

2023 年全国中学生化学竞赛春季联赛

2023 年 2 月 7 日 8:00-12:00 武汉

第 1 题 (24 分) 含氯消毒剂的化学基础

近年来新冠病毒的肆虐,使得消毒剂应用更为广泛。消毒剂有多种多样,其中一大类就是含氯消毒剂,除了大家熟知的漂白粉和 84 消毒液之外,还有次氯酸消毒液以及二氧化氯消毒剂等。二氧化氯是“国际上公认的高效消毒灭菌剂”,消杀效果很强。

1-1 84 消毒液的主要成分为次氯酸钠,常以有效氯表示其含量。准确称取 5.00 g 市售 84 消毒液,置于具塞磨口锥形瓶中,加入过量碘化钾溶液和足量稀硫酸溶液酸化(反应 1),塞上瓶塞;在暗处放置 5 分钟后,以 0.1033 M 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定到终点(反应 2),消耗 31.82 mL。

写出反应 1 和 2 的方程式,计算此 84 消毒液有效氯的百分含量(Cl_2 计)。

1-2 二氧化氯(ClO_2)也是常用的消毒剂。室温下二氧化氯是黄色气体,可溶于水。市售二氧化氯消毒剂有两类:一种是二氧化氯水溶液,另一种为固体“二氧化氯”消毒片——实际上其中并不含 ClO_2 ,而是在使用时加入活化剂,释放出 ClO_2 。

1-2-1 写出气态 ClO_2 分子中中心原子采取的杂化轨道类型、分子构型和离域 π 键。

1-2-2 尽管 ClO_2 分子存在单电子,但通常它不倾向于双聚,即使变为固体仍然显示顺磁性。然而,随温度降至约 $-100\text{ }^\circ\text{C}$,样品显抗磁性,结构分析显示 ClO_2 发生“双聚”——两个分子之间作用增强,形成由 Cl_2O_2 构成的平面,“双聚”分子有对称中心。画出双聚体结构意图。简要分析显示抗磁性的原因。

1-2-3 ClO_2 与碱反应生成两种酸根离子,写出反应的离子方程式。

1-2-4 有报道称,在二氧化氯水溶液中加入 H_2O_2 溶液和 Na_2CO_3 可以制成“稳定型”二氧化氯消毒液。写出 ClO_2 与 H_2O_2 溶液和 Na_2CO_3 反应的离子方程式。

1-2-5 亚氯酸钠(NaClO_2)可用做固体“二氧化氯”消毒片的原料,使用时和过二硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)固体一起溶于水,就可产生 ClO_2 。写出反应的离子方程式。

1-2-6 电解法制备 ClO_2 处于发展阶段,该法可直接利用 NaClO_3 、 NaClO 甚至 NaCl 等反应物,通过电解生成 ClO_2 且可连续供应较为纯净的产物。但真正可以实用还需解决能耗高、设备昂贵和操作复杂等问题。假如分别以 NaClO_3 、 NaClO_2 为原料进行电解,二者分别在哪个电极(阳极或者阴极)产生 ClO_2 ? 写出半反应离子方程式。

第 2 题 (22 分) 无水高氯酸盐的合成

无水高氯酸盐合成很有挑战性。它难以直接合成,若采用水合高氯酸盐脱水,则易发生分解副反应。法国科学家采用 Cl_2O_6 为前驱体合成了一系列金属的无水高氯酸盐。室温下 Cl_2O_6 为红棕色液体,具有较高的电导率, $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 下变为红棕色固体,研究表明固态 Cl_2O_6 为离子晶体, Cl_2O_6 与水反应生成氯酸和高氯酸(反应 1)。由于氯氧化物不稳定,实验中的 ClO_2 和 Cl_2O_6 都需要现场制备。首先,用氯酸钾、无水硫酸(过量)、草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 反应得到 ClO_2 (反应 2),将产生的气体用 P_2O_5 除去水汽,干燥后的 ClO_2 与 O_3 在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 反应得到 Cl_2O_6 (反应 3),将纯化后的 Cl_2O_6 气体通入无水 AuCl_3 固体中,在 $10\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应(反应 4),将产生的黄色混合气体(为两种含氯物质)导出,并适时补充 Cl_2O_6 使 AuCl_3 完全转化,最终得到一种橙色晶体 A,元素分析表明 A 中 Au 和 Cl 的摩尔比为 1:5,结构分析显示存在两种化学环境不同的 Cl 且所有 Cl 均与 O 结合。

