

第 36 届中国化学奥林匹克 (决赛) 试题二

(2022 年 11 月 28 日 15:00-18:00 长春)

第 1 题 (10 分) 水样中锰含量的检测

水源洁净事关人民的生命健康。重金属离子、微生物含量等多种指标是水质考察的重点, 锰含量就是其中一项。我国生活饮用水卫生标准规定锰含量不得超过 0.1 mg L^{-1} 。锰含量常用分光光度法检测, 实验过程如下: 向水样中加入甲醛肟溶液, 再加入适量氢氧化钠, 放置 20 分钟, 若水样中含锰 (通常为 Mn^{2+} , 其配合物几乎无色), 会产生棕色配合物 (锰离子与甲醛肟配比为 1:6), 测量其吸光度。

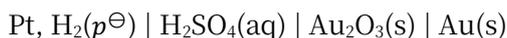
1-1 甲醛肟(CH_2NOH)可以由盐酸羟胺与甲醛按 1:1 在水溶液中制得, 写出反应方程式。

1-2 写出棕色配合物形成的化学反应方程式。

1-3 利用此方法测定浓度为 $8.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标液, 比色皿宽 1 cm, 吸光度为 0.880。从水源地取样, 将 1 L 水样浓缩至 10 mL, 若采用示差分光光度法, 以 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 锰标液作参比, 测得样品的吸光度为 0.200, 计算水样中锰的含量, 判断此水样是否合格。

第 2 题 (8 分) 电化学与热力学参数

在测定某些热力学参数时, 常常设计电池。测得 298.2 K 时下述电池的电动势为 1.362 V。



已知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, 该温度下水的饱和蒸气压为 3.167 kPa。

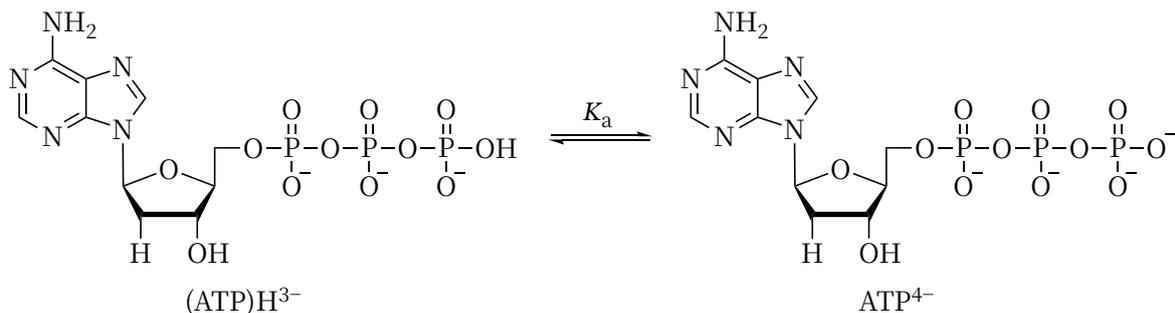
2-1 计算 298.2 K 时, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 相变过程的标准 Gibbs 能变 $\Delta_v G_m^\ominus$ 。(单位: kJ mol^{-1})

2-2 计算 298.2 K 时, 反应 $2 \text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{Au} + 3 \text{O}_2$ 的标准 Gibbs 能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

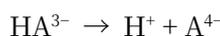
2-3 写出 Au_2O_3 的标准 Gibbs 生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Au}_2\text{O}_3)$ 。

第 3 题 (7 分) 核磁共振的拓展应用

随着仪器和表征方法的发展, 各种体系特别是复杂体系热力学参数的测定方法越来越多样化。例如可以利用核磁共振(NMR)波谱确定复杂体系的酸解离常数, 下面给出一个例子:



