

第 38 届中国化学奥林匹克（决赛）试题解析一

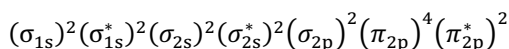
(2024 年 10 月 26 日 14:00-18:00 广州)

第 1 题 (14 分, 5%) 蚯蚓血红蛋白

分析与解答

1-1 本题考查同核双原子分子轨道, 并借用 O_2 物种的拉曼光谱, 考查红外光谱 (伸缩振动) 的知识。

1-1-1 氧气的分子轨道排布可写为:

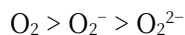


或标记出组合形成分子轨道的原子轨道, 例如 $(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2$, 或写为: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ 。本题关键在于不要漏掉 1s 电子组合形成的分子轨道, 并标记出成键或反键轨道。

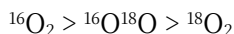
随着电子填入 π 反键轨道, 键级依次降低。 O_2 、 O_2^- 以及 O_2^{2-} 的键级依次为 2、1.5、1。

1-1-2 同位素对键能影响非常小, 可只考虑质量对频率的影响。采用弹簧振子模型, 对于双原子分子, 振动频率

$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, 其中 k 为劲度系数, μ 为约化质量 ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$)。因此键级越大, 振动越快, 波数越大。所以顺序为:



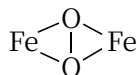
1-1-3 约化质量越大, 频率越低, 波数越小。所以顺序为:



1-2 本题考查光的能量与波长之间的关系, $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, 因此有: $\lambda = \frac{hc}{E}$

$$\lambda = 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 \div (2.480 \times 1.602 \times 10^{-19}) = 5.000 \times 10^{-7} \text{ m} = 500.0 \text{ nm}$$

1-3 本题的关键是认真读题, 不要看到 Fe_2O_2 就开始写结构。 HrO_2 在 844 cm^{-1} 有 Raman 峰, 结合 1-1 的信息以及 1-1-2 的结论, 可知 O_2 存在形式为 O_2^{2-} 。我们可以推测, 蚯蚓血红蛋白中正价的 Fe 与 O_2^{2-} 以配位键结合, 考虑到 Fe 正离子之间的排斥, 结构中不应该出现 Fe—Fe 键。要让 Fe \cdots Fe 距离最短, 其结构只能为:



在本题中要注意红外活性和拉曼活性的区别。如果某个振动模式能引起偶极矩变化, 则其具有红外活性。例如有机化学中羰基 C=O 的伸缩振动, 在 1700 cm^{-1} 附近具有特征峰。而某个振动模式能导致分子极化率变化, 那么将具有拉曼活性。所以拉曼光谱通常用于检测对称性较高, 含非极性键的物质上, 例如碳材料 (石墨烯、碳纳米管等)。所以 1-3 画出两个 O 原子化学环境不相同的结构将不得分。

评注

作为整套试卷的第一题, 本题难度略低于初赛要求, 也是为了减少给考生带来的心理压力。分子轨道的考察, 属于中等频次考点, 往往提示非常明显, 一般都结合同核分子不同价态的键长, 键能, 键级考察。但本题要得到满分并不简单, 细节没注意到就可能丢分。还有些学生对 Fe_2O_2 的结构画蛇添足, 想太多反而拿不到分。

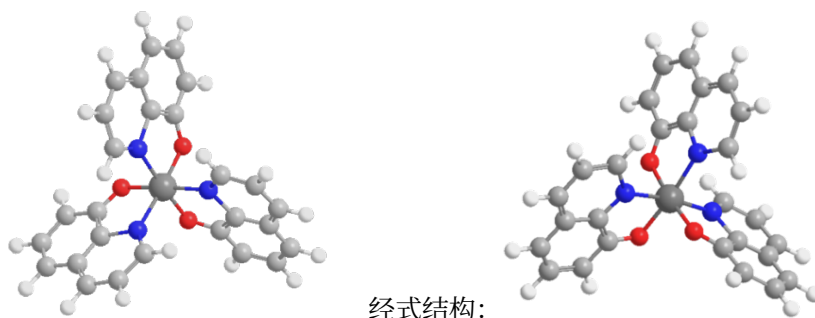
第 2 题 (15 分, 5%) 多彩的铝配合物

分析与解答

三(8-羟基喹啉)合铝(AlQ_3)是最早研究的 OLED 材料之一, 1987 年 Kodak 公司的邓青云博士以 AlQ_3 为发光层制造了首个具有实用价值的 OLED 器件。随着近 40 年科技的发展, OLED 已变得非常普及。现在绝大多数的手机均采用 OLED 面板。8-羟基喹啉本身并不发光, 因为分子结构柔性高, 导致激发态以非辐射跃迁的方式回

到基态。当其与 Al^{3+} 配位后，配体刚性增加，抑制了非辐射跃迁。铝中心的引入同时降低了 $\pi-\pi^*$ 跃迁的能量差，使得发射波长落在可见光（绿色）范围中。

2-1 8-羟基喹啉是为不对称的双齿配体，形成的 AlQ_3 配合物有面式和经式两种异构体，如下图所示。经式结构不具有镜面、旋转轴，仅有恒等操作，为 C_1 点群（注意不是 E 点群）。而面式异构体具有 C_3 轴，在下图中， C_3 轴垂直于纸面经过 Al 原子。部分同学会与 $[Co(en)_3]^{3+}$ 类比，认为是 D_3 点群。但由于 8-羟基喹啉的不对称，其没有其他副轴，所以为 C_3 点群。



面式结构:

经式结构:

2-2 键长取决于几个因素：键能大小（同周期）、半径大小（不同周期）、杂化方式（同元素）等。对于本题中 Al-N 和 Al-O 距离比较，应从 O 的电负性更大，Al-O 键能更大，键长更短的角度考虑。

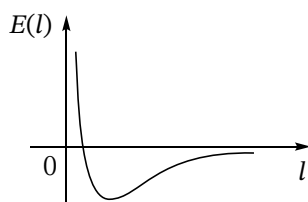
(AQ2-1) 比较乙炔、乙烯和乙烷中 C—H 键键长。

(AQ2-2) 比较 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 中 X—O 键键长。

2-3 本题虽然考查兰纳-琼斯势(L-J 势)，但不需要学生对其有所了解，只需读题并通过给定的信息推导即可。L-J 势是模拟两个电中性分子之间相互作用的一个简单的数学模型，观察题目给的公式：

$$E(l) = \frac{a}{l^{12}} - \frac{b}{l^6}$$

当 l 从正值趋近于 0 时， $\frac{a}{l^{12}} \gg \frac{b}{l^6} \gg 0$ ， E 会以很快的速度增长。而 $l \rightarrow \infty$ 时，两项都趋近于 0，且后项比前项更大，所以整体从负值趋向于 0。关系图应该为：



注意几个要素：横坐标和纵坐标、零点位置，曲线趋势，缺一不可。

当分子距离处于（2 倍）van der Waals 半径下，系统能量最低。此时一阶导为 0，所以：

$$\frac{dE}{dl} = \frac{6b}{l^7} - \frac{12a}{l^{13}} = 0$$

可得 $l = \sqrt[6]{2a/b}$ ，所以 van der Waals 半径 r 为：

$$r = \frac{\sqrt[6]{2a/b}}{2}$$

AlQ_3 的三个配体互相错开，能显著增加分子的 van der Waals 半径。这对于 AlQ_3 的荧光性能有帮助，可以减少分子间的相互作用导致的能量传递或者淬灭效应。L-J 势有其他不同于本题所给公式的写法，例如：

$$E(l) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{l} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{l} \right)^6 \right]$$

其中 ε 是最低势能， σ 是相互作用势能为 0 时的距离。

(AQ2-3) 读者可以自己尝试用 ε 和 d （2 倍 van der Waals 半径）来表示 $E(l)$ 。

2-4 本题是一道密度计算题。晶体为三斜晶系，其晶胞体积公式较复杂（下式平方根项）：

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{ZM}{N_A abc} \div \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$= \frac{2 \times 459.4 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23} \times 6.181 \times 13.27 \times 14.43 \times 10^{-30} \div \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$$

$$= 1418 \text{ kg m}^{-3}, \text{ 即 } 1.418 \text{ g cm}^{-3}.$$

2-5 本质上该题考查电子效应对应于荧光发射的影响。根据题意，改变配体能调节 AlQ_3 衍生物分子的发射光谱，因此其荧光发射是来自于具有共轭体系的配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。观察五个配体分子结构，取代基甲氧基和二甲亚胺基皆为给电子基团，可增加羟基喹啉的电子密度，提高 HOMO 的能量，导致激发态到基态能量差下降，发射波长变长。反之亦然。

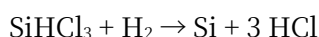
因此顺序为 $A > D > E$ 。由于 B 和 C 存在吡啶或三嗪结构，氮原子具有吸电子效应，会降低发射波长。尽管取代基 C 有三个间位的甲氧基，但三嗪环仍然为主导因素。因此波长顺序为： $E > B > C$ 。

综上，波长顺序为 $A > D > E > B > C$ 。

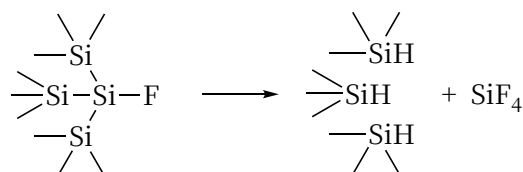
第 3 题 (29 分, 10%) 硅基材料

分析与解答

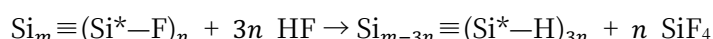
3-1 高纯 SiHCl_3 气体与 H_2 反应获得高纯硅，这是教科书上有的反应：



3-2 本题关键在于读题，并理解题目的意思。 $\text{Si}_m \equiv (\text{Si}^*-\text{F})_n$ 与 HF 反应生成表面含 Si^*-H 的产物。看起来发生了还原反应，但显然 HF 不可能是还原剂。因此实际反应使得部分 Si 原子氧化进入溶液中。断裂的 $\text{Si}-\text{Si}^*$ 键变成了 $\text{Si}-\text{H}$ 。另外题干告知表面的 Si^* 与 3 个内部的 Si 成键，我们可以将反应表示为：

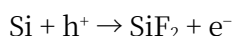


共有 n 个 Si 进入溶液中，产物是 SiF_4 。同时产生 $3n$ 个新的表面 Si 原子。根据题目要求，反应方程式应当写成：



3-3 高纯硅是本征半导体，但其中掺杂了缺电子原子（如 B）后，就会变为 p 型半导体。若掺杂了富电子原子（如 P），则变为 n 型半导体。这两种半导体的载流子不一样，一个为空穴 (h^+)，另一个为电子 (e^-)。

3-3-1 对于阳极发生的产生 SiF_2 的电极反应，通过题干信息，我们可先写出部分的方程式：

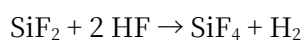


将其补充完整并配平：



本次考试评分标准要求特别注明 $x < 2$ ，笔者认为没有太大必要，因为 x 是题干给定的值。不过介于今年的情况，建议下次遇到这类问题，一律多写几个字。

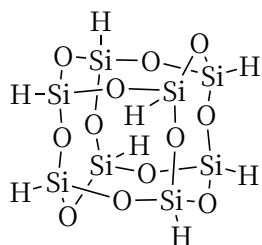
接下来是 SiF_2 中间体与 HF 反应进入溶液，考虑到该中间体的活性，其可以直接反应放出氢气：



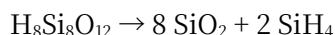
3-3-2 多孔硅的生成需要消耗空穴，而掺杂的缺电子原子数量是有限的，空穴也是有限的。因此其深度不会随着时间增加而增加。一旦空穴消耗完，接下来表面突出部分更容易被电解氧化，即发生电抛光过程。

3-4 本题考查高对称性的分子结构。高对称的分子其原子数是有规律的。例如 T_h 群的分子 P_4O_6 和 P_4O_{10} ，其原子数为4和6的组合。因为四面体具有4个顶点和6个棱。 O_h 群的分子 C_8H_8 、 $[MCl_6]$ ，其原子数为6、8、12的组合，因为立方体具有8个顶点、6个面、12个棱。

3-4-1 已知 $H_8Si_8O_{12}$ 可由 $HSi(OCH_3)_3$ 水解得到，所以Si的成键方式为 $H-Si(-O)_3$ 。其结构由立方体结构衍生而出，立方体结构具有4个 C_3 轴，实际分子可能由于骨架变形而失去部分对称性，符合题目要求：



3-4-2 通过热重数据可知，每个 $H_8Si_8O_{12}$ 将失去64 u的质量。考虑到还原性物质热分解失去2分子 O_2 是不太可能的，所以失去的是2分子 SiH_4 ，残留物为 SiO_2 。反应方程式为：



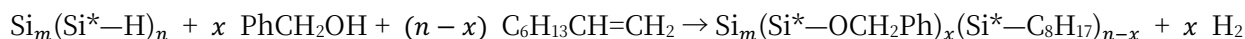
3-4-3 美国科学家巴文迪、布鲁斯以及俄罗斯科学家埃基莫夫，因对量子点的研究，获得了2023年的诺贝尔化学奖。量子点是一类半导体纳米粒子，量子效应让量子点的光学或电学性质与大块的物质不同。例如块状的硅晶体无法产生荧光，但硅量子点可以。