2-1 写出显示固态 Cl_2O_6 为离子晶体的化学式。

2-2 写出反应 1-4 的方程式。

2-3 写出 A 中含 Cl 的两种基团并指出其几何形状以及中心原子采用的杂化轨道形式。

2-4 在制备中, 若使用 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 代替无水 AuCl_3 仍可得到产物 A, 写出反应方程式。

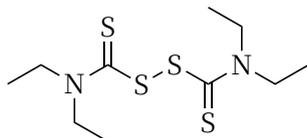
2-5 提出 Cl_2O_6 合成路线的科学家发现, 采用此路线, 很多金属都会形成类似橙色晶体 A 的中间体, 其中 Cl 的存在形式与橙色晶体 A 中相同。对于金属 M, 将相应的中间体在真空中缓慢加热, 可以得到纯度较高的该金属的无水高氯酸盐, 虽然这一尝试在处理 A 时没有取得成功。对于氧化数为 +n 的金属 M, 写出中间体的化学式及由中间体生成无水高氯酸盐 $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$ 的反应方程式。

第 3 题 (22 分) 金属的回收

随着集成电路、锂电池和贵金属催化剂在生产生活中的广泛应用, 废旧产品中金属的回收成为当前日益受到关注的问题。研究者不断探索各种回收方法。

3-1 双硫仑 (化学式 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$, 结构见下图), 学名双(二乙硫代氨基甲酰)二硫化物

(tetraethylthiuram disulfide, 简称为 TETDS), 又名二硫化四乙基秋兰姆、双硫醒等, 是一种常用的戒酒药物, 也可用作橡胶的硫化剂, 还可用作杀菌剂、杀虫剂等。该化合物也被用于快速提取金。



3-1-1 双硫仑的制备分两步进行:

(1) 搅拌下, 向一定浓度的 NaOH 溶液中加入二乙胺和二硫化碳, 加热至 $40\sim 45^\circ\text{C}$, 反应生成二乙基氨基二硫代甲酸钠 (反应 1);

(2) 将(1)所得反应体系冷却至室温, 向其中滴加 10% 的亚硝酸钠水溶液, 搅拌混合均匀, 体系变为草绿色, 过滤除去残渣。在滤液中滴入 4% 的稀硫酸溶液 (必要时通空气), 控制反应温度不超过 10°C , 充分反应生成浅黄色结晶性粉末 (反应 2), 即为 TETDS。反应过程有无色气体放出, 遇空气变为棕红色。写出反应 1 和反应 2 的离子方程式。

3-1-2 将 TETDS 和 Au 按摩尔比为 1:2 混合, 在 I_2 的协同作用下, 得到化合物 A。A 是一种含 Au(I) 和 Au(III) 混合价的盐, 其中, Au(III) 为四配位的络阳离子。写出生成 A 的反应式。分别画出 A 中络阳离子和络阴离子的结构。

3-2 吡啶和氯化亚砷 (SOCl_2) 混合溶液被称为“有机王水”, 其可用于贵金属回收的处理, 作用机理与无机王水相似。写出有机王水在反应中起氧化和配位作用的物种。

3-3 可用有机王水回收废旧锂电池中 (LiCoO_2) 的锂和钴, 产物中发现三聚吡啶-金属络离子复合物。

3-3-1 吡啶发生三聚形成净电荷为 +1 的离子 (TP^+), 画出 TP^+ 的结构 (提示: 注意合理平衡电荷)。

3-3-2 以有机王水和过氧化氢作为试剂从 LiCoO_2 中回收 Li^+ 和 Co^{3+} 分两步进行: 第一步, 得到 TP^+ -锂络离子的复合物, SO 和钴离子; 第二步, TP^+ 与钴离子在 H_2O_2 存在下反应, 得到 TP^+ -钴络阴离子 (1:1) 的复合物。写出第二步反应的离子方程式, 并说明过氧化氢的作用。

3-4 一些含氯离子的无机盐溶液, 如 $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2$ 水溶液, 有时也被称为“温和王水”, 人们期待利用它们在相对温和的条件下提取贵金属, 对环境也更友好, 尽管目前难度比较大。298 K, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的标准电极电势是 0.153 V, Au^{3+}/Au 的标准电极电势是 1.498 V, 又知 CuCl_2^- 和 AuCl_4^- 的 $K_{\text{稳}}$ 分别为 3.6×10^5 和 2.1×10^{25} 。

3-4-1 计算反应 $3\text{Cu}^{2+} + \text{Au} + 10\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{CuCl}_2^- + \text{AuCl}_4^-$ 的平衡常数。