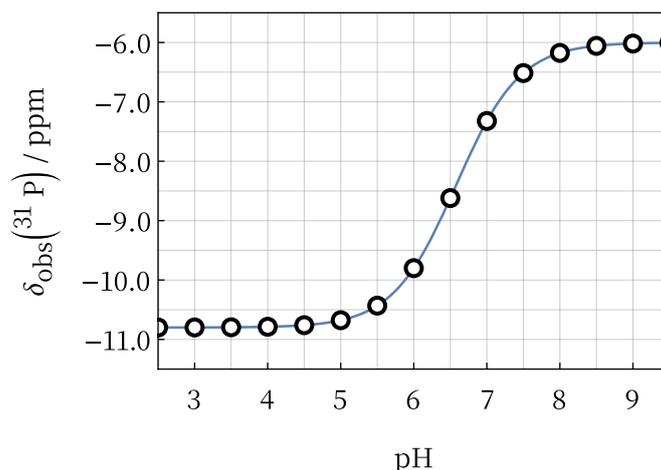
此为 $(\text{ATP})\text{H}^{3-}$ 与 $(\text{ATP})^{4-}$ 之间的质子解离-结合平衡过程。为书写方便, $(\text{ATP})\text{H}^{3-}$ 简写为 HA^{3-} , $(\text{ATP})^{4-}$ 简写为 A^{4-} , 酸解离常数为 K_a 。简化表达如下:



随着 pH 变化, 磷的化学环境发生变化, NMR 中的化学位移随之变化。下图给出 γ 位 ^{31}P 的化学位移测定值随 pH 的变化关系。由于溶液中质子交换速度很快, 实际测得的化学位移 (δ_{obs}) 是质子化形式化学位移 ($\delta_{\text{HA}^{3-}}$) 和脱质子形式化学位移 ($\delta_{\text{A}^{4-}}$) 的加权平均值:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{HA}^{3-}} \chi_{\text{HA}^{3-}} + \delta_{\text{A}^{4-}} \chi_{\text{A}^{4-}}$$

式中, $\chi_{\text{HA}^{3-}}$ 和 $\chi_{\text{A}^{4-}}$ 分别表示 HA^{3-} 和 A^{4-} 的比例。



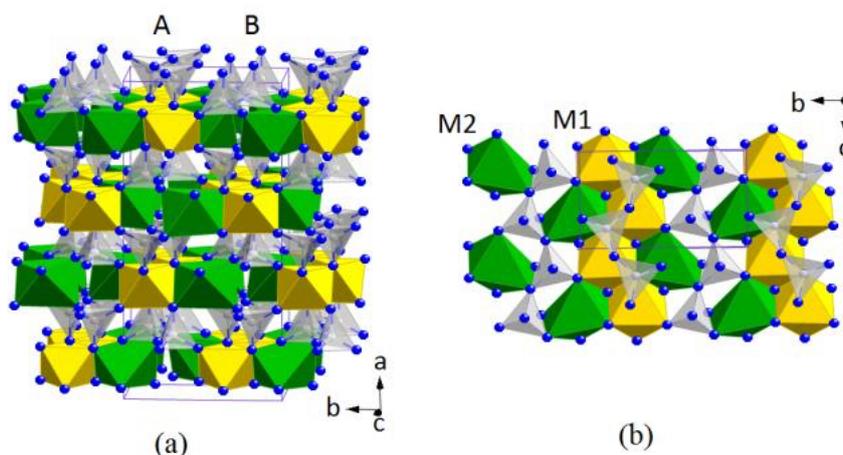
3-1 写出质子化形式化学位移($\delta_{\text{HA}^{3-}}$)和脱质子形式化学位移($\delta_{\text{A}^{4-}}$)的值 (要求读到小数点后一位)。

3-2 推导出 $\text{p}K_a$ 的表达式, 只可包含 pH 和所有相关的化学位移参数。

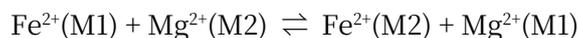
3-3 从上图中合理取值, 计算酸解离常数 K_a 。

第 4 题 (9 分) 岩石变化动力学

斜方辉石 $[(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ 是地壳和上地幔的主要组成矿物之一, 在其晶体结构中包含有两种不同的硅氧四面体 $(\text{SiO}_3)^{2-}$ 链, 分别称作 A 链和 B 链, 基于这两种链的排布而形成了两种结构有差异的八面体空隙 M1 和 M2, 二者比例相同, 如下图所示, Mg 和 Fe^{2+} 便分布在这些八面体空隙中。