3-4-3-1 量子点表面用辛基修饰后，体系变得均一透明。透明的分散系为溶液或者胶体，要溶解硅单质需要的条件应当为HF溶液。所以硅纳米颗粒以胶体的形式被分散在了溶液中。体系变均一透明的理由为：相似相溶，量子点表面用辛基修饰后易分散在非极性溶剂中。

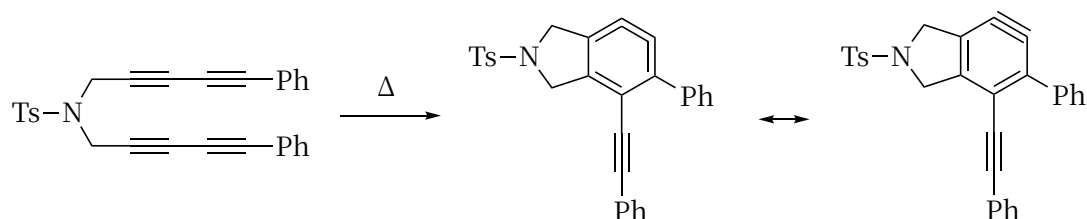
科学家经常用表面修饰的方法稳定胶体颗粒，例如金纳米粒子可用辛硫醇官能化。

3-4-3-2 由于硅纳米粒子的核心并未破坏，所以分散的物质为纳米颗粒，属于胶体，能产生丁达尔效应。

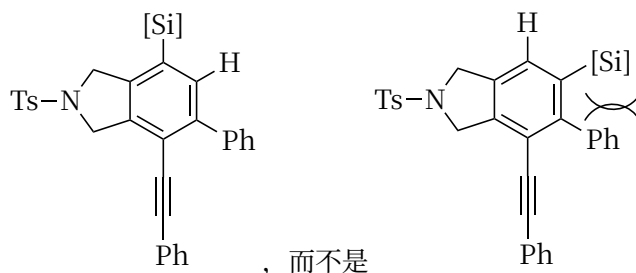
3-4-3-3 本题要考虑两种反应的产物，题干已经告知， $Si-H$ 与辛烯反应结果为 $Si-(CH_2)_7CH_3$ 。 $Si-H$ 与 $PhCH_2OH$ 反应产物应当为 $Si-OCH_2Ph$ 以及 H_2 ，因为硅是亲氧元素。所以反应方程式：



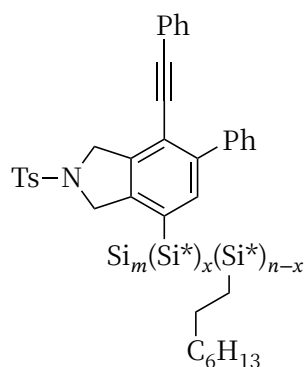
3-4-3-4 本题借助硅量子点考查有机化学内容。题干告知共轭炔在加热条件下发生Diels-Alder反应产生苯炔中间体：



接下来，苯炔与部分 Si^*-H 发生加成反应，考虑到苯基的位阻效应，产物为：



剩下未反应的 Si^*-H 与辛烯反应，所以最终产物 **B** 的结构应该写成：

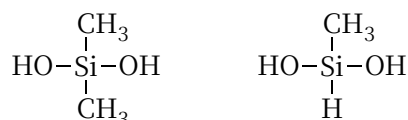


3-5 本题继续借助硅元素考查有机化学知识，硅在有机化学中主要以保护基，以及一些化学试剂的角色出现，大家应该对其很熟悉。

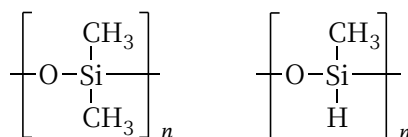
3-5-1 依题目意思， CH_3Cl 与 Si 反应生成 x 个 $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ 、 y 个 $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$ 以及 y 个 SiCl_3CH_3 。方程式为：



3-5-2 本题考查聚硅酮的结构。水解通常为含卤素的键断裂，反应为断裂 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键生成 $\text{Si}-\text{O}$ 键，类似于 SiCl_4 的水解，中间产物为：

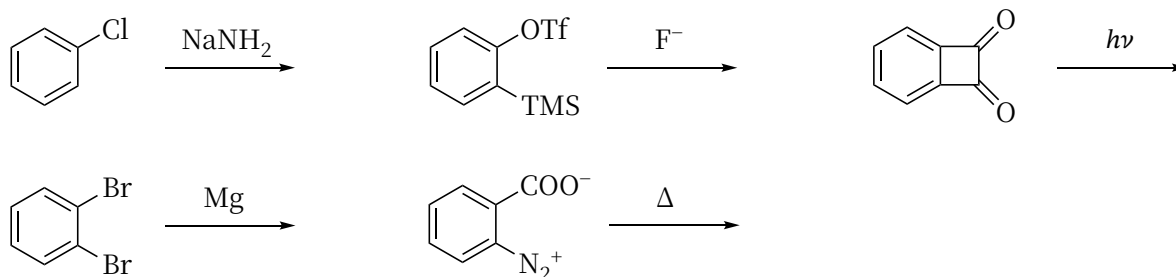


接下来羟基之间相互缩合脱水，形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 长链：



聚硅酮的产品包括硅油、硅橡胶。硅油是非常常用的导热液体，其基本没有挥发性，可用于有机实验室的油浴设备。硅橡胶在很宽的温度范围都具有弹力，而普通的橡胶在低温下会玻璃化，变脆失去弹性。空间站与宇宙飞船对接用的密封圈就是使用硅橡胶制成的，其能在低温下工作。

3-5-3 苯炔的合成有多种方式：

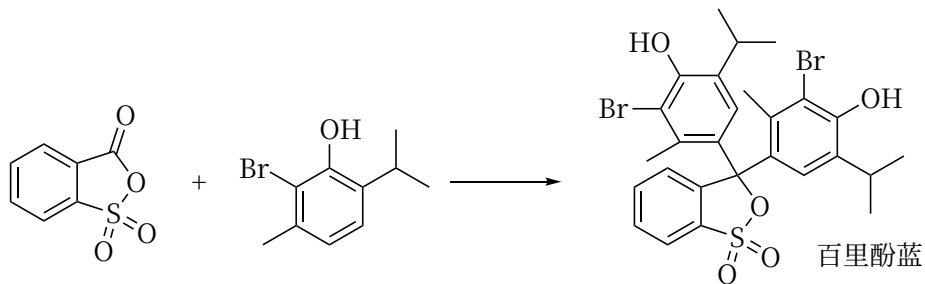
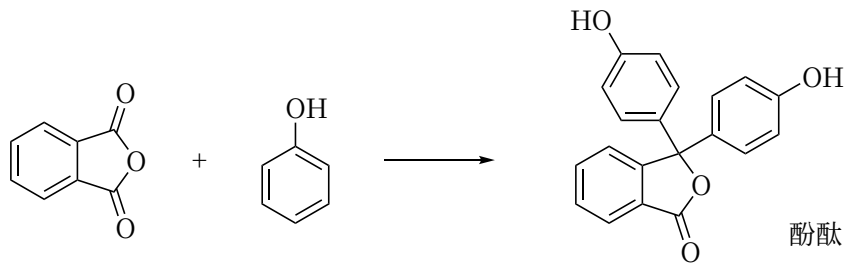


若通过 Kobayashi 苯炔合成法，引入的 F^- 会与 PHMS 反应断开聚合物。类似于醇使用硅保护基（如 TMS、TBS）保护后脱保护。因此不能选用该方法。

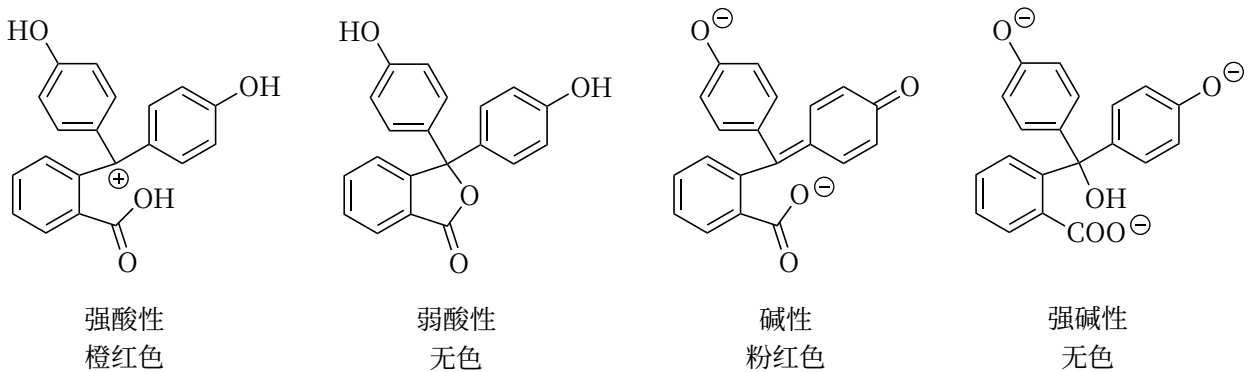
第 4 题 (29 分, 9%) 分光光度法测量平衡常数

分析与解答

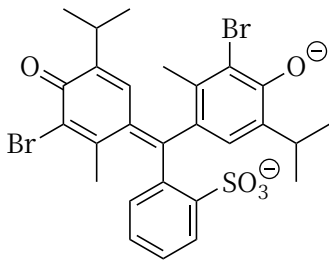
4-1 百里酚蓝、酚酞等物质具有类似的结构，其可由对应的酸酐与酚缩合得到：



在强酸性、酸性、碱性、强碱性下，这类化合物的存在形式不同。以酚酞为例：



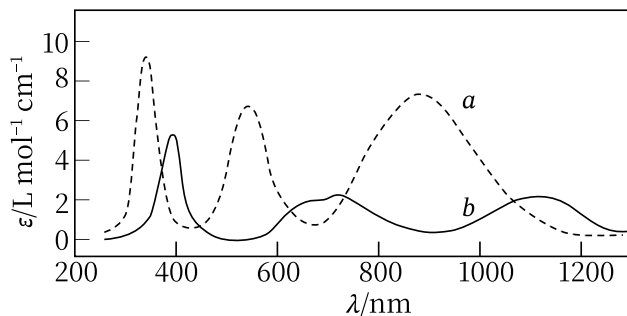
4-1-1 In^{2-} 呈蓝色，其结构为：



在转变过程中，共轭体系增大。

4-1-2 显然，绿色来源于蓝色与黄色的混合，因为中性条件下 In^{2-} 和 HIn^- 均存在。

4-1-3 本题有两种思考方式，第一是考虑到 453 nm 为蓝光，对应的互补色为黄色。第二是通过蓝色的 In^{2-} 具有更大的共轭体系，其吸收波长变长，摩尔吸收系数增加。所以蓝色对应的为虚线。



(AQ4-1) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 的光谱如上, 指出虚线a对应的物质。

4-1-4 读题可知, 酸式指示剂 HIn^- 在 450 nm 处有吸收, 616 nm 处无吸收。而碱式 In^{2-} 在 616 nm 处有吸收, 450 nm 处基本无吸收, 可以忽略。这是一个典型的通过双波长光度法, 测混合物含量的问题。

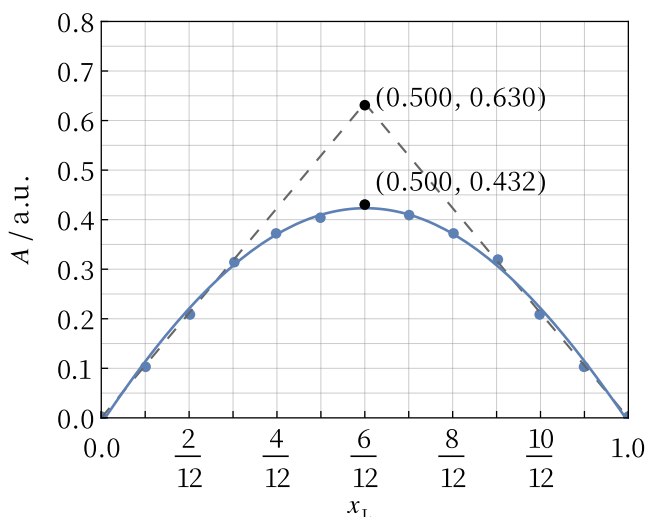
假定 In 物种的总浓度为 1 单位, 那么绿色溶液中含有 $0.177 \div 0.388 = 0.456$ 单位的 In^{2-} , 以及 $0.100 \div 0.154 = 0.643$ 单位的 HIn^- 。

根据 K_a 的定义, 有 $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}]}{[\text{HIn}]} = 10^{-7} \times 0.456 \div 0.643 = 7.1 \times 10^{-8}$

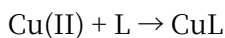
4-2 读题可知, 这是一个等摩尔法测定配合物稳定常数的问题, $\text{Cu}(\text{II})$ 和 L 的总浓度保持在 0.0500 M 不变。横坐标为配体的摩尔分数 x_L , 纵坐标为吸光度 A。吸光度在等摩尔时达到最大, 为 0.432, 表明 $\text{Cu}(\text{II}):L = 1:1$ 。