3-4-2 问至少需要多大的 Cl^- 浓度才能实现用 Cu^{2+} 有效提取金 (设此时 $Q = K$, 设体系中其他物种浓度均为标准浓度)

第4题 (12分) 锂电池材料分析

$\text{Li}_{1+y}\text{CoO}_2$ 为锂电池阴极材料, 其中, 钴是 Co(III) 和 Co(II) 混合价态。材料中有可能含有惰性锂盐以及少量水分。在测定材料中各元素的计量关系时, 利用光谱法测定出钴的总量。利用氧化还原法测定钴的平均氧化态: 将 25.0 mg 阴极材料样品在氮气保护下溶解于 5.00 mL 含有 0.1000 M Fe^{2+} 的 6 M H_2SO_4 和 6 M H_3PO_4 溶液中, 以 0.01593 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定未反应的消耗 3.23 mL。

4-1 写出样品溶解和滴定反应中, Fe^{2+} 参与的所有反应方程式。

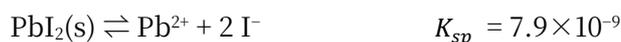
4-2 计算该 25.0 mg 样品中 Co^{3+} 的量 (以 mmol 为单位)。

4-3 光谱法测得该样品中 Co 含量为 56.4% (wt), 计算 Co 的平均氧化态。

4-4 通过计算确定 $\text{Li}_{1+y}\text{CoO}_2$ 中的 y 值。

第5题 (14分) 碘化铅的溶解度

水溶液中, Pb^{2+} 和 I^- 生成 PbI_2 沉淀, 也可与 I^- 反应形成各种可溶性物种:



5-1 推导出 PbI_2 溶解度 S (单位: M) 的表达式, 其中只含常数和 I^- 浓度项。

5-2 计算 $[\text{I}^-]$ 浓度分别为 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-1} 和 1.0 M 时的溶解度 S 。

5-3 指出 S 随 $[\text{I}^-]$ 浓度变化的特点。

5-4 推测溶解度最小时的 $[\text{I}^-]$ 浓度 (提示: 可以用尝试法, 也可提出合理的方法, 结果保留一位有效数字即可)。

第6题 (24分) 丰富的合金世界

6-1 赫斯勒合金于 1903 年由 Fritz Heusler 发现。由三种非铁磁性元素组成的合金 Cu_2MnAl 具有铁磁性, 从此发展出一类重要的磁性材料——赫斯勒合金, 其化学式为 X_2YZ , 其中 X 、 Y 、 Z 几乎覆盖周期表中所有元素 (除活泼金属和典型非金属元素之外), X 常为贵金属, Y 常为稀土和除贵金属外的其他过渡元素, Z 常为 p 区的半金属或者准金属元素。该合金在形状记忆、磁热、磁阻, 热电等领域都有潜在应用价值。由于元素 X 、 Y 、 Z 的性质 (如电子组态、半径大小等) 以及形成合金时的处理方式不同, 各元素在晶体结构中的排布也不同。理想的赫斯勒合金的结构中, Z 作立方密堆积, Y 填入所有的八面体空隙, X 填入所有的四面体空隙, 此为有序结构 I。若 Z 作立方密堆积, Y 有序填入 1/2 的四面体空隙, X 填入 Z 形成的八面体空隙和其余的四面体空隙, 则形成有序结构 II。若有序结构 I 中的 Y 和 Z 无序分布, 则形成无序结构 I; 若 X 、 Y 、 Z 均无序分布, 则形成无序结构 II。

