

2024 年全国中学生化学夏季研讨营

2024 年 6 月 20 日 08:30~12:30 陕西西安

第 1 题 (16 分) 原子结构基础与实验数据的运用

求解氢原子或类氢离子的薛定谔方程, 得到不同能级的能量关系式如下:

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

其中 Z 为核电荷数, n 为主量子数, 取值为正整数。对于多电子原子, 可采用单电子近似: 即对某个电子而言, 将其他电子之间的排斥作用近似看成这些电子屏蔽了原子的部分核电荷该电子感应到的有效核电荷 $Z^* = Z - \sigma$ 称为屏蔽常数, 相应地。上述能级公式中 Z 变为 Z^* , 由此可近似计算某个电子的能量。合理利用电离能数据, 可以计算屏蔽常数, 反之亦然。

1-1 实验测得 Li 原子的第一、二、三电离能分别为:

$$I_1 = 5.392 \text{ eV} \quad I_2 = 75.638 \text{ eV} \quad I_3 = 122.451 \text{ eV}$$

1-1-1 估算 Li 原子中 1s 电子之间的屏蔽常数 σ_1 。

1-1-2 估算 1s 电子对 2s 电子的屏蔽常数 σ_2 。

1-2 下表列出第三周期元素的逐级电离能 I_n (单位: eV)。

I_n	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I_1	5.19	7.73	6.05	8.24	10.60	10.47	13.10	15.93
I_2	47.78	15.20	19.03	16.52	19.97	23.58	24.07	27.92
I_3	72.37	80.99	28.75	33.85	30.52	35.16	40.03	41.17
I_4	99.94	110.41	121.24	45.62	51.99	47.71	54.03	60.44
I_5	139.85	142.74	155.44	168.52	?	73.35	68.51	75.80
I_6	173.98	188.72	192.48	207.41	222.72	88.98	98.05	91.96

1-2-1 简述 $I_1(\text{Mg})$ 、 $I_2(\text{Mg})$ 和 $I_3(\text{Mg})$ 的变化规律并指出如此变化的原因。

1-2-2 简述第三周期元素 I_1 变化的趋势和原因; 简述 $I_1(\text{S}) < I_1(\text{P})$ 的原因。

1-2-3 表中 P 的 $I_5(\text{P})$ 数据缺失。合理选择数据 (需明确标出), 推算出 $I_5(\text{P})$ 。

第 2 题 (20 分) 水合质子: 结构与特性

水合氢离子概念提出已近 200 年, 关于水合氢离子在水中的微观存在形式一直是科学研究的重要问题。它不仅涉及该离子的基本结构, 也对理解生命过程、对于水分解产氢等应用具有重要意义。其中, Zundel 构型和 Eigen 构型是最有代表性两种基本结构形式。

2-1 Zundel 构型是二水合结构, Eigen 构型是四水合结构——该结构具有三重对称性。

2-1-1 分别画出 Zundel 构型和 Eigen 构型的结构。

2-1-2 2010 年研究人员通过精心设计实验利用红外光谱发现了一种新的六水合质子簇: 该团簇同时包含 Zundel 和 Eigen 构型且具有对称中心。画出该团簇结构。

2-1-3 对气相水合盐酸 ($\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 团簇的研究发现, 当 $n < 4$ 时, HCl 保持分子形式; 只有当 $n \geq 4$ 时, HCl 分子才会发生解离。简述原因。

2-2 在水溶液中, 质子迁移有两种路径: 离子扩散和质子跳跃 (沿氢键链传导) 二者的活化能分别为 7 kJ mol^{-1} 和 3.8 kJ mol^{-1} 。实验测得不同温度下质子的迁移“速率”: 400 K 下 0.4 个/ps, 500 K 下 0.6 个/ps。

2-2-1 计算实际体系中质子迁移的活化能。

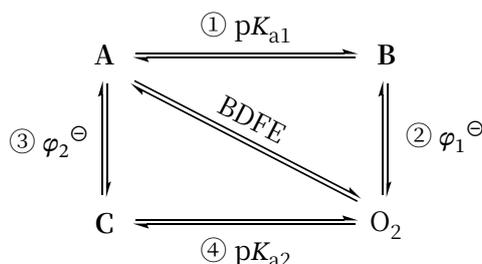
2-2-2 指出两种路径对实际体系质子迁移的贡献情况。

2-3 298 K, $\text{H}^+(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq})$ 的标准摩尔 Gibbs 能变 ΔG^\ominus ——简称质子的水合 Gibbs 自由能是一个重要的参数, 可通过理论计算和实验测量得到。已知 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的水合 Gibbs 自由能分别为 -999.12 和 -21.76 kJ mol^{-1} , $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -1.7$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的质子化 Gibbs 能为 -722 kJ mol^{-1} , 计算 ΔG^\ominus (单位: kJ mol^{-1})。