在网格中将 13 组数据点绘制出来后, 用平滑曲线拟合出 $A-x_L$ 曲线。在 $\text{Cu}(\text{II}):L = 1:1$ 时, 由于络合物没有 100% 生成, 实际测定出的吸光度要低于理论结果。若稳定常数 K_f 无限大, $A-x_L$ 曲线的形状应当是两条直线, 在 $(0.5, A_{\max})$ 处相交。 A_{\max} 的值可通过最开始的和最后的几组数据外推得到, 使用数据 1、2、3 时, $A_{\max} = 0.633$ 。使用数据 11、12、13、14 时, $A_{\max} = 0.629$ 。因此 A_{\max} 可认为约为 0.630。

不建议使用作图法对其外推, 很容易造成较大的误差, 可以先计算出结果再做图。图形如下:



通过 $A_{\max}:A_7$ 可知, $0.432/0.630 = 68.5\%$ 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 与 L 结合, 剩下 31.5% 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 以及 L 游离。写出反应方程式:



在定容后, $\text{Cu}(\text{II})$ 总浓度为 0.0120 M, 所以 $[\text{CuL}] = 8.22 \text{ mM}$, $[\text{Cu}(\text{II})] = [\text{L}] = 3.78 \text{ mM}$ 。因此可得

$$K_f = \frac{0.00822}{0.00378^2} = 5.7 \times 10^2$$

评注

本题主要考查分光光度法, 以及处理实验数据的能力。利用分光光度法来解决电离常数、配位离解常数等问题是分光光度法的最基本应用, 过去的 CChO 试题较少考查数据处理能力, 但这类题型在 IChO 中已有较多涉及, 本题的数据量不大, 如果学生对双波长法以及等摩尔法有了解, 能大大减少做题所需要的时间。

学生需要在掌握分光光度法的原理同时, 了解利用分光光度法的最基本应用。目前国产的可见分光光度计售价低廉, 学校有条件的情况下应当配备, 并指导学生完成基础分析化学实验中的常见实验并让学生按照要求处理数据, 有利于学生进一步加深对分光光度法的理解。第 29 届 ICHO 第 4 题和 1998 年 CChO 决赛第 5 题可供学生练习。

第5题 (53分, 17%) 过氧乙酸: 绿色环保型消毒剂

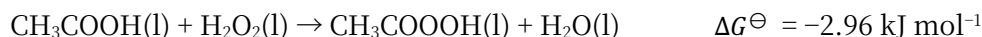
分析与解答

5-1 298.15 K 下, 水溶液中, AA 与 HP 反应生成 PAA:



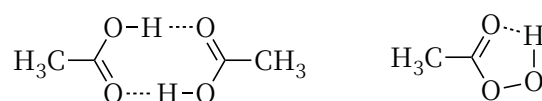
反应的 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K = -2.96 \text{ kJ mol}^{-1}$, 查表计算可知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{PAA}, \text{aq}) = -299.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

很巧合的一点是, 如果用 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ 生产 $\text{PAA}(\text{l})$, 该反应的 ΔG^\ominus 同样也为 $-2.96 \text{ kJ mol}^{-1}$:



题目并没明确说明 AA 与 HP 反应是在水溶液中进行的, 但也没有其他的方法可以计算出 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{PAA}, \text{aq})$ 。若学生错误认为纯液体的反应, 和水溶液的反应具有相同的 ΔG^\ominus , 由于本题为填空题, 尽管过程错误也能得分。

5-2 本题考查分子间力, 乙酸分子之间易通过分子间氢键形成二聚体或多聚链状结构, 而过氧乙酸则更易形成分子内氢键:

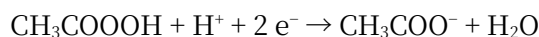


5-2-1 由于分子间作用更强, 乙酸沸点、熔点均高于过氧乙酸。乙酸极性更大, 在水中的亨利常数也更大。

5-2-2 如前所述, 为分子内氢键和分子间氢键的差异。本题需两点都答到, 因为 AA 和 PAA 均能形成氢键。

5-3 本题要拿全分有些难度, 焦磷酸根可以和金属离子络合, A 选项正确。硫酸钠没有任何作用, 排除 B。硫代硫酸钠易被氧化, 排除 C。E 是不溶于水的惰性有机物, 排除。F 是螯合剂, 正确。最难判断的是尿素, 尿素可以与过氧化物形成氢键并稳定之。例如尿素-过氧化氢加合物被称为 UHP, 是一种室温下稳定的白色固体, 在有机合成中常用作过氧化氢的温和、易处理的替代品。本题答案为 A、D、F。

5-4 本题为一道基础的电极电势计算。首先需要判断各物种的存在形式, 在 $\text{pH} = 7$ 时, 由 $\text{p}K_a$ 可知 PAA 以酸的形式存在, 而 AA 以酸根的形式存在。反应方程式为:



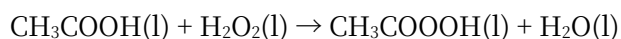
查表可知该反应的 $\Delta G^\ominus = -307.11 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E^\ominus = 1.591 \text{ V}$ 。

已知 $\text{pH} = 7$, 其他物种均为标态, 代入 Nernst 方程对 E^\ominus 修正:

$$E = E^\ominus - \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{c^\ominus}{c(\text{H}^+)} \right) = 1.384 \text{ V}$$

5-5 本题难度较低, 关键在于能否注意表格中 DAP 的数据为气态的。

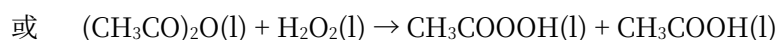
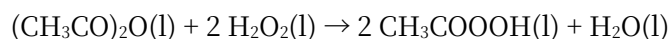
5-5-1 乙酸氧化法采用 AcOH 与 H_2O_2 反应制备 PAA, 由于只给了纯液体的 $\Delta_f H_m^\ominus$, 反应方程式为:



其 $\Delta G^\ominus = -2.96 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ominus = -1.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

该反应轻微放热, 条件温和, 比较安全。反应转化率不高, 需要想办法移去产生的 H_2O 。

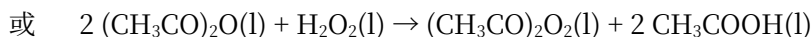
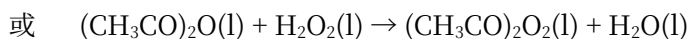
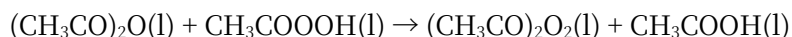
5-5-2 乙酸酐氧化法采用 Ac_2O 与 H_2O_2 反应制备 PAA, 反应方程式为:



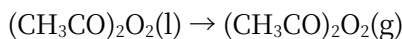
我们以第一个反应为例, 计算可知 $\Delta G^\ominus = -59.87 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ominus = -60.81 \text{ kJ mol}^{-1}$

该反应放热较多, 不太安全, 需要冷却设备。反应转化率高, 得到的 PAA 浓度较大。

5-5-3 有几种途径可以生成 DAP:



以第一个反应为例，由于题目没有直接给出 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2(\text{l})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ ，需要计算获得。我们已知 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ ，所以只需求出如下过程的 ΔG^\ominus ：



这是一个蒸发反应，通过 Clausius–Clapeyron 公式可算出反应的 ΔH^\ominus ：

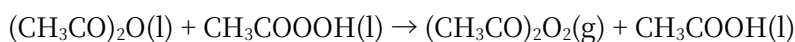
$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

代入数据，解得 $\Delta H^\ominus = 67.88 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。该反应的 ΔS^\ominus 可由 ΔH^\ominus 和沸点计算得出：

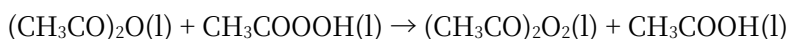
$$\Delta S^\ominus = \frac{\Delta H^\ominus}{T} = 172.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

因此在 298.15 K 下， $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2$ 气化的 $\Delta G^\ominus = 16.58 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

该反应的 ΔG^\ominus 查表可以得出：



其 $\Delta G^\ominus = 4.44 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，因此反应：



其 $\Delta G^\ominus = -12.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。因此生成 DAP 在热力学上是可行的。

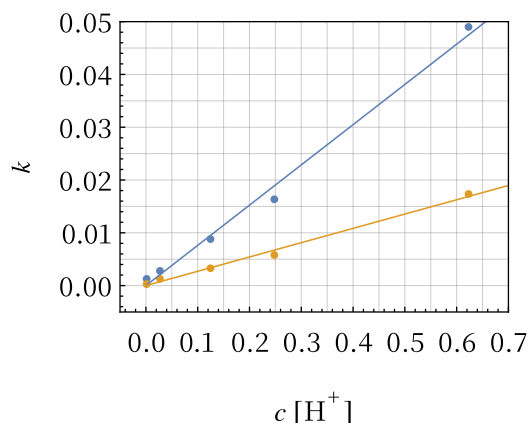
5-5-4 通过上述讨论，易得到结论：因为乙酸酐氧化法易生成 DAP，而 DAP 易分解，该工艺很危险。

5-6 本题考查反应动力学问题，虽然表格看起来数据量很大，但实际上只有特定的少数数据需要进行处理。

5-6-1 在 303.15 K 下， $k_{1\text{obs}}$ 、 $k_{2\text{obs}}$ 与 $c[\text{H}^+]$ 的数据可直接从表格中读出：

$k_{1\text{obs}}$	0.001040	0.002563	0.008575	0.016113	0.048969
$k_{2\text{obs}}$	0.000309	0.001265	0.003238	0.006000	0.017250
$c[\text{H}^+]$	0.0018	0.0250	0.1250	0.2500	0.6250

易观察到速率常数与 $c[\text{H}^+]$ 是正相关的。我们可假定速率常数与 $c[\text{H}^+]$ 成正比，对数据进行拟合（上方的为 $k_{1\text{obs}}$ ，下方的为 $k_{2\text{obs}}$ ）：



拟合结果表明， $k_{1\text{obs}}-c[\text{H}^+]$ 的斜率为 0.076， $R^2 = 0.992$ ， $k_{2\text{obs}}-c[\text{H}^+]$ 的斜率为 0.027， $R^2 = 0.994$ 。

因此 $k_1 = 0.0076 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ， $k_2 = 0.0027 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。

5-6-2 根据题意, PAA 的合成和水解反应对其所有反应物级数为 1, 而 $[H^+]$ 是定值, 所以正逆反应均为二级。因此有:

$$\text{正反应速率: } v^+ = k_{1\text{obs}}c(A)c(B)$$

$$\text{逆反应速率: } v^- = k_{2\text{obs}}c(C)c(D)$$

$$dc(B)/dt = k_{2\text{obs}}c(C)c(D) - k_{1\text{obs}}c(A)c(B)$$

$$dc(C)/dt = k_{1\text{obs}}c(A)c(B) - k_{2\text{obs}}c(C)c(D)$$

根据物料守恒, 有 $c(A) = c_0(A) - c(C)$, $c(D) = c_0(D) + c(C)$, 将其代入上述公式, 有:

$$\text{正反应速率: } v^+ = k_{1\text{obs}}c(B)[c_0(A) - c(C)]$$

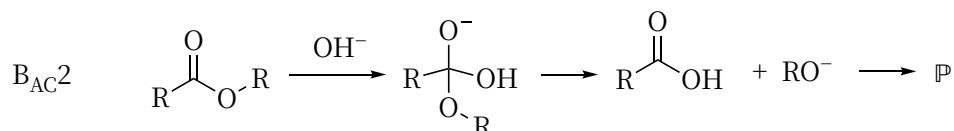
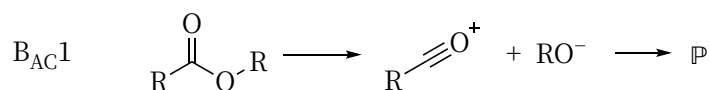
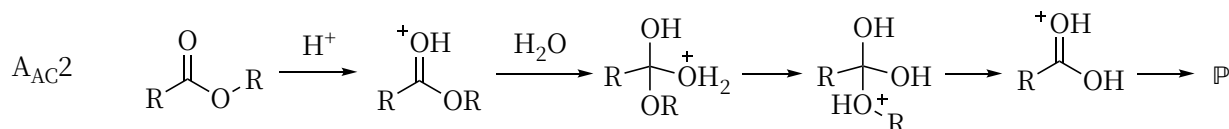
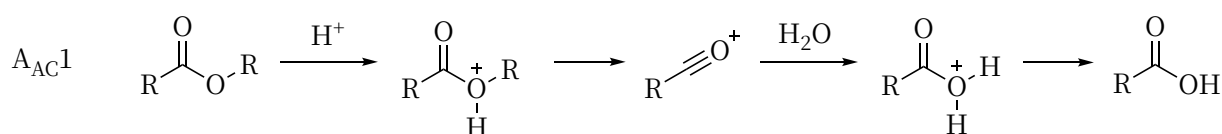
$$\text{逆反应速率: } v^- = k_{2\text{obs}}c(C)[c_0(D) + c(C)]$$

$$dc(B)/dt = k_{2\text{obs}}c(C)[c_0(D) + c(C)] - k_{1\text{obs}}c(B)[c_0(A) - c(C)]$$

$$dc(C)/dt = k_{1\text{obs}}c(B)[c_0(A) - c(C)] - k_{2\text{obs}}c(C)[c_0(D) + c(C)]$$