由于 M1 和 M2 的空隙性质不同, 导致 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 对其占据的选择性不同, Fe^{2+} 倾向于占据 M2 位置。一定条件下, 两种离子可以发生不同位置的交换反应:



为简便起见, $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$ 、 $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ 、 $\text{Mg}^{2+}(\text{M1})$ 、 $\text{Mg}^{2+}(\text{M2})$ 分别写作 Fe(1)、Fe(2)、Mg(1)、Mg(2)。上述反应达平衡时, 分配系数 K_D :

$$K_D = \frac{\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)}}{\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}}$$

其中, χ 为各离子占据相应位置的摩尔分数, 例如: $\chi_{\text{Fe}(2)}$ 为 Fe^{2+} 离子占据 M(2) 位置的摩尔分数, 其他同理。选择某一矿物样品, 在 873 K 下进行处理, 利用 X 射线衍射结合穆斯堡尔谱监测反应进行过程中上述物种占据不同位置情况随时间的变化, 数据列入下表中。

编号	t / min	$\chi_{\text{Fe}(1)}$	$\chi_{\text{Mg}(2)}$	$\chi_{\text{Fe}(2)}$	$\chi_{\text{Mg}(1)}$
1	0	0.00450	0.9807	0.0174	0.9769
2	600	0.00420	0.9804	0.0176	0.9771
3	1920	0.00380	0.9801	0.0179	0.9774
4	3720	0.00361	0.9798	0.0183	0.9778
5	6000	0.00335	0.9795	0.0185	0.9780
6	11760	0.00281	0.9790	0.0191	0.9786
7	20300	0.00261	0.9788	0.0193	0.9788
8	29700	0.00233	0.9785	0.0195	0.9790
9	48165	0.00232	0.9785	0.0195	0.9790

4-1 计算分配系数 K_D 。(提示：根据表中数据，合理判断并选择数据)。

4-2 上述反应的正、逆反应的速率常数分别为 k_1 和 k_{-1} ，假设正、逆反应速率表达形式均与基元反应类似，正、逆反应速率分别与占据相应位置的各离子的摩尔分数 χ 成正比。写出 K_D 与 k_1 和 k_{-1} 的关系式。

4-3 利用上表中起始阶段的数据(要求：采用编号1~4的数据进行处理)，计算 k_1 和 k_{-1} 的值。

提示1：可将 Mg^{2+} 的摩尔分数近似视为常数，取0.9780；

提示2：常微分方程的解，对于 $y(x)$ 有：

$$y' = ky, \text{ 其解为: } \ln y = kx + c$$

$$y' = k(ay + b), \text{ 其解为: } \frac{1}{a} \ln(ay + b) = kx + c$$

第5题 (10分) 密堆积结构的变换和组合

碱土或稀土元素(A)和过渡金属(B)可以形成多种合金，广泛应用于催化、储氢等领域。下图给出某合金的理想结构沿不同方向的投影示意图，此结构属六方晶系，晶胞参数 $a = 540.9 \text{ pm}$ ， $c = 430.0 \text{ pm}$ 。其中，大球为A原子，小球为B原子，圆圈表示空位。

