

2023 年中学生化学金秋营试题

2023 年 9 月 24 日 8:30-12:30 北京

第 1 题 (10 分) 化学热力学和平衡

气体化合物 X 发生分解: $2 X(g) \rightleftharpoons 3 Y(g)$

已知 $S_m^\ominus(X, 298K) = 304.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S_m^\ominus(Y, 298K) = 240.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1-1 298 K 下向 1.50 L 容器中加入 0.0518 mol 的 X(g), 平衡时总压 100.0 kPa; 温度升至 318 K, 平衡时总压 120.2 kPa。分别计算两个温度时该反应的平衡常数。

1-2 设该反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度 T 的变化关系为 $\Delta_r H_m^\ominus = a + bT$, 标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 在该温度范围内不发生变化, 计算 a 和 b。

第 2 题 (16 分) 定量分析

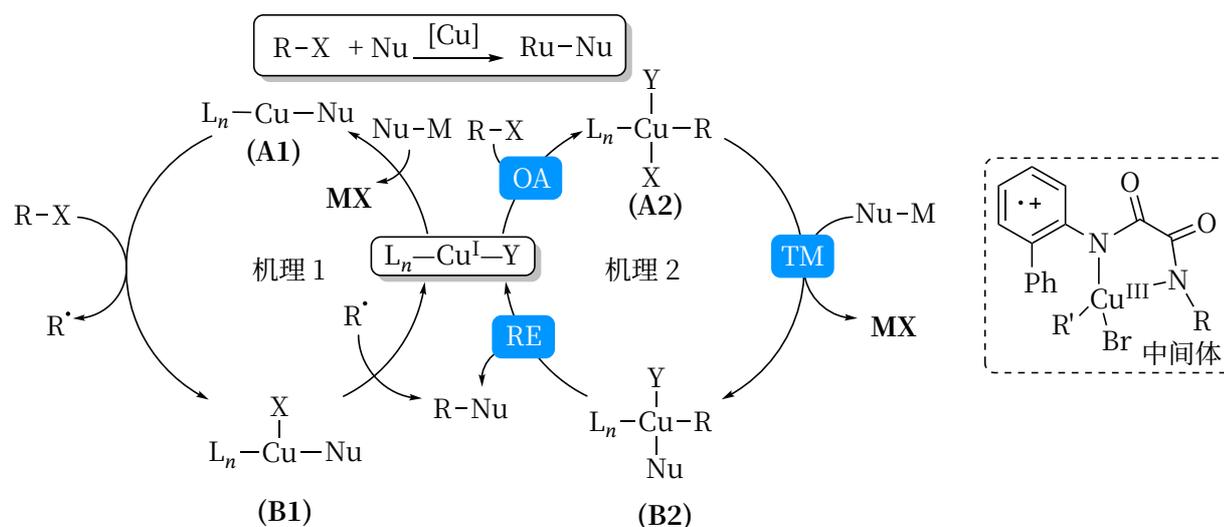
有人设计了在一样品中测定 SO_3^{2-} 和 Se 的分析方法, 以测定溶液中单质硒和碱性亚硫酸盐的量。酸性溶液中 KBrO_3 将 Se 氧化为 H_2SeO_3 (反应 1), 将 H_2SO_3 氧化为 H_2SO_4 (反应 2)。酸化使硒单质形成胶体导致反应减慢, 经改进可测得 H_2SO_3 和 Se 的总量, 再通过碘量法测定 H_2SeO_3 浓度。取 25.00 mL 含 Se 和 K_2SO_3 溶液于锥形瓶中, 加入几毫升 0.5% 淀粉溶液 (加入淀粉作为碘量法指示剂, 同时可稳定酸化产生的硒胶体)。摇匀后加入约 40 mL 的 0.1132 M KBrO_3 溶液 (先加入一定量 KBrO_3 避免 SO_3^{2-} 以 SO_2 形式挥发)。后加入 70 mL 3 M 的 H_2SO_4 溶液摇匀, 继续滴加 KBrO_3 溶液至终点, 消耗 KBrO_3 溶液总体积 46.65 mL。向该锥形瓶中加入 25.00 mL 0.1020 M 标准硫代硫酸钠溶液, 使之和 H_2SeO_3 完全反应 (反应 3), 反应 3 生成 $\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$, 此外另一主产物和反应 4 所得产物之一相同。用 0.09800 M 碘标准溶液滴定上述溶液 (反应 4) 至出现蓝色, 消耗标准溶液 3.10 mL。