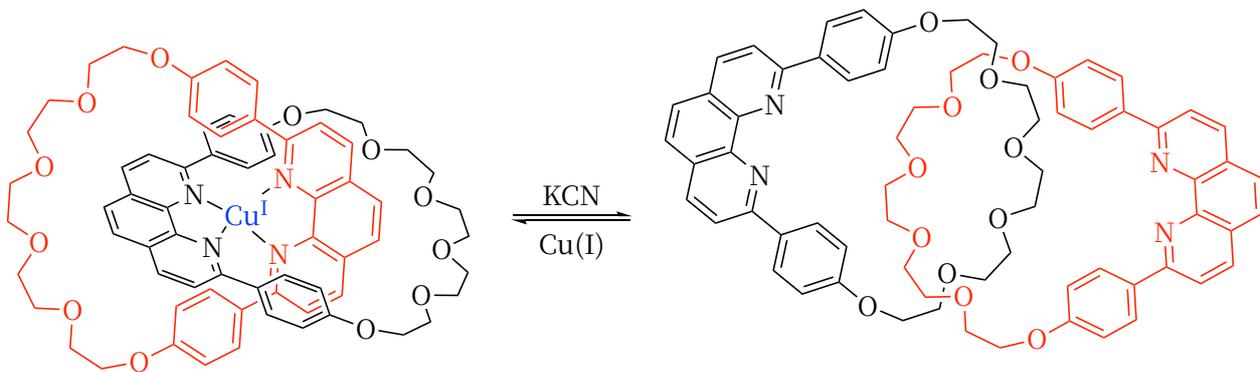
6-1-1 以 Z 为原点, 写出有序结构 II 中所有 X 的坐标。

6-1-2 判断两种有序结构及两种无序结构的点阵型式和结构基元。

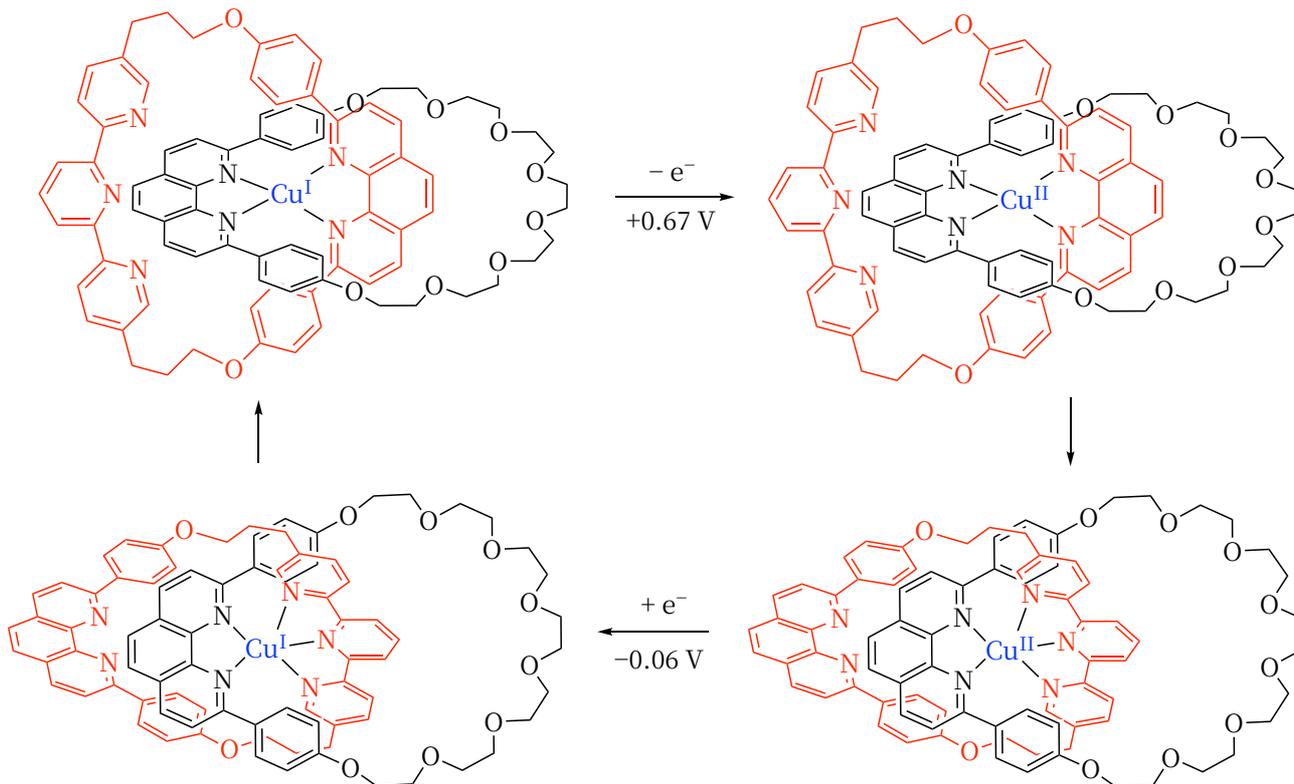
上图中各物质具有相同数目的苯环。并且都是对位连接。请判断以下说法的对错，并解释原因。

- (1) 图中，I 与 II 的原子构建和键连方式完全一致，因此它们是同一个分子的不同构象。
- (2) 图中，II 所示的两个环之间并没有共价键相连，因此这是两个分子。

