 能级: $d_{x^2-y^2}$, 一个电子; 较低的 e_g 能级: d_{z^2} , 两个电子。由 t_{2g} 衍生的三个轨道均被两个电子占据。
- **6.7:** 原有 La 位点的 $[10.0\%]$ 被取代; 组成近似为 $\text{La}_1 \cdot 80 \text{Sr}_0 \cdot 20 \text{CuO}_4$ 。
- **6.8:** $n = m = 12$, 得到 $\text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}$ 。
- **6.9:** $a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}$ 。
- **6.10:** 平均而言, $[9.3 \text{ 个 } \text{CO}_2 \text{ 分子/孔隙}]$ 。

解答

对于无限延伸的固体结构和配位组装体, 以下 SMILES 用于标识其组成离子和配体。它们的空间排列及连接方式另行说明; 组分的 SMILES 并不编码周期性晶格或笼状几何结构。

6.1 — 晶体场稳定化能

这些金属离子分别是铬(II)离子, Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$; 锰(II)离子, Mn^{2+} , $[\text{Mn}+2]$; 以及钴(II)离子, Co^{2+} , $[\text{Co}+2]$ 。它们的电子组态依次为 d^4 、 d^5 和 d^7 。

以轨道能量重心为零点, 八面体场中的轨道能量为

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_{\text{O}}, \quad E(e_g) = +\frac{3}{5}\Delta_{\text{O}},$$

而四面体场中的轨道能量为

$$E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_{\text{T}}, \quad E(t_2) = +\frac{2}{5}\Delta_{\text{T}}.$$

按照指定的高自旋组态填充所有轨道, 得到:

离子	八面体场中的组态	CFSE ^O	四面体场中的组态	CFSE ^T
Cr^{2+} , d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-\frac{3}{5}\Delta_{\text{O}}$	$e^2 t_2^2$	$-\frac{2}{5}\Delta_{\text{T}}$
Mn^{2+} , d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$e^2 t_2^3$	0
Co^{2+} , d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-\frac{4}{5}\Delta_{\text{O}}$	$e^4 t_2^3$	$-\frac{6}{5}\Delta_{\text{T}}$

利用 $\Delta_{\text{T}} = \frac{4}{9}\Delta_{\text{O}}$,

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Cr}^{2+}) = \left| -\frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_{\text{O}} = \boxed{\frac{19}{45} \Delta_{\text{O}}},$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Mn}^{2+}) = \boxed{0},$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Co}^{2+}) = \left| -\frac{4}{5} + \frac{6}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_{\text{O}} = \boxed{\frac{4}{15} \Delta_{\text{O}}}.$$

对于每种离子，两种几何构型中的成对电子数相同，因此成对能项在这些能量差中会相互抵消。

6.2 — 钴(II)的分配系数

令

$$x = \frac{\Delta\text{CFSE}}{\Delta_{\text{O}}}, \quad y = \ln D.$$

两个已知点为

$$\begin{aligned} \text{Mn}^{2+} : (0, \ln 1.1) &= (0, 0.09531), \\ \text{Cr}^{2+} : \left(\frac{19}{45}, \ln 7.2 \right) &= (0.42222, 1.97408). \end{aligned}$$

因此，应在给定坐标系中绘制的直线为

$$y = 0.09531 + 4.44972x.$$

对于钴(II)， $x = 4/15$ ，所以

$$\begin{aligned} \ln D_{\text{Co}^{2+}} &= \ln 1.1 + \frac{4/15}{19/45} (\ln 7.2 - \ln 1.1) \\ &= \ln 1.1 + \frac{12}{19} \ln \left(\frac{7.2}{1.1} \right) \\ &= 1.28190. \end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{D_{\text{Co}^{2+}} = e^{1.28190} = 3.6035 \approx 3.6}.$$

在图中，将钴对应的点标在约 (0.267, 1.282) 处。

6.3 — 晶格焓

这五种氧化物均含有二价金属离子和氧离子， O^{2-} ，[O-2]。相关的电子组态如下：

氧化物及名称	离子组分的 SMILES	金属电子组态	八面体场中的 CFSE
CaO, 氧化钙	[Ca+2].[O-2]	d^0	0
TiO, 氧化钛(II)	[Ti+2].[O-2]	d^2	$-0.8\Delta_{\text{O}}$
VO, 氧化钒(II)	[V+2].[O-2]	d^3	$-1.2\Delta_{\text{O}}$
MnO, 氧化锰(II)	[Mn+2].[O-2]	高自旋 d^5	0
CoO, 氧化钴(II)	[Co+2].[O-2]	高自旋 d^7	$-0.8\Delta_{\text{O}}$

这些晶格均为无限延伸的岩盐型结构，每个金属离子周围有六个氧离子，呈八面体排列。

钙(II)和高自旋锰(II)的 CFSE 均为零。较小的锰(II)离子产生更强的库仑吸引，因此

$$U(\text{CaO}) < U(\text{MnO}).$$

由此排除选项 (d)–(f)。

钛(II)和钴(II)具有相同的 CFSE 系数，而在周期表中位置更靠后、半径更小的钴(II)离子产生更强的静电结合。因此

$$U(\text{CoO}) > U(\text{TiO}),$$

从剩余选项中可选出 (a)。 d^3 钒(II)具有更大的晶体场稳定化作用，也支持 VO 的晶格焓高于 TiO。

因此，题目中以正值表示的晶格焓为

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
$U/(\text{kJ mol}^{-1})$	3460	3878	3913	3810	3916

6.4 — A 和 B 的化学式

首先计数晶胞中的离子，并考虑与相邻晶胞的共用情况。

物种	图 1 中的计数	每个晶胞中的数目
Cu^{2+}	八个顶点和一个内部位点	$8(\frac{1}{8}) + 1 = 2$
La^{3+}	八个棱上位点和两个内部位点	$8(\frac{1}{4}) + 2 = 4$
O^{2-}	十六个棱上位点、四个面上位点和两个内部位点	$16(\frac{1}{4}) + 4(\frac{1}{2}) + 2 = 8$

因此，晶胞组成为 $\text{La}_4\text{Cu}_2\text{O}_8$ ，得到

$$\boxed{\text{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4}.$$

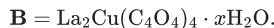
这是**镧(III)铜(II)氧化物**，也称为铜酸镧。其组成离子为镧(III)离子，[La+3]；铜(II)离子，[Cu+2]；以及氧离子，[O-2]。仅表示组成的离子 SMILES 为 [La+3].[La+3].[Cu+2].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]。

方酸 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ 的 SMILES 为 $\text{O}=\text{C1C}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C1O}$ 。其失去两个质子后的配体为方酸根二阴离子， $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ ， $\text{O}=\text{C1C}(=\text{O})\text{C}([\text{O}-])=\text{C1}[\text{O}-]$ ；该 SMILES 表示其中一种共振式。

每个 La_2Cu 单元的金属总电荷为

$$2(+3) + (+2) = +8,$$

需要四个方酸根二阴离子来平衡。因此可写为



采用常用原子量，

$$M_A = 2(138.91) + 63.55 + 4(16.00) = 405.37 \text{ g mol}^{-1}.$$

由于最终残留物占初始质量的 $100 - 63.6 = 36.4\%$ ，

$$M_B = \frac{405.37}{0.364} = 1113.65 \text{ g mol}^{-1}.$$

结晶水占该质量的 29.1%：

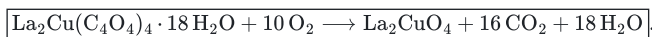
$$x = \frac{0.291(1113.65)}{18.016} = 17.99 \approx 18.$$

因此



即十八水合方酸铜(III)铜(II)。其组分为两个 $[\text{La}+3]$ 离子、一个 $[\text{Cu}+2]$ 离子、四个具有上述 SMILES 的方酸根二阴离子，以及十八个水分子 O 。该实验式并不能确定 $\mathbf{B}$ 中所有的金属-配体连接方式。

在空气中发生的总热解反应配平如下：



这里，氧气为 $\text{O}=\text{O}$ ，二氧化碳为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ，水为 O 。

必须有氧气的吸收：氧化过程中的净失重等于逸出的二氧化碳质量减去吸收的氧气质量。取 $M_B = 1113.818 \text{ g mol}^{-1}$ ，预计失重分别为

$$\frac{18(18.016)}{1113.818} \times 100 = 29.115\%,$$

以及

$$\left(1 - \frac{405.37}{1113.818}\right) \times 100 = 63.605\%,$$

均与给定数值一致。

6.5 — 铜-氧距离

沿 x 方向，氧位于相邻铜位点的中点：

$$l_x = \frac{0.3833}{2} = \boxed{0.1917 \text{ nm}}.$$

沿 z 方向，相邻铜原子平面之间的间距为 $c/2$ 。标出的 0.2520 nm 间距位于两平面相向的顶端氧原子平面之间，因此

$$l_z + 0.2520 + l_z = \frac{1.3313}{2}.$$

因此，

$$l_z = \frac{1.3313/2 - 0.2520}{2} = 0.206825 \text{ nm} \approx \boxed{0.2068 \text{ nm}}.$$

与题目所述一致， $l_z > l_x$ 。

6.6 — 能级分裂与电子组态

铜(II)具有 d^9 组态。沿 z 方向的拉长削弱了轴向氧离子配体与 d_{z^2} 之间的相互作用，使该轨道的能量相对于 $d_{x^2-y^2}$ 降低。

因此，在分裂后的两个 e_g 轨道中，

$$\boxed{E(d_{x^2-y^2}) > E(d_{z^2})}.$$

所需图示应包含：

能级	轨道	电子
分裂后较高的 e_g 能级	$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$
分裂后较低的 e_g 能级	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
由 t_{2g} 衍生的三个轨道	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	每个轨道均为 $\uparrow\downarrow$

用文字描述，即画出两条彼此分开的水平 e_g 能级线，在上方的 $d_{x^2-y^2}$ 能级线上放置一个电子，在下方的 d_{z^2} 能级线上放置一对电子。其余六个 d 电子组成三对。