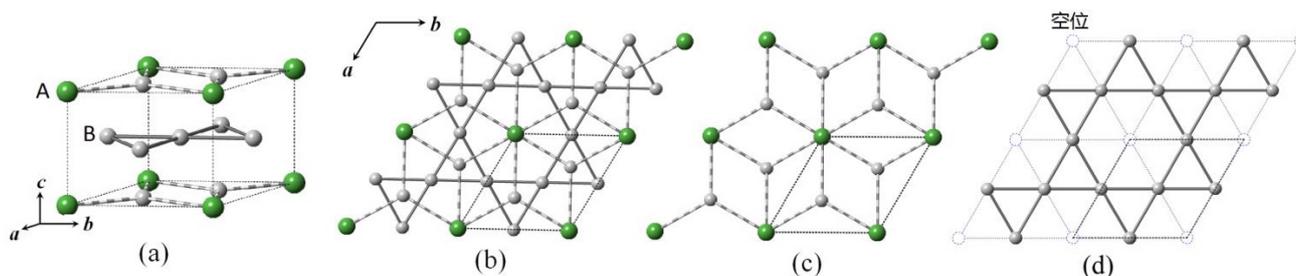


图 5.1 某合金理想结构沿不同方向的投影示意图 (其中，大球为 A 原子，小球为 B 原子，圆圈表示空位。)

(a) 晶胞；(b) 沿 c 方向投影；(c) A 和 B 混合排列层 (L_1 层)；(d) 全部由 B 原子组成的层 (L_2 层)

5-1 写出该合金的组成。

5-2 已知原子 A 处在晶胞原点，写出晶胞中所有 B 原子的坐标参数。(排序要求：先按 c 从小到大； c 相同时，按照 a 从小到大； a 相同时，按照 b 从小到大。)

5-3 计算同一层内 B 原子的最短距离和相邻层间 B 原子的最短距离 (单位：pm)。

5-4 该合金有良好的储氢性能。研究发现，氢原子(H)占据如下位置(结构中实际位置与此有所偏离，但计量关系一致)； L_1 层中所有菱形的中心(记为 H_R)， L_2 层中的三角形中心且只占一半(记为 H_T)。

5-4-1 写出晶胞中两种氢原子 H_R 和 H_T 的数目。

5-4-2 将氘化（即用 D 取代 H）的样品进行中子衍射，发现 L_1 层中金属原子和氢原子位置与上述结构吻合；而 L_2 层中氢原子的排布完全有序：倘若某一层中 D 占据全部顶点朝上的三角形中心（记为 $L_{2\Delta}$ ），则其邻近的 L_2 层中 D 占据全部顶点朝下的三角形中心（记为 $L_{2\nabla}$ ）。晶体结构按照 $\cdots L_1 L_{2\Delta} L_1 L_{2\nabla} \cdots$ 进行周期性排列。写出该氘化物的晶胞参数，假设 D 代不影响 A 和 B 原子的位置。

第 6 题 (9 分) 金属 M 及其变化

6-1 金属 M 的硝酸盐与 1,3,5-均苯三甲酸（简称为 H_3BTC ，分子量为 210.14）按特定比例在乙二醇和水的混合体系中于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 小时，得到一种具有“孔笼—孔道”结构的金属有机骨架材料 Y，密度 $\rho = 0.96\text{ g cm}^{-3}$ 。单晶 X 射线衍射分析表明，Y 属于立方晶系，其三维骨架结构主体由 M 和 $(BTC)^3$ 组成，呈电中性，结构中带有水分子。元素分析表明，Y 中含 M，C，O 和 H 四种元素，且 M 与 C 的原子比为 1:6。热重-质谱联合分析结果显示，样品在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 区间失重 8.21%，对应于化学式中 3 个水分子的脱除，而主体骨架结构依然保持；继续加热到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 失重 63.7%，之后无明显失重，残渣为金属氧化物 MO。通过计算确认 M 是何种金属，写出 Y 的化学式。

6-2 将金属 M 加入到足量的浓硫酸中，微热片刻即有黑色物质 A 生成，之后 A 逐渐转变为灰白色物质 B。该灰白色物质用过量氨水充分处理，过滤后，向滤液中通入 SO_2 至微酸性，生成白色沉淀 C（反应 1）。元素分析结果，N 含量 8.65%，S 含量 19.6%，H 含量 2.49%。测试分析发现，C 的结构中负离子呈三角锥形，磁性测量显示抗磁性。C 与足量 H_2SO_4 混合并加热，可生成超细粉末态 M（反应 2）。