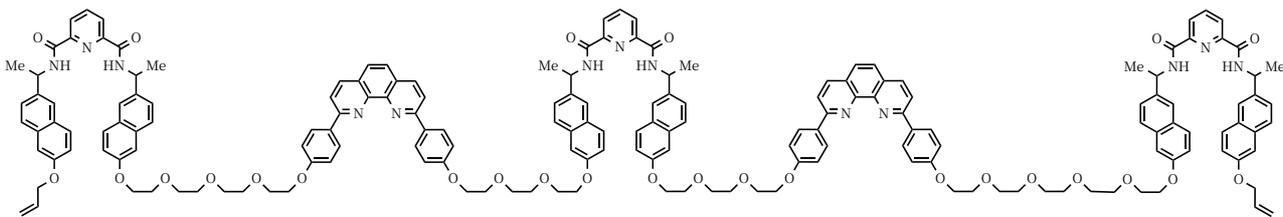
7-2-1 在早期合成的具有互锁结构中，邻菲罗啉类配体占了大多数。下图示出其中一种索烃的形成，请从配合物形成和转化的角度分析 Cu(I) 的配位环境，并且解释两种结构转化的驱动力。（提示：指出中心离子特点、配位方式、配位平衡及其对索烃形成和形态的影响）



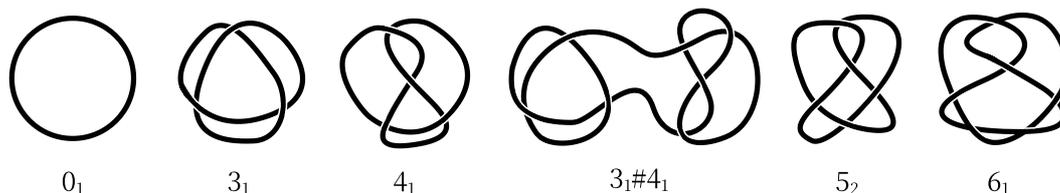
7-2-2 在一价铜配合物的基础上，科学家们设计出利用氧化还原控制的分子机器，即通过电位调控改变铜离子的价态，进而控制索烃中两个链环的运动。试从 Cu(I) 和 Cu(II) 配位特点和性质差别分析该分子机器的运转机制。



7-3 2020 年 Leigh 小组利用一种单一的分子线前体，通过金属离子诱导构筑了三种不同的分子结结构。下图示出该分子线的结构。最后的关环反应是采用烯烃复分解反应将两个双键偶联变成一个双键 ($R_1CH=CH_2 + R_2CH=CH_2 \rightarrow R_1CH=CHR_2 + CH_2=CH_2$)。



请根据分子线的结构判断不同条件下反应形成的可能产物，指出主要产物的结构特点（是否缠结？若是，形成怎样的拓扑花样—可从下图选择）并简述原因（提示：考虑金属离子的配位特点）。



7-3-1 当不加入任何离子进行配位，直接进行烯烃复分解反应。

7-3-2 当仅加入 Lu(III)离子进行配位，然后进行烯烃复分解反应。

7-3-3 当先加入 Cu(I)离子，再加入 Lu(III)离子进行配位，然后进行烯烃复分解反应。

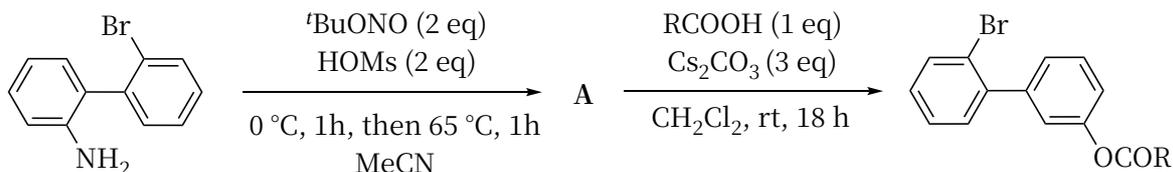
有机部分

题目中缩写说明：

Ar: 芳基	<i>t</i> -Bu: 叔丁基	DBU: 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯	DCE: 1,2-二氯乙烷
DCM: 二氯甲烷		DEBM: 溴代丙二酸二乙酯	DIAD: 偶氮二甲酸二异丙酯
eq: 当量	Et: 乙基	Me: 甲基	MsOH: 甲磺酸
Ph: 苯基	rt: 室温	TfOH: 三氟甲磺酸	NIS: <i>N</i> -碘代马来酰亚胺
			Ts: 对甲苯磺酰基

第8题 (10分)

高价化合物在有机合成常用作氧化剂，亲电试剂或自由基引发剂。高价碘化合物已经被广泛研究。但其相应的高价溴和氯化物则没有被深入研究。最近，法国的有机化学家 J.Wencel-Delord 报道了高价溴和氯的制备方法及其反应。



