

## 第 38 届中国化学奥林匹克(决赛第二场)模拟试题

第 7 届伽马化学奥林匹克联赛 × 第 7 届 RChO 化学奥林匹克联赛

(2024 年 10 月 02 日 14:00-17:30)

## 考试纪律与要求

- 考试时间 3.5 小时。迟到超过半小时者,不得进入考场。开始考试后 1 小时内不得离场。
- 考试结束时间到,立即停止书写。将试卷与答卷放置于桌面,待监考人员允许方可离开考场。
- 姓名等信息必须写于指定位置,写于其他位置的答卷按废卷处理。
- 所有解答必须写在答卷纸指定的框内,写于其他位置的解答不予评判。
- 凡要求计算或推演的,必须给出过程,无过程即使结果正确也不得分。
- 用铅笔解答的部分(包括作图)无效。
- 禁用涂改液和修正带,也不得用纸粘贴,否则,整张答卷无效。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具
- 写有任何与试题内容无关的文字的答案无效。
- 答卷 2 张 4 页(A3 版式),请勿遗漏。
- 考场备有草稿纸,不得将任何纸张带入考场。

|             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| H<br>1.008  | 部分元素原子量     |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             | He<br>4.003 |
| Li<br>6.941 | Be<br>9.012 |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             | B<br>10.81  | C<br>12.01  | N<br>14.01  | O<br>16.00  | F<br>19.00  | Ne<br>20.18 |
| Na<br>22.99 | Mg<br>24.31 |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             | Al<br>26.98 | Si<br>28.09 | P<br>30.97  | S<br>32.07  | Cl<br>35.45 | Ar<br>39.95 |
| K<br>39.10  | Ca<br>40.08 | Sc<br>44.96 | Ti<br>47.88 | V<br>50.94  | Cr<br>52.00 | Mn<br>54.94 | Fe<br>55.85 | Co<br>58.93 | Ni<br>58.69 | Cu<br>63.55 | Zn<br>65.41 | Ga<br>69.72 | Ge<br>72.61 | As<br>74.92 | Se<br>78.96 | Br<br>79.90 | Kr<br>83.80 |
| Rb<br>85.47 | Sr<br>87.62 | Y<br>88.91  | Zr<br>91.22 | Nb<br>92.91 | Mo<br>95.94 | Tc<br>[98]  | Ru<br>101.1 | Rh<br>102.9 | Pd<br>106.4 | Ag<br>107.9 | Cd<br>112.4 | In<br>114.8 | Sn<br>118.7 | Sb<br>121.8 | Te<br>127.6 | I<br>126.9  | Xe<br>131.3 |
| Cs<br>132.9 | Ba<br>137.3 | La—<br>Lu   | Hf<br>178.5 | Ta<br>180.9 | W<br>183.8  | Re<br>186.2 | Os<br>190.2 | Ir<br>192.2 | Pt<br>195.1 | Au<br>197.0 | Hg<br>200.6 | Tl<br>204.4 | Pb<br>207.2 | Bi<br>209.0 | Po<br>[210] | At<br>[210] | Rn<br>[222] |
| Fr<br>[223] | Ra<br>[226] | Ac—<br>Lr   | Rf<br>[267] | Db<br>[270] | Sg<br>[269] | Bh<br>[270] | Hs<br>[270] | Mt<br>[278] | Ds<br>[281] | Rg<br>[281] | Cn<br>[285] | Nh<br>[286] | Fl<br>[289] | Mc<br>[289] | Lv<br>[293] | Ts<br>[293] | Og<br>[294] |
|             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|             |             | La<br>138.9 | Ce<br>140.1 | Pr<br>140.9 | Nd<br>144.2 | Pm<br>[145] | Sm<br>150.4 | Eu<br>152.0 | Gd<br>157.2 | Tb<br>158.9 | Dy<br>152.5 | Ho<br>164.9 | Er<br>167.3 | Tm<br>168.9 | Yb<br>173.0 | Lu<br>175.0 |             |
|             |             | Ac<br>[227] | Th<br>232.0 | Pa<br>231.0 | U<br>238.0  | Np<br>[237] | Pu<br>[244] | Am<br>[243] | Cm<br>[247] | Bk<br>[247] | Cf<br>[251] | Es<br>[252] | Fm<br>[257] | Md<br>[258] | No<br>[259] | Lr<br>[262] |             |

**要求:** 凡题目中要求书写反应方程式, 须配平且系数为最简整数比。

**可能用到的常数:** 阿伏伽德罗常数  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ; 气体普适常数  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;

标准压力  $p^\ominus = 1.000 \times 10^5 \text{ Pa}$ ; 水的离子积  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$ ;

法拉第常数  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 玻尔兹曼常数  $k_B = R / N_A$ 。

**有机化学常用缩写:** acetone: 丙酮; Ac: 乙酰基; Bn: 苄基; DMDO: 二甲基过氧化酮;

Et: 乙基; iPr: 异丙基; KHMDS: 双(三甲基硅烷基)氨基钾;

LHMDS: 双(三甲基硅基)氨基锂; Me: 甲基;

NMO: N-甲基吗啉-N-氧化物; Oxone: 过氧单磺酸钾; PCC: 氯铬酸吡啶鎓盐;

Ph: 苯基; reflux: 回流; TBS: 叔丁基二甲基硅基;

TEMPO: 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物 Tf: 三氟甲磺酰基;

TMS: 三甲基硅基; Ts: 对甲苯磺酰基;

**第 1 题 颜料：遇见你是最美的意外 (28 分，占 12%)**

从远古时期的靛蓝，中国古代葛洪《抱朴子》中的雄黄与雌黄，孙思邈笔下“其色似金”的金粉，到中世纪炼金术师点石成金制得愚人金与马赛克金的美丽误会，YOASOBI 歌曲中在文艺复兴时期广泛使用的群青，到柏林布商无心插柳的普鲁士蓝，及其一系列衍生物诸如普鲁士棕与普鲁士白，再到梵高画笔下对红铅、铅白以及钴蓝的广泛运用与蓝晒法的提出，人们对丰富色彩的追求折射出对于美的向往。