2-1 书写反应 1~4 方程式。

2-2 计算样品 SO_3^{2-} 和 Se 摩尔浓度。

第 3 题 (18 分) 铜的偶联反应

偶联反应是合成中重要反应之一。金属配合物可以大大提高偶联反应的活性和选择性。近期, 中美学者分别发表论文, 揭示铜催化偶联反应机理。研究发现有两种机理, 如图所示 (Y 表示卤素 X 或其他离子)。



OA 为氧化加成, RE 为还原消除, TM 为金属转移, L 为配体

3-1 写出 A1、B1、A2 中铜的氧化态、磁性和价层电子组态。

3-2 反应机理受到底物和配体影响。

3-2-1 若为机理 1, 配体 1 应具备的特点是:

- (a) 给电子能力强 (b) 给电子能力弱 (c) 位阻大 (d) 位阻小 (e) 任意配体都可

3-2-2 R 为叔丁基或苄基时, 说明反应选择机理 1 还是机理 2。

3-2-3 指出反应经历机理 2 需要什么样的 R。

3-3 也有其他铜催化偶联反应机理, 例如催化循环起始物为二价铜, 和卤代芳烃进行氧化加成。过程中 Cu(II)氧化为 Cu(III), 配体也发生氧化变成相应的自由基阳离子, 由 Cu(III)和自由基阳离子配体构成的中间体的结构如图(未得到), 指出该中间体为何可能存在。

第 4 题 (18 分) 钙钛矿型结构变化

卤化物钙钛矿型材料 ABX_3 的 A 位置为有机盐阳离子。有机阳离子在 BX_6 八面体共顶点形成的空隙中, 结构稳定要求阳离子大小合适。 BX_6 八面体共棱形成二聚体, 二聚体间再共顶点形成的结构的空隙能包含更多结构类型的有机阳离子。立方钙钛矿型 ABX_3 晶胞的三个方向记为 a 、 b 、 c 方向。沿 $a + b$ 方向的 BX_6 八面体变为共棱二聚体形成新的结构。

4-1 指出孤立二聚体组成。

4-2 阳离子记作 A' 、 B 为二价阳离子、 X 为卤素离子, 写出新结构的点阵类型、结构基元和有机阳离子的价态。

4-3 以二聚体中心为原点, 写出晶胞中所有 B 原子的坐标和阳离子所占空隙中心坐标(新结构与立方晶胞 c 方向相同)。

4-4 设钙钛矿和新结构中 BX_6 八面体均为正八面体且结构完全形同, 若立方钙钛矿型 ABX_3 晶胞参数等于 a , 用 a 表示新结构晶胞参数 a' , b' , c' 。

第 5 题 (36 分) 磷的团簇化学

白磷是磷单质的关键同素异形体, 是最简单的非金属团簇。团簇在氧化还原过程中形成结构不同的阳离子或阴离子。这类离子特殊结构研究可以促进对化学键和性质的理解。

5-1 磷单质和金属单质以不同比例混合反应可得到金属磷簇化合物。上个世纪合成得到 Li_3P_7 和 Cu_4SnP_{10} , 分别存在分立的多磷阴离子 P_7^{3-} 和 P_{10}^{6-} , 均为符合八隅律规则的笼状结构, Li_3P_7 有 1 个 C_3 轴, Cu_4SnP_{10} 有 4 个 C_3 轴。给出 P_7^{3-} 和 P_{10}^{6-} 的结构。

5-2 进一步合成含磷更多的多磷阴离子, 白磷与 $LiPH_2$ 在一定条件下生成 Li_2P_{16} 。 Li_2P_{16} 中阴离子满足八隅律, 计算其骨架中共价键数量。

5-3 长期以来只合成出了分立的多磷阴离子而没有制备分立的多磷阳离子。计算表明白磷 P_4 的第一电离能约为 9.34 eV, 若存在合适的单电子氧化剂, 理论上可将 P_4 氧化为 P_4^+ 进一步反应得到更多的多磷阳离子。

5-3-1 已知 NO 的第一电离能为 9.26 eV, NO_2 的第一电离能为 9.59 eV。理论上 NO_2BF_4 还是 $NOBF_4$ 可以将 P_4 氧化为 P_4^+ ?