8-1 依据你所具备的有机化学知识推断此转换过程中中间产物 A 的结构式：

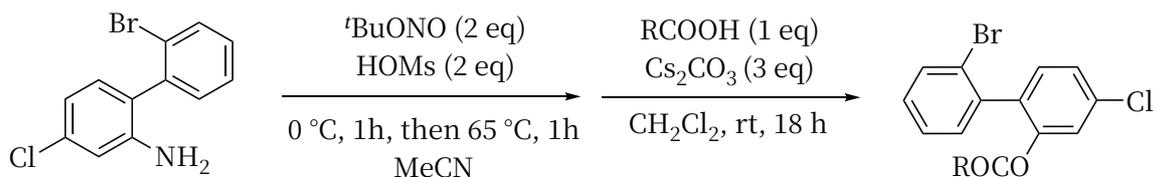
8-2 为了验证这个反应的机理，他们进行了以下的实验：

实验 1: 该转换过程需要 Cs₂CO₃ 参与，但无需其他金属催化；

实验 2: 该反应的区域选择性不受羧酸中 R 取代基的电性影响，均得到间位产物；

实验 3: 利用胺代替羧酸，会产生 10~20%的邻位产物；

实验 4: 下列转换得到了产物为 99%的邻位产物：



8-2-1 请依据以上实验结果, 给出从中间产物 A 转化为间位产物的关键中间体。

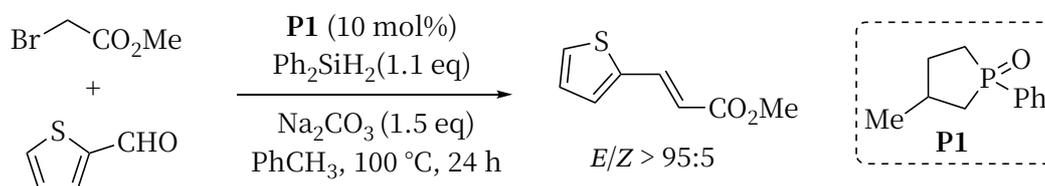
依据合理的反应转换机理, 回答以下问题:

8-2-2 请解释实验 2 的结果。

8-2-3 请解释实验 4 的结果。

第 9 题 (23 分)

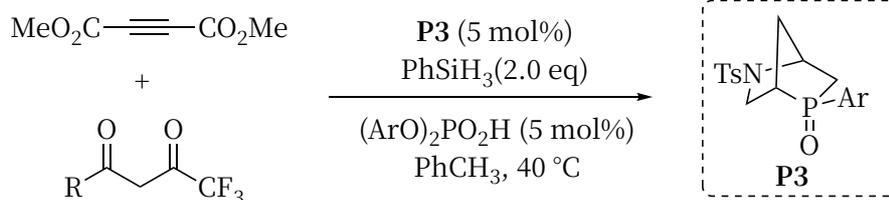
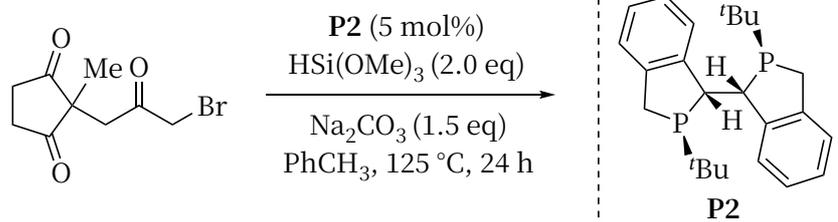
Wittig 反应是有机磷化学的基石。为了实现该反应的催化循环, 需要一种温和和快速还原副产物氧化磷的策略, 即实现 P(III)/P(V) 氧化还原循环。2009 年, O' Brien 报道了第一例有机磷氧化还原催化的例子。他在 P(III)/P(V)=O 氧化还原循环中使用了五元磷杂环氧化物(P1)和 Ph_2SiH_2 催化体系。



9-1 请给出以上转换的关键中间体。

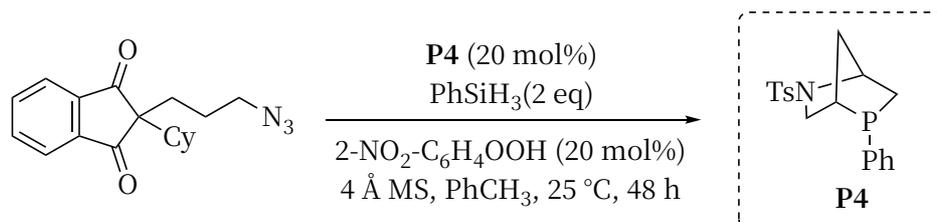
9-2 请说明碳酸钠的作用。

9-3 依据以上类似的过程, 完成以下反应式 (无需考虑立体化学) :