**1-1** 人们对于颜料的研究可以追溯到几千年前，古代人们对于颜料显色的原理与合成化学知之甚少，颜料的出现可谓美丽的意外。

**1-1-1** 中国紫是一种在秦汉时期广泛运用的颜料，后来逐渐失传，在秦兵马俑中曾发现了中国紫，其成分主要为  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ 。战国时期道士们将重晶石、沙子和铜绿放在一起来烧制琉璃；为了改进该工艺后来又加入了黄丹( $\text{PbO}$ )作助熔剂，在  $900^\circ\text{C}$  下意外合成出了中国紫，**书写**该反应的反应方程式。

**1-1-2** 古埃及人用高岭土( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )与硫磺、纯碱按一定比例混合共热，意外得到了蓝色颜料群青  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{S}_3)_2$ ，并将其运用于法老面具的修饰。**写出**制备过程的反应方程式。

**1-2** 普鲁士蓝的结构神秘莫测，看似单一，实际上有着诸多变体。它属于立方晶系，并具有三维规律分布的孔穴结构，孔穴内可填充水分子与金属离子。

**1-2-1** 普鲁士蓝的晶体骨架由  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{CN}^-$  构成，作为一种两可配体， $\text{CN}^-$  在晶体骨架中会以不同的原子对  $\text{Fe}$  进行配位，**指出**  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  分别与  $\text{CN}^-$  中的哪种原子相连。

**1-2-2** 试画出  $\text{Fe}^{\text{III}}$  与  $\text{Fe}^{\text{II}}$  在晶体场中的电子构型，**指出**何者具有更大的晶体场分裂能  $\Delta_o$ 。

**1-2-3** 普鲁士蓝是蓝晒工艺的核心物质，形如  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-CN}^-$  的络合物都对光敏感，光照下可发生转变，这一现象即蓝晒法的原理。以下是蓝晒法操作的典型步骤：

- (1) 配置两种溶液：20%柠檬酸铁铵与 10%的铁氰化钾溶液。
- (2) 将 20%柠檬酸铁铵与 10%铁氰化钾溶液等体积混合，得到暗黄绿色混合物(普鲁士棕)。
- (3) 将上述混合物均匀而薄的涂抹在载体(如纸、纺织物、瓷器等)表面，并自然风干。
- (4) 将含有所需图案的底片放置在载体表面并压紧。
- (5) 将其暴露在太阳光或合适的光源下一段时间。

在照射的过程中，特别是紫外辐射下，普鲁士棕会被还原为普鲁士蓝，并沉积在载体表面。未被照射到的区域中的普鲁士棕并不参与反应，可以被水溶解并冲洗去除，存留的沉积物则形成一独特的蓝色照片。若在光源下暴露时间过长，则普鲁士蓝可能会被进一步还原为威廉白，并通过孔穴结构容纳  $\text{K}^+$ 。在蓝晒法的过程中，柠檬酸根( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ )起到了还原剂的作用，反应放出二氧化碳，**写出**由原料生成普鲁士蓝与其转变为威廉白的离子方程式。(忽略水分子)

**1-3** 颜料领域之外，普鲁士蓝及其类似物还拥有其他丰富的应用价值，在电池、催化等领域均能大展拳脚。普鲁士蓝及其类似物高效率转移电子与在结构中容纳离子的能力使之成为了离子电池中电极的理想成分。在探究适宜电极材料的过程中，研究人员制备了  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  与  $\text{CoCl}_2$  溶液，将其在可控条件下混合以析出一种五元化合物沉淀 **M**，然后以 **M** 为电池负极材料，金属  $\text{Na}$  为电池正极材料组成钠离子电池。对于该电池体系，理想情况下，当以  $1\text{mol}$  的 **M** 进行电池反应时输出的最大电功  $W_1$  为  $427.51\text{kJ}$ 。

**1-3-1** 写出 **M** 的化学式与该电池充电时各个电极上的电极半反应。

**1-3-2** 计算以 **M** 作为电池材料时电池的理论比容量(单位： $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )，并借此说明 **M** 作为新型电池材料的潜力何在。

**1-3-3** 但在实际上，当电池输出电流密度为  $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时，阳极的超电势  $\eta_{\text{阳}}$  为  $10\text{mV}$ ，阴极的超电势  $\eta_{\text{阴}}$  为  $200\text{mV}$ ，请计算该电池以  $1\text{mol}$  的 **M** 进行电池反应时在上述电流密度下输出的最大电功  $W_2$ 。

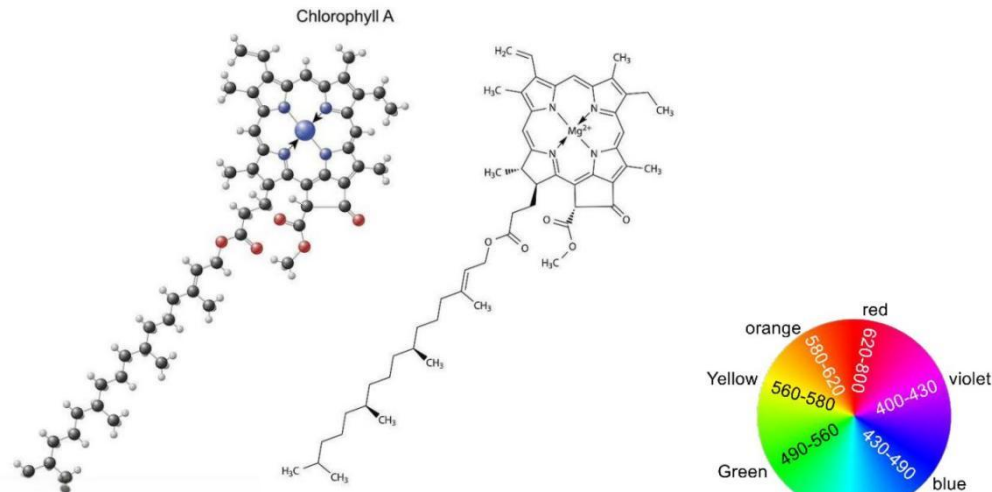
**1-4-1** 随着普鲁士蓝等一系列颜料的成功合成，人们开始探求颜料显色的原理。一般地，认为物质的显色机理分为以下几种：电子跃迁、电子转移 CT、色心。对于以下几种显色情况，**指出**其分别对应何种显色机制。(如果是电子跃迁或电荷转移，需要注明具体成因细节)