5-3-2 在核磁管中加入摩尔比 1:1 的白磷和 $[NO_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]$, 加入溶剂后反应体系变红, 继续反应得黄色溶液。核磁表明白磷与 $[NO_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]$ 可能发生如下反应: 第一步可逆生成中间体阳离子 A , 阳离子不稳定, 快速分解为中性的 B 和阳离子 C (反应 1)。 B 以摩尔比 5:1 的比例歧化生成白磷和化合物 D (反应 2), 该物种和白磷对称性完全相同, D 和白磷在热氢氧化钠溶液中都会歧化生成磷的含氧酸根 E (反应 3 和反应

4) 。C 与白磷反应得到较稳定黄色阳离子 F。A 和 F 与白磷的结构相比都只有一根 P—P 键被其他分子插入，A 中缺电子结构导致其不稳定。

写出 A~F 的化学式并画出 A、B、D、F 结构。

5-3-3 写出反应 1~4 方程式。

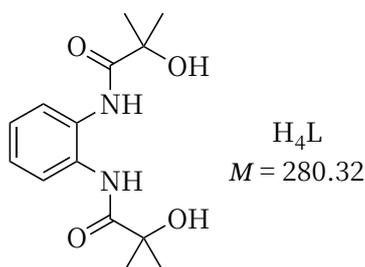
5-3-4 体系中红色是 C 和白磷反应时产生的寿命短到无法用仪器捕捉到的中间体的颜色。指出反应时 C 的哪个分子轨道作为前线轨道参与反应，以及轨道中是否有电子。

5-3-5 稳定多磷阳离子虽然没有得到，但 F 仍有可能作为 P_4^+ 的前体试剂。向反应后得到的 F 中加入 PPh_3 ，生成白磷、化合物 G (是笑气等电子体) 和稳定阳离子 H (反应 5)， PCl_3 、 PPh_3 和 $AlCl_3$ 以 1:3:2 比例反应 (反应 6) 也可得到 H。给出 G 和 H 的分子式，并写出反应 5 和 6 的方程式。

5-3-6 后来 P_4 和 $[NO_2][Al(OC(CF_3)_3)_4]$ 以 5:2 摩尔比投料成功制备出稳定的多磷阳离子 $[P_9][Al(OC(CF_3)_3)_4]$ 。 P_9^+ 中有三个互相垂直的 2 次轴和两个平分二次轴的镜面。画出 P_9^+ 结构， P_9^+ 中有几种环境的 P 原子?

第 6 题 (24 分) 配合物的合成与应用

6-1 配合物 A 的合成：将 H_4L (0.14 g, 0.5 mmol) 溶于 2 mL 乙醇中，边搅拌边向溶液内加入 25 % 四甲基氢氧化铵 (2 mmol, 0.73 g) 的甲醇溶液。搅拌数分钟后，加 3 mL $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.183 g, 0.5 mmol) 的甲醇溶液，溶液迅速变为绿色。在空气中搅拌一小时后，过滤除去四甲基氢氧化铵，用旋蒸除去溶剂。将得到的绿色固体溶于乙腈中，加入过量乙醚，沉淀出棕绿色固体，重结晶后得到暗绿色晶体 A。热重分析说明 A 含结晶水 11.66 %；元素分析说明 A 含 C 46.94 %，H 7.93 %，N 9.23 %；ESI-MS (正离子模式) 显示 $m/z = 337.07$ 处有一峰。



6-1-1 写出配合物 A 的化学式。

6-1-2 写出生成 A 的反应方程式。

6-1-3 画出 $m/z = 337.07$ 峰所对应物种的结构式并标出中心离子的价态。

6-2 配合物 A 可作为水氧化反应的催化剂。在电解池中，水可被分解生成 H_2 与 O_2 ，反应的 $E^\ominus = 1.23$ V。写出 pH = 8.0 时阳极反应的方程式，计算电极电势 (设气体为标态)。

6-3 为了研究 A 催化水氧化反应的机理，研究人员进行了如下控制实验。

6-3-1 实验一：向 A 的无水乙腈溶液中加等当量四甲基氢氧化铵，原 UV-Vis 光谱中 423 与 551 nm 处吸收峰减弱，同时 327 nm 处吸收增强，光谱变化中存在“等色”点。指出这一过程发生的变化。