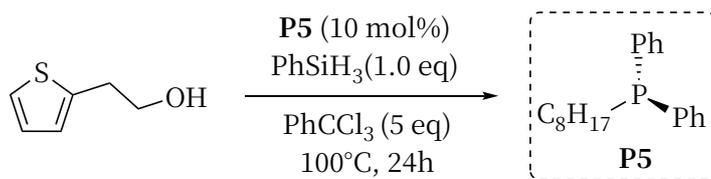


9-4 通过以上反应的学习, 并结合你的知识, 完成以下反应:

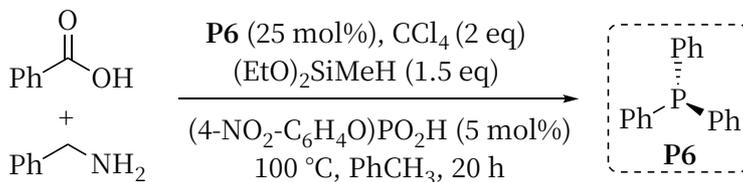
9-4-1



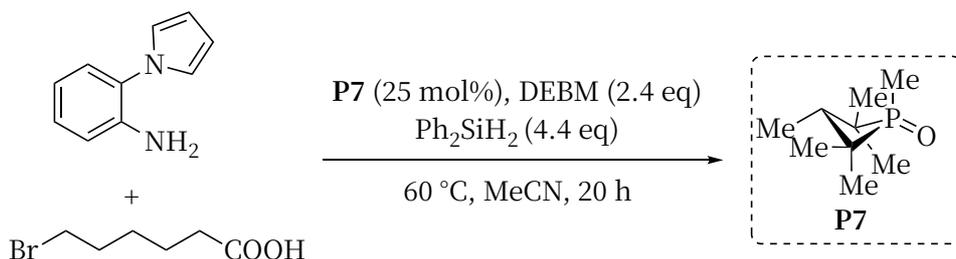
9-4-2



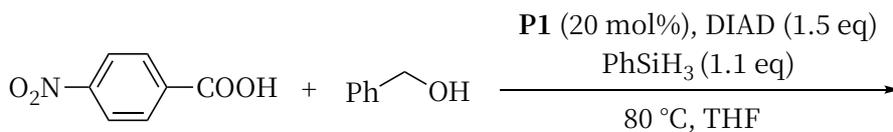
9-4-3



9-4-4

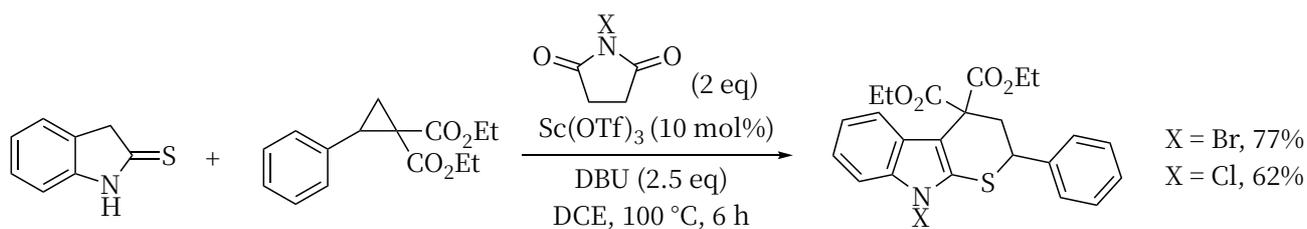


9-4-5

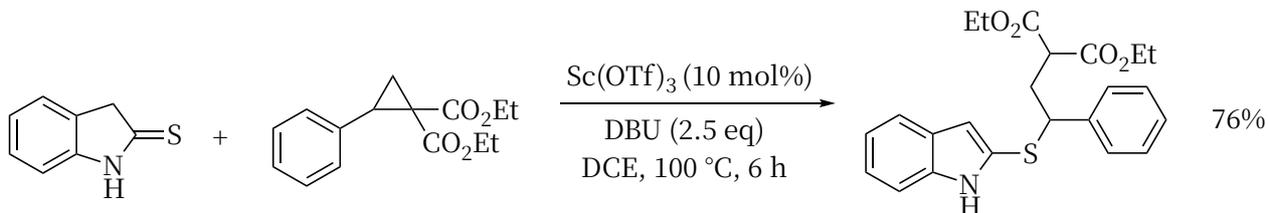


第10题 (10分)