- (1) 水溶液中  $\text{Mn}^{\text{II}}$  的淡粉色；(2)  $\text{K}$  蒸汽中  $\text{KBr}$  晶体有时呈现蓝绿色；(3)  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-bipy}(2,2\text{-联吡啶})$  系列配合物；(4) 普鲁士蓝晶体深邃的蓝色；(5) 酚酞遇到碱变为红色；(6)  $\text{CrO}_3$  为深红色固体。

1-4-2 得益于量子力学的蓬勃发展,共轭体系的显色也被通过势箱理论很好地加以解释,线性分子的一维势箱理论早已为人所熟知,而对于环状分子的一维势箱,其能级公式为:

$$E = \frac{m_l^2 h^2}{8\pi^2 m r^2}, m_l = 0, \pm 1, \pm 2$$

已知该分子的吸收光波长为 722.2nm, 根据以上信息, 指出并计算该分子的颜色以及卟啉环的直径。



## 第 2 题 氟化学 (22 分, 占 9%)

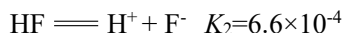
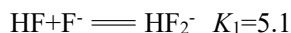
《科学美国人》杂志(*Scientific American*)曾评价:“氟元素是化学世界的狂怒之神”。作为卤素之一,由于极为特殊的化学性质,氟元素在当今化学世界中不可或缺,有机氟化学、化学化工等领域均与氟元素息息相关。

2-1 氟气的制备引得无数英雄竞折腰,最常见的制备方法是以  $\text{KHF}_2$  为底物的电解法(反应 1)与一般的化学方法(反应 2)。后者在 1986 年被 *Karl O. Christe* 发展,具体步骤为依次加入 50%  $\text{HF}$  溶液,  $\text{KF}$  和  $\text{KMnO}_4$  固体,剧烈搅拌,在冷却条件下逐滴加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 得到一种金黄色固体,然后将此固体与一种含氟 43.8% 的 Lewis 酸混合加热,用原子/分子探针检测到了  $\text{F}_2$  的产生。

2-1-1 写出反应 1 和反应 2 的化学方程式。

2-1-2 给出一种合理可用于检测  $\text{F}_2$  生成的原子/分子探针。

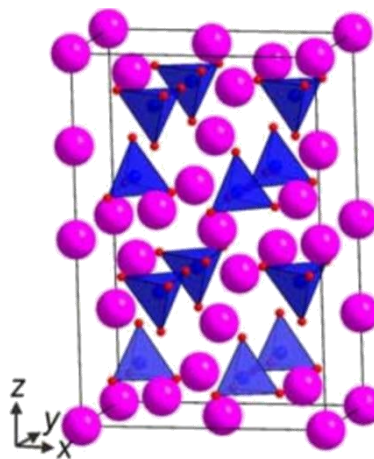
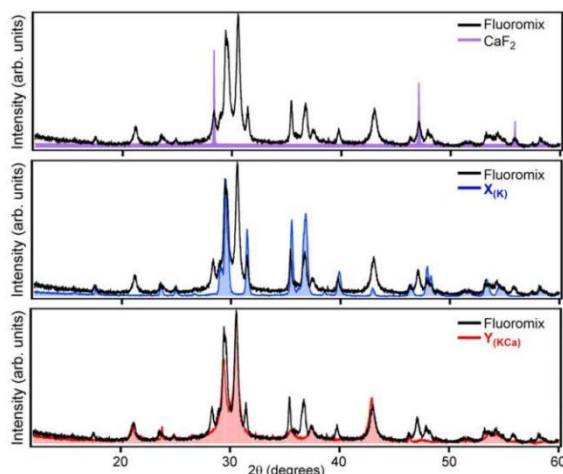
2-2-1 一般地,氢氟酸( $\text{HF}$ )往往被作为化学工业的上游原料,然而,由于  $\text{F}$  元素极高的电负性,  $\text{HF}$  在水溶液中往往不以简单的离子形式存在,一般认为存在以下两个平衡(298K 下):



现将 1mol  $\text{HF}$  溶于 1L 水中, 据此, 计算室温下当体系达到平衡时  $\text{F}^-$  离子的有效浓度。(不使用近似)

2-2-2 使用凝固点降低法测得每 1mol  $\text{HF}$  溶于 1L 水中仅能得到 0.0082 mol  $\text{F}^-$  离子, 不考虑  $\text{H}_n\text{F}_{n-1}^+$  以及  $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$  ( $n > 1$ ) 的形成, 指出导致误差的可能原因。

2-2-3 由于  $\text{HF}$  的毒性、腐蚀性以及其较低的原子利用率, 科学家们正积极寻找氟化学工业中  $\text{HF}$  的合理替代品。《*Science*》杂志近期报道了一例使用萤石制备氟化试剂的方法, 为氟化学工业化提供了未来方向。该课题组在机械化学条件下用  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  活化  $\text{CaF}_2$  得到了新的无机盐 *Fluoromix*, 其可作为亲核氟化试剂合成一系列有机氟化物, 从而实现了从酸性萤石直接生产含氟化学品。来自牛津大学的研究人员通过核磁-质谱联用技术确定了该无机盐为两种化合物混合得到, 其中一种为  $\text{K}_3(\text{HPO}_4)\text{F}$ , 在对另一种固体进行衍射时发现了属于  $\text{Ca}$  的杂峰, 说明其为  $\text{Ca}$  离子掺杂的钾盐, 以化学式可以表示为  $\text{K}_a\text{Ca}_b(\text{PO}_3\text{F})_c(\text{PO}_4)_d$ , 理想晶体结构如下, 其中粉球由  $\text{K}$  和  $\text{Ca}$  随机占据, 图上所有原子均不在晶胞外部。



已知该晶体的晶胞参数： $a=b=0.496\text{nm}$ ， $c=1.709\text{nm}$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ，计算其密度极值，并指出是最大值还是最小值。