第 3 题 (34 分) 氧分子还原反应的热力学分析与应用

氧分子的还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)是很多反应的核心步骤, 例如在自然界中细胞色素 c 氧化酶通过还原 O_2 来驱动细胞内 ATP 的合成。如何设计廉价、高效的催化剂, 能够将质子和电子传递给 O_2 并切断 $\text{O}=\text{O}$ 键是科学研究的重要问题。

3-1 质子耦合电子转移(proton coupled electron transfer, PCET)过程: 许多氧化还原反应中, 质子与电子的转移是同时进行的, 称为 PCET 过程; ORR 反应就是一个经典的 PCET 过程。某物种 A 在溶液中与 O_2 的相互转化涉及一个电子和一个质子的转移, 这是最简单的 PCET 过程之一, 如下图所示。这个过程可以理解为先转移一个质子、再转移一个电子(途径步骤①和②), 或先转移一个电子、再转移一个电子(途径步骤③和④)。



3-1-1 写出 A、B、C 所代表的物种的化学式。要求: 须标明电荷, 如果是自由基, 需用黑点示出单电子。

3-1-2 写出利用 $\text{p}K_{a1}$ 和 $\text{p}K_{a2}$ 表达的 $\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus$ 的关系式。

3-2 PCET 的热力学关系: 在溶液中, 物种 A 发生某特定键解离能的均裂而生成氧气的过程(反应 1)对应的 $\Delta_r G_m^\ominus(1)$ 称为键解离自由能(Bond Dissociation Free Energies, BDFE), 它是从热力学角度评判 PCET 反应的“黄金标准”。然而, 仅靠图中的热力学循环无法计算出 A 的 BDFE, 因为图中省略了某一步的反应(反应 2), 该反应的 Gibbs 自由能变记为 $\Delta_r G_m^\ominus(2)$ 。Gibbs 自由能单位: kJ mol^{-1} 。

3-2-1 写出反应 2 的方程式。

3-2-2 写出反应 1 的 $\Delta_r G_m^\ominus(1)$ 表达式。

3-2-3 在乙腈溶液中, $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.028$ V (参比电极 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, 简称为 $\text{Fc}^+/\text{0}$)。已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}\cdot(\text{solv})$ $\Delta_r G_m^\ominus = 435.33$ kJ mol^{-1} 。计算 $\Delta_r G_m^\ominus(2)$ (单位: kJ mol^{-1})。

3-3 卟啉铁配合物催化 ORR 反应: 通过模仿生物体内血红蛋白的载氧功能, 近期科学家设计了一个配合物 D, 它是由四苯基卟啉(简称为 H_2TPP) 负离子 TPP^{2-} 与铁形成的四配位配合物, 具有高效催化 ORR 反应的活性。D 的合成过程如下, 在氮气保护下, 将 FeCl_3 和 H_2TPP 溶于二氯甲烷溶剂中回流 18 小时, 再暴露至空气中; 加入三氟甲磺酸铯 (TlCF_3SO_3 , 简称为 TlOTf), 生成白色沉淀 E。过滤除去 E 后再除去溶剂, 就获得了化合物 D。在酸性 DMF 溶液中, 化合物 D 可催化氧气氧化二茂铁 Fc 的反应。研究发现, 催化反应经历以下的几个步骤(过程 TPP^{2-} 配体无任何变化, 不参与电子转移):

步骤(1): D 与 Fc 之间发生单电子转移, 变为中间体 F;

步骤(2): 中间体 F 与 O₂ 发生配位反应并伴随电子转移, 变为中间体 G, G 中铁的氧化数升高 1;

步骤(3): 酸性条件下, 中间体 G 发生单质子转移反应, 变为中间体 H;

