

2023 年全国中学生化学竞赛夏季研讨营

2023 年 6 月 22 日 8:00-12:00 北京

第 1 题 (8 分) 水样分析

羟胺(H_2NOH)是一种常见的化工原料,常用于农药制备。实际生产中,羟胺一般会过量加入以保证反应充分进行。因此,羟胺在废水中或多或少都会有残留。通常需要将废水中的羟胺氧化,才能再进行下一步处置。取 25.00 mL 废水样品,加入过量 Fe(III) 充分反应(反应 1),放出笑气,用 0.01528 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 测定产生的 Fe(II) (反应 2),消耗 14.48 mL。

1-1 写出反应 1 和反应 2 的方程式

1-2 计算该废水样品中羟胺的浓度(单位: M)。

第 2 题 (18 分) 确定材料的组成

在铋系高温超导材料的探索中,得到样品 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$,其中 Cu 可能存在的价态为+2 和+3, Bi 的可能价态为+3 和+5。设计如下实验测定两种元素的平均氧化态。

实验 A: 将 102.3 mg 样品($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, 式量为 $760.4 + 16.00x$)溶于 100.0 mL 含有 2.000 mM CuCl 的 1 M HCl 溶液中,以库仑滴定法测定过量的 Cu^+ ,结果为 0.1085 mmol。

实验 B: 将 94.6 mg 样品溶解于 100.0 mL 1.000 mM FeCl_2 的酸性溶液中。以库仑滴定法测定过量的 Fe^{2+} ,结果为 0.0577 mmol。

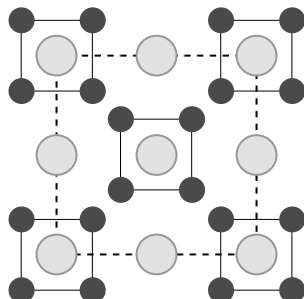
2-1 写出实验 A 中样品溶解时涉及氧化还原反应的所有方程式。

2-2 写出实验 B 中样品溶解时涉及氧化还原反应的所有方程式。

2-3 求算样品中 Bi 和 Cu 的氧化数,确定化学式中 x 的值。

第 3 题 (28 分) 多样的硅化物

硅可以和多种金属形成组成各异、结构丰富的二元化合物。例如,在 Ca-Si 体系中,有 Ca_5Si , Ca_2Si , CaSi_2 , CaSi_3 等等。随着高压科学和技术的发展,总来越多的新物相、新结构得以发现且呈现出有趣的成键特点。在 20 GPa 条件下得到的二元 Ca-Si 化合物 **D** 属四方晶系,晶胞参数 $a = 6.00 \text{ \AA}$, $c = 7.80 \text{ \AA}$, 结构沿 c 方向的投影如图所示,虚线围出晶胞,浅色大球代表 Ca^{2+} ,深色小球代表硅原子,硅形成平面正方形的四聚硅簇,其中 Si-Si 键长为 2.40 \AA 。Ca 离子在用平面正方形排列形成垂直于 c 的层(同层离子即可给出图中投影)与四聚硅阴离子所形成的层沿 c 方向均衡交替排布,有一半 Ca 离子投影在平面正方形硅簇的中心位置。



3-1 写出化合物 **D** 晶体的点阵型式和结构基元。(提示: 注意同号电荷相斥!)

3-2 若将晶胞原点取在四聚硅簇平面正方形的中心,写出晶胞中所有原子的坐标参数。

3-3 写出 Si 的氧化数并画出四聚硅阴离子的经典 Lewis 结构。

3-4 化学物 D 不稳定，大气压下可发生分解。其产物之一便是 CaSi_2 。 CaSi_2 也有丰富的结构，其中一种结构中，硅通过三连接方式形成二维延伸，硅只有一种化学环境且所有硅原子的价层均满足八电子。画出该结构的示意图。（要求：示出结构特征，至少包含 20 个硅原子，并勾勒出二维晶胞）