**2-3-1** 时下，与以 F 为首的卤素相关的次级相互作用成为新的研究热点，卤键是一种类似氢键的分子间弱相互作用，在分子识别、手性拆分、晶体工程和超分子组装等很多领域有着广泛的应用。利用计算化学手段，可以探究  $\sigma_{\text{h}}\text{B}$  (Lewis 碱与  $\sigma$ -hole 的相互作用) 作用与受体表面静电势和给体表面静电势的关系。(温度为 298.15K)

| $\sigma_{\text{h}}\text{B}$ 物种       | 静电势 $V_{\text{s}}$ (kJ/mol) | 结合常数 $K$                |
|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| $\text{CH}_3\text{Cl-F}^-$           | -515.3                      |                         |
| $\text{CMe}_3\text{Cl-F}^-$          | -468.5                      |                         |
| $\text{CEt}_3\text{Cl-F}^-$          | -401.2                      | 51.9354                 |
| $\text{CF}_3\text{Cl-F}^-$           | -585.3                      | $1.6025 \times 10^{11}$ |
| $\text{CBr}_3\text{Cl-F}^-$          | -532.9                      | $3.1757 \times 10^8$    |
| $\text{C}^i\text{Bu}_3\text{Cl-F}^-$ | -382.9                      | 0                       |
| $\text{CPh}_3\text{Cl-F}^-$          | -323.7                      | 0                       |

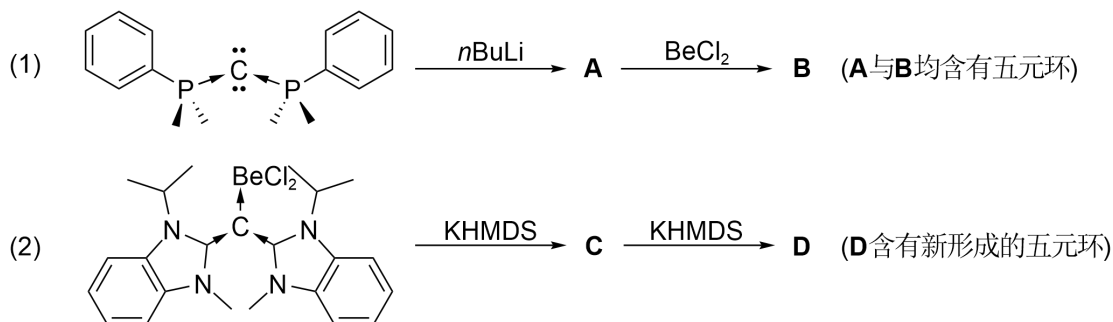
已知给体-受体结合能  $\Delta E$  与给体表面静电势  $V_{\text{s}}$  之间满足线性关系，据此计算  $\text{CH}_3\text{Cl}$  与  $\text{CMe}_3\text{Cl}$  这二者分别与  $\text{F}^-$  结合的平衡常数差值  $\Delta K$  (忽略熵变影响)，并根据实验现象说明卤键的本质。(提示：类比氢键)

**2-3-2** 解释为何当 C 上连接的取代基变为  $^i\text{Bu}$  与  $\text{Ph}$  时仍然有静电势，结合常数却突变为 0。

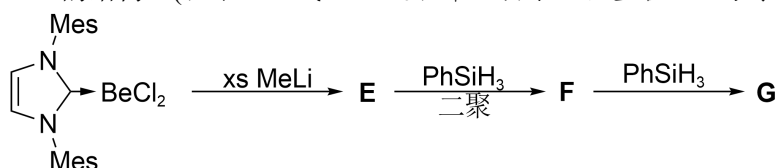
### 第 3 题 铍的金属有机化学 (22 分，占 10%)

铍是地壳中一种相对稀有的元素，有着较高反应性。由于铍的反应性和毒性所造成的挑战，铍有机金属化学是一个相对小众的研究领域。然而，这一领域的不断研究揭示了涉及  $\text{Be-C}$  键的新型键合和反应性，以及在催化和材料科学等领域的潜在应用。

**3-1** 零价碳配合物与硼可以发生较为常规的反应，完成以下路线的反应：



3-2 与铍相关的金属有机化学反应还涉及到配体的迁移插入等反应。在以下反应中,最终的产物 **G** 含有 Be 杂六元环。据此给出 **E~G** 的结构。(提示:生成 **G** 的过程中脱去了一当量含铍小分子。)



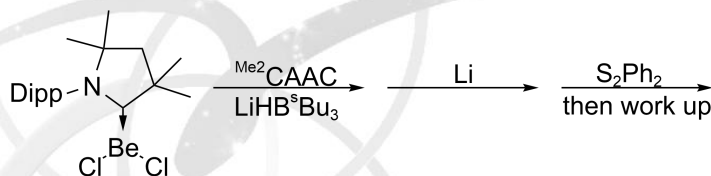
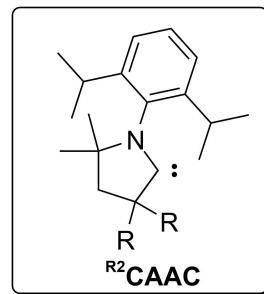
3-3 化合物  $R^2CAACBeCl_2$  在  $KC_8$  的作用下与另一分子  $R^2CAAC$  发生反应得到一种有着丰富反应性的化合物 **X** ( $R^2CAAC$  的结构如图所示)。

3-3-1 化合物 **X** 与  $TMSN_3$  反应,得到插入产物 **H**。已知化合物 **H** 中 Be 仅被 N 配位且配位数不变,反应未放出气体。据此给出化合物 **H** 的结构。

3-3-2 2 当量化合物 **X** 与 3 当量 TEMPO 发生反应,脱去了两分子  $R^2CAAC$ ,得到离子化合物 **I**。已知化合物 **I** 中阳离子结构与 **X** 类似,而阴离子中,Be 为三配位结构,且配体种类相同。据此给出化合物 **I** 的结构。

3-3-3 化合物 **I** 与  $NaBArF_4$  在乙醚中反应,原化合物中的阴离子转变为了含有两个新五元环的阳离子,已知该阳离子中所有金属均为 3 配位,给出该阳离子的结构。

3-4 已知以下反应最终得到了两种不同的含氮有机产物。其中之一 **J** 生成之时无其余有机副产物生成,另一产物 **K** 生成的同时还产生了一种  $C_{2v}$  点群(理想状况)的有机小分子 **L**。画出它们的结构。(已知底物中的配体即为  $Me_2CAAC$ )