步骤(4): 中间体 H 与 Fc 发生三电子、三质子的 PCET 反应, 又得到化合物 D。

3-3-1 写出化合物 D 和 E 的分子式。

3-3-2 写出中间体 F~H 的化学式。要求: 须写出铁的氧化数。

3-3-3 写出步骤(1)~步骤(4)反应的离子方程式。

3-3-4 写出氧化反应(总反应)的离子方程式。

第 4 题 (26 分) 合成氨及相关体系的新发展

合成氨是非常重要的也是我们最熟悉的反应之一。众所周知, 现行的合成氨工业利用铁催化剂使 N₂ 和 H₂ 在高温高压下发生反应, 能耗很高(约全球占总能耗 1%)。因此, 合成氨新方法的探索一直使这一领域的热点。机理研究发现, 合成氨中 N₂ 的活化是关键。通过碱金属, 碱土金属等活泼金属或其氢化物构造化学循环, 从而实现在较温和条件下合成氨, 是一种备受关注的方法。该化学循环涉及以下两个核心反应:

反应 1 (固氮): 金属或氢化物与 N₂ 反应生成相应的含氮化合物(氮化物、亚氨基化合物或氨基化合物);

反应 2 (氢化产氨): 上述含氮化合物与氢气反应, 产生 NH₃。

反应	$\Delta H^\ominus(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ominus(298\text{ K}) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$6\text{ Li} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{ Li}_3\text{N}$	-394.0	-191.6
$2\text{ Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{ LiH}$	-181.0	-130.7
$2\text{ Li} + 2\text{ NH}_3 \rightarrow 2\text{ LiNH}_2 + \text{H}_2$	-267.2	-254.9
$\text{Li}_3\text{N} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}_2\text{NH}$	-115.5	-130.7
$\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{LiNH}_2$	-48.0	-130.7
$\text{LiNH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{NH}_3$	43.1	62.1
$\text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{Li}_2\text{NH}$	-158.6	-192.8

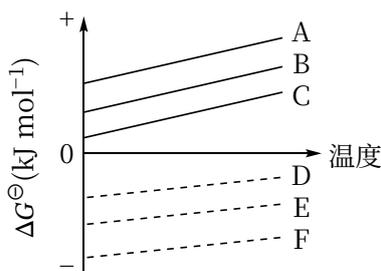
4-1-1 写出以 Li 和 LiH 为介导材料, 通过化学循环(反应 1 和反应 2)合成氨的反应方程式, 并计算两个反应的标准 Gibbs 自由能变(对应于转化 1 mol N 原子)。

4-1-2 写出以 LiH 为介导材料, 通过化学循环(反应 1 和反应 2)合成氨的反应方程式, 并计算两个反应的标准 Gibbs 自由能变(对应于转化 1 mol N 原子)。提示: 该循环中的反应 1 只生成一种固体且放出气体, 该固体中间物与 4-1-1 循环中不同。

4-1-3 Li 和 LiH 中哪一种物质更适合作为化学循环合成氨的介导材料, 简述原因。

4-2 碱土金属氢化物 MgH₂、CaH₂ 和 BaH₂ 也可以通过上述反应 1 和反应 2 的化学循环合成氨, 其机理与 LiH 非常相似。下图为循环中三种氢化物分别参与的反应对应的 ΔG^\ominus 随温度变化的关系(图中 ΔG^\ominus 对应固定或释放 1 mol N 原子的反应), 图中实线和虚线分别对应化学循环中的两步反应(反应 1 或反应 2), 每组三条线对应三种碱土金属的氢化物。气体物质和标准摩尔熵如下表所示。假设所涉反应的标准摩尔熵变仅由气体物质的变化决定。

物质	H ₂ (g)	N ₂ (g)	NH ₃ (g)
S_m^\ominus	130.7	191.6	192.8



4-2-1 判断实线对应的是反应 1 还是反应 2。

4-2-2 某种氢化物对应的实线为 A，指出该氢化物对应的虚线是哪条。

4-2-3 从热力学上看，最有可能实现温和条件下合成氨的氢化物是哪种（用实线-虚线组合表示）。

4-2-4 研究发现，向上述氢化物中加入金属镍纳米颗粒，可以加快反应速度，指出镍的作用：

(A) 只加快了反应 1 (B) 只加快了反应 2 (C) 同时加快了反应 1 和反应 2

4-3 利用碱金属及其氧化物对 N_2 活化作用，还可以直接合成含氮的有机物。将 LiH 和石墨在球磨机中充分混合，混合物在 2 MPa N_2 下，550 °C 反应 5 小时，得到一种固体 X 并放出一种无色无味气体（反应 3），X 是一种盐，其阴离子由 3 个原子构成，呈直线形。在 Ar 保护下，将固体 X 与 $C_6H_5CH_2Cl$ 按照摩尔比 1:2 在 DMF 溶液中室温回流 8 h，过滤除去副产物（无机盐），得到化合物 Y。