若答题纸中的标号 (i) 表示上方能级线，(ii) 表示下方能级线，则

$$(i) = d_{x^2-y^2}, \quad (ii) = d_{z^2}.$$

6.7 — 镱取代的百分比

晶胞体积为

$$\begin{aligned} V_{\text{cell}} &= (0.3833 \text{ nm})^2 (1.3313 \text{ nm}) \\ &= 0.1955931 \text{ nm}^3 \\ &= 1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

每个晶胞中的空穴数为

$$N_h = (2.05 \times 10^{27} \text{ m}^{-3})(1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3) = 0.400966.$$

每个锶(II)离子, Sr^{2+} , $[\text{Sr}+2]$, 产生一个空穴, 因此这也等于每个晶胞中被取代的 La 位点的平均数目。

每个未掺杂晶胞中有四个 La 位点。因此,

$$\text{取代百分比} = \frac{0.400966}{4} \times 100 = 10.0\%.$$

每个晶胞含有两个化学式单元, 因此每个化学式单元中的 Sr 含量为

$$x = \frac{0.400966}{2} = 0.20048.$$

因此, 近似组成为

$$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 \approx \text{La}_1 \cdot 80 \text{ Sr}_0 \cdot 20 \text{ CuO}_4.$$

空穴提供了题目所述的电荷补偿, 而不必赋予组成离子改变后的形式价态。

6.8 — L2 形成的最小笼状结构

作为参照的乙酸根配体为**乙酸根 (醋酸根)**, CH_3CO_2^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$ 。

L2 为 9H-咪唑-3,6-二甲酸根, 其 SMILES 为 $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{c1cc2}[\text{nH}]\text{c3ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])\text{cc3c2c1}$ 。其两个羧酸根参与配位; N-H 基团不参与配位。题设的平面构象及 90° 夹角是几何信息, 仅凭 SMILES 无法确定。

每个铜-羧酸根桨轮单元含有两个铜离子, 并具有四个羧酸根连接方向, 这些方向围绕其 Cu-Cu 轴呈正方形排列。

对于夹角为 90° 的连接配体, 最小的闭合组装体将**六个桨轮单元置于八面体的顶点**。等价地, 将它们的中心置于 $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ 方向。每个顶点与其四个相邻顶点相连, 相对的顶点之间不相连。

因此:

$$n = 6 \times 2 = 12$$

个铜离子, 以及

$$m = \frac{6 \times 4}{2} = 12$$

个二羧酸根配体, 因为每个配体连接两个桨轮单元。

所以

$$n = m = 12, \quad \text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}.$$

这些是一个完整笼状结构中的数目。仅凭电荷平衡只能确定 $n = m$ 。

6.9 — 立方晶胞的边长

L3 为对苯二甲酸根 (苯-1,4-二甲酸根), $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, 其 SMILES 为 $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{c1ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])\text{cc1}$ 。

金属构筑单元含有四个锌(II)离子, $[\text{Zn}+2]$, 围绕中心氧离子 $[\text{O}-2]$ 呈四面体排列。其六个配体连接方向沿三条相互垂直的轴延伸。所得固体为氧化锌(II)-对苯二甲酸根配位聚合物。

图 3C 显示, **每条晶胞棱边上有两个簇间距**, 因此图示晶胞含有

$$Z = 2^3 = 8$$

个 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$ 化学式单元。

化学式单元的摩尔质量为

$$\begin{aligned} M &= 4(65.38) + 16.00 + 3[8(12.01) + 4(1.008) + 4(16.00)] \\ &= 769.856 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

取 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3},$$

因此

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{8(769.856)}{(6.02214076 \times 10^{23})(0.592)} \right)^{1/3} \text{ cm} \\ &= 2.58509 \times 10^{-7} \text{ cm}. \end{aligned}$$

所以

$$a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

即约为 2.59 nm。

6.10 — 每个孔隙中二氧化碳分子的平均数目

每个基本立方孔隙由八个簇节点围成, 而每个节点又属于八个相邻孔隙。因此, 孔隙数与簇节点数相等: **每个图示晶胞含有八个孔隙**, 即每个 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$ 化学式单元对应一个孔隙。

对于 1.00 g 的 X,

$$N_{\text{pores}} = \frac{1.00 \text{ g}}{769.856 \text{ g mol}^{-1}} N_{\text{A}} = 7.8224 \times 10^{20}.$$

给定的气体体积为

$$V = 3.0 \times 10^2 \text{ mL} = 0.300 \text{ L}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

利用理想气体状态方程, 取 $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ bar})(0.300 \text{ L})}{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 0.0121025 \text{ mol}.$$

因此, 平均占据数为

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{pores}}} &= \frac{0.0121025 N_{\text{A}}}{(1.00/769.856) N_{\text{A}}} \\ &= 9.3172. \end{aligned}$$

按照气体体积数据的精度,

9.3 个二氧化碳分子/孔隙, 平均而言.

解答已与官方解答核对。

题目 7: 玩转非苯芳香性

Nozoe 教授 (1902–1996) 开创了非苯芳香化合物的研究领域, 如今这类化合物已广泛见于有机化学中。



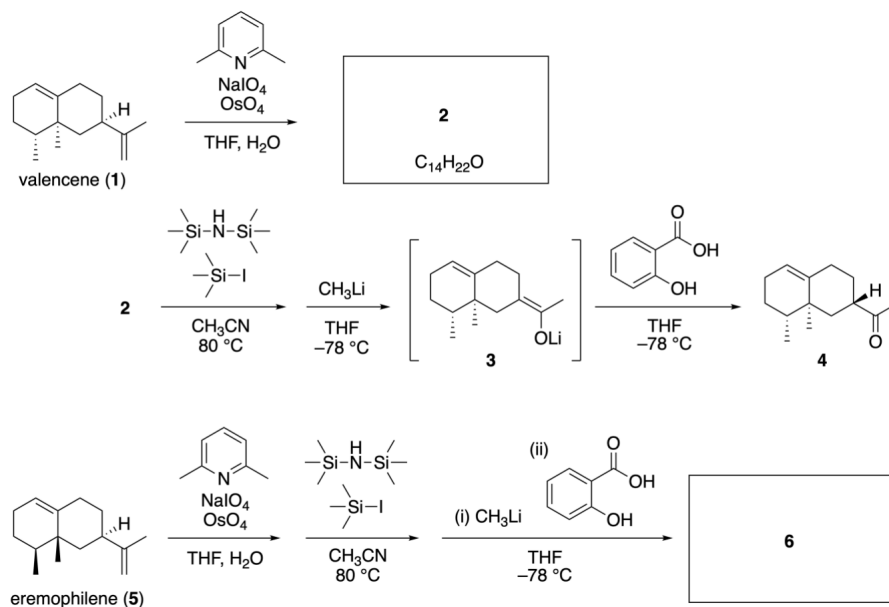
照片提供: 东北大学。

部分 A

线叶旋覆花酮是一种具有独特结构的天然产物, 分离自线叶旋覆花 (*Inula linariifolia*)。瓦伦烯 (1) 经一步转化生成 2, 随后经由 3 的三步转化生成酮 4。雅槛蓝烯 (5) 经相同的四步转化生成 6。

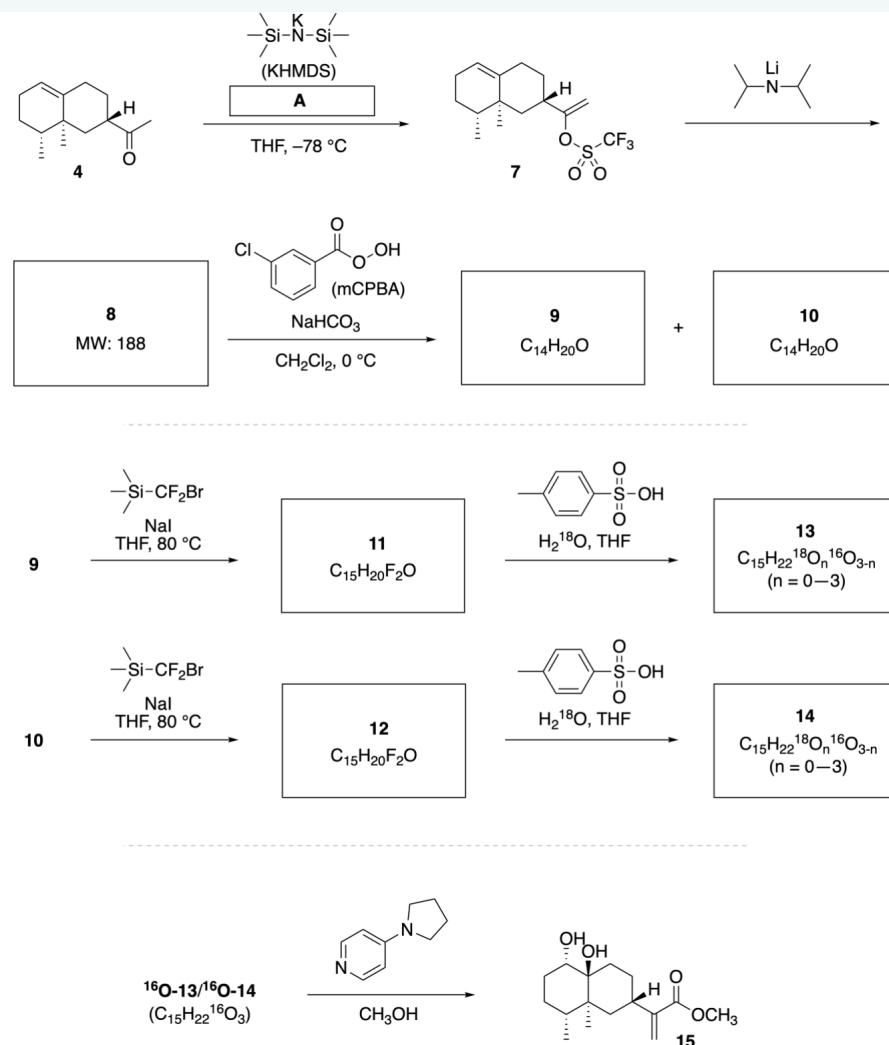


线叶旋覆花 (*Inula linariifolia*)