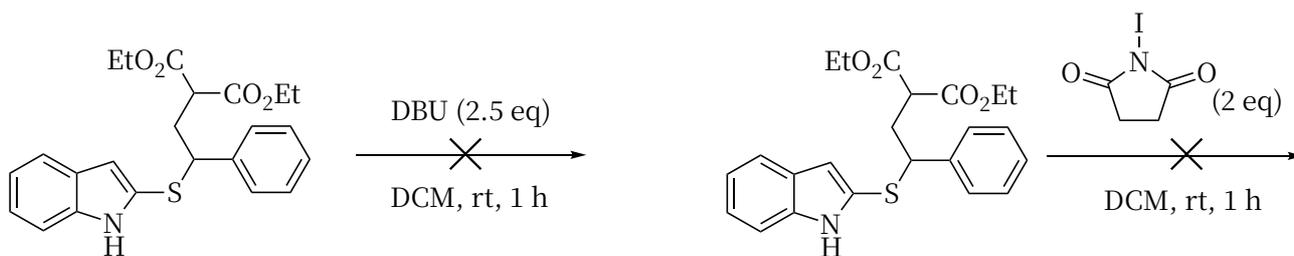
含硫有机化合物在制药、天然产物、农药、材料、聚合物和合成化学等方面具有广泛的用途。在所有已知的硫杂环中，硫代吡喃片段被认为在多种药物和生物活性化合物中一类重要的骨架体系。A. Goswami 报道了以下反应：



为了验证该反应的机理，进行了如下实验：



以下反应均未得到硫代吡喃产物：

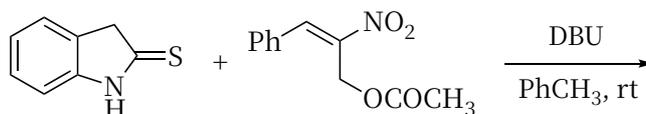


10-1 请给出形成硫杂吡喃的关键中间体。

10-2 为何需要 2 当量的 NIS?

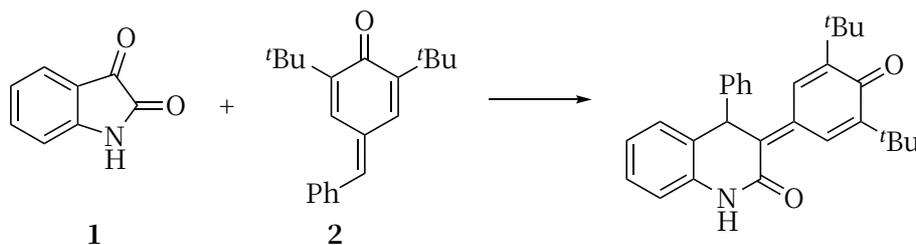
10-3 DBU 在此反应中的作用?

10-4 如果以下转换形成了与以上骨架基本相同的产物，请仔细考虑硫与碳亲核能力的不同，给出以下转换的产物：



第 11 题 (23 分)

大碳环和中碳环是众多天然产物的核心。利用合适的合成方法构造此类环系一直是具有挑战性的。R.P.Singh 报道了以下反应。请仔细阅读以下操作步骤：



在惰性气氛下，将 **1** (0.1 mmol) 和 **2** (0.1 mmol) 溶于 1 mL 干燥二氯甲烷中，接着冷却至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后在 5 分钟内缓慢加入 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (0.1 mmol)。加完 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 后，将反应液逐渐升至室温。通过薄层色谱(TLC)监测 **1** 完全消耗后并形成关键中间体 **3** ($\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_2$)，随后在 5 分钟内缓慢加入 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.2 mmol)，再利用 TLC 监测反应。待关键中间体 **3** 完全消耗后，在减压下浓缩反应液，再用柱色谱纯化，给出目标化合物。

研究表明，如果不使用 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 或 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 不能得到目标产物；如果将 PPh_3 代替 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 也不能得到目标产物。

11-1 根据题干所示信息，给出关键中间体 **3** 的结构并给出生成 **3** 的反应中间体。

11-2 由中间体 **3** 可发生三种不同的重排生成不同产物，写出所有可能的重排过程及相应的产物，并指出生成题干所示产物的驱动力。

11-3 说明为何 PPh_3 代替 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 无法得到产物。