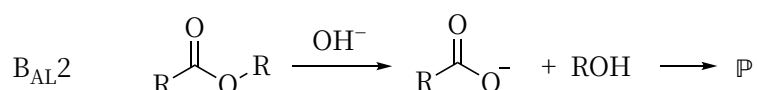
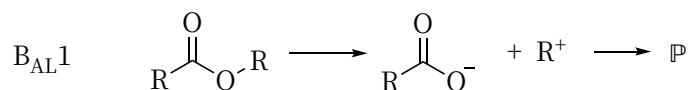
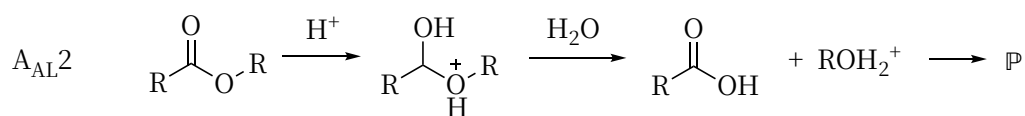
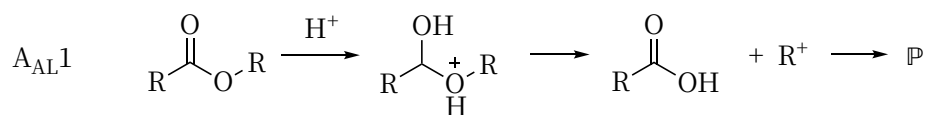
本题也可写出其他的符合要求的表达式, 例如认为 $c(C) = c_0(B) - c(B)$, 可以把公式替换为只含 B 的浓度作变量的表达式。

5-6-3 本题考查有机化学知识, 该反应机理类似酯的合成。Ingold 将酯的合成与水解分为 8 种机理, 除了 B_{AC1} 尚未发现, 剩下的 7 种均有在实验中观察到。其中最常见酸催化机理是 A_{AC2} , 最常见碱催化机理为 B_{AC2} 。有学生这一题写的是 A_{AC1} 机理, 这是错误的。 A_{AC1} 仅在羧酸位阻非常大的情况下出现, 例如 2,4,6-三甲基苯甲酸酯的反应。

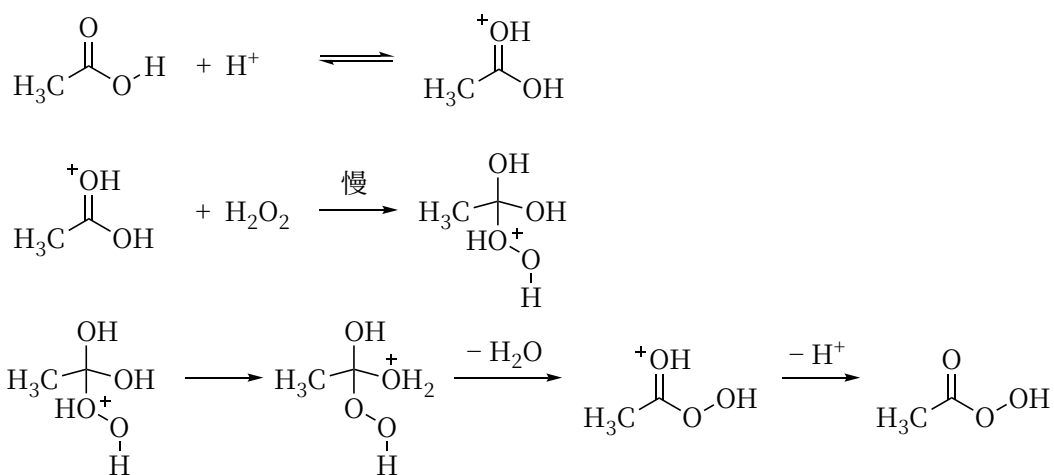


剩下的四种机理较为少见, A_{AL1} 和 B_{AL1} 涉及碳正离子的形成, 所以只有当烷基为三级、烯丙基或苄基的时候才容易发生, 且 B_{AL1} 要求溶液为中性或弱碱性, 否则反应会按其他机理进行。 A_{AL2} 和 B_{AL2} 极其少见, A_{AL2} 要求水作为亲核试剂, 在 γ -内酯的酸催化水解过程中有观察到。而 B_{AL2} 要求 OH^- 对烷基进行 S_N2 进攻, 其在 β -内酯的碱性水解中可观察到, 四元环张力释放有助于这一机理进行。也可以在 2,4,6-三叔丁基苯甲酸酯的水解中观察到, 巨大的位阻使得羰基难以被进攻。

(AQ5-1) 将少量 2,4,6-三甲基苯甲酸酯溶于纯硫酸, 其凝固点下降值为理论结果的 4 倍。请写出反应方程式解释之。



所以本题按 A_{AC2} 进行的机理如下:



第一步为快平衡，第二步为决速步。使用平衡假设得出结论更方便，若第一步平衡常数为 K_{eq} ，第二步速率常数为 k_2 ，那么有：

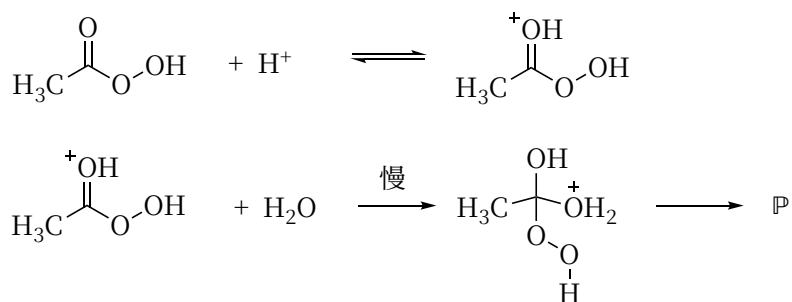
$$[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2] = K_{eq} [\text{AcOH}] [\text{H}^+]$$

正反应速率：

$$v^+ = k_2 [\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2] [\text{H}_2\text{O}_2] = K_{eq} k_2 [\text{H}^+] [\text{AcOH}] [\text{H}_2\text{O}_2] = k_{1\text{obs}} c(\text{A}) c(\text{B}) = k_{1\text{obs}} c(\text{B}) [c_0(\text{A}) - c(\text{C})]$$

其中 $k_{1\text{obs}} = k_1 [\text{H}^+]$ ， $k_1 = K_{eq} k_2$ 。结果与 5-6-2 一致。

如果再更进一步考虑，由于 A_{AC2} 机理每一步均为可逆的，写出逆反应的机理：



同样利用平衡假设，可以得出逆反应速率：

$$v^- = K_{eq}' k_2' [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}] [\text{AcOOH}] = k_{2\text{obs}} c(\text{C}) c(\text{D})$$

其结果也与 5-6-2 一致。

评注

本题主要考查热力学计算以及动力学速率方程。很多学生看到本题的两个表格可能会大量数据吓到，但实际上只有少数数据需要用来计算。最后一问考查基础的有机化学机理，难度不高。

第6题 (40分, 13%) IVB族元素化合物

分析与解答

6-1-1 从晶体结构可以看出，A有2个八配位原子，4个四配位原子，推测其组成为 $Ti_2P_4O_n$ 。此外还可以观察到部分O原子在面上，被两个晶胞共用。实际上结构中每个O都是2配位，O有 $(12+16)/2=14$ 个。所以其化学式为 TiP_2O_7 ，Ti为+4价，P为+5价。

6-1-2 已知B是由 TiO_2 与 $NH_4H_2PO_2$ 反应合成的，过程中产生的剧毒气体应当为 PH_3 。推测B为铵盐，其加热分解释放出 NH_3 (和其他产物) 得到A。由热重曲线表明B分解由99%失重至91.6%。因此一个 TiP_2O_7 (221.8 u) 对应17.9 u的失重。又知B中Ti为+3价，而A中Ti为+4。所以不难想到，B的化学式为 $TiNH_4P_2O_7$ 。

80°C干燥过的B中仍然含部分水 (其化学式可近似看成 $TiNH_4P_2O_7 \cdot 0.13H_2O$)，这部分水必定是与B结合的。结合B中含有的P—O—P结构，可知这部分水源于P—O—P水解产生的P—OH。

6-1-3 除了 NH_3 以外，另一个产物为 H_2 。方程式为：



6-1-4 放出 PH_3 气体，可看成是+1价的P歧化为-3以及+4.5。方程式为：



6-2 对于烯丙基卤代烃，通常的 S_N2 反应亲核试剂将进攻卤代碳原子，而 S_N2' 反应的进攻位点和离去基团的位置不同：



6-2-1 第一小问考查动力学方程推导，以及通过线性拟合判断动力学方程是否符合实验结果。由于题目并未指出 k_1 与 k_{-1} 的关系，且明确指出M1和M2为活性中间体，所以应当使用稳态近似进行推导。

对于机理一，有：

$$k_1[C] = [M1](k_{-1}[Pyr] + k_2[D])$$
$$v = k_2[D][M1] = k_1k_2[C][D] / (k_{-1}[Pyr] + k_2[D])$$

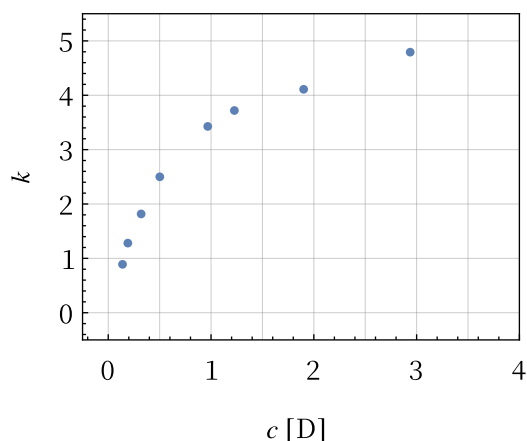
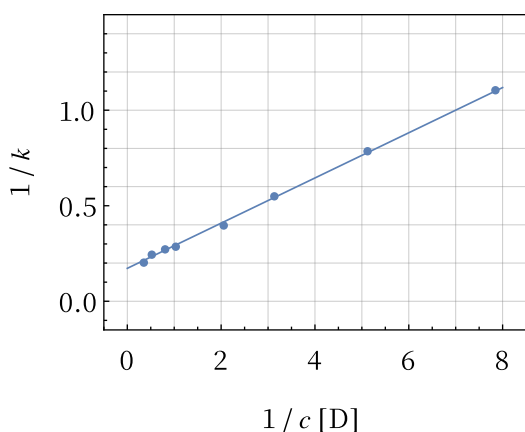
对于机理二，有：

$$k_1[C][D] = [M2][Cl^-](k_{-1} + k_2)$$
$$v = k_2[M2][Cl^-] = k_1k_2[C][D] / (k_{-1} + k_2)$$

由于需要判断何种机理更合理，我们需要将实验结果代入两个速率方程，看是否符合。对于机理一的速率方程，观察可知：

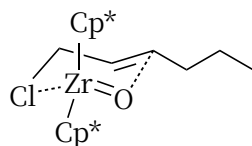
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_{obs}} = \frac{k_{-1}[Pyr] + k_2[D]}{k_1k_2[C][D]} = \frac{k_{-1}[Pyr]}{k_1k_2[C][D]} + \frac{k_2}{k_1k_2[C]}$$

因此在[Pyr]和[C]保持不变的情况下， $\frac{1}{k_{obs}}$ 与 $\frac{1}{[D]}$ 线性相关。拟合结果表明两者线性关系良好($R^2 = 0.999$)。同样的，对于机理二， k_{obs} 应当和[D]线性相关，拟合发现两者线性关系不好($R^2 = 0.85$)。

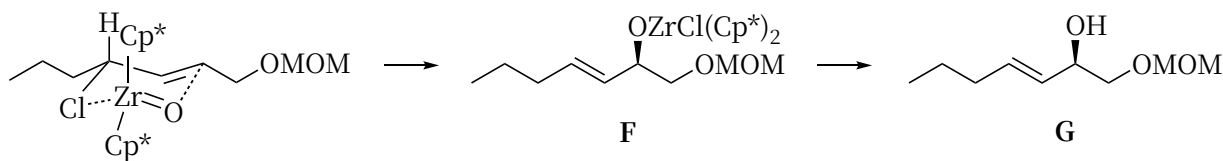


因此机理一更合理。

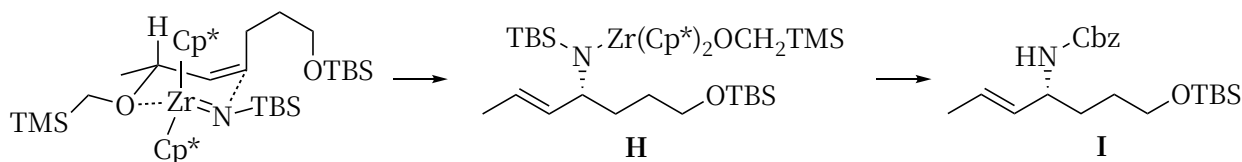
6-2-2 由于机理一更合理，所以反应的关键中间体为 **M1**。观察题干给出的反应，容易发现形成了 O—C 键，并形成了 Zr—Cl 键。可以推断出此类反应将按照六元环过渡态进行：