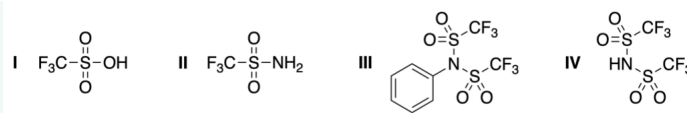


7.1 画出 **2** 和 **6** 的结构，并在必要时明确标出立体化学构型。

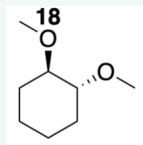
随后，酮 **4** 转化为酯 **15**。化合物 **8** (分子量: 188) 保留了 **7** 中的所有立体中心。化合物 **9** 和 **10** 均有五个立体中心，且不含碳碳双键。假设分别由 **11** 和 **12** 合成 ^{18}O 标记的线叶旋覆花酮 **13** 和 **14** 时，使用 H_2^{18}O 代替 H_2^{16}O 。化合物 **13** 和 **14** 是 ^{18}O 标记的同位素异构体。忽略同位素标记，**13** 和 **14** 均生成相同的产物 **15**，且其立体化学构型完全相同。



7.2 为 **A** 选择合适的结构。

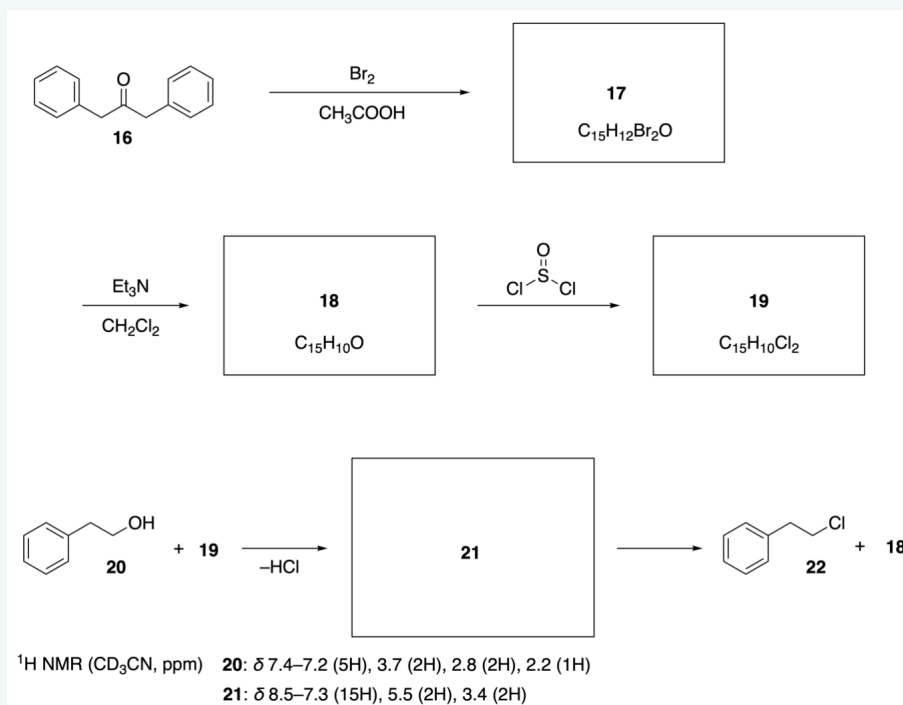


7.3 画出 8–14 的结构，并在必要时明确标出立体化学构型。此外，按照下面的示例，标出 13 和 14 中引入的 ^{18}O 原子。



部分 B

化合物 19 的合成如下所示。由于具有与非苯芳香性相关的性质，19 可用作醇的活化剂，20 经离子对中间体 21 转化为 22。尽管通过 NMR 观察到了 21 的形成，但 21 会逐渐分解，生成 18 和 22。



7.4 画出 17–19 和 21 的结构。无需标明立体化学构型。

题目译自官方英文原文。

答案

对于部分 A 中的名称和描述，双环[4.4.0]癸烷骨架采用如下编号：C1 为上方的并环原子，C1–C2–C3–C4–C5–C6 沿左环依次排列，直至下方的并环原子。C6–C7–C8–C9–C10–C1 构成完整的右环。甲基位于 C5 和 C6，侧链位于 C8。在所给图示的取向下，“前方”表示实楔线，“后方”表示虚楔线。

• 7.1

2 — 1-[(5R,6S,8R)-5,6-二甲基双环[4.4.0]癸-1-烯-8-基]乙-1-酮。

SMILES: CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

将 1 的异丙烯基替换为乙酰基。两个甲基和明确画出的 C8 上的氢均仍位于纸面后方。

6 — 1-[(5S,6R,8R)-5,6-二甲基双环[4.4.0]癸-1-烯-8-基]乙-1-酮。

SMILES: CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@]2(C)C1

两个甲基均朝向观察者，而 C8 上的氢指向纸面后方。6 是 4 的对映异构体。

• 7.2

A 是 III，N-苯基双(三氟甲磺酰基)胺，通常称为 N-苯基双三氟甲磺酰亚胺，PhNTf₂。

SMILES: O=S(=O)(C(F)(F)F)N(c1ccccc1)S(=O)(=O)C(F)(F)F

• 7.3

下文统一将从前方生成的环氧化物编号为 9。将 9/10、11/12 和 13/14 同时互换也是等价的。

8 — (5R,6S,8S)–8–乙炔基–5,6–二甲基双环[4.4.0]癸–1–烯。

SMILES: C#C[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

9 — (1S,2R,5R,6S,8S)–1,2–环氧–8–乙炔基–5,6–二甲基双环[4.4.0]癸烷。

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@@]23O[C@@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

环氧氧原子位于原 C1–C2 键的前方。

10 — (1R,2S,5R,6S,8S)–1,2–环氧–8–乙炔基–5,6–二甲基双环[4.4.0]癸烷。

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

环氧氧原子位于原 C1–C2 键的后方。

11 — (1S,2R,5R,6S,8S)–8–(3,3–二氟环丙–1–烯–1–基)–1,2–环氧–5,6–二甲基双环[4.4.0]癸烷。

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@@]23O[C@@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

12 — (1R,2S,5R,6S,8S)–8–(3,3–二氟环丙–1–烯–1–基)–1,2–环氧–5,6–二甲基双环[4.4.0]癸烷。

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

13 — 环丙烯酮羰基氧和 C2 羟基均以 ^{18}O 标记的线叶旋覆花酮。

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([16OH])[C@@H]([18OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

14 — 环丙烯酮羰基氧和 C1 羟基均以 ^{18}O 标记的线叶旋覆花酮。

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([18OH])[C@@H]([16OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

在 13 和 14 中, C1–OH 均指向前方, C2–OH 均指向后方, 两个甲基均指向后方, C8–H 均指向前方。两者均有 $n = 2$, 分子式均为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}^{18}\text{O}_2^{16}\text{O}$ 。

• 7.4

化合物	名称	SMILES
17	1,3–二溴–1,3–二苯基丙–2–酮	<chem>O=C(C(Br)c1ccccc1)C(Br)c1ccccc1</chem>
18	2,3–二苯基环丙–2–烯–1–酮, 或二苯基环丙烯酮	<chem>O=C1C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
19	3,3–二氯–1,2–二苯基环丙–1–烯	<chem>ClC1(Cl)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
21	氯化1–(2–苯基乙氧基)–2,3–二苯基环丙烯鎓	<chem>[Cl-].[C+]1(OCCc2ccccc2)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>

在 21 中, 正电荷沿平面三元环离域, 并延伸至烷氧基取代基。该 SMILES 表示其中一个共振式。

解答

7.1 — 氧化断裂与立体选择性再质子化

起始化合物为瓦伦烯 1, C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1, 以及雅槛蓝烯 5, C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@]2(C)C1。

$\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ 反应使末端异丙烯基双键断裂。其中带有取代基的碳转化为酮羰基碳; 末端亚甲基碳生成甲醛, $\text{C}=\text{O}$ 。环内双键保持不变。

适用于任一起始烃的配平后的总氧化反应为



因此, 2 是 1 的乙酰基衍生物, 原有的三个立体中心全部保留。这也解释了碳原子数为何从十五减为十四。

后续操作先消除 C8 的构型, 再重新建立其构型:

- 六甲基二硅氮烷/三甲基碘硅烷生成取代程度更高的三甲基硅基烯醇醚, 使新双键位于 C8 与侧链羰基碳之间。
- 甲基锂使硅–氧键断裂, 生成烯醇锂盐 3。
- 水杨酸使该烯醇盐发生立体选择性质子化。

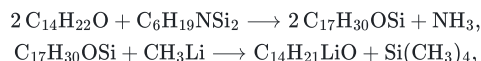
该硅基烯醇醚是 2 的 (Z)–三甲基硅基烯醇醚:

C[Si](C)(C)O/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

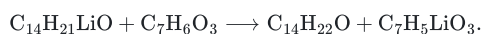
中间体 3 是相应的 (Z)–烯醇锂盐:

[Li+].[O-]/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

这些操作的形式净反应配平方程式为



以及



最后一个方程式表示水杨酸 O=C(O)c1ccccc1O 提供质子, 同时生成水杨酸锂。

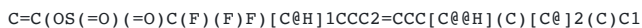
烯醇盐的形成使 C8 呈平面构型。质子化从位阻较小的一面发生, 即与两个甲基相反的一面:

- 对于由瓦伦烯衍生的烯醇盐, 甲基指向后方, 因此新引入的 C8 上的氢指向前方。由此生成题目给出的酮 4, CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1。
- 对于由雅槛蓝烯衍生的烯醇盐, 甲基指向前方, 因此新引入的 C8 上的氢指向后方。由此生成 6。