第 4 题 (28 分) 热化学循环分解水制氢

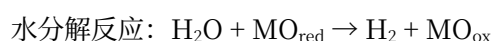
水分解制氢是可再生能源领域的重要研究课题，其中一种非常有应用前景的方法是利用热化学循环将水分解成氢气和氧气。直接将水费解成氢气和氧气所需温度很高，利用一些具有氧化还原的物质作为介质，可以构造热化学循环，降低水分解的温度。

4-1 经典的 S-I 循环

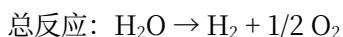
该热化学物环以 SO_2 、 I_2 为工质其中第一步反应是 SO_2 、 I_2 和水蒸气反应生成一种含硫的物质 A 和一种含碘的物质 B (反应 1)，该反应为低温下的放热反应，取少许反应所得溶液加入 BaCl_2 ，得到白色沉淀 (反应 2)；而后 A 在约 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生分解生成氧气 (反应 3)，B 在约 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下即可分解产生氢气 (反应 4)。反应 3 和反应 4 的其他产物可以重新与水反应，实现循环。请写出反应 1~4 的化学方程式并配平 (反应 2 写离子方程式)。

4-2 氧化物循环体系

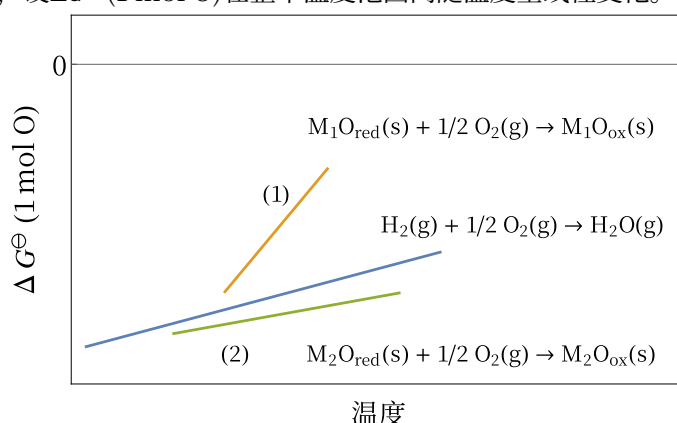
S-I 循环虽然反应温度较低，但存在中间产物腐蚀性强、产物分离困难等问题。为此，研究者构造了基于可变价氧化物的热化学循环，示意如下 (未做配平)：



(其中 MO_{red} 代表低价态氧化物， MO_{ox} 代表高价态氧化物)



根据相应反应的 Gibbs 自由能变随温度的变化，可以判断上述两个反应发生的温度范围，遴选潜在的氧化物体系。下图为 H_2O 、氧化物体系(1)和氧化物体系(2)的生成反应的 Gibbs 自由能变随温度的变化图，其中 M_1 和 M_2 代指的是两种不同的金属， $\Delta G^\ominus(1 \text{ mol O})$ 表示对应 1 mol O 原子 (即化学反应式中 O_2 的系数为 1/2) 时反应的标准 Gibbs 自由能变，设 $\Delta G^\ominus(1 \text{ mol O})$ 在整个温度范围内随温度呈线性变化。



4-2-1 从热力学上看，氧化物体系(1)和氧化物体系(2)哪一个体系更适用于热化学循环分解水？简述理由。

4-2-2 对于更适用于热化学循环分解水的氧化物体系，说明发生水分解反应和氧化物还原反应对应的温度范围 (提示：注意看图并合理做标记，给出简要的文字说明)。

4-3 氧化物循环体系的改进实例 I

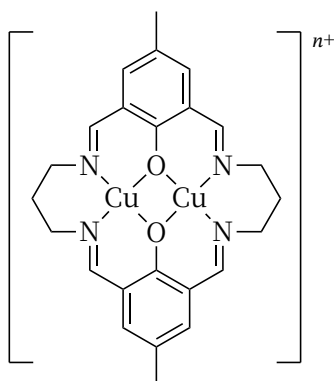
850 °C 下 Mn_3O_4 在 Na_2CO_3 存在下与水反应生成氢气 (反应 1), 获得的固体产物分散在水中, 通入 CO_2 进行离子交换, Na^+ 全部被 H^+ 交换 (反应 2), 而后将反应所得固体物质在 850°C 下加热处理再生 Mn_3O_4 (反应 3)。写出反应 1~3 的化学方程式并配平。