#### 第 4 题 “铀”点“砷”味 (29 分, 占 10%)

“失重的魅力”是陈涵砷命制一套优秀的模拟题,其中一个重要的元素便是铀。而在化学世界,铀和砷也能碰撞出激烈的火花。

4-1 某种成分含铀 49.38%(理论值)的矿物 *trögerite* 为单层片状结构,共含 4 种元素。其结构可以描述为  $[AsO_4]$  四面体和  $[UO_6]$  八面体共用氧原子连接,形成有层次的正方形网格结构。其他离子和水分子填充在层间。

4-1-1 通过计算,给出 *trögerite* 的化学式。

4-1-2 给出阴离子片层的二维点阵形式,并给出一个结构基元含有的内容。

4-1-3 该晶体内共有多少种不同化学环境的氧原子?并给出其比例。

4-2 在酸性水溶液中,  $UO_2^{2+}$  可以各种形式的高砷酸根形成各种各样的配合物,其中中性单核配合物 **A** 和 **B** 就是其中两例。已知 **A** 和 **B** 中 U 的配位数相同且均比 *trögerite* 高 1,且 **B** 的相对分子质量比 **A** 高 105.91。  $UO_2^{2+}$  均被两种配体配位。

4-2-1 直接画出 **A** 和 **B** 的结构。

4-2-2 298K 下,控制  $pH=2$ ,将 1.00 mol *trögerite* 溶解在 1.00 L 水中形成溶液平衡,忽略溶液体积变化,忽略  $UO_2^{2+}$  的水解及其他配离子的存在,计算达到平衡时溶液中  $HA^+$  和 **B** 的浓度。

4-3 除 **A** 和 **B** 以外,水溶液中还存在很多由 U(VI)和 As(V)复合而成的离子。某式量为 1137.8 的阴离子 **C** 可以看作是 *trögerite* 结构的一个片段,其中 U 和 As 的配位数与 *trögerite* 相同,组成成分也相同。在理想情况下,该离子有对称中心,但没有对称面。

4-3-1 通过计算和分析确定阴离子 **C** 的组成。

4-3-2 画出 **C** 的结构式。

4-3-3 在上一题的基础上,给出 **C** 前三个质子的电离顺序。(提示:考虑氢键作用。)

本题可能用到的相关常数或反应：

| 相关常数或反应   | 数值                     |
|---|------------------------|
| $K_{sp}(\text{trögerite})$                              | $1.00 \times 10^{-23}$ |
| $K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_4)$                        | $5.75 \times 10^{-3}$  |
| $K_{a2}(\text{H}_3\text{AsO}_4)$                        | $1.74 \times 10^{-7}$  |
| $K_{a3}(\text{H}_3\text{AsO}_4)$                        | $2.51 \times 10^{-12}$ |
| $K_{\text{稳}}(\text{A})$                                | $5.77 \times 10^{18}$  |
| $K_{\text{稳}}(\text{B})$                                | $3.39 \times 10^{41}$  |
| $\text{A} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HA}^+ \quad K$ | $1.58 \times 10^3$     |

第 5 题 复盐化学组成的分析 (16 分，占 7%)

未知物质的分析表征是化学学科中的永恒命题，实验员在实验室内发现了一瓶白色晶状物质，其标签已经缺失，故进行了如下实验操作试图分析其化学组成。

实验一：热重分析

取少量固体在空气气氛中加热(反应 1)，观察到四个明显的失重峰，前三个峰分别对应失重 10.04%，15.08%与 5.03%，分解产生的气体可以使干燥的石蕊试纸先变蓝，随后变红。最终不完全分解得到的固体中有氧化物。

实验二：定量氧化还原分析

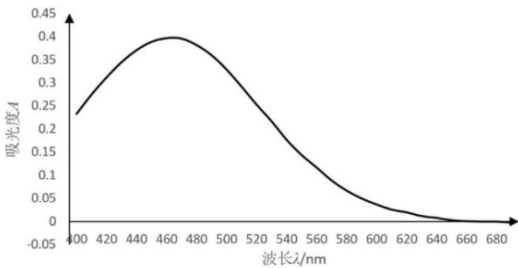
将实验一中热重产物(氧化物)2.2g 溶于酸中配制成 250ml 溶液。取其中 25.00ml，加入足量有机氧化剂确保将所有金属氧化至最高价态，且该氧化剂不参与后续反应。接着，加入 10 滴 10%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液，最后逐滴加入 0.1145mol/L  $\text{SnCl}_2$  溶液(反应 2)，滴加至 12.13ml 时溶液变蓝。(忽略离子活度的影响)

实验三：沉淀分析

对于实验一中 3.593 g 固体分解得到的气体进行分析，将得到的气体分成两等份，一份通入  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液，产生 2.174 g 沉淀；另一份通入  $\text{NaOH}$  溶液，静置一段时间后加入过量  $\text{BaCl}_2$  溶液，产生 2.334 g 沉淀。

实验四：分光光度法

为了辅助判断该复盐中金属离子的种类及数目，实验员拟通过测定该复盐溶液吸光度的方法进行研究，通过不断改变吸收光波长，测定溶液吸光度，实验员绘制了吸光度与波长的关系图如下。最终选择在波长为  $a \text{ nm}$  处进行测定，得到了配制待测液时固体的投料量与吸光度的关系，本题中认为所有金属离子的摩尔吸光系数  $k$  相等，均为  $3.4 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，光程  $b=1 \text{ cm}$ ，待测液的体积均为 1L。



|              |        |        |        |        |        |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $m/\text{g}$ | 0.0227 | 0.0313 | 0.0432 | 0.0612 | 0.0936 |
| $A$          | 0.214  | 0.296  | 0.408  | 0.578  | 0.884  |

5-1 根据四次实验的结果，计算推理确定该复盐的组成。

5-2 写出反应 1、反应 2 的反应方程式。

5-3 在实验二中， $\text{Na}_2\text{WO}_4$  的作用是充当氧化还原反应的指示剂，过量的二氯化锡  $\text{SnCl}_2$  会将其还原为深蓝色的“钨蓝”，钨蓝是 W(V)和 W(VI)混合价态的氧化物，本题中用  $\text{WO}_{2.90}$  表示，写出该反应的方程式。

5-4 从下列选项中选出  $a$  的最合理数值。

- (a) 500 nm;    (b) 470 nm;    (c) 640 nm;    (d) 420 nm。

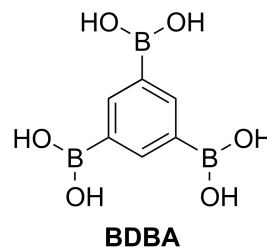
**第 6 题 NO<sub>2</sub> 气体分离膜 (34 分, 占 12%)**