6-3-2 实验二：微分脉冲伏安法 (介质：无水乙腈，参比：二茂铁) 显示 A 在 0.24 与 0.53 V 发生了两次氧化半反应 (峰电流约 7.5 μA)，但是 Co 的氧化数均不改变。写出这两个半反应的方程式，注意标出 Co 的氧化数和 L 的电荷数。

6-3-3 实验三：向上述体系中加入 10 % 体积的去离子水，上述两峰移动至 0.4 与 0.6 V，峰电流几乎不变。同时在 0.9 V 处发现一电流高达 85 μA 的氧化峰。写出最后一个半反应的方程式。

6-3-4 实验四：将 A 按照实验二的条件在 0.24 V 进行充分氧化，再加入四甲基氢氧化铵，得到配阴离子 B，画出 B 的结构并示出 Co 的氧化态。

6-4 研究者设想：B 在水中可以被继续氧化（类似于上述实验二中在 0.53 V 半反应），形成电中性的 C⁰。C⁰ 与 OH⁻ 反应，同时失去 2 个电子形成带有 O—O 键的中间体 D⁰。

6-4-1 画出 C⁰ 和 D⁰ 的结构。

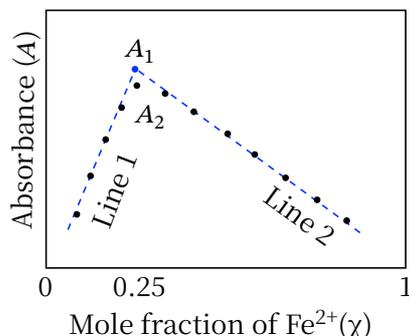
6-4-2 D⁰ 可进一步分解放出氧气，完成催化循环。写出 D⁰ 在碱溶液中分解的方程式。

第 7 题 (2 分) 配合物的组成及稳定常数的测定

在水溶液中，Fe²⁺ 离子与某中性芳香配体 L 发生如下反应：



将一定浓度的 Fe²⁺ 与 L 溶液按一定比例混合，配制成一系列浓度比 ($c_{\text{Fe}}:c_{\text{L}}$) 变化但总分析浓度 ($c_{\text{Fe}} + c_{\text{L}}$) 保持恒定的溶液。以 510 nm (配合物 FeL_n²⁺ 的最大吸收波长，Fe²⁺ 与 L 在此吸收很弱) 为工作波长，使用紫外-可见分光光度计得到系列溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标， $n_{\text{Fe}}/(n_{\text{Fe}} + n_{\text{L}})$ 为横坐标作图，如下所示。



$$\text{Line 1 : } y = 2.255 \pm 0.04071 x - 0.0025 \pm 0.004 \quad (R = 0.9987)$$

$$\text{Line 2 : } y = -0.7454 \pm 0.00956 x + 0.7451 \pm 0.007 \quad (R = 0.9988)$$

7-1 根据所给数据，写出络离子 FeL_n²⁺ 中 n 的值。

7-2 吸光度散点图呈现两条直线分布且斜率不同（取绝对值后），为什么？

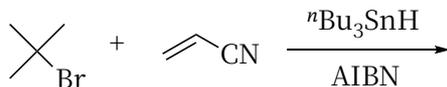
7-3 实测吸光度最高点 A₂ (0.551) 与两线交点 A₁ (0.560) 并不相同，为什么？写出配合物解离度 α 的表达式（用吸光度表达）。

7-4 设吸光度最高点络离子 FeL_n²⁺ 的分析浓度为 c₀，导出络离子 FeL_n²⁺ K_f 的表达式。

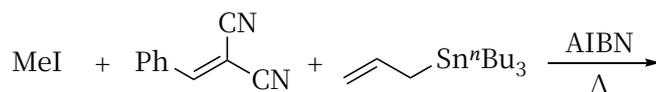
7-5 已知 A₂ 处所对应的实验中，混合前 Fe²⁺ 的浓度为 2.00 × 10⁻⁴ mol L⁻¹，计算配离子的 K_f。