题目要求考虑立体化学，对于第一个反应，过渡态以及后续产物为：

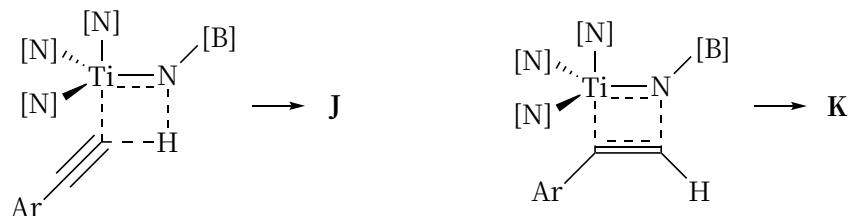


对于第二个反应，过渡态以及后续产物为：



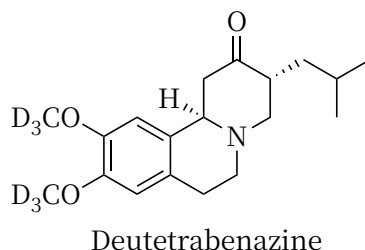
6-3 本题考查 Ti 络合物与炔的反应，难度不大。

6-3-1 阅读反应过程图，起始的 5 配位 Ti 络合物首先脱 Pyr 配体变为 4 配位含 Ti=N 结构的中间体，随后与炔反应，通过两个不同的路径得到 **J** 和 **K** 两个产物。其中 **J** 是炔对 Ti=N 加成的产物，而 **K** 是炔与 Ti=N 进行 [2+2] 的产物。所以可写出两个过渡态：



现在问题在于判断谁对应的 **TS-a-H**，谁对应 **TS-b-H**。有学生试图通过产物稳定性来判断，很可惜这种方法是无效的。尽管 **K** 中存在一个 Ti 参与四元环结构，对能量不利，但其也含有烯胺的共轭结构，是有利的。且 **J** 中炔是高能量的官能团。下一小问通过能量差异考查了动力学同位素效应，这是出题人的一种提示，告知学生应当从哪个方面着手进行判断，所以自然能注意到 **TS-b-H** 以及 **TS-b-D** 具有较大能量差异。说明 **TS-b-H** 过渡态涉及涉及到 C—H/D 的断裂，对应产物为 **J**，另一个过渡态对应 **K**。

6-3-2 动力学同位素效应是一种量子效应，较重的同位素具有更低的振动频率，通常需要更大的能量输入才能达到过渡态。某些药物中含有氘代分子，其能增强 C—H(D)的稳定性，改善药代动力学增加药物的作用时间。氘代丁苯那嗪是首个 FDA 批准的氘代药物，被用于治疗亨廷顿舞蹈症。氘代后可减少酶对其的 *o*-脱烷基化反应：

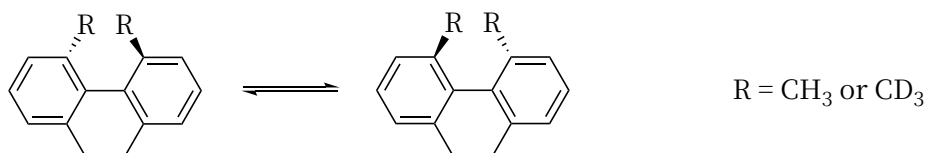


对于 KIE 的计算，我们应使用 Arrhenius 公式，假设 H/D 不影响指前因子， k_H 和 k_D 之差仅由活化能 E_a 决定。因此：

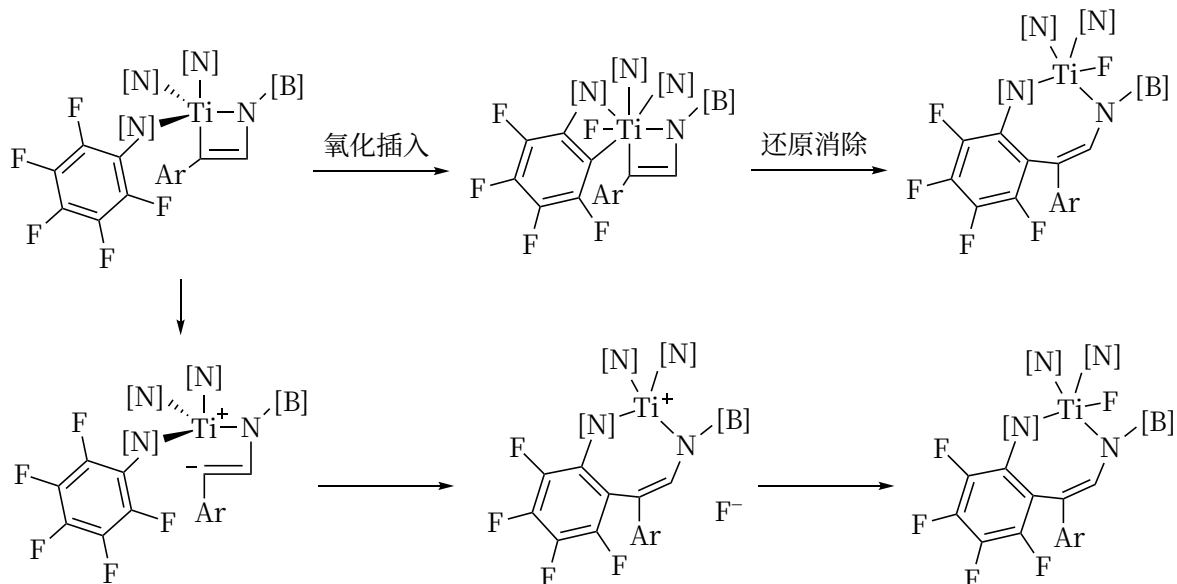
$$k_H:k_D = Ae^{\frac{-E_{a,H}}{RT}}:Ae^{\frac{-E_{a,D}}{RT}} = e^{\frac{E_{a,D}-E_{a,H}}{RT}}$$

所以对于 TS-a-H (K 的形成)，KIE = 1.18 (注意图中单位为 kcal，需要换算为 kJ)。对于 TS-b-H (J 的形成)，KIE = 4.57。

(AQ6-1) 空间同位素效应是一种不涉及断键的动力学效应。例如 9,10-二氢-4,5-二甲基菲的外消旋化。假定 D 和 H 具有完全相同的范德华半径，那何者的外消旋速度更快？给出理由。



6-3-3 由于题目告知形成了新的 Ti—F 键，以及 C—C。有两种可能性：1. Ti 对 C—F 氧化插入形成 Ti—F，然后还原消除形成 C—C，这是金属催化中很常见的机理。2. 分子异裂形成碳负离子，对五氟苯进行 S_NAr 取代，随后再形成 Ti—F：



两种思路都能得到正确的结果。

评注

本题分为三部分，可视作三个独立的问题。第一部份为无机化合物的合成过程，考查经典的晶体结构读图、无机反应方程式书写内容。第二部分涉及过渡金属络合物的动力学，要求学生判断实验数据是否符合推导出来的

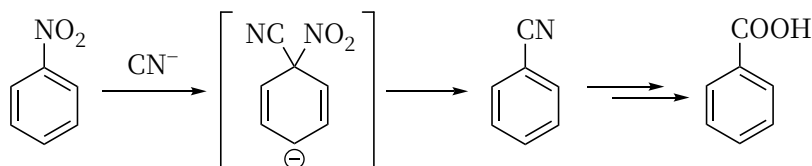
动力学方程。第三部份考查同位素动力学效应。和前面的试题一样，题目涉及无机、配位、有机、物化等多个领域，考查学生的综合能力。

第7题 (26分, 9%) von Richter 重排反应

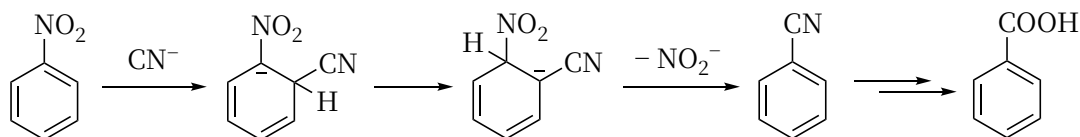
分析与解答

von Richter 重排在很多模拟题中出现过，该反应从 1871 年发现，到 1960 年提出正确机理，再到 1977 年后续实验的证明，足足花了 106 年。在试题解析开始前，我们先来了解一下历史：

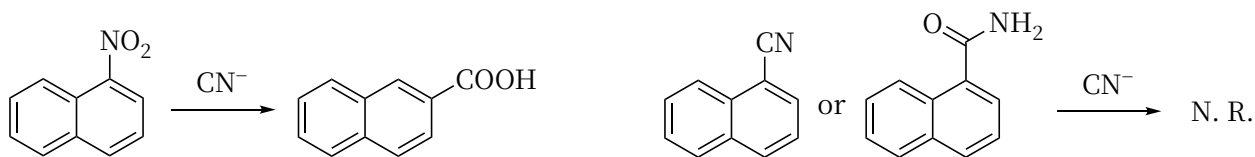
1871 年，Victor von Richter 用氰化物处理硝基苯，发现得到了苯甲酸。最早他以为这只是简单的取代反应，即 S_NAr 反应：



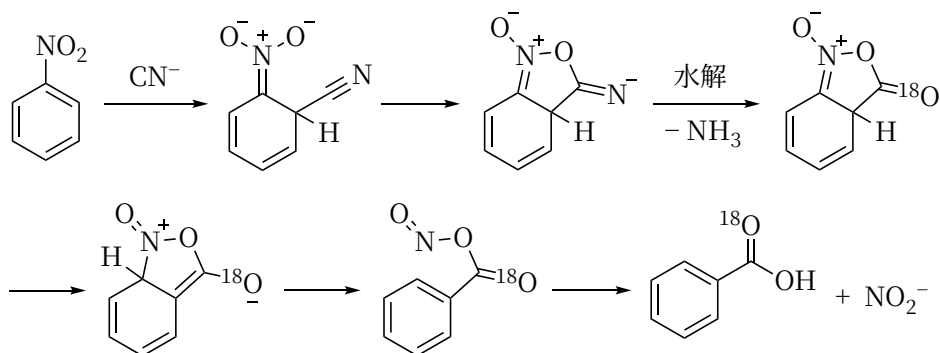
很快人们发现，羧基取代发生在硝基的邻位。考虑到硝基和氰基均为 EWG，有人提出质子转移的机理：



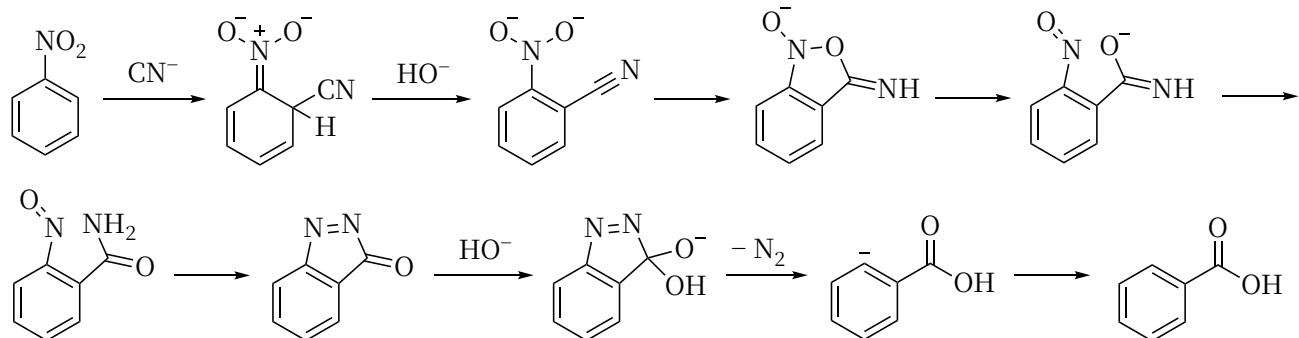
但以硝基萘作为反应物时，上述机理生成的中间产物萘甲腈在相同条件下无法水解为萘甲酸：



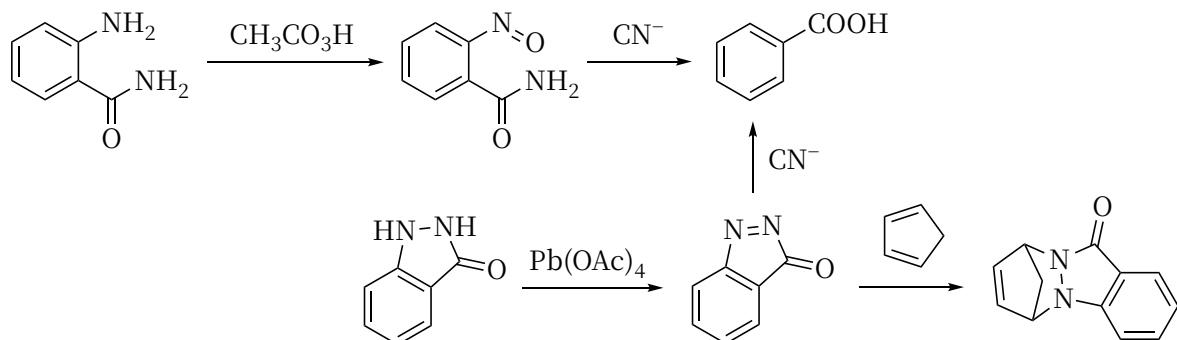
此外人们发现产物中亚硝酸根的含量极少，并测得反应产生了氮气。另外 ^{18}O 实验证明羧基中只有一个 O 来自溶剂。所以提出了新的机理：