NO<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 平衡模型依旧为人津津乐道。在 298K 下, 现有体积为 1 m<sup>3</sup> 的密闭容器, 其中装有 4 mol NO<sub>2</sub>, 该体系保持孤立, 与外界无物质与能量交换(假设气体均为理想气体, 不考虑热容对焓变与熵变的影响)。

**6-1** 在该容器内进行反应:  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 。令在起始温度 298K 的条件下进行, 计算的体系最终达平衡时的物质组成及温度。

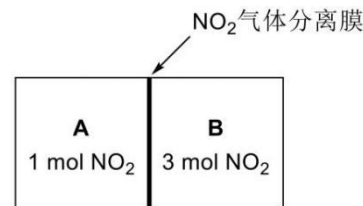
**6-2** 膜分离技术是时下热点, 气体分离膜是一种选择性膜, 通过调控与修饰分离膜材料, 其可以实现对于不同种类气体分子透过率与选择性的精准调控。一般而言, 分离手段分为通过化学修饰以精细调节膜尺寸的物理分离方法和以化学反应驱动的化学分离方法, 共价有机框架(COF)便属于前者。

**6-2-1** 以下是一种 COF 的合成底物 BDBA, 研究人员令其在 120°C 下脱水缩合即可得到以苯环和硼氧六元环为基础的结构, 其在体系内有微量水存在的条件下具有良好的“解离-自聚合”性能。按照题干要求画出一个结构基元的内容, 并解释“解离-自聚合”性能的来源。



**6-2-2** 已知如下数据: N 的范德华半径为 155 pm, 共价半径为 97 pm, 离子半径为 171 pm; O 的范德华半径为 140 pm, 共价半径为 82 pm, 离子半径为 140 pm; 近似认为两种分子中被镜面平分的 O-N-O 键角为 134.3°。而在 **6-2-1** 中 COF 的结构基元中, 次近的硼氧六元环中心间的距离为 13.1 Å。在该温度下, 近似将每种气体视为以分子最长长度为直径的圆球, 通过计算判断该气体分离膜能否实现对两种气体的选择性分离。

**6-3** 假定一导热刚性气体分离膜将整个容器等分为两部分, 每一部分的体积均为 0.5 m<sup>3</sup>, 其中分别装有 1 mol 与 3 mol 尚未发生分解的 NO<sub>2</sub> 气体, 如下图所示。当膜两侧压强差大于 20 kPa 时, NO<sub>2</sub> 将从压强大的一侧渗透至压强小的一侧直至压强差为 20 kPa。(假设气体均为理想气体, 不考虑热容对焓变与熵变的影响)



**6-3-1** 当所有物种均为气态的情况下, 求出当温度多少时恰好进行渗透。

**6-3-2** 继续升高温度, 求出当温度足够高时, 通过膜的总 NO<sub>2</sub> 摩尔数  $\Delta n$  与温度的关系式。

**6-4** 通过对体系的监测, 科研人员得到了如下实验数据, 该实验针对右侧腔室进行, 他们发现 NO<sub>2</sub> 的渗透过程具有未知级数  $n(n \in \mathbf{N}^+)$  的动力学方程曲线相吻合, 即  $r = k_{\text{obs}}[\text{NO}_2]^n$ 。根据题意与所给信息, 确定  $n$  的值与 NO<sub>2</sub> 渗透过程的速率常数  $k_{\text{obs}}$ 。(渗透过程前要考虑 NO<sub>2</sub> 的二聚, 渗透过程中不予考虑)

| $T / \text{K}$ | $t / \text{s}$ | $[\text{NO}_2] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|----------------|----------------|--|
| 298            | 10.67          | 3.56   |
| 298            | 38.97          | 3.12   |
| 298            | 61.54          | 2.84   |
| 298            | 178.22         | 1.94   |
| 298            | 327.63         | 1.38   |

**6-5** 事实上, 除了 NO<sub>2</sub> 的二聚平衡以外, 体系中还存在在一系列其他平衡, 当所有反应达到平衡时, 除了荷质比  $m/z$  为 46 和 92 的峰以外, 在正离子质谱中还发现了荷质比  $m/z$  为 15、30、44、60、72、108 的峰。

**6-5-1** 指出在正离子质谱中各个峰的归属。

**6-5-2** 利用相律, 计算体系的自由度。(体系中只有气相存在)

有兴趣的选手可以思考以下问题:

尽管结构多变、功能多样, MOFs 与 COFs 仍存在各自的缺陷: MOFs 在恶劣环境下不稳定, 而 COFs 容易产生堆积松散的问题。试从化学(结构)性质出发解释之。

## 本题可能用到的热力学数据:

| 物质  | NO <sub>2</sub> (g) | N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g) |
|---|---------------------|-----------------------------------|
| $\Delta_f H_m^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )            | 33.2                | 11.1                              |
| $S_m^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )     | 240.1               | 304.4                             |
| $C_{p,m}^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) | 37.9                | 79.1                              |

## 第 7 题 极性、色谱与物理化学 (16 分, 占 7%)

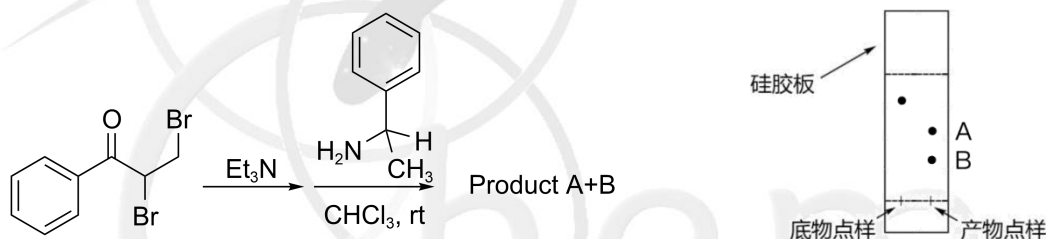
1906 年 *Tswett* 研究植物色素分离时提出色谱法概念。他在研究植物叶的色素成分时, 将植物叶子的萃取物倒入填有碳酸钙的直立玻璃管内, 然后加入石油醚使其自由流下, 结果色素中各组分互相分离形成各种不同颜色的谱带。按光谱的命名方式, 这种方法因此得名色谱法。以后此法逐渐应用于无色物质的分离, “色谱”二字虽已失去原来的含义, 但仍被人们沿用至今。在色谱法中, 静止不动的一相(固体或液体)称为固定相(stationary phase); 运动的一相(一般是气体或液体)称为流动相(mobile phase)。