4-3-1 写出反应 3 的化学方程式。

4-3-2 画出 X 中阴离子的 Lewis 结构式。

4-3-3 画出 Y 的结构。

第 5 题 (22 分) 再看铜基高温超导材料

在高温氧化物超导材料研究中，铜基超导材料 $YBa_2Cu_3O_y$ （当 $y = 7$ ，式量为 666.2）占有一席之地。能谱和结构分析发现，该系列化合物中铜的价态及相应的氧含量随制备条件而变化，由此对其性质产生显著的影响。通常，Y 和 Ba 的价态分别为 +3 和 +2，而 Cu 可以有不同的价态。

5-1 某样品中铜以 +1、+2 混合价态存在，化学式可表示为 $YBa_2Cu_{3-x}^{II}Cu_x^{I}O_y$ 。采用碘量法测定样品中铜的含量与价态，从而确定化学式。测定过程如下：

实验 A：称取 0.1297 g 粉末样品，转移到 250 mL 锥形瓶中，加入 20 mL 1 mol L^{-1} 盐酸溶液使之溶解，并在大气环境下充分搅拌 2 h（反应 1）。然后充分除氧。加入 20 mL 0.7 mol L^{-1} KI 溶液（反应 2），放置数分钟。以淀粉为指示剂，用 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定（反应 3），消耗 6.17 mL (V_1)。

实验 B：称取 0.1062 g 粉末样品，在惰气保护下加入 10 mL 1 mol L^{-1} 盐酸溶解样品。加入 10 mL 0.7 mol L^{-1} KI 溶液。采取和实验 A 相同的滴定方法，消耗 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液 3.52 mL。

5-1-1 写出反应 1~3 对应的离子方程式。

5-1-2 通过计算确定化学式 $YBa_2Cu_{3-x}^{II}Cu_x^{I}O_y$ 中 x 和 y 的值。

5-2 为研究超导机理并改善超导性能进行离子掺杂。实验制得 Fe^{3+} 的掺杂一系列样品 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ ，研究发现其中的氧含量大幅提高。采用特定的装置，通过测定样品与酸反应释放氧气（反应 4）的体积确定样品中的氧含量。

实验 C：准确称取组成为 $YBa_2Cu_{2.90}Fe_{0.10}O_y$ 的样品 0.4110 g，溶于适量 2 mol L^{-1} 盐酸中。在 298 K，101.3 kPa 下收集到 2.93 mL 的氧气。

5-2-1 反应 4 对应于样品溶解并释放氧气的过程。指出为何会放出氧气？不必写出反应 4，只写出其中与释放氧气相关的反应。

5-2-2 通过计算确定化学式 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_y$ 中 y 的值。

第 6 题 (22 分) 合金结构的变换

金属锂和铝都是常见的金属，锂的常规结构为六方密堆积，铝为立方密堆积。二者形成的 1:1 铝锂合金常用于制造航空航天器的部件，该合金的晶体结构为面心立方，晶胞参数 $a = 636.67 \text{ pm}$ 。这种合金的结构也与典型的赫斯勒合金结构相关。赫斯勒合金通常用化学式为 X_2YZ 描述，理想的结构中， 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。

6-1 在 1:1 铝锂合金中，铝有序占据一半的 X 位置和所有 Z 位置，锂有序占据剩余的一半 X 位置和所有的 Y 位置。

6-1-1 如果将晶体原点取在铝的 Z 类位置上，写出晶胞中所有锂原子的坐标参数。

6-1-2 写出该合金的结构单元。

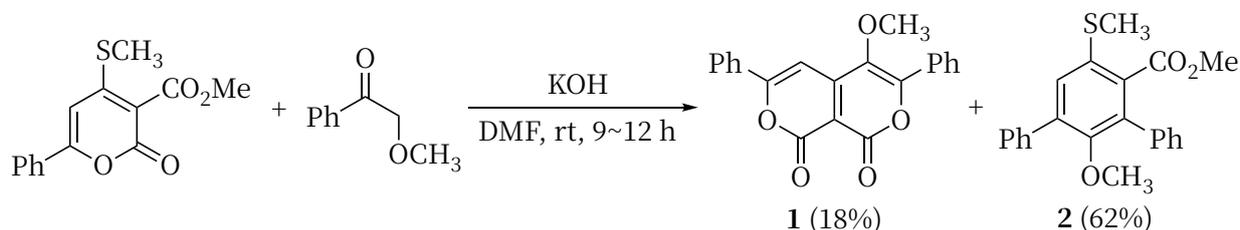
6-1-3 计算该合金的密度。(单位: g cm^{-3}) (原子量 Li: 6.94, Al: 26.982)