因此，2 和 4 是 C8 位差向异构体，而 6 和 4 是对映异构体。

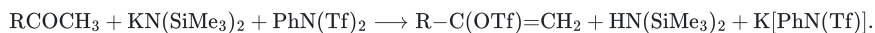
7.2 — 三氟甲磺酰化试剂的确定

化合物 7 是酮 4 的末端烯醇三氟甲磺酸酯：



KHMDS 在 -78°C 下从酮的位阻较小的甲基一侧夺取一个质子。随后，生成的烯醇盐必须在氧原子上引入一个三氟甲磺酰基。

III, PhNTf_2 ，是合适的亲电性三氟甲磺酰基转移试剂。这里 Tf 表示 SO_2CF_3 。其反应可用如下配平的通式表示：

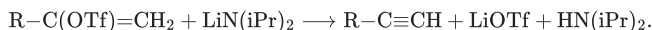


R 所代表的双环基团保留其构型。

其他选项含有酸性的 O—H 或 N—H 键，主要会消耗强碱；它们不是适用于这一转化的三氟甲磺酰基转移试剂。

7.3 — 炔烃的形成、环氧化、环丙烯化与同位素示踪

8 的形成。 LDA 使 7 消去三氟甲磺酸根和一个末端烯基氢，生成末端炔烃 8。配平的反应通式为



产物的分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ ，其标称摩尔质量为

$$M \approx 14(12) + 20(1) = 188 \text{ g mol}^{-1},$$

与题目给出的分子量一致。

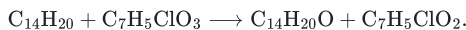
其不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(14) + 2 - 20}{2} = 5.$$

这五个不饱和度由两个环、一个碳碳双键和一个碳碳三键贡献。原有的三个立体中心全部保留。若移去 C8 上的氢而形成累积二烯，则会破坏 C8 立体中心，因此根据题目所述的保留要求，可排除这种可能。

9 和 10 的形成。 mCPBA 从任一而使剩余的环内双键发生环氧化。末端炔基保持不变。

对于任一环氧化物，配平的氧转移反应为



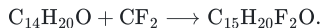
两个烯碳原子 C1 和 C2 成为新的立体中心。因此，每种产物均具有

$$3 + 2 = 5$$

个立体中心，符合要求。两者均不含碳碳双键：除环以外，剩余的不饱和度来自炔基。

我们将从前方环氧化所得的产物编号为 9，从后方环氧化所得的产物编号为 10。它们在 C5、C6 和 C8 处的构型均与 8 相同。

11 和 12 的形成。 溴二氟甲基硅烷/碘离子体系生成二氟卡宾： CF_2 ，可表示为 $\text{F}[\text{C}]\text{F}$ 。它与炔键发生加成，生成 3,3-二氟环丙烯：



计入硅试剂后，按原子守恒配平的总反应为

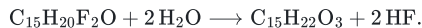


原来的两个炔碳原子成为环丙烯中的两个烯碳原子；新加入的卡宾碳连接两个氟原子。所有已有立体中心均不发生改变，因此 11 保留 9 的环氧构型，12 保留 10 的环氧构型。

13 和 14 的形成及标记。 酸性水溶液中发生两种水解反应：

- 偕二氟基团转化为环丙烯酮羰基。其氧原子来自水。
- 环氧基团开环生成反式二醇。一个羟基氧是原来的环氧氧原子；另一个来自水。

配平的合并水解反应为



使用 H_2^{18}O 时，两个新引入的氧原子均为 ^{18}O ，因此 $n = 2$ 。

15 的立体化学构型确定了二醇的空间取向：C1—OH 指向前方，C2—OH 指向后方。因此可直接确定氧原子的对应关系：

产物	C1 羟基，朝前	C2 羟基，朝后	环丙烯酮羰基
13，来自前方环氧化物 11	原有的 ^{16}O	新引入的 ^{18}O	新引入的 ^{18}O
14，来自后方环氧化物 12	新引入的 ^{18}O	原有的 ^{16}O	新引入的 ^{18}O

对于 11，水从后方进攻 C2，使 C2 与环氧氧原子之间的键断裂。原有的氧原子仍连接在 C1 上。

对于 12，水从前方进攻 C1，使 C1 与环氧氧原子之间的键断裂。原有的氧原子仍连接在 C2 上。

因此，去除同位素标记后，两种产物具有相同的构造和立体化学构型，但羟基氧的标记位于不同的位置。

与酯 15 的一致性。 催化剂为 4-(吡咯烷-1-基)吡啶， c1cc(N2CCCC2)ccn1 。甲醇 CO 使环丙烯酮开环，生成 α -亚甲基羧酸甲酯 15：



其名称为 2-[(1S,2S,5R,6S,8S)-1,2-二羟基-5,6-二甲基双环[4.4.0]癸烷-8-基]丙-2-烯酸甲酯。

配平的甲醇解反应为



断裂的键位于环丙烯酮羰基碳与源自末端炔碳的碳原子之间。后者成为末端亚甲基。羰基碳成为酯羰基碳，双环骨架中的五个立体中心全部保持不变。

7.4 二苯基环丙烯酮与醇的活化

17 的形成。起始化合物 **16** 是 1,3-二苯基丙-2-酮，又称二苄基酮：



酸性条件下的溴化反应分别取代羰基两侧的一个 α -氢：



由此生成 **17**， $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ 。无需指定立体化学构型。

18 的形成。碱夺取一个 α -氢。随后发生分子内取代，溴离子离去，两个 α -碳之间形成一条键，构成三元环。接着消去第二当量的溴化氢，生成二苯基环丙烯酮 **18**。

配平的方程式为



环丙烯酮有一个重要的电荷分离共振式，其中包含具有芳香性的环丙烯鎓环和带负电荷的氧原子。对于 **18**，该共振式可表示为



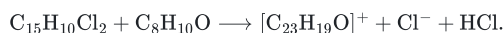
三元环具有两个离域的 π 电子，在 $n = 0$ 时满足休克尔 $4n + 2$ 规则。

19 的形成。氯化亚砷将羰基氧替换为两个氯原子，生成偕二氯化物 **19**：



该试剂失去氯离子后，生成具有芳香性的环丙烯鎓物种，这解释了它活化醇的能力。

21 的形成与分解。醇 **20** 是 2-苯基乙-1-醇， OCCc1ccccc1 。它与 **19** 反应，伴随氯化氢脱除，生成烷氧基环丙烯鎓氯化物 **21**：



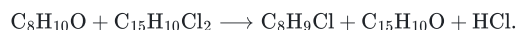
NMR 观测结果支持这一结构：

- 其中的三个苯环对应 15 个芳香氢。
- 原有的羟基质子消失。
- 与氧相连的亚甲基从 $\delta 3.7$ 移至 $\delta 5.5$ ppm，这与其连接到强吸电子的阳离子活化基团相符。
- 苄位亚甲基从 $\delta 2.8$ 移至 $\delta 3.4$ ppm。

随后，氯离子通过 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代进攻与氧相连的伯碳。该碳-氧键断裂，释放 2-苯基氯乙烷 **22**， ClCCc1ccccc1 ，并再生二苯基环丙烯酮 **18**：



因此，醇转化为氯代物的总反应为

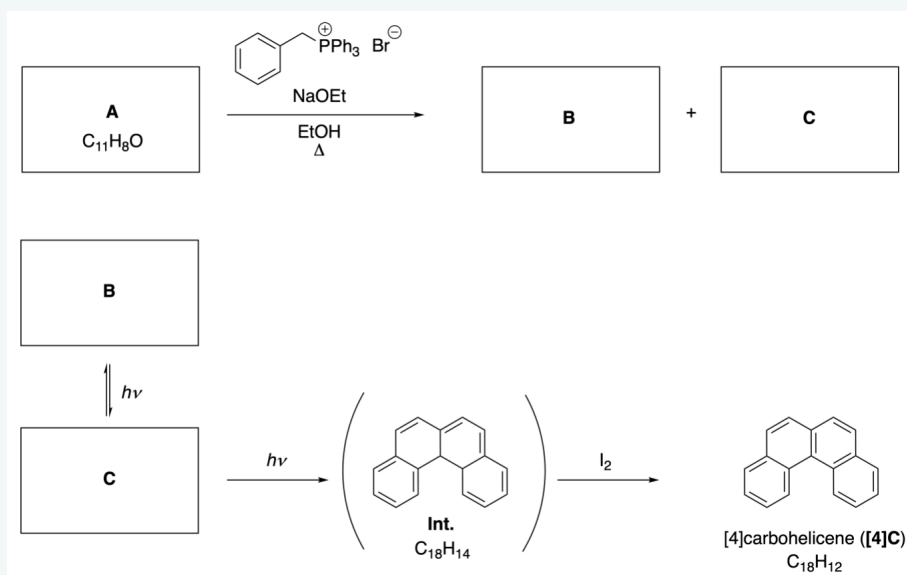


结果已与主办方公布的官方答案核对。

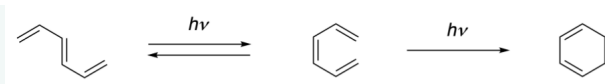
题目 8：动态有机分子及其手性

部分 A

具有连续邻位耦合结构的多环芳烃称为 [n]碳螺烯（这里，n 表示六元环的数目）（见下图）。通过下图所示的包含光反应的路线，可以高效制备 [4]碳螺烯（[4]C）；该路线经过一种易被碘氧化的中间体（Int.）。



该光反应的进行方式与下例类似。

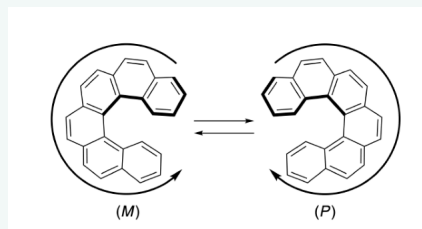


注意：在第 8 题的所有作答中，请按照碳螺烯示例中的画法，画出交替的单键和双键。不要用圆圈表示共轭 π 体系。

8.1 画出 A–C 的结构。应区分立体异构体。

8.2 尝试用相同的磷盐和适当的起始化合物合成 [5]碳螺烯时，仅生成了痕量的 [5]碳螺烯，而得到了分子量比 [5]碳螺烯低 2 Da 的产物 D。D 的 ^1H NMR 化学位移列于下方。画出 D 的结构。[D (δ , 以 CS_2 为溶剂, 室温, 单位为 ppm), 8.85 (2H)、8.23 (2H)、8.07 (2H)、8.01 (2H)、7.97 (2H)、7.91 (2H)]