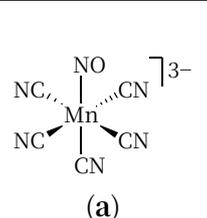
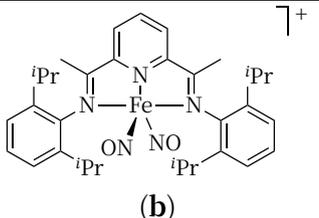
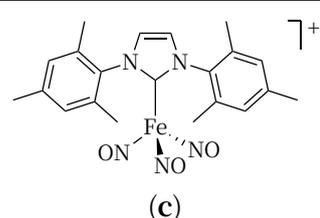
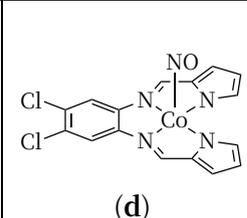
6-2-1 写出 A，B，C 的化学式。

6-2-2 写出反应 1 和反应 2 的方程式。

第 7 题 (18 分) 明星分子的配位作用

一氧化氮是众所周知的明星分子，不仅在生命体中扮演重要角色，在小分子的活化中也起着非常重要的作用。相关过程多涉及 NO 与金属的配位作用。作为配体，随结合的中心原子得失电子的能力不同，NO 可采用阳离子(NO^+)、中性分子(NO)和阴离子(NO^-)的配位模式。

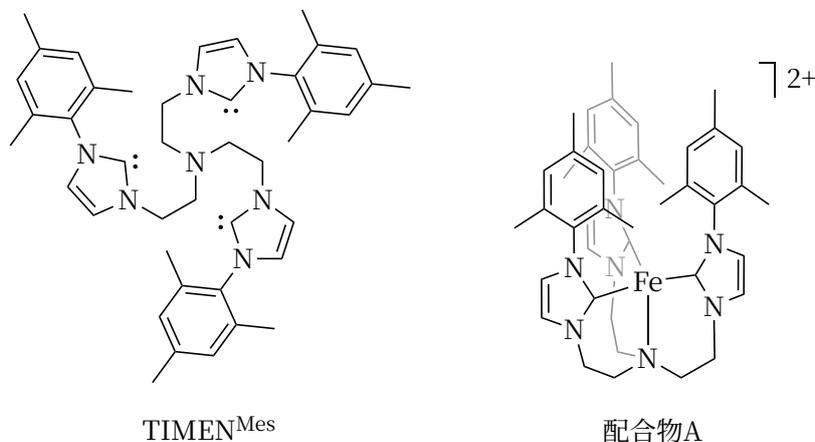
7-1 在金属和 NO 形成的配合物(M-NO)中，有时候很难区分电子在中心金属 M 和 NO 配体上的分配状况，基于此，通常采用 Feltham-Enemark 记号来综合表示。该表示方法为： $\{M(NO)_x\}^y$ ，其中 x 为 NO 配体的数目，y 为中心金属 M 的 d 电子数和所有 NO 配体的反键轨道 π^* 中的电子数之和，其他配体均不出现在记号中，也无需标出配合物的电荷。下面给出了两个 M-NO 配合物 (a 和 b) 及其对应的 Feltham-Enemark (F-E) 记号。

配合物				
F-E 记号	$\{MnNO\}^6$	$\{Fe(NO)_2\}^9$	需回答	需回答

7-1-1 写出 NO 的分子轨道表达式（只考虑价层电子）。写出 NO^+ 、NO 和 NO^- 的键级。

7-1-2 写出(c)和(d)中配合物的 Feltham-Enemark 记号形式。

7-2 M-NO 类型的配合物可以发生氧化还原反应。2019 年, 研究者用一种三脚氮杂卡宾配体 (用 TIMEN^{Mes} 表示) 和 Fe²⁺ 形成配合物 A (见下图), A 在乙腈(CH₃CN)溶液中与 NOBF₄ 反应, 得到一种含有 NO 的六配位的配合物离子 B, B 中配体也包括乙腈分子。在 B 的乙腈溶液中, 加入足量 Zn 粉, 搅拌过夜, 得到配合物 C, C 中不含溶剂分子。磁性测量表明, B 显抗磁性, C 的磁矩为 3.84 μ_B。