4-4 氧化物循环体系的改进实例 II

利用金属锂及其氧化物和氢氧化物也可以构成热化学循环, 有望进一步降低热化学循环的能耗。其中的一个关键步骤是加热 Li_2O 固体, 使之产生两种含锂物质, 二者分别通过进一步反应产生氢气和氧气。请写出基于 Li 的热化学循环分解水制氢反应式并配平。

第 5 题 (22 分) 铜的双核配合物: 电子转移与应用

在生命体系中, 铜元素也发挥着至关重要的作用。其中, 双核铜物种存在于细胞色素 c 和 N_2O 还原酶中。在模拟生命体系进行双核铜物种的研究中, 合成得到了如图所示的大环配合物 A:



A ($n = 0, 1, 2$)

A 中铜的价态可以发生变化, 对应地, 整个配合物显示不同的电荷数 ($n = 0, 1, 2$), 记作 $(Cu_2L)^{n+}$ 或 $(Cu^x Cu^y L)^{n+}$, 其中, L 代表大环配体, 后一表示中分别标识出两个 Cu 的价态 x 和 y , x 和 y 可取 I 或 II。A 的某些形式可以与气体如 CO 进一步发生配合作用。A 及其可能羰基衍生物可以发生电子内转移、彼此作用, 也可以与其他物种之间进行氧化还原反应。在 DMF 溶液中, 对相关物种的电化学研究得到如下数据:

电极反应	电极电势 E	电极反应	电极电势 E
1) $Cu_2L^{2+} + e \rightarrow 2 Cu_2L^+$	-0.518 V	3) $Cu_2L^{2+} + e + CO \rightarrow 2 Cu_2L(CO)^+$	-0.380 V
2) $Cu_2L^+ + e \rightarrow 2 Cu_2L$	-0.908 V	4) $2 Cu_2L(CO)^+ + e + CO \rightarrow 2 Cu_2L(CO)_2$	-0.876 V

注: 电极电势 E 可近似当作标准电极电势 E^\ominus 使用。

5-1 分别写出 $n = 0, 1$ 时 A 的表达式 $(Cu^x Cu^y L)^{n+}$ 及其中金属离子的价层电子组态 (用 d^m 表示), 并预测其磁性 (顺磁或抗磁)。实验测得, $n = 2$ 时 A 的磁矩为 $0.6 \mu_B$, 简述原因。

5-2 通过计算, 确定 25 °C 下反应 $Cu_2L^{2+} + Cu_2L \rightarrow 2Cu_2L^+$ 的平衡常数 K_C 。

5-3 通过计算, 确定反应 $Cu_2L + 2CO \rightarrow Cu_2L(CO)_2$ 的结合常数 K_f 。

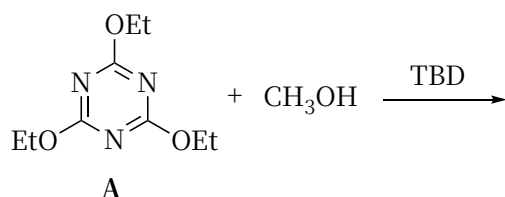
5-4 可以形成 $Cu_2L(CO)^+$ 和 $Cu_2L(CO)_2$, 但 Cu_2L^{2+} 和 CO 不络合, 简述原因。

(提示: 需要考虑金属离子的价态、配位特性、配体的特点等)