[5]碳螺烯及环数更大的 [n]碳螺烯具有螺旋手性，且这些螺烯的对映异构体之间在室温下的相互转化十分缓慢。[n]碳螺烯的手性按下图定义为 (*M*) 或 (*P*)。

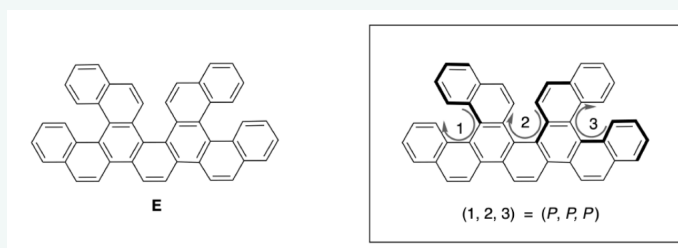


n 大于 4 的 [n]碳螺烯可通过 Yoshio Okamoto 教授开发的手性柱色谱法进行对映体分离。

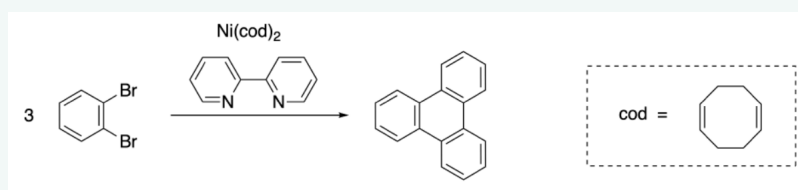


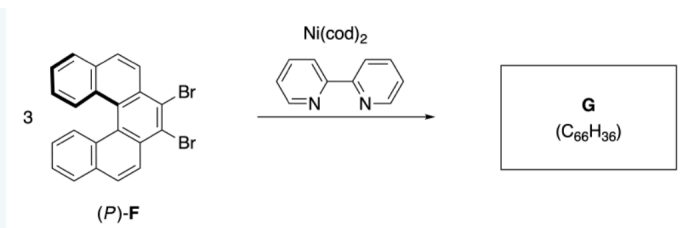
照片提供：日本国际奖基金会

多重螺烯是含有两个或更多类螺烯结构的分子。考虑螺旋手性时，多重螺烯存在若干种立体异构体。例如，化合物 E 的一个分子中含有三个类似 [5]碳螺烯的结构单元。其中一种立体异构体可描述为 (*P, P, P*)，如下图所示。



8.3 镍介导的 1,2-二溴苯三聚反应可生成苯并菲。将同一反应用于 F 的一种对映异构体 (*P*)-F 时，可得到多重螺烯 G ($\text{C}_{66}\text{H}_{36}$)。假定反应过程中立体异构体之间不发生相互转化，确定此过程中可能形成的 G 的所有立体异构体，不得重复。应完整画出一种异构体作为参照，并按上述示例定义其手性、标注数字编号；其余立体异构体应按同一编号方式，用位置编号以及 *M* 和 *P* 标记列出。例如，E 的其余立体异构体应列为 (*1, 2, 3*) = (*P, M, P*)、(*P, M, M*)、(*P, P, M*)、(*M, M, M*)、(*M, M, P*)、(*M, P, P*) 和 (*M, P, M*)。



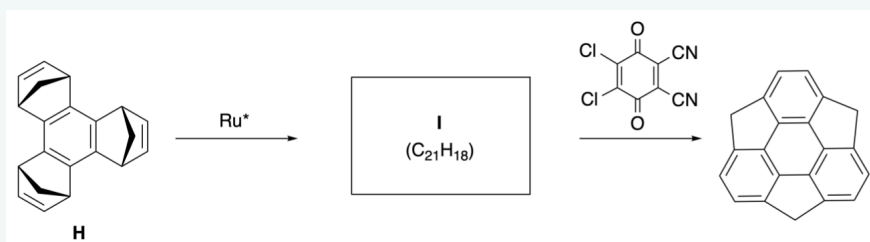
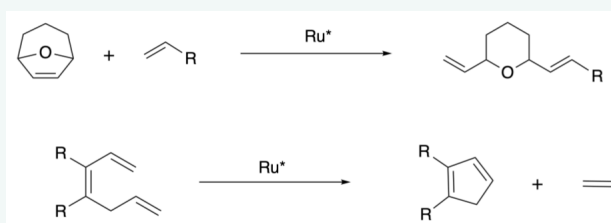


部分 B

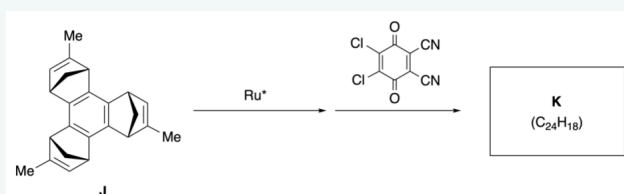
碗烯是一种碗状烃，于 2003 年在日本首次报道。其英文名称“sumanene”源于梵语—印地语词“suman”，意为向日葵。碗烯的合成通过由开环复分解和关环复分解组成的反应序列实现。



由钌催化剂 (Ru^*) 催化的典型复分解反应如下所示。



8.4 画出中间体 I 的结构 (不要求表示其立体化学)。



8.5 从具有旋光活性的前体 J 出发，经相同的反应序列可得到具有旋光活性的碗烯衍生物 K。J 中的立体中心在复分解反应过程中不发生构型反转。画出 K 的结构，并正确表示其立体化学。

题目译自官方英文原文。

答案

以下所有 SMILES 均采用显式的凯库勒单键和双键表示。普通 SMILES 不编码螺烯的左右手性或碗状手性；随附的空间描述用于指定这些构型。

• 8.1

A: 萘-2-甲醛, O=CC1=CC2=CC=CC=C2C=C1。

B: (*E*)-2-苯乙烯基萘, C1=CC=CC=C1/C=C/C1=CC2=CC=CC=C2C=C1。

C: (*Z*)-2-苯乙烯基萘, C1=CC=CC=C1/C=C\C1=CC2=CC=CC=C2C=C1。

• 8.2 D: 苯并[ghi]花, C_{22}H_{12}, C1=CC2=CC=C3C=CC4=C(C=CC=C6C(=C1)C2=C35)C=C4。

• 8.3 G: 一种六重 [5]碳螺烯, C_{66}H_{36}, 其表示连接关系的 SMILES 为

C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C3C=CC=CC3=CC=C2C2=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C5C=CC=CC5=CC=C4C3=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C

沿分子周围依次为各螺烯编号，其中 1、3、5 来自三个 (*P*)-F 分子，而 2、4、6 在相邻单元之间新形成。共有四种不同的产物：

$$(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (P, P, P, P, P, P), \\ (P, P, P, P, P, M), \\ (P, P, P, M, P, M), \\ (P, M, P, M, P, M).$$

- **8.4 I:** 六氢碗烯, $C_{21}H_{18}$, $C1=CC2CC3C=CC4CC5C=CC6CC1C1=C2C3=C4C5=C16$ 。

它具有碗烯的碳骨架，含有一个中心苯环、三个亚甲基桥、六个饱和的环连接处 CH 基团，以及每个外围六元环上的一个外侧 C=C 键。

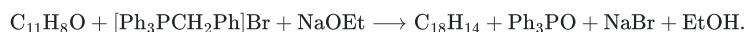
- **8.5 K:** 具有 C_3 对称性的三甲基碗烯的指定碗状对映异构体, $C_{24}H_{18}$ ，其表示连接关系的 SMILES 为 $CC1=CC2=C3C4=C1CC1=C4C4=C(C(C5=C4C3=C(C2)C(C)=C5)C(C)=C1$ 。

精确画法: 朝碗的凹面内看，使一个外围苯环位于上方。在该环的右上方外侧碳原子上放置一个甲基，再依次旋转 120° ，得到另外两个甲基的位置。相对于中心苯环，三个亚甲基边缘顶点朝向观察者凸出。

解答

8.1 — 确定醛以及两种烯烃几何构型

磷盐与乙醇钠构成 Wittig 反应体系。它们将醛基转化为苯基取代的烯烃：



产物 $C_{18}H_{14}$ 表示 **B** 和 **C** 的混合物，而不是两当量的产物。

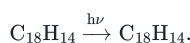
此配平方程式中的物质为溴化苄基三苯基磷， $[Br-].[P+](CC1=CC=CC=C1)(C1=CC=CC=C1)(C1=CC=CC=C1)C1=CC=CC=C1$ ；乙醇钠， $[Na+].[CC][O-]$ ；三苯基氧化膦， $O=P(C1=CC=CC=C1)(C1=CC=CC=C1)C1=CC=CC=C1$ ；溴化钠， $[Na+].[Br-]$ ；以及乙醇， CCO 。

从图示的四环产物逆向推导，可确定芳香片段为 **2-萘基**。新形成的环将萘的 C1 与苯环的一个邻位碳原子连接起来；因此，原来的乙烯基取代基位于萘的 C2。由此可知，**A** 是 **萘-2-甲醛**。

两种 Wittig 反应产物的区别在于烯烃的几何构型：

- 在 **B** 中，萘基与苯基位于双键的两侧：*E*。
- 在 **C** 中，二者位于同侧：*Z*。

光照使这两种几何构型相互转化。*Z* 异构体能够采取六电子电环化闭环所需的几何构型。该光化学闭环以同旋方式进行，生成图示的二氢中间体，分子式不变：



这里，反应物为 **C**，产物为二氢[4]碳螺烯 **Int.**，其表示连接关系的 SMILES 为 $C1=CC2=CC=C3C=CC4=CC=CC=C4C3C2C=C1$ 。

氧化除去新连接的两个碳原子上的两个氢原子，恢复芳香体系：



碘为 **II**；碘化氢为 $[H]I$ 。产物为 **[4]碳螺烯**，也称为 **苯并[c]菲**， $C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=CC=CC=C2C=C1$ 。

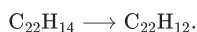
8.2 — 确定进一步氧化环化的产物

未修饰的 $[n]$ 碳螺烯的分子式为

$$C_{4n+2}H_{2n+4}.$$

因此，[5]碳螺烯——五螺烯， $C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C(C=C3=CC=CC=C3)C=C1$ ——的分子式为 $C_{22}H_{14}$ 。

