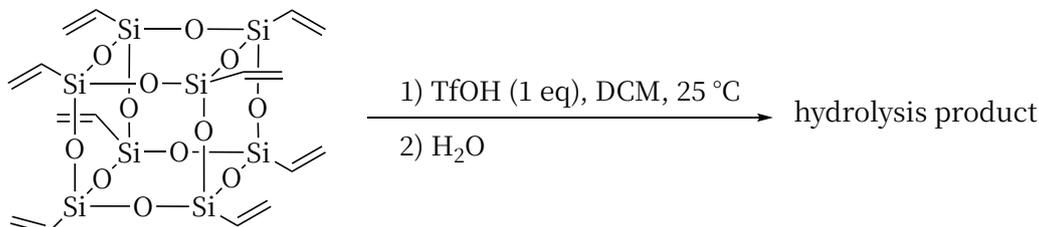


# 2022 年中学生化学金秋营试题

2022 年 11 月 12 日上午 8:30-11:30 北京

## 第 1 题 (18 分) 结构化学中的数学

1-1 下图所示的化合物用 TfOH 处理, 再水解, 可以得到不同程度羟基化的产物。



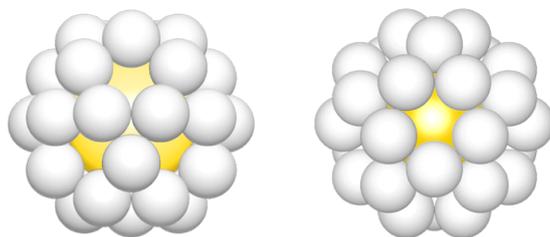
1-1-1 用 V 表示乙烯基, 写出 1 当量的 TfOH 处理后的水解产物的化学式。

1-1-2 写出双羟基化、三羟基化产物的异构体数目。

1-1-3 用正方体 (⊠) 表示骨架, 黑点 (·) 表示羟基化的位置, 画出所有双羟基化产物的结构; 假设每个位点羟基化的概率相同, 写出这几种产物各自占的比例。

1-1-4 四羟基化产物有几种异构体 (包括光学异构)? 画出所有异构体的结构。

1-2 类似于 VSEPR 模型, 从事分子几何学研究的英国科学家 Ronold J. Gillespie 提出了“电子对区域理论”, 基于此又有“相切球模型”, 即分子中每个电子对都占有一定的空间, 与其余电子对尽可能远离。若简化考虑电子对占据的空间为球形, 即有“相切球”模型。我国台湾省某教授用中国传统的串珠工艺表示相切球模型, 下图是一种富勒烯的串珠模型, 其具有高度的对称性, 有五次旋转轴。



1-2-1 图中有几个小球? 推出这种富勒烯中碳原子的数目。

1-2-2 假设每个小球的半径均为 10.0 mm, 求算中间大球的半径。

1-2-3 已知碳原子的共价半径 77 pm 和 van der Waals 半径 150 pm, 求算这种富勒烯中能包含的最大的分子的半径。

## 第 2 题 (18 分) Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 的晶体学

Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 是直线型分子, 其晶体属于四方晶系, 点阵结构为体心四方, 分子沿着 *c* 轴形成长链。

晶胞参数:  $a = b = 466.3$  pm,  $c = 1113.3$  pm, Hg—Br 键长为 270.8 pm, Hg—Hg 键长为 249.0 pm。

2-1 从成键特点角度分析 Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 分子为何为直线型。

2-2 写出该分子中所有对称元素的种类和数目。

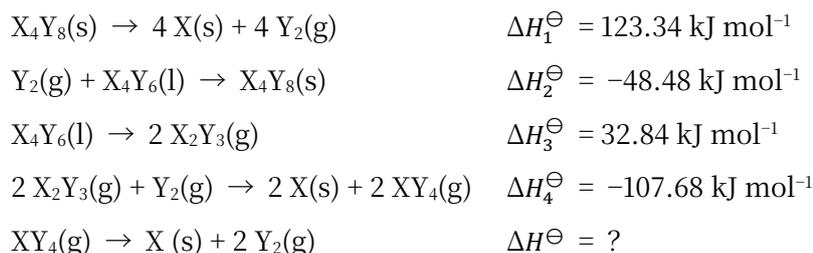
2-3 计算分子间 Br 和 Br 的最短距离。

2-4 若以 Hg—Hg 的中点为晶胞顶点, 写出晶胞中所有原子的原子坐标。

2-5 若将 Hg—Hg 中心和沿 *c* 轴方向的 Br 和 Br 中间均放一个金属 M 原子, 将 Hg 和 Br 去掉, 试写出这种金属晶体的点阵型式并计算晶胞参数。