第 6 题 (12 分) “绿色”塑料的研发

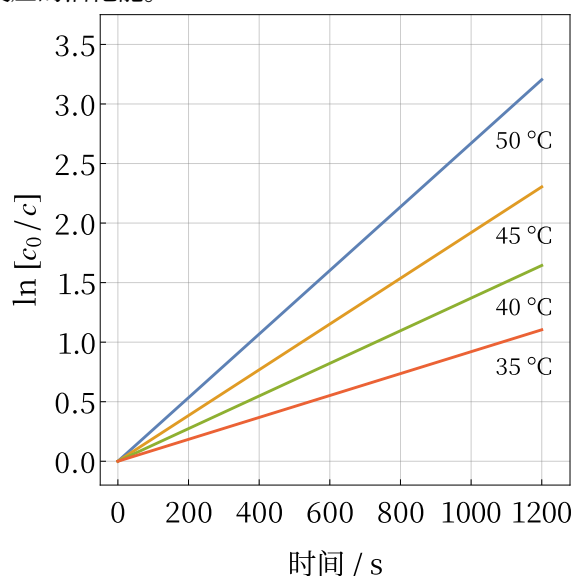
塑料的发明为现代生活提供了极大的便利, 但同时带来了白色污染等诸多环境问题。为了解决可回收问题, 研究人员尝试将各种动态共价键作为高分子的交联剂, 致力于发展“绿色”的可循环高分子经济。例如, 烷基取代的三嗪衍生物中的 C-O 键, 可被作为“休眠”的共价键交联点用于制备完全可回收的热固性聚合物。

反应物 A 在 TBD（一种胺，可作为反应的催化剂）存在下与甲醇会发生反应：

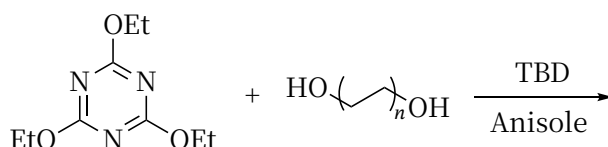


6-1 通过气相色谱-质谱联用表征，检测得知反应混合物中有四个化合物，其 m/z 值分别为 171.1, 185.1, 199.1 和 213.1。画出所得产物的结构。

6-2 为研究该反应的动力学，研究人员将反应物 A 与氘代甲醇在 TBD 存在下发生反应，其中氘代甲醇同时起到溶剂的作用，其密度为 0.888 g mL^{-1} 。表征结果如下图所示。确定该反应条件下的反应级数。计算至少 2 个温度下的反应速率常数并计算反应的活化能。