在碳骨架相同的情况下，分子质量低约 2 Da 的产物对应于失去两个氢原子：



NMR 积分也独立支持这一氢原子数：

$$6 \times 2H = 12H.$$

不饱和度为

$$DBE(C_{22}H_{14}) = \frac{2(22) + 2 - 14}{2} = 16, \\ DBE(C_{22}H_{12}) = \frac{2(22) + 2 - 12}{2} = 17.$$

因此，五环螺烯彼此靠近的两端区域之间可以形成一个新的碳—碳键，随后经氧化失去两个氢原子，从而增加一个环。这就生成了 **苯并[ghi]花 D**，它是一种平面六环芳烃。

碘介导氧化的形式配平方程式为



绘图说明: 从 [5]碳螺烯出发，连接两个朝向内侧的末端碳原子，使其尚未闭合的中心六元湾区闭环。除去这两个碳原子上的氢，并画出有效的凯库勒结构。

所得结构具有六对由对称性关联的带氢碳原子，与所给出的六个共振信号一致，每个信号的积分对应两个氢原子。确定 **D** 时，无须对这六个化学位移逐一归属。

8.3 — 构建 G 并去除重复的立体异构体

镍介导的反应将三个起始分子中带溴的六个碳原子连接成一个中心苯环。省略配体后的形式配平方程式为



零价镍为 $[\text{Ni}]$ ；溴化镍(II) 为 $[\text{Ni}+2] \cdot [\text{Br}-] \cdot [\text{Br}-]$ 。

起始化合物为图示的二溴[5]碳螺烯 **F**，其表示连接关系的 SMILES 为 $\text{BrC1}=\text{C}(\text{Br})\text{C2}=\text{C}(\text{C3}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C3C}=\text{C2})\text{C2}=\text{C1C}=\text{CC1}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C12}$ ；其螺旋手性明确为 *P*。

这一构建方式与**苯并菲**， $\text{C1}=\text{CC}=\text{C2C}(\text{=C1})\text{C1}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C1C1}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C21}$ ，的形成类似，但此时其三个外围稠合环各自还连有一个起始螺烯的其余四个环。

完整参照结构的说明： 画出一个中心苯环。利用三个 [5]碳螺烯单元各自原来带溴的边，将每个单元的中间环稠合到中心苯环的交替边上。这样便得到 **G** 的 SMILES 所指定的连接关系。产物含有六个 [5]螺烯子结构。

将三个起始单元按顺时针顺序称为 X_1, X_2, X_3 ，并按如下方式为螺烯编号：

标号	螺烯子结构
1	X_1 内原有的螺烯
2	X_1 与 X_2 之间新形成的螺烯
3	X_2 内原有的螺烯
4	X_2 与 X_3 之间新形成的螺烯
5	X_3 内原有的螺烯
6	X_3 与 X_1 之间新形成的螺烯

在参照图中，将全部六个螺烯标记为 *P*：每个均为右手螺旋。

由于不发生反转，螺烯 **1、3、5** 保持为 *P*。三个新形成的螺烯各自可以为 *P* 或 *M*，因此有 $2^3 = 8$ 种带标号的可能构型。

然而，三个相同起始单元的循环旋转使若干种带标号的构型等价。不同的类别分别包含：

1. 没有新形成的 *M* 螺烯。
2. 一个新形成的 *M* 螺烯。
3. 两个新形成的 *M* 螺烯。
4. 三个新形成的 *M* 螺烯。

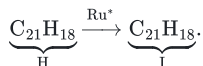
等价地，在三重旋转对称性下计数构型，得到

$$N = \frac{8 + 2 + 2}{3} = \boxed{4}.$$

这些恰好就是答案中列出的四种构型。

8.4 — 追踪复分解重排

钌催化的反应序列改变连接关系，但保持分子式不变：



每个原始双环单元均含有一个亚甲基桥和一个外侧烯键。开环复分解断开原有的外侧烯键连接；关环复分解则将相邻单元重新连接。

更明确地说，将三个原始外侧双键标记为 $p_i = q_i$ ，其中 $i = 1, 2, 3$ 按顺时针顺序排列。重排将它们替换为 $q_i = p_{i+1}$ ，下标按模三取值。三个亚甲基桥得以保留，并成为三个五元环的亚甲基顶点。

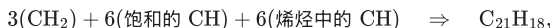
由此生成**六氢碗烯 I**。

绘图说明： 从题目所示的碗烯骨架出发。保留中心苯环和全部三个亚甲基顶点。在每个外围六元环中：

- 将其与相邻五元环相接的两个环连接处碳原子变为饱和的 CH 基团。
- 在两个外侧、非稠合的碳原子之间保留一个双键。

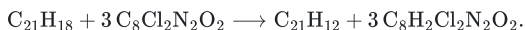
因此，在凯库勒结构图中，每个外围六元环均可表示为一个取代的环己-1,4-二烯单元。

氢原子数验证了所提出的中间体：



其中还计入了中心苯环上六个不带氢的碳原子。

氧化剂为 **DDQ**，即 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌， $\text{N}\#\text{CC1}=\text{C}(\text{C}\#\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{C1})=\text{C}(\text{C1})\text{C1}=\text{O}$ 。每个分子接受两个氢原子。因此，使全部三个外围环芳构化需要三当量氧化剂：



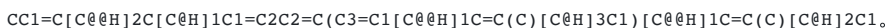
烃产物为**碗烯**， $\text{C1}=\text{CC2}=\text{C3C4}=\text{C1CC1}=\text{C4C4}=\text{C}(\text{C}=\text{C1})\text{CC1}=\text{C4C3}=\text{C}(\text{C}=\text{C1})\text{C2}$ 。

氧化剂的还原产物为 **2,3-二氯-5,6-二氰基苯-1,4-二酚**， $\text{N}\#\text{CC1}=\text{C}(\text{C}\#\text{N})\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{C1})\text{C}(\text{C1})=\text{C1O}$ 。

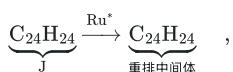
8.5 — 追踪甲基与碗状结构的左右手性

在 **J** 中，每个甲基均连接在一个外侧烯烃碳原子上。因此，甲基仍连接在那些将成为三个外围芳环组成部分的碳原子上。

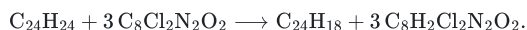
为提供明确的立体化学参照，图示的三甲基取代桥环前体 **J** 的异构 SMILES 为：



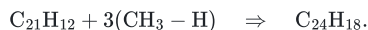
分子式的变化为



随后为



最终分子式也可由碗烯的三个芳环氢被甲基取代直接得到：



要确定所得对映异构体，应在复分解的键重连过程中保留全部六个原始桥头的构型。在所给图示的上方双环单元中，带甲基的烯烃碳原子与右上方桥头相连。追踪该碳原子在相邻环闭合过程中的位置，可得到 **K** 的以下等价投影：

- **从凸面观察：** 使一个外围苯环位于上方，其甲基位于左上方外侧碳原子上。
- **朝凹面内观察：** 同一个甲基位于右上方外侧碳原子上。

另外两个甲基的位置通过 120° 旋转得到。这就确定了由图示 **J** 生成的碗状对映异构体。

氧化将六个保留下来的桥头立体中心转化为平面三角形的芳香碳原子。最终的手性源于碗状结构及其具有方向性的三重甲基取代模式；因此，应通过空间描述来指定该手性，而不是在 **K** 的 SMILES 中使用四面体构型符号 @ 。

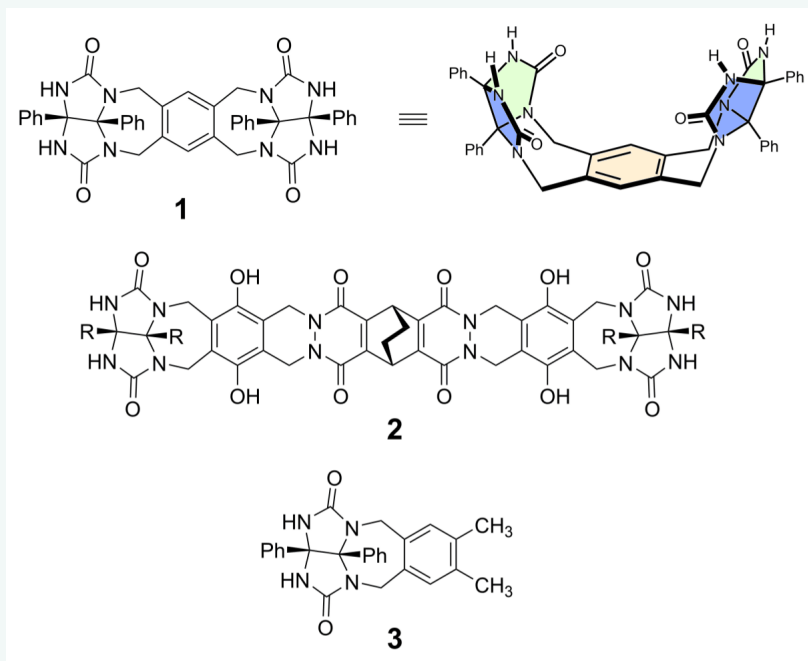
结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 9：胶囊的好恶