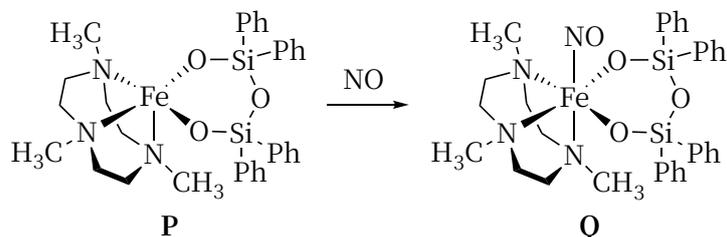


7-2-1 写出 B 的化学式。

7-2-2 画出 B 中金属离子在配位场 (假设为正多面体) 作用下的 d 轨道电子排布。

7-2-3 写出 C 中阳离子的化学式及相应的 Feltham-Enemark 记号。

7-3 最近, 研究者报道了一个非血红素铁氧配合物 P, P 与 NO 反应得到配合物 Q, Q 在无水无氧条件下稳定, 其中, Fe—N—O 的键角为 144.5°, 且 N—O 键的键能比预期的小。



7-3-1 实验中所用干燥 NO 气体是在固体 NaNO₂ 和 FeSO₄ 混合物中加入浓硫酸制备的。写出反应方程式。

7-3-2 分别写出配合物 P 和 Q 中铁的氧化数, 指出 Q 中与铁离子配位的 NO 采用的是哪种形式配位。

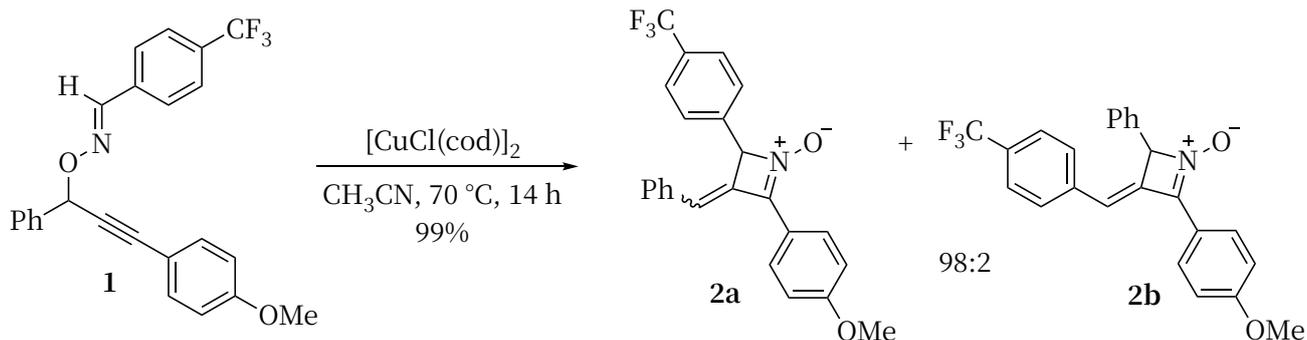
7-3-3 Q 在干燥的 THF 溶液中可存在一定时间。但若 THF 中含水, Q 与之接触则立即释放出 NO。写出反应方程式——式中反应物不必写 Q, 只需给出 Q 中与 N₂O 放出对应的物种。

7-3-4 配合物 P 与 O₂ 于 -80 °C 反应得双核配合物 R, 将 R 的溶液加热至 23 °C 得 O 原子桥联的双核铁配合物 S。若在 -196 °C 下将 R 的冷冻溶液光照, 得到一单核铁配合物 T, T 能夺取三叔丁基苯酚上的羟基氢。写出配合物 R、S 和 T 的结构简式并给出标明中心离子的氧化态。(含 N 和含 O 螯合配体分别用 L₁ 和 L₂ 表示)