但该机理被后续实验所否定。若往体系中添加 $^{15}NH_3$ ，没有得到含 ^{15}N 的 N_2 。同位素示踪实验证明 N_2 的两个 N 分别来自氰基和硝基。于是 1960 年，有科学家提出了如下的可能机理，涉及二氮烯中间产物：



这一机理被后续的实验证明是正确的。亚硝基酰胺和二氮烯中间产物均能与 CN^- 反应生成苯甲酸：

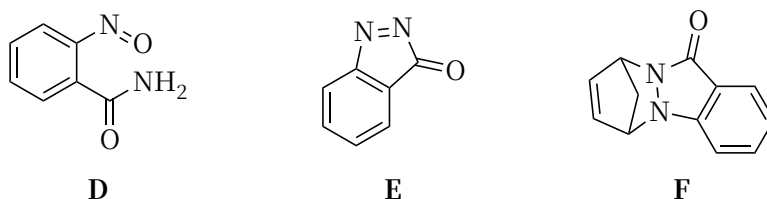


自此，关于 von Richter 反应的机理，这一百年悬案终于落幕。

7-1 要否定该机理，最好的方式是证明没有 NH_3 中间体产生。有些学生会想到往其中添加 $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ 来捕获 NH_3 。但请注意，没有证据表明该条件下 NH_3 能与 NO_2^- 反应产生 N_2 。事实上，酸性条件下亚硝酸才能快速与氨发生反应，而碱性条件下两者可以共存。

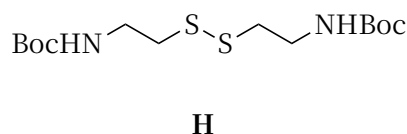
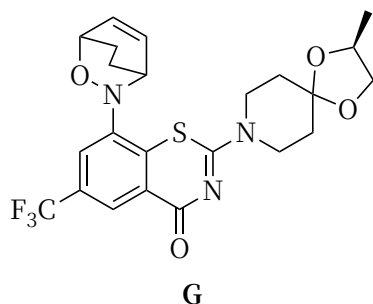
因此本题答案为加入 $^{15}\text{NH}_3$ ，由于 von Richter 反应产物为 N_2 ，若 NH_3 为中间体，必定能产生 ^{15}NN 。

7-2 **D** 为亚硝基化合物，**E** 能与环戊二烯(66.10 u)反应生成 198.1 u 的化合物，而环戊二烯是很常用的双烯体，推测 **E** 与其发生 DA 反应，因此 **E** 的分子量为 132.0 u。而 **D** 的分子量为 150.1 u，两者相差 18 u，推测 **D** 脱水得到 **E** ($\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$)。**D** 的苯环为 2 取代，为 C_6H_4 ，**D** 含有亚硝基 NO ，所以剩下的官能团为 CONH_2 ，为酰胺。从而得出 **E** 为二氮烯：



7-3 接下来的试题考查类似 von Richter 反应的一些过程，可以预见会出现类似的中间体。

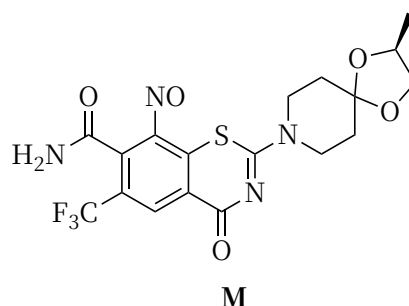
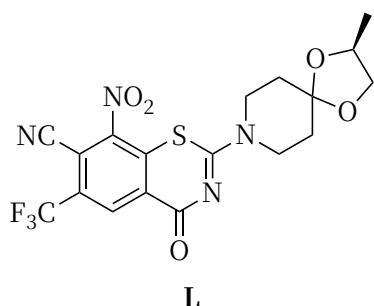
含有硝基的化合物 BTZ043 与硫醇反应，得到的中间产物可以被环己二烯(80.1 u)捕获。和 7-2 的环戊二烯一样，环己二烯也为常用的双烯体。硝基在反应中被还原，还原剂显然为硫醇，其氧化产物可能为二硫化物或磺酸。质谱结果表明产物 **H** 的分子量为 352.2，恰好为 $\text{BocNHC}_2\text{H}_4\text{SH}$ 的两倍少 2 个 H 原子，因此 **H** 为二硫化物。而 **G** 的分子量 495.2 恰好等于 BTZ043 分子量(431.1 u)加上环己二烯再减去一个 O。因此 **G** 为亚硝基与环己二烯 DA 反应的产物：



7-4 铺垫这么多之后，图穷匕见，熟悉的氰化钾又出现在了条件中。这个反应的产物为异噁唑。

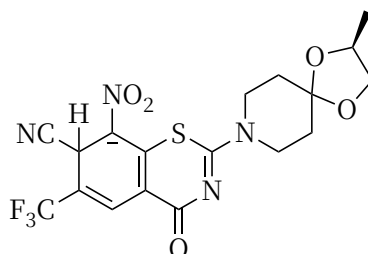
7-4-1 比较 **M** 和 BTZ043 的化学式，**M** 增加了 HCN。考虑到硝基在 von Richter 反应或 7-3 的反应中均会被还原为亚硝基，**M** 相比亚硝基的 BTZ043 增加了 HCNO，也就是将 Ar-H 变成了 -CONH₂。恰好 von Richter 反应的中间体也涉及亚硝基酰胺，说明这一猜测合理。

另一物质 **L** 的分子量相比 BTZ043 增加了 25，推测其为 Ar-H 变为 Ar-CN 的产物。因此两个物质的结构：



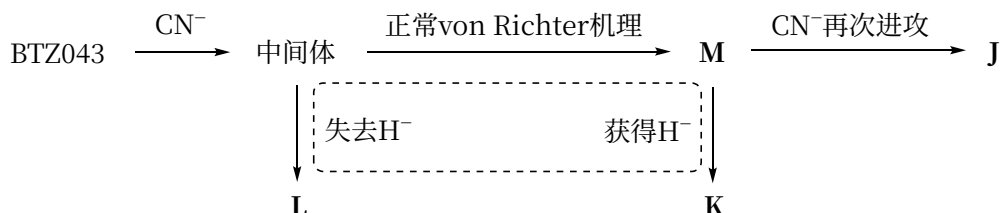
若认为 **L** 和 **M** 已形成异噁唑环，只要分子量、化学式正确且结构无明显错误也是合理的。

7-4-2 相比于原版 von Richter 反应中的中间体，**L** 是被氧化夺取氢负的产物。因此上一步的中间体系为：

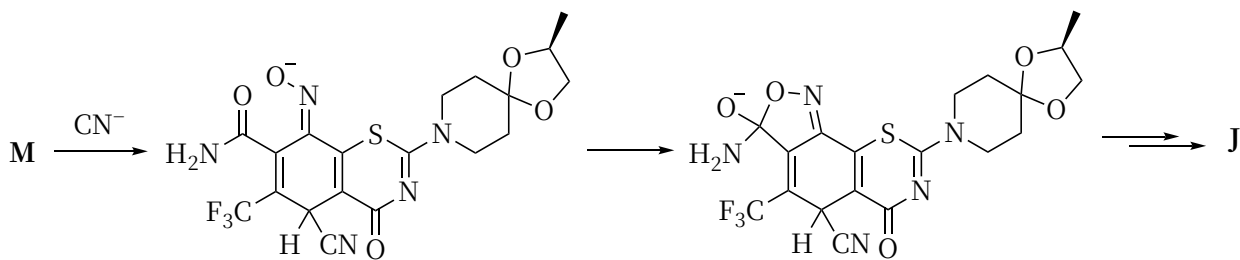


这也是 von Richter 反应机理的第一步。

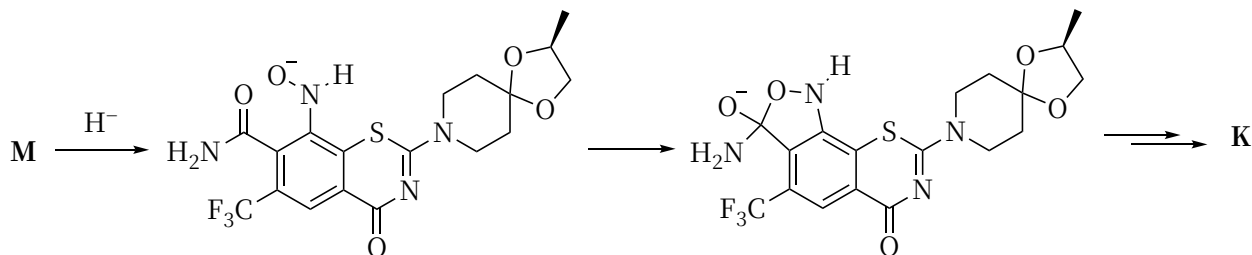
7-4-3 观察 **M** 和 **J** 的化学式，**K** 的 Ar-H 替换为 Ar-CN 即为 **J**，因此 **K** 是一个被还原的产物。考虑到 7-5 中的中间体要失去 H⁻ 才能变为 **L**，不难猜测整个过程如下：



所以我们让 CN⁻ 进攻 **M**，机理为：



7-4-4 而 M 被还原, 则得到 K:



评注

本题是围绕 von Richter 反应展开的, 后面的问题必定与 von Richter 反应的中间体有千丝万缕的联系。从中间体的角度对结构进行推测, 难度会大幅下降。

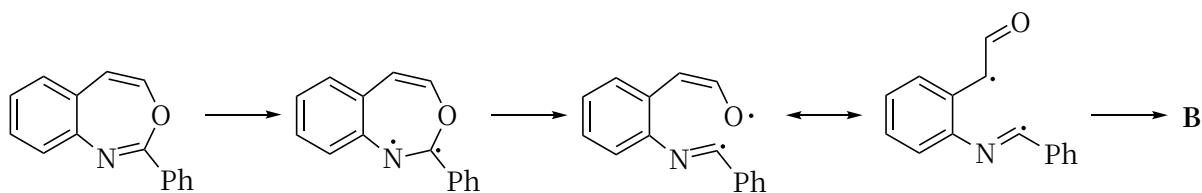
第 8 题 (24 分, 9%) 光化学反应与重排

分析与解答

Norrish 重排是非常经典的光化学自由基反应。其被用于很多有机物的合成反应中, 例如正十二面体烷。Norrish 重排有两种转化模式, 其中 Norrish-1 的结果是单键断裂, 产生两个自由基。而 Norrish-2 涉及到自由基抓氢, 最终单键断裂产生两个分子。

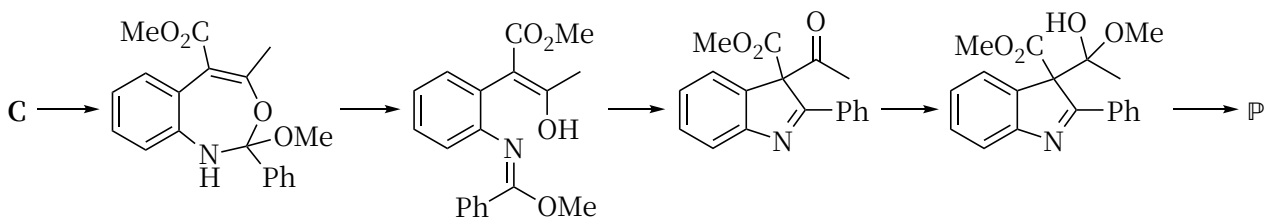
罗纳德·乔治·雷伊福特·诺里什(Ronald George Wreyford Norrish, 1897-1978)是英国化学家。他因发明闪光光解的技术获得了 1967 年诺贝尔奖。

8-1 仿照题目给出的机理, A 首先激发产生双自由基, 之后按照 Norrish-1 型机理裂解:

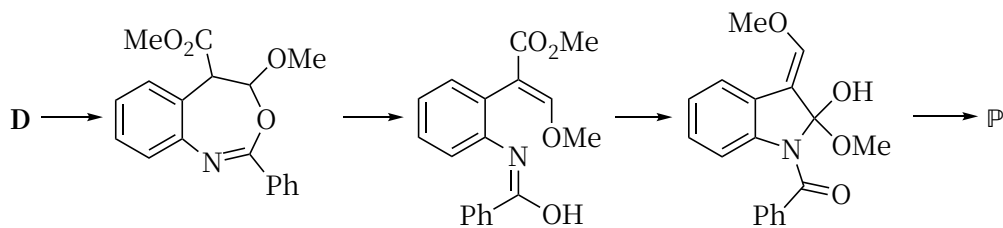


8-2 在非光照条件下, 反应应当按极性机理进行。

8-2-1 观察七元环上半部分的结构, 若发生一个逆 Claisen 酯缩合, 则可以脱去乙酸甲酯。但要注意, 在关环芳构化形成吡啶之前, 是没有动力脱乙酸甲酯的。因此在打开七元环后, 应当先缩合形成五元环, 再逆 Claisen 酯缩合芳构化, 机理为:

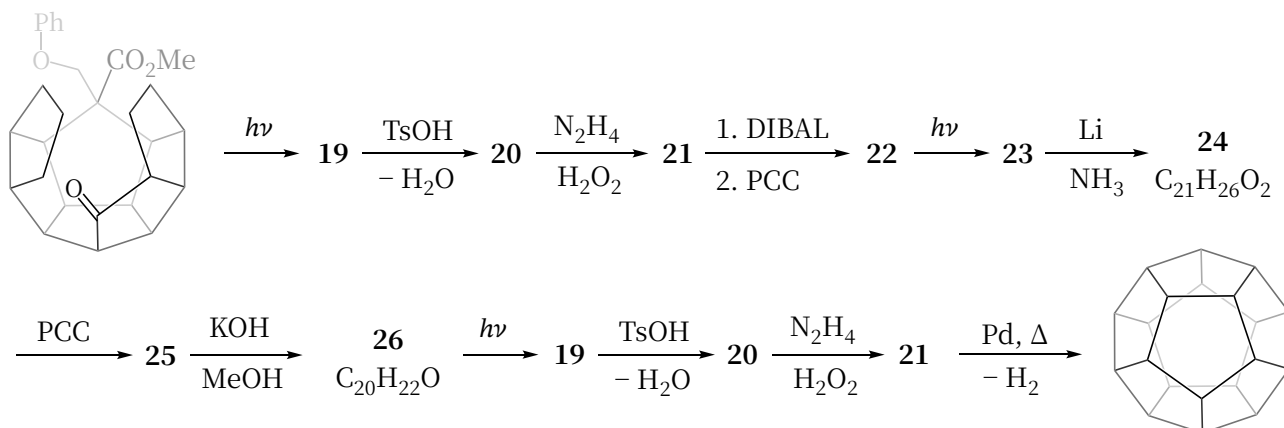


8-2-2 去掉一个甲基后, 没有发生逆酯缩合反应, 产物为一个烯醇醚。因此第一步甲醇进攻位点应改为上方的烯醇醚, 去掉甲基减少位阻也有利于进攻上方。接下来酰胺的烯醇式进攻酯, 关环得到产物:

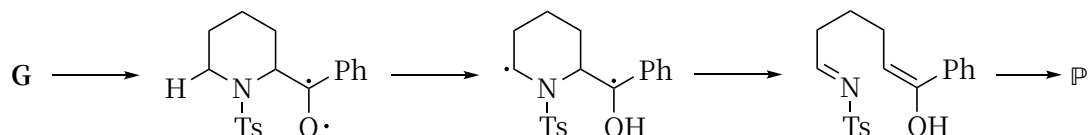


上述两个反应事实上均为酸性条件下发生的（加入了 Lewis 酸催化剂）。

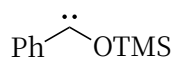
(AQ8-1) Leo Paquette 教授经过十多年的研究，以环戊二烯为起始物，于 1982 年通过 29 步合成了正十二面体烷，涉及 3 次 Norrish 关环。请补全反应中间产物。



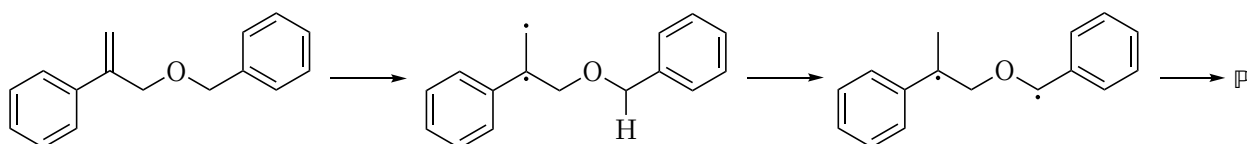
8-3 读者可能已经猜到既然 8-1 考查 Norrish-1 型重排，8-2 考查与自由基反应无关的极性反应。那么 8-3 就应该考查 Norrish-2 型重排了。事实也是如此，H 是 Mannich 反应的产物，而 Mannich 反应的中间体是亚胺以及具有 α -H 的羰基化合物，符合 Norrish-2 的碎裂模式。机理为：



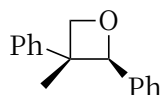
8-4 六电子活性中间体为卡宾，加上 Si 元素亲 O，应得到 OTMS 基团。所以反应类似 Brook 重排，反应发生 1,2-硅基迁移，产物为：



8-5 K 的化学式与原料相同，我们需要通过书写机理来获得 K 的结构。因为产物为 α -甲基苯乙烯、苯甲醛，所以反应按照 Norrish-2 型进行：



若最后一步不发生 Norrish-2 型断裂，而是两个自由基关环形成四元环，所得产物符合化学式：



注意两个苯基应当处在对位，减少位阻。

第 9 题 (24 分, 8%) 串联环化反应

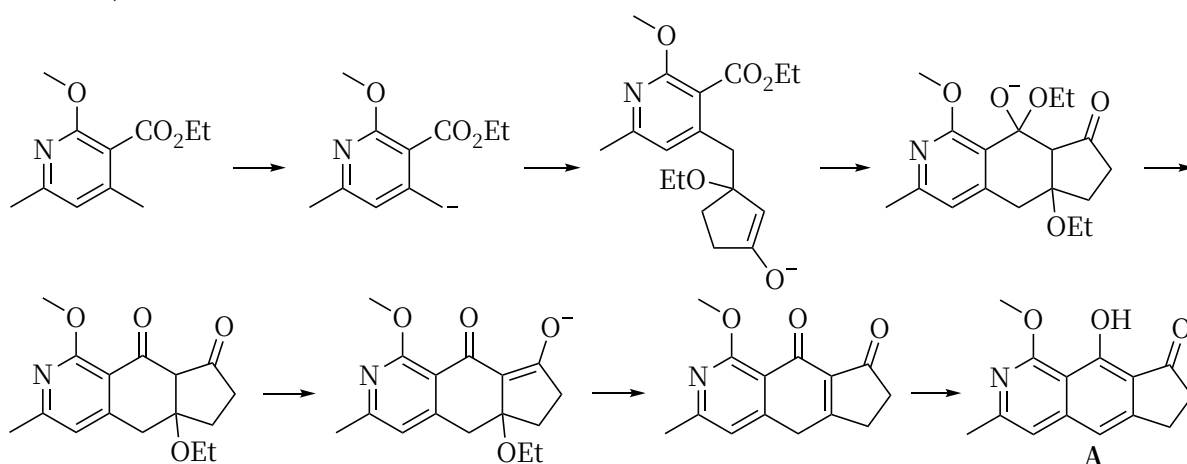
分析与解答

很多抗生素由霉菌分泌，用于杀死细菌，例如青霉素、链霉素、红霉素等。链霉菌属放线菌门，在土壤中广泛存在。泥土的气味就是由链霉菌所分泌的土臭素（一种倍半萜类化合物）所导致的。Fredericamycin A 是 1981 年科学家在灰色链霉菌中发现的物质，具有抗菌和抗肿瘤活性，并在 1987 年确定了其结构。其具有独特的螺环结构，从未出现在之前所发现的抗生素中。

2021 年，新加坡南洋理工大学的池永贵通过串联环化反应合成了 fredericamycin A。他们开发了将吡啶与 β -乙氧基- α,β -不饱和酮反应，转化为异喹啉的策略。

10.1039/d1sc02442f

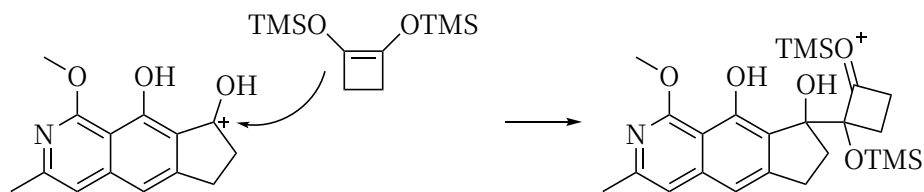
9-1 反应第一步，LDA 去质子。根据后续产物的结构可以看出，去质子发生在吡啶对位的甲基上。接下来碳负进攻 β -乙氧基- α,β -不饱和酮，可能发生 1,2 或 1,4 加成。若为 1,2-加成无法进行后续反应，所以为 1,4 加成形成新的碳负离子，对酯基进攻。最后脱乙醇并芳构化得到产物 A：



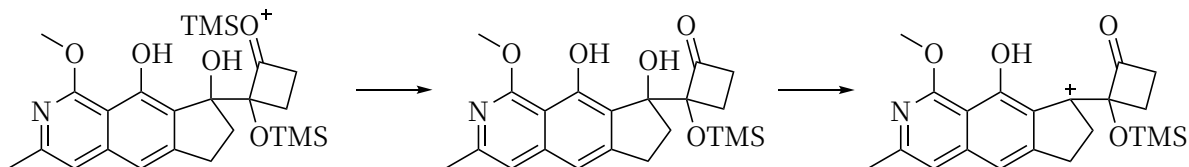
请注意，本题有三个小问，整体 24 分，说明平均每个小问要画出 4 个左右的结构。有很多学生中间体没写全，丢失了一些分数。

9-2 接下来，A 用硫酸二甲酯甲基化，TBAB 为四丁基溴化铵，作为相转移催化剂。之后发生 Mukaiyama 羧醛加成反应，随后串联 pinnacol 重排，得到产物 B。B 用 DDQ 处理，脱去 1 分子 H_2 得到环戊烯二酮。

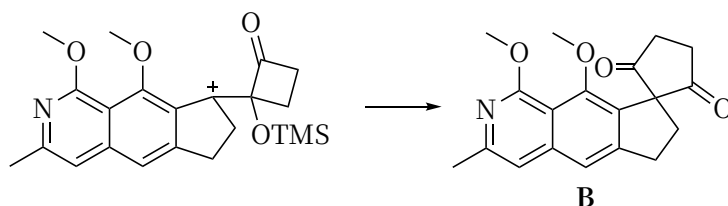
显然，反应位点在羧基上。我们先将羧基活化，碳正离子进攻二(三甲基硅氧基)环丁烯：



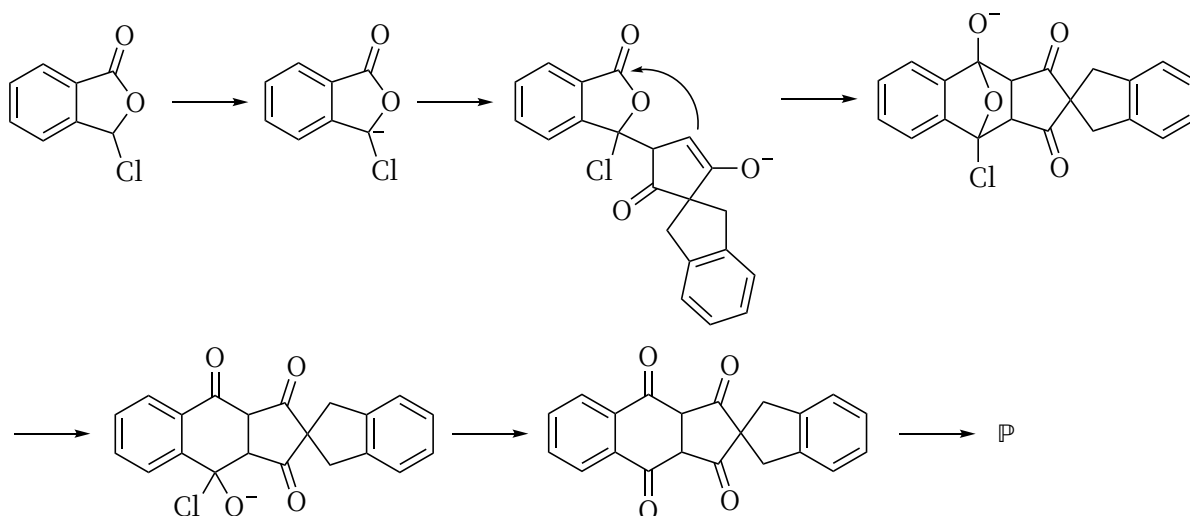
要形成第二个 C—C 键，我们需要移去羟基，得到新的碳正离子：



接下来发生 pinnacol 重排，得到产物 B：



9-3 下一步的环化为碱性条件，LDA 继续拔质子，只有一个位点可以被拔氢。形成的碳负离子对不饱和酮进行 1,4-加成，形成新的 β -碳负离子。随后进攻酯，形成六元环双酮结构。最后芳构化形成产物：



第 10 题 (47 分, 15%) 迷人的富勒烯材料

分析与解答

1985 年，Harold Kroto、Robert Curl 和 Richard Smalley 合作，用激光气化石墨后，通过质谱测定产生的碳团簇。意外发现 720 u 处有一个很强的信号，表明化学式为 C_{60} 的分子大量生成。人们对该物质的结构很好奇，因为 C_{60} 是一个相当稳定的分子，而通过传统的金刚石或者石墨结构解释 C_{60} ，总会在边缘形成活泼的悬挂键。最终他们确定 C_{60} 具有类似足球的形状，并用 buckminsterfullerene 命名这类碳的单质，用于纪念建筑师巴克敏斯特·富勒。Kroto、Curl 和 Smalley 因其在发现这类分子中的作用而获得 1996 年诺贝尔化学奖。