7-1 色谱得名于叶绿素中不同颜色的色带, 在 *Tswett* 的实验中, 他以石油醚作为展开剂, 得到了橙黄色、黄色、蓝绿色、蓝紫色四种色带, 根据 *Tswett* 观察到的颜色, 请对这几种颜色的吸收波长进行排序。

7-2 液相色谱与展开剂及待分离物质的极性息息相关, 一般而言分子的极性被电子效应影响, 但我们常观察到某些化合物有看似反常理的极性, 尝试解释下列两组化合物偶极矩大小的差异:

(a) CH<sub>3</sub>Cl > CH<sub>3</sub>F (b) NH<sub>3</sub> > NF<sub>3</sub>

7-3 在薄层色谱层析(TLC)中, 往往采取大极性物质作为展开剂, 产物与展开剂之间产生相互作用, 从而导致了“爬板”速度的快慢。对于如下反应得到的产物进行薄层色谱分析, 在 TLC 点板上得到如下结果, 画出两种产物的结构简式。



7-4 气相色谱是用于分析挥发性物种混合物的实验手段。将混合物从进样口处注入被称为色谱柱的长细玻璃管中。色谱柱内部覆盖有一层具有吸附能力但不挥发的物质, 被称为固定相(例如: 树脂, 油, 等等)。载气通入色谱柱时, 会带动着注入的气体物质通过色谱柱。各种物质在通过色谱柱时被分离。越是易挥发的物质, 通过色谱柱的速度就越快。在色谱柱末端记录所有探测到所有信号的时间, 由此形成色谱图。测定到空气的时刻(死时间)和测定到另一物种的时刻的时间间隔, 被称为该物种的(调整)保留时间。

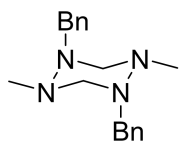
7-4-1 于 1955 年到 1967 年间在苏黎世联邦理工学院工作的 *E. Kovats* 教授发现, 在恒定的温度下, 保留时间随着正构烷烃碳数的增加而增加, 通过实验测得如下数据, 借此确定正  $n$  烷的保留时间  $t_n$  与碳原子数  $n$  的线性关系。

|       |      |       |        |         |
|-------|------|-------|--------|---------|
| $n$   | 1    | 4     | 7      | 12      |
| $t_n$ | 9.54 | 39.06 | 160.00 | 1676.80 |

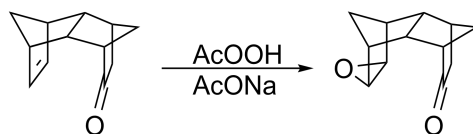
7-4-2 研究人员想要通过研究色谱柱表面吸附的过程来优化吸附剂与分离物质的组分。考虑如下反应模型:  $M(g) + N(s) \rightleftharpoons M(ad)$ ,  $M$  是通过色谱柱的待分离物质,  $N$  是石墨或胶体等有吸附能力的固体吸附剂。在 *Langmuir* 异相催化动力学中, 认为吸附反应为快速平衡。现定义吸附百分数  $\theta$ , 它表示气体分子占据催化剂的活性中心百分数。 $M$  的吸附反应速率与  $M$  的分压  $p_M$ ,  $N$  上未占据活性中心百分数  $(1-\theta)$  线性相关, 比例常数为  $k_a$ ;  $M$  的脱附反应速率与  $M$  在  $N$  上占据的活性中心百分数同样线性相关, 比例常数为  $k_d$ , 吸附平衡常数  $K = k_a / k_d$ 。本题中考虑一种碳原子数相差为 1 的饱和烷烃混合物, 记为  $X$  和  $Y$  ( $X$  中碳原子数更多), 始终保持  $p(X) = p(Y)$ , 二者占据吸附剂活性中心的比例分别为  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ , 对于  $X$  和  $Y$ ,  $k_a$  和  $k_d$  保持不变, 同时近似认为吸附-解吸附过程决定了二者的保留时间。通过以上信息, 计算该模型中吸附平衡常数  $K$  与  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  的关系。

**第 8 题 基本概念 (14 分, 占 10%)**

**8-1** 解释为何该化合物在固相的优势构象如下图所示:

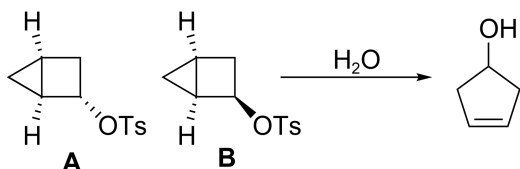


**8-2** 从轨道角度, 解释为何如下反应发生于左侧:

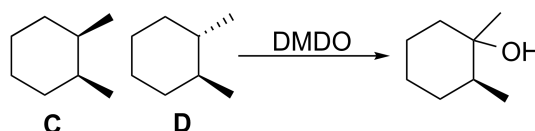


**8-3** 比较下列三组反应的反应速率:

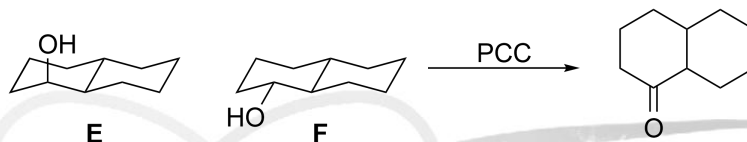
**8-3-1**



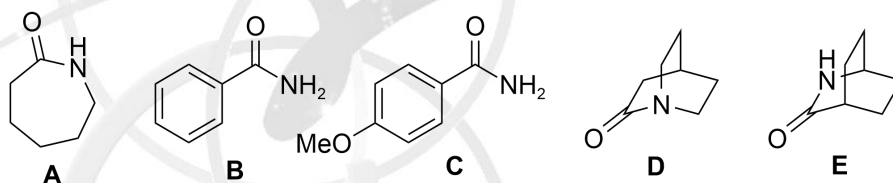
**8-3-2**



**8-3-3**



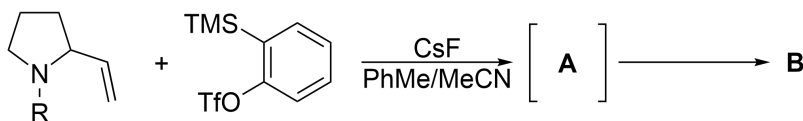
**8-4** 对以下酰胺水解速率进行排序:

**第 9 题 氮杂 Claisen 重排 (24 分, 占 13%)**

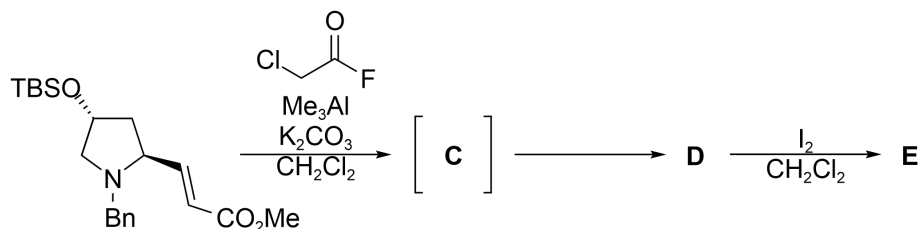
利用氮杂 Claisen 重排, 可以以高度立体选择性的方式达到原本难以接近的扩环, 在各种天然产物的合成中有较大的作用。其反应模式如下:



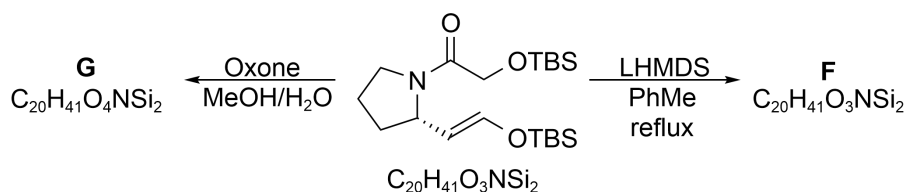
**9-1** 根据以上信息, 完成以下反应, 写出反应得到的关键中间体 **A** 与产物 **B** 的结构。(提示: 产物双键构型为 *E* 型)



**9-2** 当底物中含有手性中心, 反应具有立体选择性。完成以下反应(注意立体化学, 下同):



9-3 以下底物在不同的试剂作用下可得不同的产物，已知得到 **F** 的过程经历了与常规反应不同的过渡态：

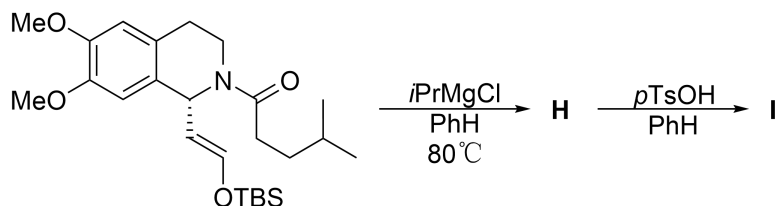


9-3-1 直接画出 **F**、**G** 的结构。

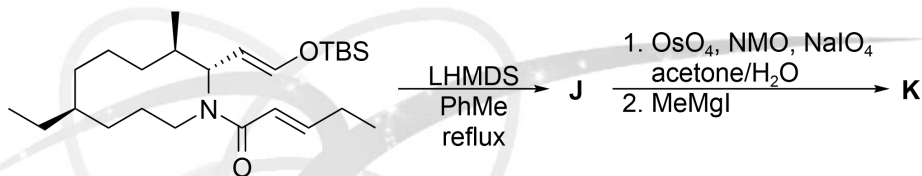
9-3-2 画出生成 **F** 所经历的过渡态的结构。

9-4 根据上述信息，完成以下反应：

9-4-1

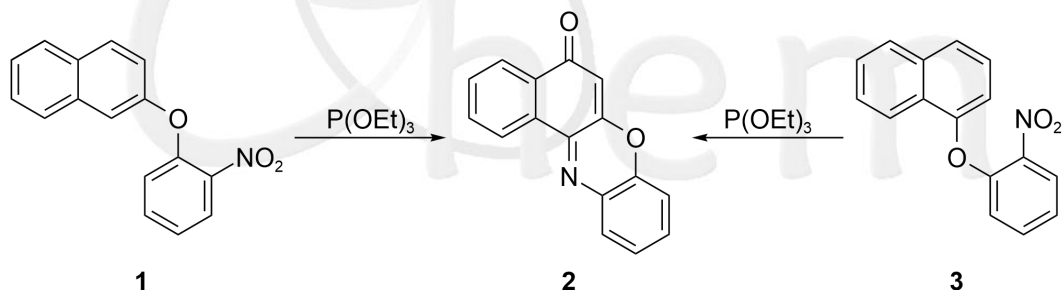


9-4-2 完成反应并给出连有羟基的手性碳的绝对构型，并解释原因。



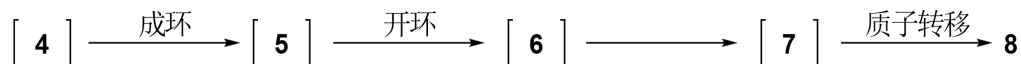
## 第 10 题 重排反应 (16 分，占 10%)

以下反应通过硝基芳香化合物合成了苯并恶酮产物 **2**：



10-1 给出由底物 **1** 合成产物 **2** 的反应中间体，不少于 8 个。(提示：反应过程中含有某高活性中间体；反应过程经历了磷试剂多次与分子结合的氧化还原过程。)

10-2 使用 **1** 的同分异构体 **3** 也可反应得到化合物 **2**，该反应的过程中，生成了一种与上题反应经过的类似的高活性中间体 **4**，随后中间体 **4** 进行一系列反应得到产物 **2**。补全以下中间体 **4**~**8**，已知稳定产物 **8** 通过类似上题的反应最终生成了产物 **2**：



10-3 另一种机理认为，**3** 到 **2** 的反应并没有生成高活性中间体 **4**，而是由 **3** 出发，得到了化学式为  $C_{16}H_{11}O_2N^{2+}$  的中间体。画出该中间体的结构，并给出其反应得到产物 **2** 的其他至少 5 个关键中间体。