有机题目中可能用到的缩写: AIBN: 偶氮二异丁腈; Ar: 芳基; ⁿBu: 正丁基; ^tBu: 叔丁基; cod: 环辛二烯; DCM: 二氯甲烷; dr: 非对映异构体比例; Et: 乙基; Ph: 苯基; Ms: 甲磺酰基; Me: 甲基。

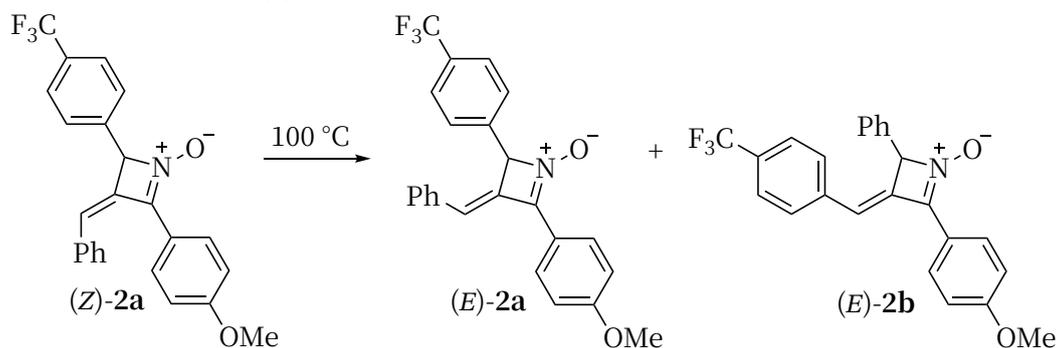
第 8 题 (10 分) 依据以下实验结果, 回答相关问题:

实验一: 化合物 1 在 CuCl(cod)₂ 催化下发生反应, 高区域选择性形成产物 2, 其中 2a 和 2b 的比例为 98:2, 产物 2a 中的双键以反式为主, 反式和顺式的比例为 74:26。



实验二：该反应在没有 Cu(I)参与下，基本上不反应，原料完全回收。

实验三：产物(*Z*)-**2a**可以在没有 Cu(I)参与下，在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下转化为(*E*)-**2a**和(*E*)-**2b**。然而，在同样条件下，(*E*)-**2a**则保持不变，不会转化为(*Z*)-**2a**。



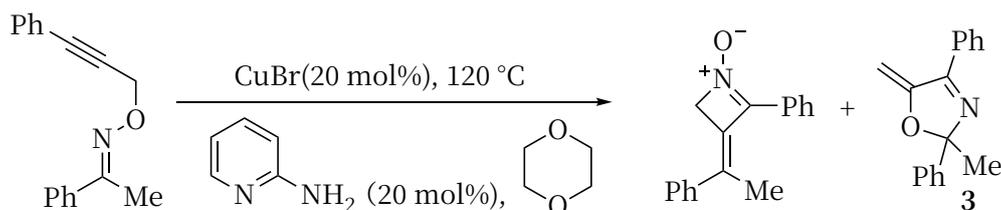
分析以上信息，回答相关问题：

8-1 为实验一转化为 **2a** 的过程提供关键中间体；

8-2 为实验三(*Z*)-**2a** 异构化为(*E*)-**2a**、形成(*E*)-**2b** 的过程提供关键中间体；

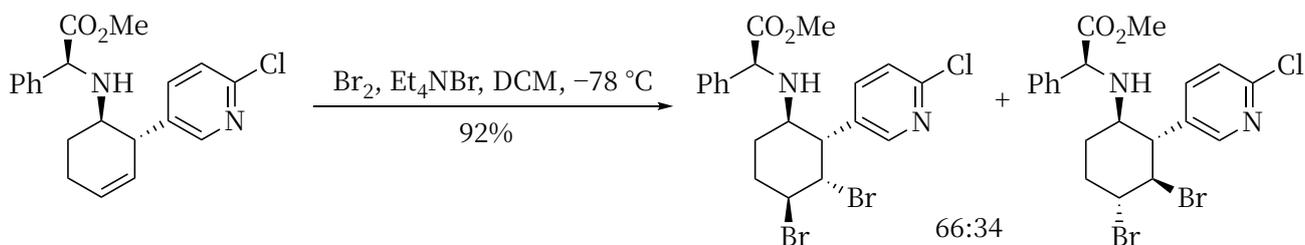
8-3 在加热条件下，解释为什么(*Z*)-**2a** 可以转化为(*E*)-**2a**，而(*E*)-**2a** 不能转化为(*Z*)-**2a**；