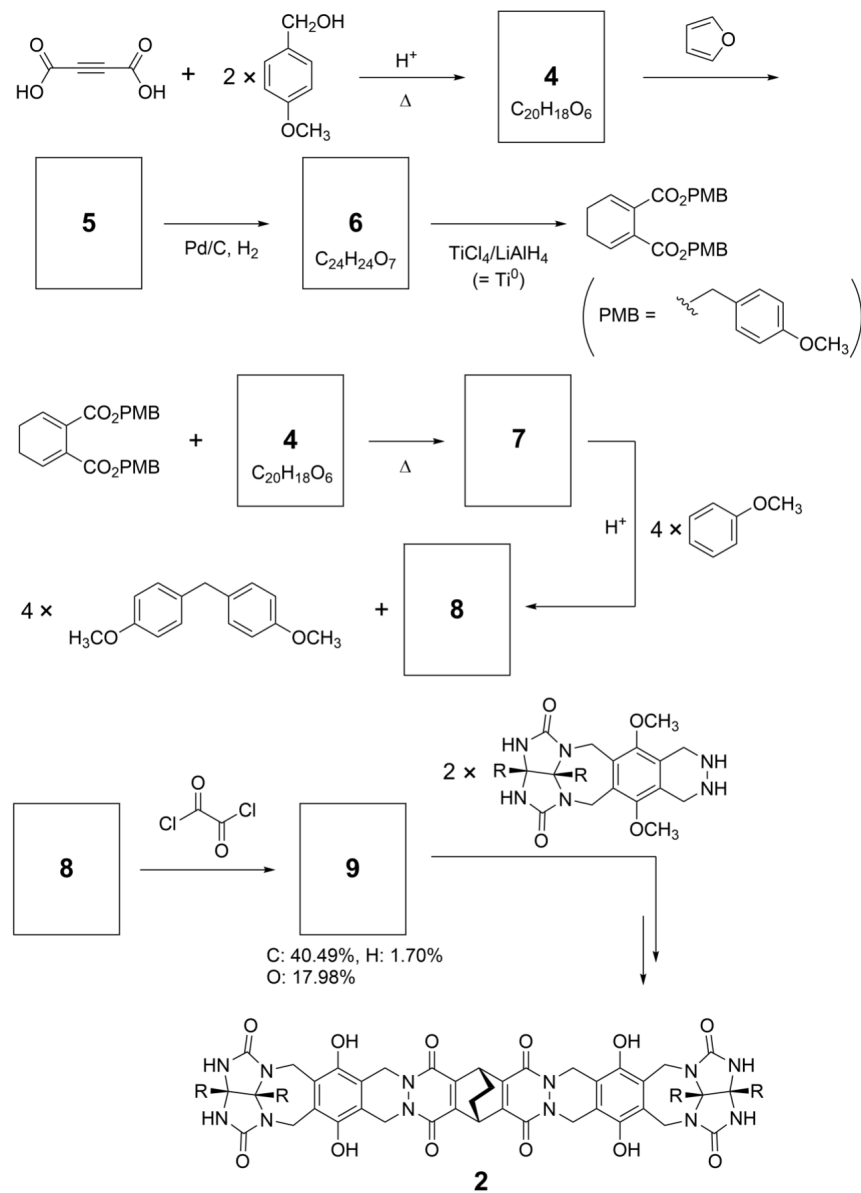
乖孩子可不会这么做，不过，如果你拆开网球的接缝，就可以把它拆成两个 U 形的部分。



基于这一想法，研究人员合成了化合物 **1** 和 **2**，它们是尺寸不同的 U 形分子。研究人员还制备了化合物 **3**，作为 **1** 的对照，并研究了这些化合物的包封行为。



2 的合成路线如下所示。化合物 **9** 的元素组成（质量百分比）为：C，40.49%；H，1.70%；O，17.98%。



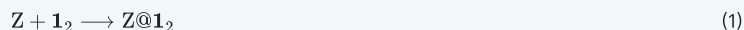
9.1 画出 **4**—**9** 的结构；可不考虑立体化学。请用“PMB”表示取代基，而不必画出上述反应路线中所示的完整的对甲氧基苄基结构。

在 **1** 的质谱中，可以清楚地观察到对应于其二聚体 (**1**₂) 的离子峰，而在 **3** 的质谱中未观察到 **3**₂ 的离子峰。在 **1**₂ 溶液的 ¹H NMR 谱中，观察到来自 **1** 的所有 NH 质子均为化学等价的，且其化学位移与 **3** 中 NH 质子的化学位移显著不同。这些数据表明，**1** 的 NH 基团与另一个 **1** 分子中的原子 X 之间形成氢键，从而形成二聚体胶囊。

9.2 在 **1** 中圈出所有符合条件的原子 X。

9.3 给出二聚体胶囊 (**1**₂) 中的氢键数目。

1 的二聚体胶囊 (**1**₂) 具有内部空腔，可以将合适的小分子 Z 包封在其中。这一现象可用下式表示：

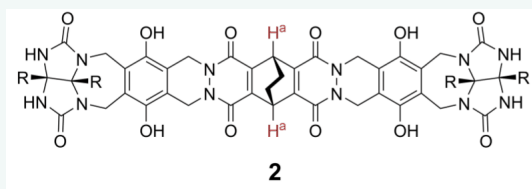


Z 被包封进入 **1**₂ 的平衡常数如下：

$$K_a = \frac{[Z@ \mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \quad (2)$$

分子被包封进入胶囊的过程可以通过 NMR 光谱法监测。例如，C₆D₆ 中的 **1**₂ 在加入 CH₄ 前后，其 ¹H NMR 谱呈现不同的信号。

化合物 **2** 也能形成刚性且尺寸更大的二聚体胶囊 (**2**₂)。在其他所有条件保持不变的情况下，分别在 C₆D₆、C₆D₅F 以及 C₆D₆/C₆D₅F 混合溶剂中测量了 **2**₂ 的 ¹H NMR 谱。**2** 的 H^a 质子在上述溶剂中的化学位移汇总如下，除所列信号外，未观察到 **2** 中 H^a 的其他信号。假设胶囊内部始终容纳着尽可能多的溶剂分子，且每个信号对应于一种填满的胶囊物种。



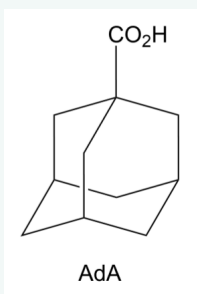
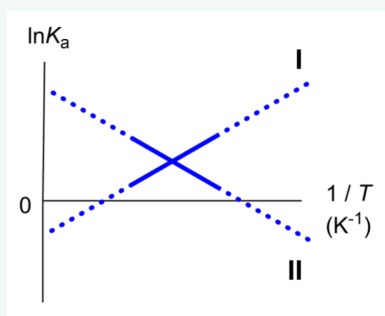
溶剂	H ^a 的 δ (ppm)
C ₆ D ₆	4.60
C ₆ D ₅ F	4.71
C ₆ D ₆ /C ₆ D ₅ F	4.60, 4.71, 4.82

9.4 对于每个 H^a 信号，确定产生该信号的 **2**₂ 中所包封的 C₆D₆ 和 C₆D₅F 分子数。

在 C₆D₆ 中进行的 ¹H NMR 测量表明，**2**₂ 可以容纳一个 1-金刚烷甲酸 (AdA) 分子，并测定了不同温度下的缔合常数 (K_a)，其表达式如下。
[solvent@**2**₂] 表示含有一个或多个溶剂分子的物种。

$$K_a = \frac{[\text{Z@}\mathbf{2_2}]}{[\text{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2_2}]} \quad (3)$$

类似地，也通过 ¹H NMR 测量，确定了 C₆D₆ 中不同温度下 CH₄ 与 **1**₂ 按式 (2) 定义的 K_a 值。两种缔合常数的图线 (以 ln K_a 对 1/ T 作图) 如下所示。



1₂ 中没有包封 C₆D₆ 分子。对于直线 II，熵变 (ΔS) 为 (1)，焓变 (ΔH) 为 (2)，表明直线 II 所对应的包封过程的驱动力是 (3)。因此，直线 I 对应于 (4)，直线 II 对应于 (5)。

9.5 从 A 和 B 中为下述段落的空格 (1)–(5) 选择正确选项。

	A	B
(1)	正	负
(2)	正	负
(3)	ΔS	ΔH
(4)	1 ₂ 与 CH ₄	2 ₂ 与 AdA
(5)	1 ₂ 与 CH ₄	2 ₂ 与 AdA

题目译自官方英文原文。

答案

- 9.1: 结构列于下表。在所要求的结构图中，对甲氧基苄基应保留缩写 **PMB**。SMILES 将 PMB 展开，以给出完整的连接关系；按题目允许，省略立体化学。

化合物	名称	SMILES
4	丁-2-炔二酸二(4-甲氧基苄)酯	<chem>COc1ccc(COC(=O)C#CC(=O)OCc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>
5	7-氧杂双环[2.2.1]庚-2,5-二烯-2,3-二甲酸二(4-甲氧基苄)酯	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2C=CC1O2</chem>
6	7-氧杂双环[2.2.1]庚-2-烯-2,3-二甲酸二(4-甲氧基苄)酯	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1O2</chem>
7	双环[2.2.2]辛-2,5-二烯-2,3,5,6-四甲酸四(4-甲氧基苄)酯	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1C(C(=O)OCc1ccc(OC)cc1)=C2C(=O)OCc1ccc(OC)cc1</chem>
8	双环[2.2.2]辛-2,5-二烯-2,3,5,6-四甲酸	<chem>C1(C(=O)O)=C(C(=O)O)C2CCC1C(C(=O)O)=C2C(=O)O</chem>
9	双环[2.2.2]辛-2,5-二烯-2,3,5,6-四甲酸酐	<chem>C1(C(=O)Cl)=C(C(=O)Cl)C2CCC1C(C(=O)Cl)=C2C(=O)Cl</chem>

- 9.2: 圈出 **1** 的全部四个羧基氧原子：每个末端甘脲单元中的两个羧基氧原子。
- 9.3: 二聚体胶囊含有 **8** 个氢键。
- 9.4: 每个胶囊含有两个溶剂分子。

$\delta(\text{H}^a) / \text{ppm}$	C_6D_6 分子数	$\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ 分子数
4.60	2	0
4.71	0	2
4.82	1	1

客体为苯- d_6 , $[\text{2H}]c1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H]$, 以及氟苯- d_5 , $\text{Fc}1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H]$ 。

- 9.5: (1) A; (2) A; (3) A; (4) A; (5) B。

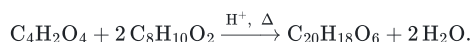
因此, 直线 II 的 $\Delta S > 0$ 、 $\Delta H > 0$, 对应熵驱动过程。直线 I 表示甲烷, c, 与 1_2 的结合。直线 II 表示金刚烷-1-甲酸, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}12\text{CC}3\text{CC}(\text{CC}(\text{C}3)\text{C}1)\text{C}2$, 与 2_2 的结合。