第 8 题 (7 分) 完成反应式

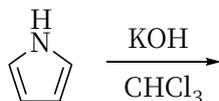
8-1



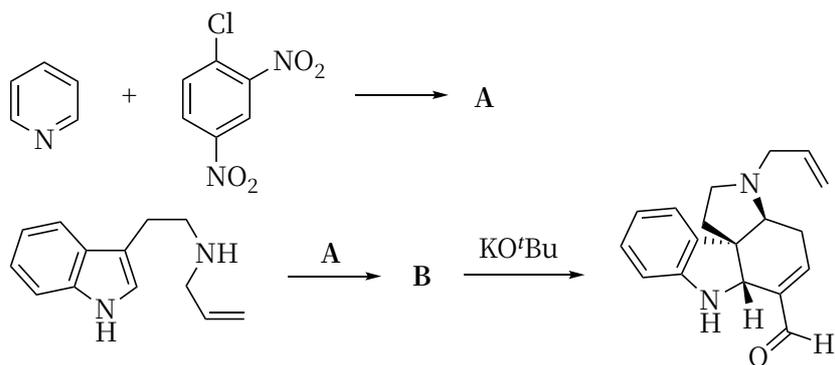
8-2



8-3 产物中有一个氯

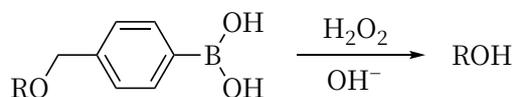


8-4 请画出 A 和 B 的结构。

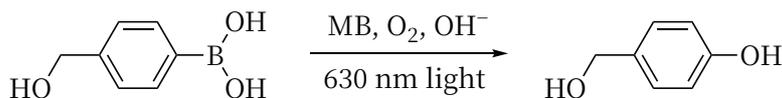


第9题 (18分) 硼酸化学

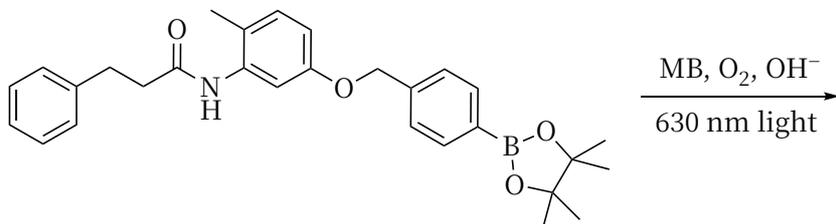
9-1 人体内硼酸酯和肿瘤产生的 H_2O_2 反应释放药物。画出以下反应产物 (R 为药物结构部分)，并书写反应机理。



9-2 该反应由于肿瘤产生的过氧化氢较少无法快速进行。开发了光化学使硼酸酯反应的方法：MB 是亚甲基蓝 (光敏剂)，其激发态可接受带负电荷的基团的单电子形成 $MB^{\cdot-}$ 与基团自由基。写出下列反应的关键中间体 (氧气是双自由基，肿瘤中有很多 H 给体)。

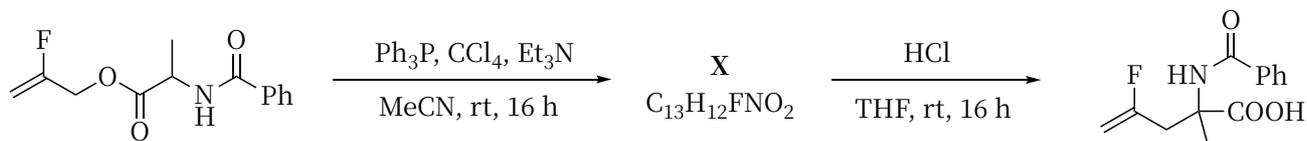


9-3 画出反应产物。

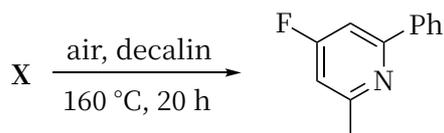


第10题 (24分) 重排反应

10-1 给以下反应提供合理的关键中间体。



10-2 给以下反应提供合理的关键中间体 (decalin 为十氢萘，作溶剂)。



第11题 (21分) 天然产物合成化学

以下合成了木质气味剂草蓁酮。月桂烯和另一底物在手性催化剂作用下形成中间体 A，再加入 1 当量 $HClO_4$ 得到较稳定中间体 B；B 继续转化得到右旋草蓁酮。请画出 A 和 B 的结构式 (不要求立体化学)，并给出从 A 转化成草蓁酮的合理反应机理。