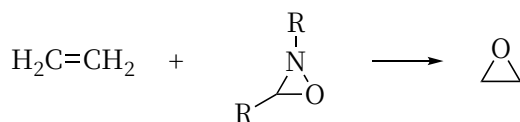
6-3 参照上述反应思路，研究人员设计了一种合成可回收的热固性聚合物的方法：



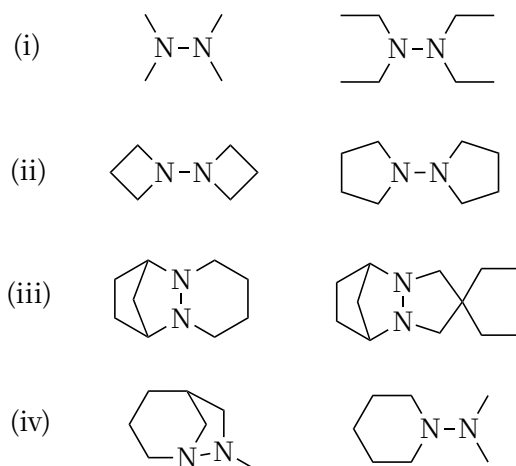
完成上述反应方程式。请提出一种可能的降解回收方式。

第 7 题 (26 分) 基本概念

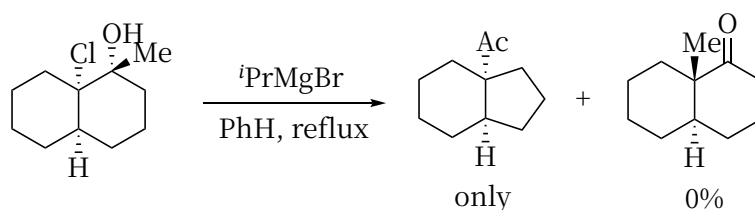
7-1 画出下面反应过渡态的前线轨道示意图。



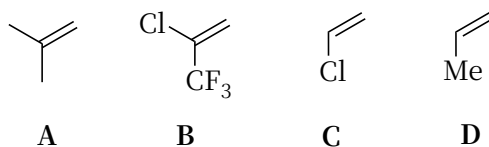
7-2 试比较下列各组中两个化合物的第一电离势 (IP_1) 大小，并简述理由。



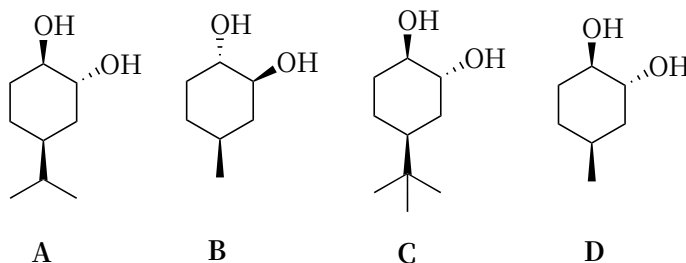
7-3 为以下反应结果给出一个合适的解释（最好画出反应的过渡态）。



7-4 下列烯烃与 BH_3 发生硼氢化反应的速率从快到慢的排序为。



7-5 下列二醇被高碘酸氧化的速率从快到慢的排序为。

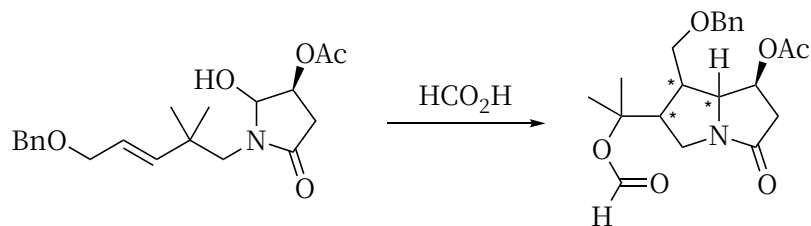


7-6 为什么负离子亲核试剂，例如碳负离子，在 DMSO 中的亲核性会显著增强？

7-7 相比于四氢呋喃中，碘负离子的亲核性在甲醇中是更强还是更弱，为什么？

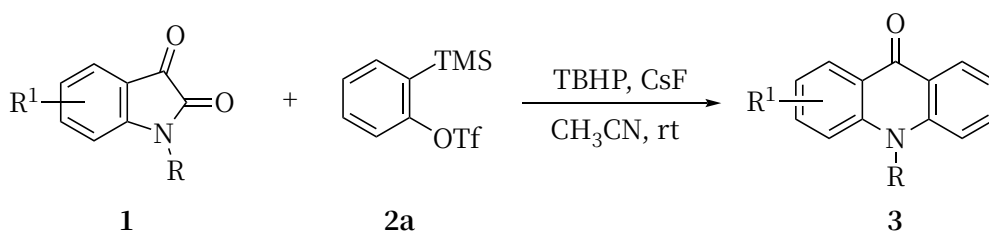
第 8 题 (11 分)

请为以下转化提供合理的中间体和过渡态结构，并根据相关过渡态的立体化学模型确定产物中手性中心的立体化学。



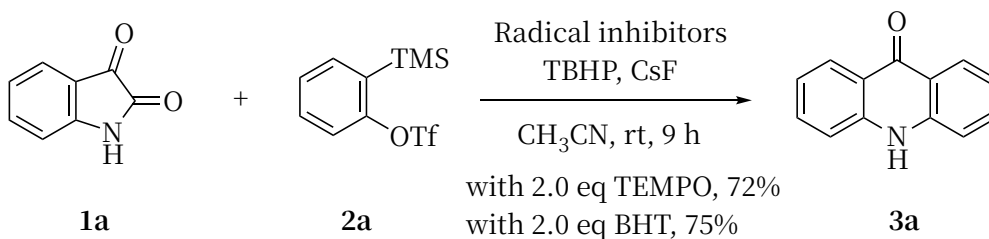
第 9 题 (14 分)