8-4 在后续的研究过程中，发现除了形成以上四元环外，还可以形成五元杂环 **3**。画出形成化合物 **3** 的关键中间体（说明：与前面重复的无需再画）。

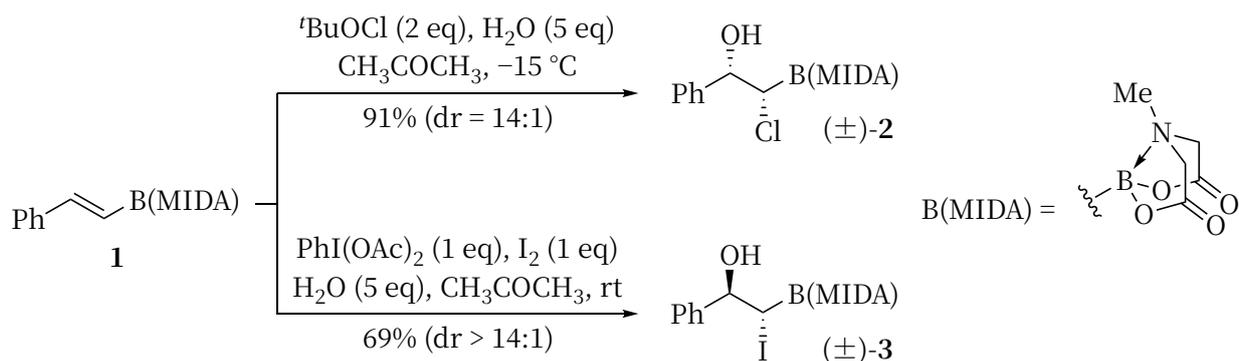


第9题 (12分) 烯烃和卤素的亲电加成反应是有机化学中的基础反应之一。

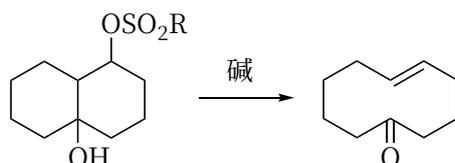
9-1 画出如下反应的关键中间体，并解释形成此主要产物的原因。



9-2 画出如下反应的关键中间体，解释反应的区域选择性和立体选择性。（提示： $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 首先和 I_2 反应，生成不稳定的中间体 IOH）

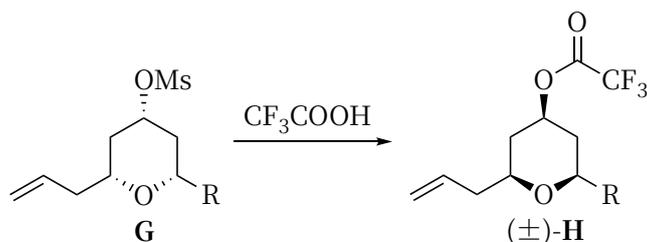


第 10 题 (11 分) 如下所示, 1,3-二醇单磺酸酯在碱性条件下发生 1,3-消除, 称为 Wharton 碎片化反应。该反应是制备中环化合物, 尤其是八元环的有效方法之一 (要求立体化学)。



依据此信息, 回答以下问题:

10-1 如下光学纯的化合物 **G** 在三氟乙酸中发生溶剂解得到外消旋 **H**, 写出外消旋化经过的关键中间体。



10-2 如下所示反应, 在自由基引发下, 含双环[4.2.0]骨架的原料可以扩环得到含双环[6.4.0]骨架的中间产物 **A**, 并经多步串联得到中环产物(*Z*)-环十二-6-烯-1-酮。画出 **A** 的结构式, 并画出由原料转化成 **A** 的关键中间体。