6-2 若将此合金所有的铝和锂均用另一种金属 M_1 代替，且所有原子位置保持不变。写出金属 M_1 的晶胞参数和点阵形式，给出所有原子的坐标。

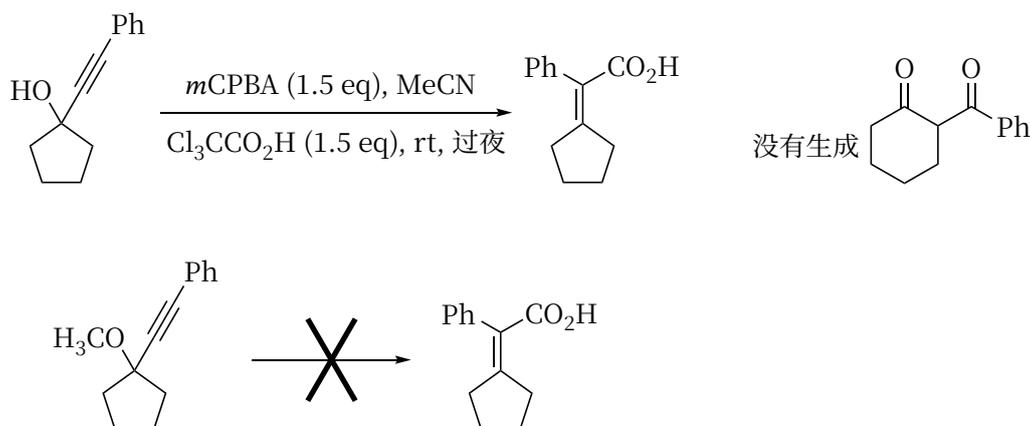
6-3 若将合金中锂原子全部去掉，剩余的铝用另一种金属 M_2 代替，且所有原子位置不变，写出金属 M_2 的连接方式和结构基元。

第 7 题 (28 分) 反应中间体

7-1 请为以下反应提供合适的中间体:



7-2 请认真审读以下反应:



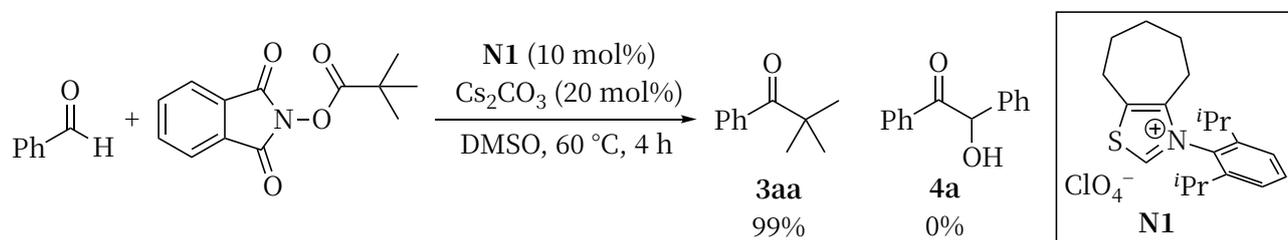
7-2-1 请为以上反应提供合适的中间体:

7-2-2 为何没有生成六元环的环己酮衍生物?

7-2-3 为何甲氧基取代的底物无法转化为五元环产物?