## 第 3 题 (14 分) 异世界的热力学计算

某外星上室温为  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，大气压为  $2.0\text{ bar}$ ，并规定  $p^{\ominus} = 2.0\text{ bar}$ 。



3-1 已知最后一个反应的  $\Delta S^{\ominus} = 150\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ，计算该反应的  $\Delta H^{\ominus}$ 、室温下的  $\Delta G^{\ominus}$ 、 $K^{\ominus}$ 。

3-2 计算  $500\text{ K}$  下该反应的  $K^{\ominus}$ 。

3-3 在某密闭容器内放入一定量的  $XY_4$ ，在  $500\text{ K}$  下达平衡，平衡时总压为  $1.00\text{ bar}$ 。求平衡时  $XY_4$  和  $Y_2$  的浓度、 $XY_4$  的转化率以及  $XY_4$  的初始浓度。

#### 第 4 题 (16 分) 铜的电镀与配合物

某种电池的制造需要在  $\text{Si}$  表面覆盖一层  $\text{CuS}$  薄膜。

4-1 向  $0.10\text{ M}$  的硫酸铜溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  达到饱和，求此时溶液中铜离子浓度。已知数据： $K_{sp}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$ ， $\text{H}_2\text{S}$  饱和浓度为  $0.10\text{ M}$ ， $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$ ， $K_a(\text{HSO}_4^-) = 0.01$ 。

4-2 上述方法在  $\text{Si}$  表面的效果并不理想。为使得  $\text{CuS}$  能够均匀地沉积在  $\text{Si}$  片上，研究人员采用了下列方法：在  $\text{CuCl}_2$  溶液中加入  $\text{TAA}$  ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )，溶液中出现了浅黄色固体，取此时的清液酸化后加入  $\text{BaCl}_2$  有白色沉淀生成。有氧气时浅黄色固体会变成黑色沉淀。利用这种方法，可以在  $\text{Si}$  片表面镀上一层光亮的镜面，可以用于电池制造。

4-2-1 白色沉淀是什么？推测浅黄色固体中铜的氧化态。

4-2-2 浅黄色固体实际上是一种  $\text{Cu}$  的配合物，这种配合物由铜、氯、碳、硫、氮、氢组成， $\text{C}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{N}$  的质量分数分别为  $13.80\%$ 、 $2.89\%$ 、 $8.04\%$ ，推出其化学式。

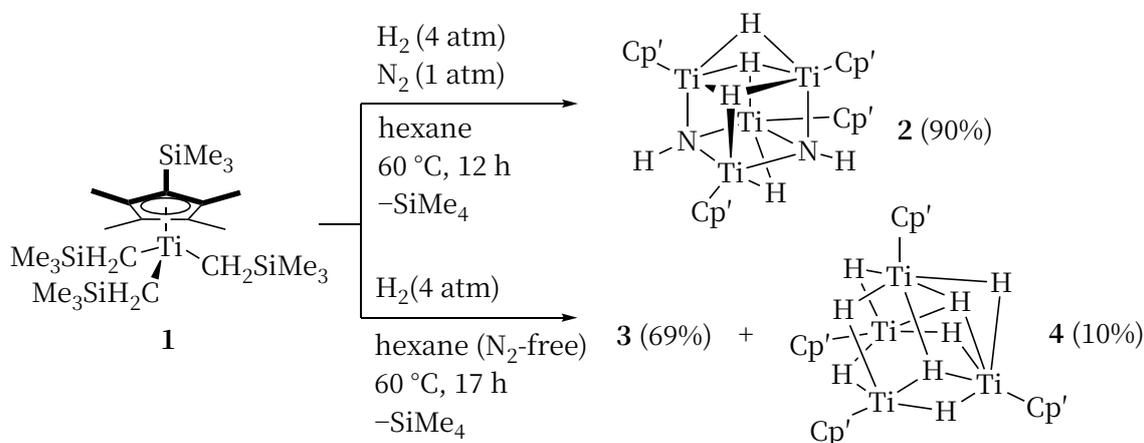
4-2-3 事实上这种配合物是  $\text{Cu}$  的三核环状配合物，每个铜原子都是三配位，画出其结构。