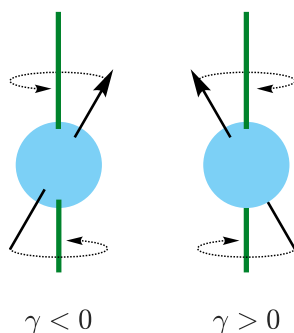
科学家合成了很多与富勒烯有关的衍生物，其中有一类有趣的物质是包合物(endohedral)，即一些原子、小分子包在其中当中的化合物。最早合成的包合物是 $Sc_3N@C_{80}$ ，其可被描述为 $[Sc_3N]^{6+}[C_{80}]^{6-}$ 。后续还合成了 $He@C_{60}$ 、 $H_2O@C_{60}$ 等物质。这些物质通常具有独特的物理性质。

10-1 C_{60} 的球壳结构中留有巨大的未被碳原子占据的空间，且 C_{60} 为分子晶体，按照等径圆球最密堆积的空间占有率也不高，故密度应最低；石墨的层状结构之间存在较大距离，其密度也小于金刚石。

通过晶胞参数可计算出 C_{60} 的密度为 1.70 g cm^{-3} ，低于石墨(2.26 g cm^{-3})以及金刚石(3.52 g cm^{-3})。实际上，晶胞参数是用于计算 10-4-3 题的。

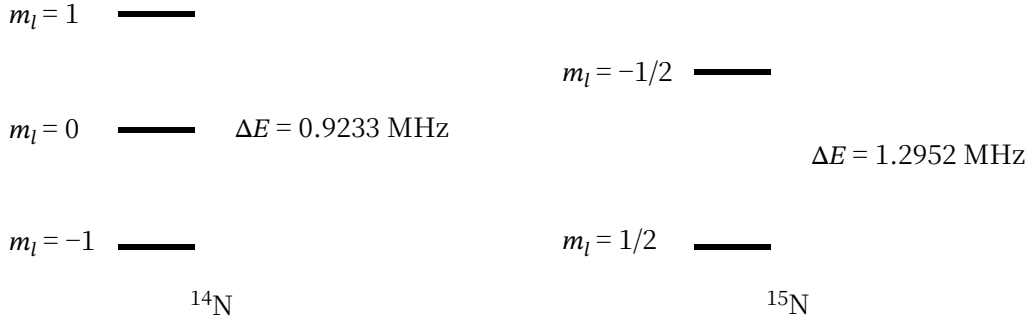
10-2 由于 $C_{60}N$ 具有和 C_{60} 几乎相同的化学性质，因此 N 被包藏在内部，化学式可写为 $N@C_{60}$ 。

10-2-1 本题实际考察核磁共振的原理：具有核自旋的原子在外界磁场中，不同自旋态（记为 α 和 β ）的原子可视为一个个微小的磁场，且方向与外界磁场或相反。这将导致原子能量发生分裂。



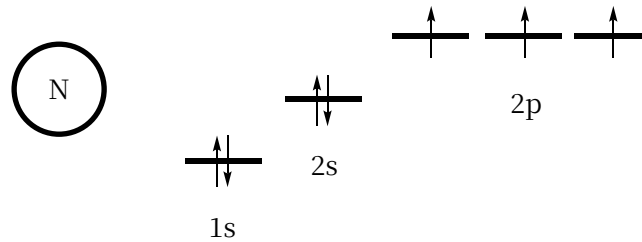
类似于原子轨道的角动量子数，核自旋角量子数 m_l 的取值为从 $-l$ 到 l ，每隔1取一个。因此 ^{14}N 的取值为 $-1, 0, 1$ ，而 ^{15}N 的取值为 $-1/2, 1/2$ 。

从表格中可以计算出，0.3 T 磁场下，能量差对应的频率为 0.9233 MHz 以及 -1.2952 MHz。能级结构可表示为：



10-2-2 观察 EPR 谱图发现，微波频率是固定的（能级之间的能量差固定），而磁场强度可变。若未成对电子出现在 C 上，那么应当发生 C 原子核的电子-核耦合分裂。由于 ^{13}C 的 $l = 1/2$ ，电子-核耦合分裂使得每个电子自旋的谱峰分裂成二重峰。而 EPR 表明，一个在 351 mT 附近的电子自旋谱峰， C_{60}^{14} 分裂成了三重峰， $\text{C}_{60}^{15}\text{N}$ 分裂成二重峰，因此未成对电子在 N 上。这一谱图展示的是一个电子自旋谱峰的电子-核耦合分裂精细结构。

10-2-3 可认为 N 的电子排布等同于自由 N 原子。根据洪特规则，其分子结构以及电子排布如下，其中圆圈代表 C_{60} 球：



10-3 本题需要学生阅读并理解量子操作的定义。若某个系统存在两个能级 1 以及 2，初始情况下 100%的粒子处在 1 中，此时系统是纯态的。接下来进行操控 $U(1, 2, 0.2)$ ，我们把两个能级看成两个教室，一次交换等于让两个教室的座位（连着座位上的学生一起）发生互换。结束后，能级 1 占据率为 0.8，而能级 2 为 0.2。再进行一次 $U(1, 2, 0.2)$ 。我们会从能级 1 移走 $0.8 \times 20\% = 16\%$ 的粒子到能级 2，并从能级 2 移走 $0.2 \times 20\% = 4\%$ 的粒子到能级 1。最后结果是能级 1 占据率为 68%，而能级 2 为 32%。

显然，任何操控都只会让总体的占据率越来越接近平均值，不可能让系统从非纯态变为纯态。

10-3-1 由 EPR 可知，在 350.9 mT 磁场下，电子的塞曼分裂频率为 9.834 GHz，即 $E = h\nu = 6.516 \times 10^{-24}$ J。在 298.15 K 下，通过 Boltzmann 分布计算可得相邻能级的布居数之比：

$$p_1:p_2 = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = 1.00158$$

由于有 3 个未成对电子，所以将分裂成 4 个能级（类似 NMR 的裂分），其占据比例从低到高依次为 $1.00158^3:1.00158^2:1.00158:1$ ，归一化后为 $0.2506:0.2502:0.2498:0.2494$ 。

在试题最初“可能用到的公式”部分中给出了“配分函数”的定义，配分函数其实就是这个归一化系数的倒数，基态能量 E_0 会作为一个常数项被约掉，读者可以自行尝试。

10-3-2 任何操控都只会让总体的占据率越来越接近平均值，因此不妨让纯态时，最低能级（由低到高记为 1-4）的占据最多。接下来我们只需要让其他能级占据率均为 $(1-0.2506)/3 = 0.2498$ 。这就要求我们将 2 的一部分

交换给 4。但是注意到操控只能交换两个相邻能级，我们需要先交换 2 和 3，使得（刚开始的）2 和 4 相邻，再把（刚开始的）2 的一部分交换给 4。

因此，第一步让 2 和 3 交换， $U(2, 3, 100\%)$ ，此时占据情况为：(0.2506:0.2498:0.2502:0.2494)。

接下来让 3 和 4 交换，使得交换后两者均为 0.2498，因此操控为 $U(3, 4, 50\%)$ 。结果为 (0.2506:0.2498:0.2498:0.2498)，提取出 0.2498 作为共同部分，剩下(0.008:0:0:0)，为赝纯态。

10-4 氦是沸点最低的物质，液氦具有很多反常的性质，与低温下的量子效应有关。

10-4-1 初始化指某个能级占据率为 99%，通常为最低能级。在 4.22 K 下，其能级差必须大于特定值。假定 1% 的粒子全部在第二能级上（事实也是如此，低温下更高能级很难被占据）。根据 Boltzmann 公式可计算出能量差：

$$99:1 = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

计算得 $\Delta E = 2.68 \times 10^{-22}$ J，等于 404 GHz。

N 原子的 $\gamma_e = 9.834$ GHz / 0.3509 T = 28.025 GHz/T，因此需要的磁场强度为 14.4 T。

10-4-2 根据汽化热，以及 Clausius-Clapeyron 公式，可算出压力：

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

计算得压力为 7.36 kPa。

10-4-3 在 200 mK 下，可认为两种材料 $s \approx 0$ 。而在 298.15 K 下，**10-3-1** 的结果告知我们由于能量差较低，可认为粒子随机分布在 4 个能级上。对于有 N_A 个粒子的系统，微观状态数为 4^{N_A} ，因此熵为：

$$S = k_B \ln \Omega = k_B N_A \ln 4 = R \ln 4$$

因此 N@C₆₀ 的摩尔磁熵变 $\Delta S = R \ln 4 = 11.53$ J mol⁻¹ K⁻¹。其分子量为 734，单位质量磁熵变为 0.0157 J g⁻¹ K⁻¹。其密度为 1.728 g cm⁻³，单位体积磁熵变为 0.0271 J cm⁻³ K⁻¹。

而对于镓酸钷，Ga 为 +3 价，Gd 为 +3 价。Gd 有 7 个未成对 *f* 电子，因此分裂为 8 个能级。而一个化学式中有 3 个 Gd，因此镓酸钷的摩尔磁熵变 $\Delta S = 3R \ln 8 = 51.9$ J mol⁻¹ K⁻¹。镓酸钷式量为 1012.5，单位质量磁熵变为 0.0512 J g⁻¹ K⁻¹。其密度为 7.09 g cm⁻³，单位体积磁熵变为 0.363 J cm⁻³ K⁻¹。

本题需要学生熟悉熵的玻尔兹曼定义，理解微观状态数的计数。

10-4-4 ΔS 可看图直接获得。由于体积无变化，无体积功。因此 Q 仅由 ΔS 决定，有 $Q = T\Delta S$ 。注意到图中两条斜线是等磁场强度线，类似于等高线，可以判断出从右下到左上，磁场强度不断变大，磁化强度也随之变大。最后 ΔM 可通过左上角磁场强度大，右下角磁场强度小判断。最终结果为：

过程	①	②	③	④
ΔS	0	负	0	正
Q	0	负	0	正
ΔM	正		负	

评注

这类题目可称之为“现代文阅读”题，阅读量很大，对理解能力和考场上心态要求很高。这样的题目涉及了大量陌生的名词，比如布居数、塞曼分裂等，学生容易一上来就被吓到。但实际上，不认识这些名词，不知道这些概念并不影响解题，需要用的信息都已在试题中给出。很多学生做到第十题，由于时间所剩无几，前面还有些题目可能没把握需要再花时间。在需要要做出抉择的时候，往往心态就会出问题。可能越读题思路越乱，越乱

就越难思考。这种时候需要稳住心态，顺藤摸瓜，厘清哪个未知量该用何种公式计算，公式又和题目给的已知量有何种关系？一步一步推下来就能做了。

此外，这套决赛试卷中出现了一些不给出公式直接考的题目，比如第一题中的约化质量，比如本题中的玻尔兹曼分布（虽然给出了配分函数），这提示我们决赛对于知识广度的要求在提高，在学习中可以部分舍弃教材中复杂数学的推导，但还是要注意一些重要的结论，并尝试理解其背后的基本假设。

各位化学竞赛界的老师、同学们：

大家好！

我们制作了第 38 届化学竞赛决赛第一场理论试题的解析。此文档的版本为：2024 年 12 月 31 日。获取本文档的更新，请前往：



chem.pre-u.org/assets/files/question/2024-38-CChO-juesai-1-guide.pdf

由于编者水平有限，这份试题解析尚不够完善，部分题目未能深入挖掘和延展。在此，我们诚挚希望各位老师和同学在使用后能够给予宝贵的反馈意见。我们将持续收集和吸纳各方建议，定期更新版本，并在每次更新文末特别致谢提供重要意见的师生朋友们。期待与大家携手共同提升试题解析的质量，一同完善试题解析。

如果您有任何批评或建议，欢迎随时与我联系或在群里反馈：

王莲子 电话/微信：13966657539 QQ：492941531

微信群：微信一群已满员，可添加我的微信拉您进入二群 QQ 群：653773551

同时，我们也热烈欢迎有意参与试题解析制作的朋友加入我们的团队！未来，我们将逐步制作并不断完善市面上尚无解析的化竞真题。有意者请与我联系（联系方式同上）。

期待您的加入与支持！

版权说明

第 38 届中国化学奥林匹克（决赛）理论第一场试题，版权由广东省化学会所有。在《中华人民共和国著作权法》第二十四条的规定范围内，我们制作了相应试题的解析，提供给全国中学教师，用于教学使用。

本解析除引用理论试题的内容外，其他部分采用 CC BY-SA 4.0 许可协议进行许可。

编者名单

主编：	王莲子	蔡塘水库（双凤湖）
编者（排名不分先后）：	曹译元	南开大学
	程诺	广东实验中学
	邓耀庭	浙江大学
	焦灵聪	东北师大附中
	林英淼	福州大学
	彭路遥	慈溪中学
	施朱鸣	纽约州立大学石溪校区
	张一航	海亮高级中学
	周云逸	镇海中学