含氮杂环的吡啶酮及其衍生物是一类具有重要生理活性、广泛存在与自然界中的化合物。最近，我国有机化学家发展了以下的合成方法：

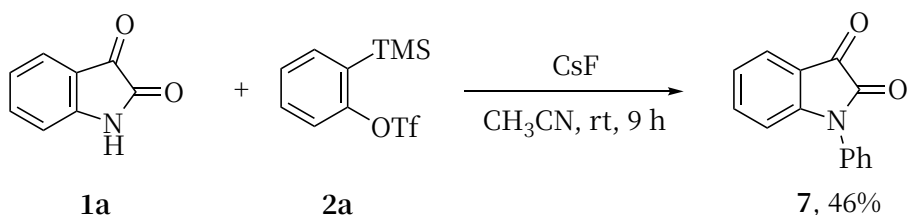


为了验证该反应的转换机理，他们进行了如下的控制实验：

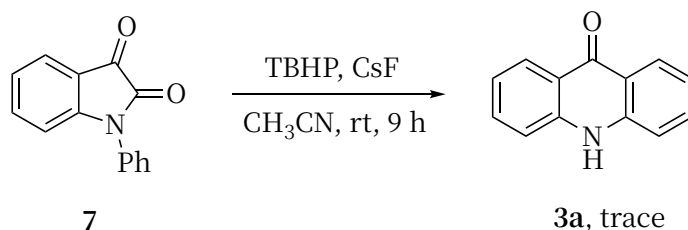
实验一：加入自由基抑制剂 TEMPO 或 BHT，产物 **3a** 的产率分别为 72%或 75%；



实验二：不加氧化剂过氧叔丁醇(TBHP)，生成产物 **7**：



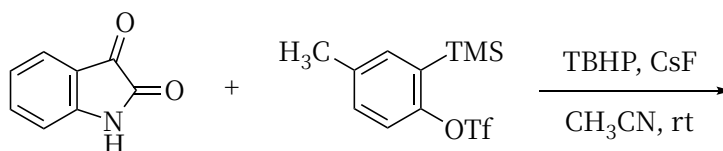
实验三：化合物 **7** 在氧化剂过氧叔丁醇作用下产生痕量的产物 **3a**：



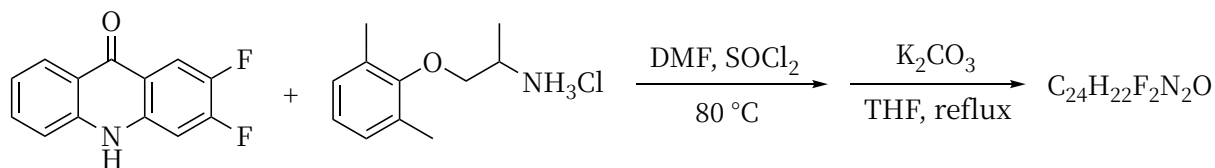
9-1 请画出化合物 **1** 转化为化合物 **3** 的所有中间体(R = H)。

9-2 按照你所提供的机理，完成以下反应式：

9-2-1

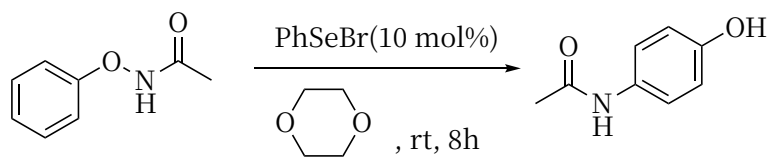


9-2-2



第 10 题 (22 分)

10-1 为以下转换提供关键中间体。



10-2 依据所给信息，画出两个中间产物和最终产物的结构式，并画出前两步转换的关键中间体。