4-2-4 写出  $\text{CuCl}_2$  溶液中加入  $\text{TAA}$  出现浅黄色固体的离子方程式。

4-2-5 写出浅黄色固体在空气中变为  $\text{CuS}$  的离子方程式。

#### 第 5 题 (18 分) 过渡金属固氮

2013 年，日本理化所的侯召民开发了一种通过钛簇合物固氮的方法，成果发表在《科学》杂志上。观察下列反应：



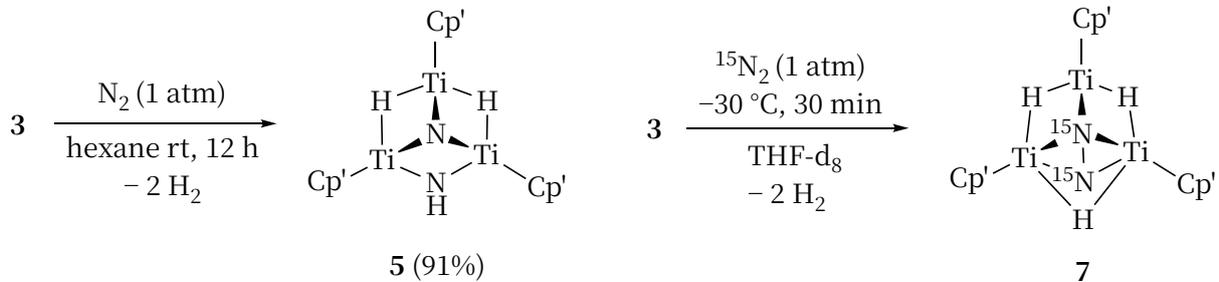
5-1 写出 1 转化为 2 的配平的反应方程式。

5-2 写出 1、2 中各个 Ti 原子的氧化态。

5-3 以上反应中哪些物质被氧化？哪些物质被还原？写出涉及到的元素的氧化态变化。

5-4 1 与 4 atm H<sub>2</sub> 反应，得到 Ti 的三核配合物 3，其中 H 有 2 种环境且数目比为 6:1，每个 Ti 仍与一个 Cp' 相结合，配位数为 6（1 个 Cp' 配位数按 1 计）画出 3 的结构。

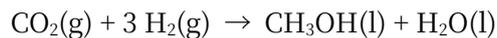
5-5 3 与 N<sub>2</sub> 反应得到 7 和 5，写出 7 和 5 中所有 Ti 的氧化态。



5-6 写出还原 N<sub>2</sub> 时 Ti 和 H 的作用。

### 第 6 题 (18 分) 锰配合物与绿色化学

6-1 二氧化碳的催化氢化是一个由来已久的课题。已知下列反应：



6-1-1 求该反应在 273K 的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。该反应在常温下是否能发生？已知热力学数据如下：

| 物质 (聚集态)   | CO <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> (g) | CH <sub>3</sub> OH(l) | H <sub>2</sub> O(l) |
|--|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| $\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )       | -393.5              | 0                  | -241.8                | -200.7              |
| $S_m^\ominus$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 213.7               | 130.7              | 239.8                 | 188.8               |

6-1-2 试判断降温还是升温对该反应有利。

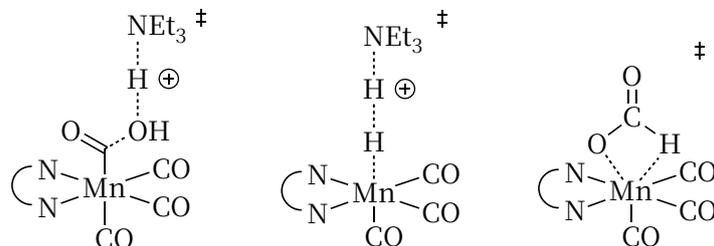
6-2 将 Mn(bipy)(CO)<sub>3</sub>Br 记为 **Mn<sup>+1</sup>Br**，它可以参与二氧化碳的还原，产物为 CO、HCOOH 和少量 H<sub>2</sub>。

**Mn<sup>+1</sup>Br** 在乙腈溶剂中，在 NEt<sub>3</sub>、*i*-PrOH 存在下，以二茂铁为参比电极，在  $\varphi_1$  V 生成 (**Mn<sup>0</sup>**)<sub>2</sub>，将电压提高到  $\varphi_2$  V 则生成 **Mn<sup>-</sup>**。当存在 CO<sub>2</sub> 时，则有利于产生 **MnH**，其机理涉及质子-电子协同转移机理(PCET)。

6-2-1 给出 (**Mn<sup>0</sup>**)<sub>2</sub> 的结构，提示：bipy 可用两个 N 原子间画弧线表示  $\overset{\curvearrowright}{\text{N}} \text{---} \text{N}$ 。