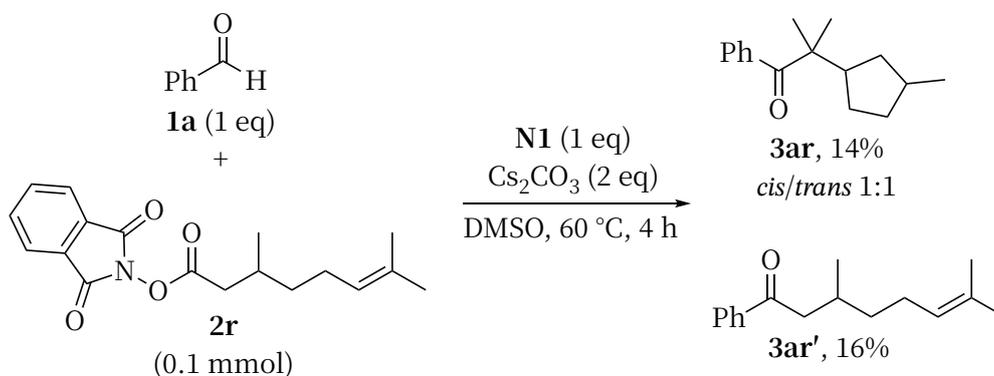
第 8 题 (18 分) 极性反转

维生素 B1 在生物体中催化丙酮酸的氧化分解, 它表现出使碳原子极性翻转的能力。在催化体系中起主要作用的是维生素 B1 结构中的噻唑环。以下转换也需要一个极性反转的过程, 在这过程中包含了有机反应中两种关键物种。

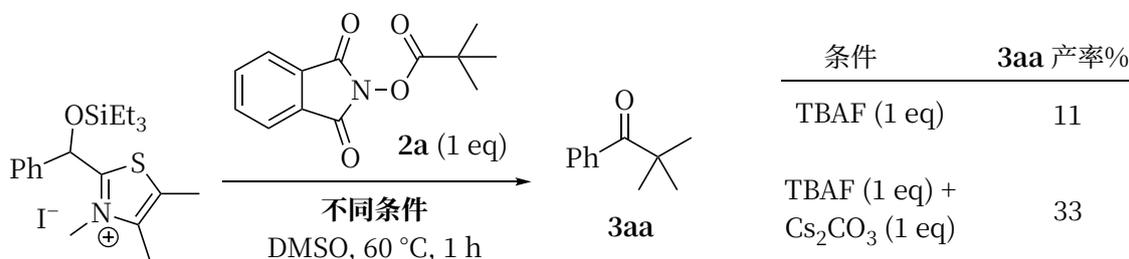


此反应机理的研究过程如下:

实验一:



实验二:

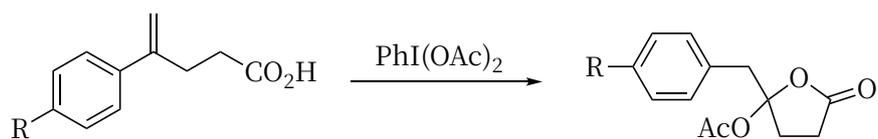


- 8-1 请写出生成 **3aa** 的关键中间体。
- 8-2 请解释在实验一中为何会有环状产物。
- 8-3 在实验二中, 为何需要使用 TBAF?
- 8-4 请解释为何加入 Cs₂CO₃ 后, 产率会升高?

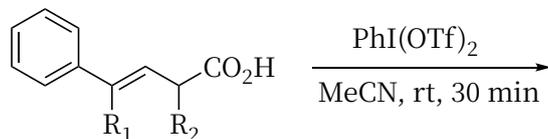
第 9 题 (34 分) 碘氧化剂

高价碘试剂因其反应条件温和、环境友好等特点, 已被用作有毒重金属的关键替代品。许多高价碘试剂已被开发为氧化剂, 但它们的范围并不局限于它们的氧化性质。高价碘(III)试剂具有独特的性质, 可以作为亲电试剂反应, 然后作为好的离去基团, 使其非常适合生成阳离子中间体, 阳离子中间体可以直接与亲核试剂反应, 也可以由于不同的重排过程而产生各种重排产物。

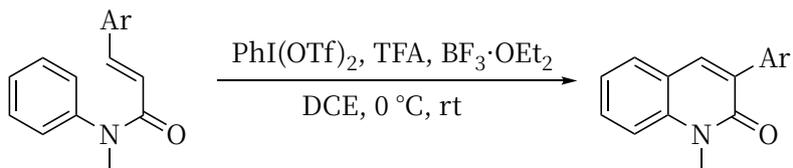
- 9-1 请依据以上信息, 为以下转换提供合理的中间体:



9-2 以下转换与以上的反应类似，请完成以下反应式：



9-3 请在仔细考虑后，为以下转换提供合理的中间体：



9-4 请仔细审读以下转换，画出化合物 A 的结构式，和从原料转化为 A 的关键中间体。