解答

9.1 — 化合物 4–9 的鉴定

PMB 基团是对甲氧基苄基, 可用片段 $\text{*Cc}1\text{ccc}(\text{OC})\text{cc}1$ 表示, 其中 * 标示其与结构其余部分的连接位置。

酯化得到 4。起始原料为丁-2-炔二酸, 又称乙炔二甲酸, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}\# \text{CC}(\text{=O})\text{O}$, 以及 4-甲氧基苄醇, $\text{COC}1\text{ccc}(\text{CO})\text{cc}1$ 。两个羧基均发生酸催化酯化反应:



因此, 4 是乙炔二甲酸的二 PMB 酯。其分子式与所给的 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 一致。

绘图时, 在中心的两个碳原子之间画一个三键, 两端各连接一个 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{PMB}$ 基团。

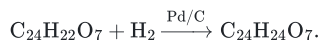
与呋喃发生 Diels–Alder 反应得到 5。呋喃, $c1ccoc1$, 提供四原子的二烯部分, 而 4 中的活化炔键则充当亲二烯体:



环加成反应形成两个新的碳-碳 σ 键。来自炔键的两个碳原子之间保留一个双键, 原呋喃二烯部分的两个内部碳原子之间保留另一个双键。呋喃中的氧原子成为单原子桥。

因此, 5 具有 7-氧杂双环[2.2.1]庚-2,5-二烯骨架, 两个酯基位于同一个双键上。

氢化得到 6。所给分子式由 $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_7$ 变为 $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7$, 因此恰好加成一当量的氢:

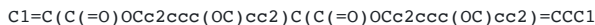


不带酯基取代基的双键被氢化。带酯基的双键保留下来, 这是随后形成图示共轭二烯所必需的。

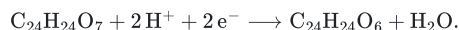
要准确画出 5 和 6, 可用三条路径连接两个桥头 CH 基团:

- 一个氧桥, $-\text{O}-$ 。
- 一个带酯基的烯桥, $-\text{C}(\text{CO}_2\text{PMB})=\text{C}(\text{CO}_2\text{PMB})-$ 。
- 5 中的一条 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 桥, 在 6 中被替换为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

脱除氧桥得到图示共轭二烯。还原态钛脱除桥氧, 同时碳-碳双键发生重排。产物为环己-1,3-二烯-2,3-二甲酸二(4-甲氧基苄)酯:



其分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 。由于题目没有指明含钛副产物, 因此可将该有机还原过程形式上配平为以下半反应:



这一方程式仅用于核算原子和电荷, 并不意味着反应介质为酸性水溶液。在实际转化中, 还原态钛接受氧原子。

第二次 Diels–Alder 反应得到 7。该共轭二烯与另一分子炔烃 4 反应:



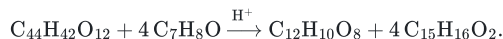
原六元环中的两个饱和碳原子成为双环[2.2.2]辛二烯骨架中的一条亚乙基桥。其余两条桥各含一个双键, 这两个双键上的每个碳原子都带有一个酯基。

因此, 7 是双环[2.2.2]辛-2,5-二烯-2,3,5,6-四甲酸的四 PMB 酯。

酸性条件下脱除 PMB 得到 8。四个 PMB 酯基均被脱保护。苯甲醚, $\text{COC}1\text{ccccc}1$, 捕获每个保护基脱除时释放的苄基亲电试剂。图示的捕获产物为二(4-甲氧基苄基)甲烷:



配平的总反应方程式为



因此, 8 是四羧酸, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8$ 。双环碳骨架和两个双键均保持不变。

用草酰氯处理得到 9。草酰氯, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, 将四个羧基各自转化为酰氯基团:



绘制 7–9 时, 用三条双碳桥连接两个桥头 CH 基团。其中一条为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; 另外两条均为 $-\text{C}(\text{Q})=\text{C}(\text{Q})-$, 其中:

化合物	Q
7	$-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{PMB}$
8	$-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
9	$-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$

这样便确定了所要求的结构, 而不指定立体化学。

元素分析独立证实了 **9** 的结构。剩余的质量百分比属于氯：

$$w_{\text{Cl}} = 100.00 - 40.49 - 1.70 - 17.98 = 39.83\%.$$

对于 100.00 g 样品，采用原子摩尔质量 12.01、1.008、16.00 和 35.45 g mol⁻¹，

$$\begin{aligned} n_{\text{C}} &= \frac{40.49}{12.01} = 3.371 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}} &= \frac{1.70}{1.008} = 1.687 \text{ mol}, \\ n_{\text{O}} &= \frac{17.98}{16.00} = 1.124 \text{ mol}, \\ n_{\text{Cl}} &= \frac{39.83}{35.45} = 1.124 \text{ mol}. \end{aligned}$$

因此

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} : n_{\text{Cl}} \simeq 3 : 1.5 : 1 : 1 = 6 : 3 : 2 : 2.$$

最简式为 C₆H₃Cl₂O₂。已知骨架含有十二个碳原子，因此分子式应为该最简式的两倍：



其计算摩尔质量为 355.97 g mol⁻¹，得到

$$w_{\text{C}} = 40.49\%, \quad w_{\text{H}} = 1.70\%, \quad w_{\text{O}} = 17.98\%,$$

与所给的每一个百分比均一致。

方程式中的小分子物种为水，o；氢气，[H][H]；一氧化碳，[C-]#[O+]；二氧化碳，O=C=O；以及氯化氢，Cl。

9.2 — 氢键受体

主体 **1** 是题干中所示的由苯环连接的双(二苯基甘脲)主体。其共价连接关系为：

O=C1NC2(c3ccccc3)NC(=O)N3Cc4cc5c(cc4CN1C23c1ccccc1)CN1C(=O)NC2(c3ccccc3)NC(=O)N(C5)C12c1ccccc1

其 U 形几何结构由所给图示指定；表示连接关系的 SMILES 并不描述胶囊的构象或氢键网络。

每个甘脲单元含有两个脲羰基。其氧原子具有孤电子对，可以接受来自另一单体 NH 基团的氢键：



脲氮原子上的孤电子对离域至羰基，因此这些氮原子不是合适的氢键受体。

所以，应圈出四个羰基氧原子，即 **1** 两端各自上方和下方的羰基氧原子。

9.3 — 氢键数目

每个 **1** 分子含有：

- 四个 NH 氢键供体。
- 四个羰基氧氢键受体。

因此，二聚体具有八个 NH 供体。在闭合的胶囊中，每个 NH 基团都向另一单体上的一个羰基氧提供一个氢键：

$$N_{\text{氢键}} = 2 \times 4 = \boxed{8}.$$

这里计数的是八个不同的供体-受体接触，而不是将一个氢键的两端分别计数。等价的氢键环境也解释了题目中所述的等价 NH 信号。

9.4 — 溶剂占据情况

主体 **2** 是题干中画出的较大的双(甘脲)主体。其通用连接关系 SMILES 如下，其中每个 * 代表一个未指定的 R 取代基：

C1(C(=O)N3N(C9=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(=O)NC4(*)NC(=O)N(C5)C34*)=C9C2CCC1C(C(=O)N3N(C%10=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(

每个胶囊含有两个这样的主体分子。它们的空间排列以及客体在空腔中的位置必须用文字说明；普通 SMILES 不编码包封关系。

令 *B* 表示苯-*d*₆，*F* 表示氟苯-*d*₅，它们的 SMILES 已在答案部分给出。

对于填满了 *n* 个溶剂分子的胶囊，可能的客体组成为

$$B_n, B_{n-1}F, B_{n-2}F_2, \dots, F_n.$$

共有 *n* + 1 种组成。根据题目所述的信号计数模型，观察到的三个信号意味着

$$n + 1 = 3 \implies \boxed{n = 2}.$$

纯溶剂中的测量确定了两种同种溶剂占据情况：

$$\begin{aligned} 4.60 \text{ ppm} : & \quad B_2@2_2, \\ 4.71 \text{ ppm} : & \quad F_2@2_2. \end{aligned}$$

剩余信号必然对应于混合分子对：

$$4.82 \text{ ppm} : \quad BF@2_2.$$

因此，客体数目依次为 (2, 0)、(0, 2) 和 (1, 1)。无需假设混合胶囊的化学位移是另外两个化学位移的平均值。

9.5 — 热力学量的正负与直线的归属

采用所绘缔合常数中隐含的固定标准态约定，van 't Hoff 关系式为

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}.$$

因此，

$$\text{斜率} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad \text{纵轴截距} = \frac{\Delta S}{R}.$$

对于直线 II，斜率为负，纵轴截距为正。因此，

$$\boxed{\Delta H_{\text{II}} > 0}, \quad \boxed{\Delta S_{\text{II}} > 0}.$$

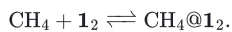
由于

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

正的焓变不利于结合，而正的熵变提供有利贡献。因此，直线 II 对应的是熵驱动过程。

这两个包封过程可以解释上述归属。

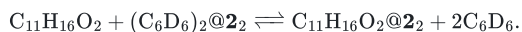
对于甲烷，较小的胶囊最初不含苯- d_6 ：



结合限制了客体的平动和转动自由度，同时没有释放被包封的溶剂分子。这与直线 I 的负熵变一致，其负截距和正斜率表明

$$\Delta S_{\text{I}} < 0, \quad \Delta H_{\text{I}} < 0.$$

对于金刚烷-1-甲酸，一个客体替换较大胶囊内部的两个苯- d_6 分子：



两个受限的溶剂分子释放到体相溶剂中所带来的熵增，可以超过结合一个酸分子所伴随的熵损失。这解释了直线 II 所代表的熵驱动过程。

因此，完整的选项为：

空格	结果	选项
(1)	正的 ΔS	A
(2)	正的 ΔH	A
(3)	熵, ΔS , 是驱动力	A
(4)	$\mathbf{1}_2$ 与甲烷	A
(5)	$\mathbf{2}_2$ 与金刚烷-1-甲酸	B

解答已与官方解答核对。