6-2-2 请解释为何存在 CO<sub>2</sub> 时有利于 **MnH** 的产生。

6-2-3 科学家针对二氧化碳的还原反应提出了如下过渡态。



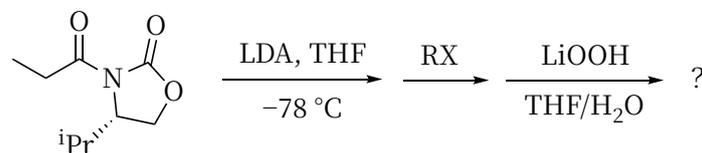
请根据过渡态分别判断产物的化学式。

6-2-4 请解释为什么 **MnH** 能提高生成 HCOOH 产物的选择性。

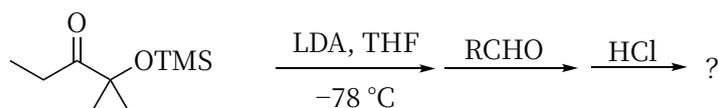
6-3 med-H 是催化还原 CO<sub>2</sub> 的催化剂，它可以在氧化还原反应中可逆地结合 H<sup>+</sup>。BDFE 为 med-H 键的解离自由能，在实验过程中，研究人员通常采用 BDET 适中的 med-H 进行催化循环。请解释为什么拥有过高或过低的 BDET 的 med-H 不能提高催化还原二氧化碳的活性或提高生成 HCOOH 的选择性。

### 第 7 题 (12 分) 反应性与中间体

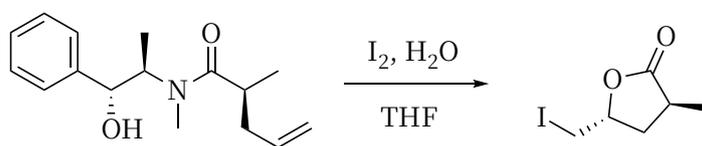
7-1 画出此反应中烯醇负离子中间体和产物的结构简式 (要求立体化学)。



7-2 画出此反应中烯醇负离子中间体和产物的结构简式 (要求立体化学)。

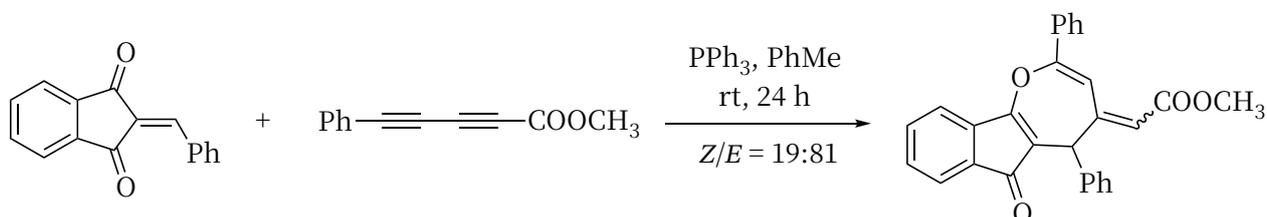


7-3 给以下转换提供合适的的关键中间体。为什么此转换没有得到六元环产物?



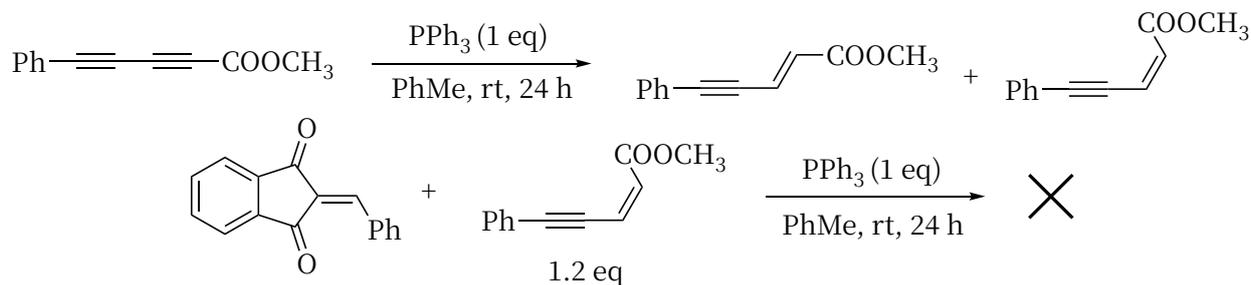
### 第 8 题 (18 分) 七元环醚的合成

有机磷催化是一类重要的方法学。许多天然产物中都存在七元环醚的结构，以下反应 (反应 1) 通过有机磷催化得到了七元环醚:



此反应在 PhMe 中进行产率最高，在 EtOH 中产率为 0；用 PCy<sub>3</sub> 或 PBu<sub>3</sub> 代替 PPh<sub>3</sub> 的产率为 0。

另有控制实验:



8-1 给反应 1 提供合适的的关键中间体。

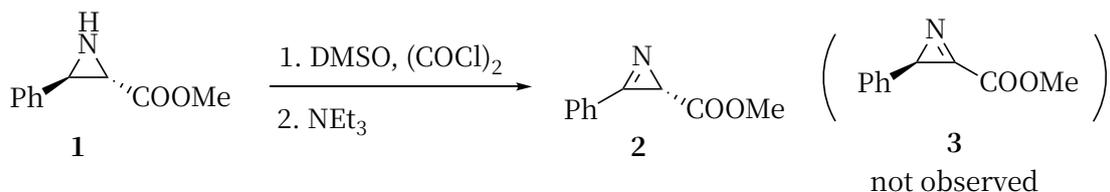
8-2 为什么 EtOH 中产率为 0?

8-3 为什么使用 PCy<sub>3</sub> 或 PBu<sub>3</sub> 两种磷的产率为 0?

8-4 反应 1 缺少了何种原料? PPh<sub>3</sub> 以何种形式离去?

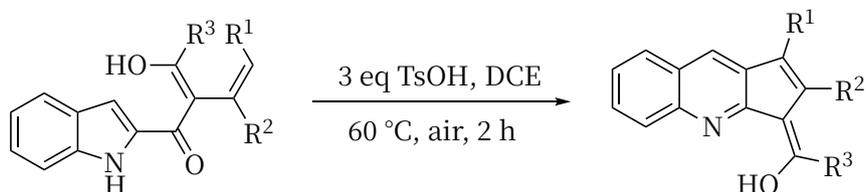
### 第 9 题 (8 分) 氧化反应的选择性

观察如下反应，写出该反应的关键中间体，并解释产物 3 未生成的原因。

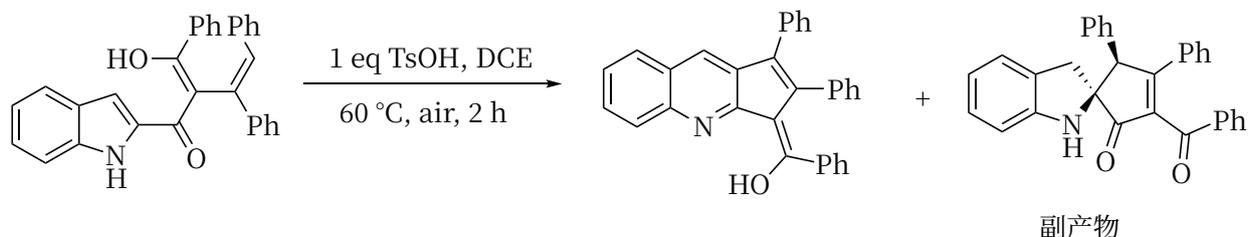


### 第 10 题 (12 分) Brønsted 酸催化的喹啉合成

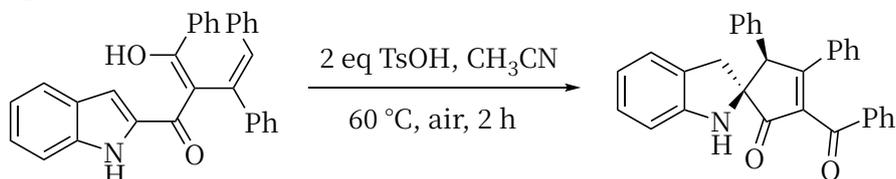
观察以下反应:



该反应对所用 Brønsted 酸的种类有一定要求, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HClO}_4$  作质子酸降低了此反应产率, 用  $\text{AcOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{COOH}$  作质子酸则此反应不能发生。此反应在  $\text{PhMe}$  或  $\text{DMF}$  中不能发生, 在  $\text{MeCN}$  中只有痕量产物。并且,  $\text{R}^1\sim\text{R}^3$  的电性对反应的结果无影响; 当  $\text{R}^3 = t\text{-Bu}$  时, 反应的温度需要提高; 将酸的量缩减至 1 eq, 得到副产物:



在  $\text{MeCN}$  中用 2 eq 酸参与反应, 螺环产物为主产物;



螺环产物用 3 eq 酸处理, 转化为预期产物。

10-1 给第一个反应提供合适的的关键中间体。

10-2 解释为何在  $\text{MeCN}$  中用 2 eq 酸参与反应, 螺环产物为主产物。

10-3 完成以下反应:

