

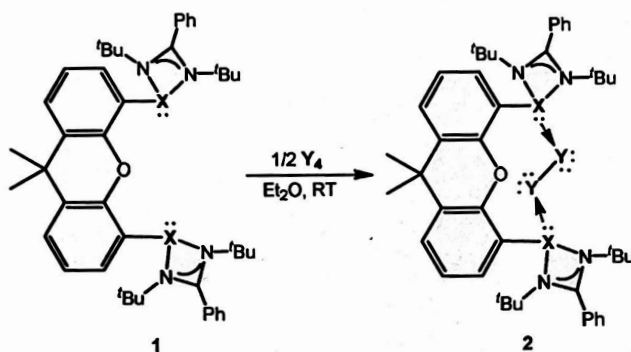
第34届中国化学奥林匹克(决赛)试题-1

评分标准

(2020年11月16日, 杭州)

第1题(14分)

具有 $R_2C:$ 形式的有机中间体称为卡宾, M. Driess 等报道了基于咕吨骨架的双 X 卡宾 **1** 和 Y_4 进行反应, 首次分离得到双 X 卡宾稳定的零价 Y_2 加合物 **2**。单晶 X 射线衍射实验测定显示, **2** 中 $Y-Y$ 键长为 223.69 pm, 两个 $X-Y$ 键长分别为 213.07 pm 和 212.63 pm, $C-O-C$ 键角为 121.1° 。已知某些原子的共价单键半径(pm)为: B, 82; C, 77; N, 75; O, 73; F, 72; Al, 118; Si, 117; P, 106; S, 102; Cl, 99。

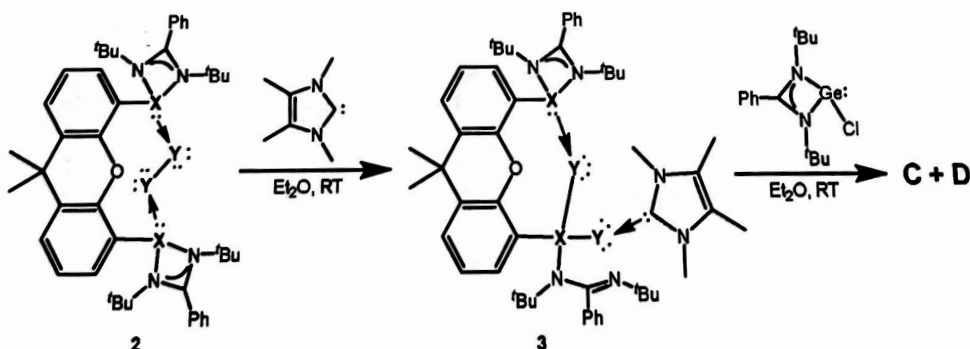


1-1 工业上利用直接还原的方法将 Y 矿中的 Y 元素转化为单质 Y_4 。写出 X 和 Y 元素并画出 Y_4 的几何构型, 描述 Y_4 中的 $Y-Y$ 化学键形状。

1-2 研究发现, Li_3N 和 Y_2S_5 按摩尔比 3:2 混合球磨反应 1 h, 产生 Li_2S 、红色 Y 、氮气、化合物 **A**; 进一步球磨, **A** 与 Li_2S 反应产生 **B** 和红色 Y 。**A** 和 **B** 可用于全固态锂离子可充电电池材料。**A** 中阴离子含有 $Y-Y$ 键, **A** 中 Y 含量为 21.95%; **B** 中 Y 的含量为 17.20%, **B** 中阴离子具有四面体结构。推断 **A** 和 **B** 的化学式。

1-3 写出化合物 **2** 中 O 和 X 的杂化轨道。

1-4 化合物 **2** 与 N -杂环卡宾作用产生化合物 **3**, 化合物 **3** 进一步与 $[PhC(N^tBu)_2]GeCl$ 作用生成化合物 **C** 和含 Ge 的 **D**; **C** 和 **D** 含 Y 的质量百分数分别为 3.90% 和 6.74%, **D** 中 Ge 的配位数为 3。写出 **C** 和 **D** 的结构。

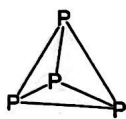


第1题 (14分)

1-1(4分)

X=Si, Y=P。

(各1分, 共2分)

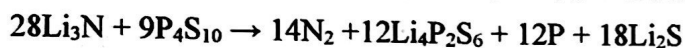


四面体 (1分), 弯键 (1分)

1-2 (4分)

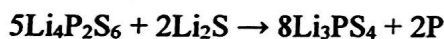
A: $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$; B: Li_3PS_4

A 的推断:

因为 $\text{Y}=\text{P}$, 从题知: $\text{Li}_3\text{N} + \text{P}_4\text{S}_{10} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{P} + \text{N}_2 + \text{A}(\text{LiPS})$, 可以判断 A 和 B 均为硫磷化锂的化合物。A 中有 P-P 键至少有 2 个 P, A 中含有 P 21.95%, 那么 A 的式量为 282.2, 若含有 1 个 Li, 则含有 $\text{S} = (282.2 - 2 \times 30.97 - 6.94) / 32.07 = 6.65$;若含有 2 个 Li, 则含有 $\text{S} = 6.44$;若含有 3 个 Li, 则含有 $\text{S} = 6.22$;若含有 4 个 Li, 则含有 $\text{S} = 6.00$; 所以 A 为 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 。(2分)

B 的推断:

$\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6 + \text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{P} + \text{B}(\text{Li}_x\text{S}_y\text{P}_z)$, B 中阴离子具有四面体结构, 阴离子由 P 和 S 构成, 可以表达为 PS_4 , 所以可以认为 B 是 Li_3PS_4 , 与已知条件 B 中 Y 含量为 17.20% 一致。【从 A 含 P 21.95%, B 含磷 17.20% 看出, B 中 P 含量减少, 可假定 B 中一个 P 进行计算, 得到式量为 180.1, 容易推出 Li_3PS_4 。】(2分)

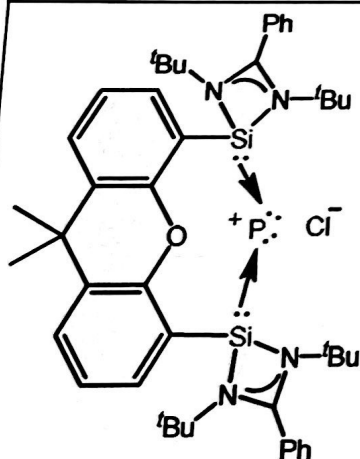


1-3 (2分)

O: sp^2 杂化 (1分); X(Si) 为 sp^3 杂化 (1分)

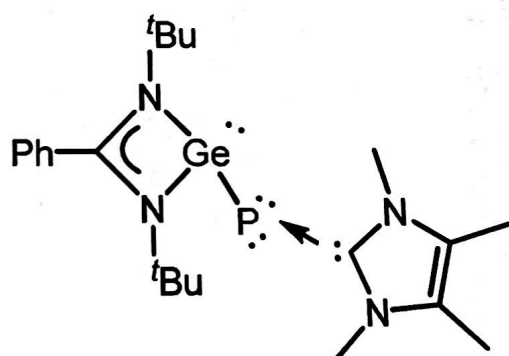
1-4 (4分)

C



(2分)

D

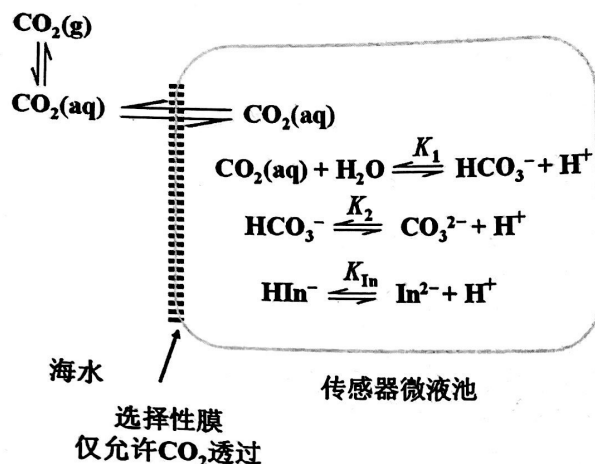


(2分)

孤对电子可不写, 箭头也可以短线键, 但应画双键 (画单键不得分)。D 中的 P-C 键画双键或共振式, 得 2 分; 画单键得 1 分。

第2题(12分)

二氧化碳是造成温室效应的主要物质。随着化石燃料的燃烧以及森林的破坏,大气层中和海水中溶解的 CO_2 浓度持续增加。研究发现,海洋中 pH 已从工业化前的 8.16 降至目前的 8.04。科学家预言,如果再不引起重视,到 2100 年海洋中 pH 将降至 7.7 左右,这将导致海洋中某些浮游生物和珊瑚等的严重破坏。为了检测深海中的 CO_2 浓度,设计了一种基于光学监测的 CO_2 传感器,结构示意图如下:



原本10分
复得2分 +2分

该传感器的微液池内含 $50.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溴百里酚蓝(用 NaHIn 表示)和 $42.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液。海水中溶解的 CO_2 透过选择性膜进入传感器微液池(其他物质均不能透过),达到相应酸碱解离平衡。指示剂的 HIn^- 形式和 In^{2-} 形式分别在 434 nm 和 620 nm 处有最大吸收, H_2In 形式在中性至碱性条件下,浓度忽略不计。通过测定 620 nm 和 434 nm 的吸光度比值 $R_A = A_{620}/A_{434}$, 可检测海水中溶解的 CO_2 浓度(即平衡浓度 $[\text{CO}_2(\text{aq})]$)。

已知 HIn^- 和 In^{2-} 在最大吸收波长处的摩尔吸光系数如下:

$$\epsilon_{434}^{\text{HIn}^-} = 8.00 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}; \quad \epsilon_{620}^{\text{HIn}^-} = 0;$$

$$\epsilon_{434}^{\text{In}^{2-}} = 1.90 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}; \quad \epsilon_{620}^{\text{In}^{2-}} = 1.70 \times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$K_1 = 3.0 \times 10^{-7}; \quad K_2 = 3.0 \times 10^{-11}; \quad K_{\text{In}} = 2.0 \times 10^{-7}; \quad K_w = 6.7 \times 10^{-15}$$

实验测得 $R_A = 2.84$ 。

2-1 计算传感器微池内溶液的 pH。

2-2 写出传感器微池内溶液的电荷平衡方程式。

2-3 计算海水中溶解的 CO_2 平衡浓度。

第2题(12分)

2-1(5分)

$$c_{\text{In}} = [\text{H}_2\text{In}] + [\text{HIn}^-] + [\text{In}^{2-}] \approx [\text{HIn}^-] + [\text{In}^{2-}] = 50.0 (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$c(\text{Na}^+) = [\text{Na}^+] = 42.0 + 50.0 = 92.0 (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

(各 0.5 分, 共 1 分)

$$A_{620} = \epsilon_{620}^{\text{In}^{2-}} b [\text{In}^{2-}] = 1.70 \times 10^4 \times b \times [\text{In}^{2-}]$$

$$A_{434} = \epsilon_{434}^{\text{HIn}^-} b [\text{HIn}^-] + \epsilon_{434}^{\text{In}^{2-}} b [\text{In}^{2-}] = 8.00 \times 10^3 \times b \times [\text{HIn}^-] + 1.90 \times 10^3 \times b \times [\text{In}^{2-}]$$

(公式 0.5 分, 结果 0.5 分)

$$R_A = A_{620}/A_{434} = 2.84$$

$$\frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]} = 1.96 \quad (\text{或者} \frac{[\text{HIn}^-]}{[\text{In}^{2-}]} = 0.511)$$

(1分)

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + \lg \frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]} = -\lg(2.0 \times 10^{-7}) + \lg 1.96 = 6.99$$

(公式1分, 结果0.5分)

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(0.5分)

2-2 (2分)

溶液中电荷平衡方程式为:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HIn}^-] + 2[\text{In}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

(2分)

2-3 (5分)

$$[\text{HIn}^-] = \delta_{\text{HIn}^-} \cdot c_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{In}}} \times c_{\text{In}} = \frac{1.0 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7} + 2.0 \times 10^{-7}} \times 50.0 = 17 (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(各0.5分)

$$[\text{In}^{2-}] = \delta_{\text{In}^{2-}} \cdot c_{\text{In}} = \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{In}}} \times c_{\text{In}} = \frac{2.0 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7} + 2.0 \times 10^{-7}} \times 50.0 = 33 (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}^+]} = \frac{3.0 \times 10^{-7} \times [\text{CO}_2(\text{aq})]}{1.0 \times 10^{-7}} = 3.0 \times [\text{CO}_2(\text{aq})] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{3.0 \times 10^{-7} \times 3.3 \times 10^{-11} \times [\text{CO}_2(\text{aq})]}{(1.0 \times 10^{-7})^2} = 9.9 \times 10^{-4} [\text{CO}_2(\text{aq})] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(两式各1分, 共2分)

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{6.7 \times 10^{-15}}{1.0 \times 10^{-7}} = 6.7 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(0.5分)

将以上各式代入电荷平衡方程式可得:

$$92.0 \times 10^{-6} + 1.0 \times 10^{-7} = 3.0 \times [\text{CO}_2(\text{aq})] + 2 \times 9.9 \times 10^{-4} [\text{CO}_2(\text{aq})] + 17 \times 10^{-6} + 2 \times 33 \times 10^{-6} + 6.7 \times 10^{-8} \quad (0.5 \text{分})$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 9.0 \times 10^{-6} / 3.0 = 3.0 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

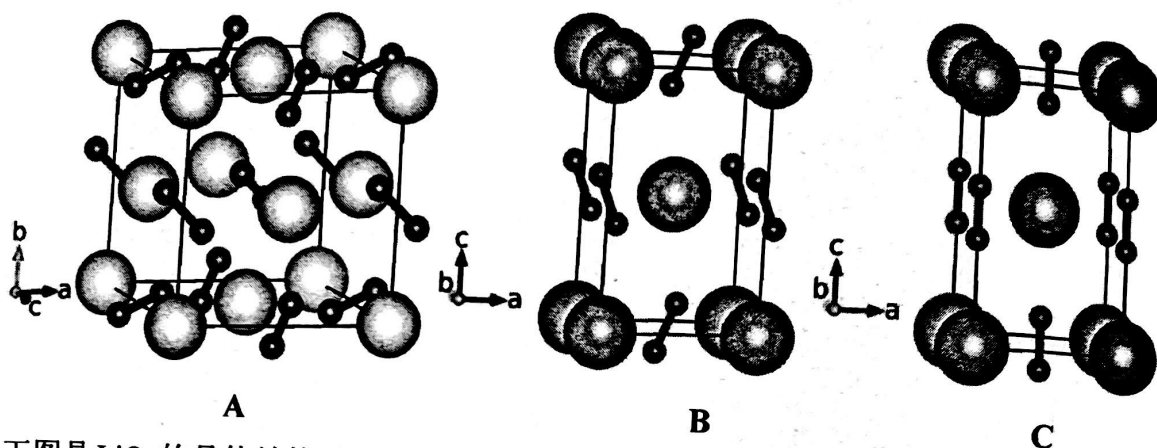
(1分)

近似, 需说明过程及近似方式.

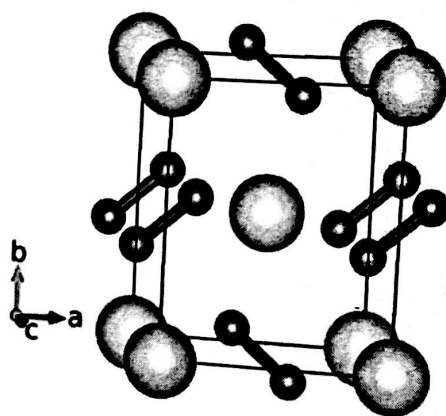
双氧阴离子指超氧离子和过氧离子等。含有超氧离子的化合物是氧分子的单电子还原产物，广泛存在于自然界中，例如超氧化物歧化酶存在于生物体内，是活性氧清除系统中第一个发挥作用的抗氧化酶；又例如碱金属(M)-O₂ 电池具有长的循环寿命和超高能量密度，但放电过程会形成碱金属超氧化物，如何调控 MO₂ 的稳定性保证氧气还原反应在固态催化剂表面持续高效进行是 M-O₂ 电池的一项重大挑战。

3-1 利用分子轨道理论写出单线态 O₂ 和三线态 O₂ 的电子排布；写出 O₂⁻ 激发态的电子排布；比较单线态与三线态 O₂ 的能量高低。

3-2 下列三个图 A、B、C 是 Na 或 K 的超氧化物的晶体结构示意图（大球表示金属原子，小球表示氧原子），写出每个晶体结构的结构基元和点阵。已知 NaO₂ 属于立方晶系，KO₂ 属于四方晶系。



3-3 下图是 LiO₂ 的晶体结构，属正交晶系，晶体的密度为 2.217 g·cm⁻³。已知晶胞参数 $b > a > c$ ，且 a 、 c 晶胞参数小于 420 pm；Li-O₂ 距离有 2 种：252 pm 和 239 pm。求 LiO₂ 晶体结构的正当晶胞参数。



3-4 Cs 的过氧和/或超氧化物的晶体结构如下图，在一定温度或压力作用下电荷无序 (charge-disordered) 的立方相（只有一种 O-O 键长）可以转变为电荷有序 (charge ordered) 的四方相（存在二种 O-O 键长：分别用实线与虚线表示）。图 A 的立方相中的双氧阴离子 O₂ⁿ⁻ 有三种取向（对称性等价），分别平行于晶轴（半黑球表示铯原子，灰球表示氧原子）；图 B 四方相中的 O₂⁻、O₂²⁻ 有序排列，除顶点以及四个面上各有一个 O₂ⁿ⁻ 外其它所有原子都在正当晶胞内（白圈表示铯原子，其它球表示氧原子）。

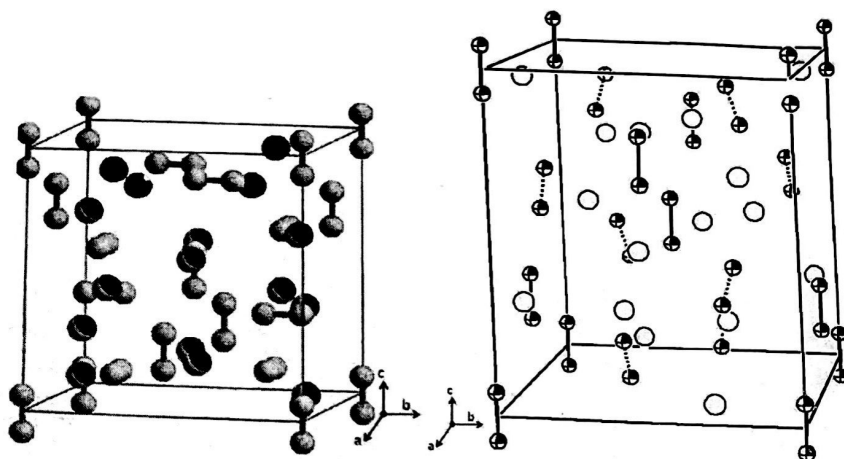


图 A

图 B

3-4-1 写出四方相能表示出超氧和过氧特点的化学式；写出立方相晶体结构中双氧负离子的氧化数。

3-4-2 指出四方相中平行于 c 轴的 O_2^- 是 O_2^- 还是 O_2^{2-} ?

第 3 题 (13 分)

3-1 (2 分)

单线态 O_2 电子排布	三线态 O_2 电子排布	O_2^- 激发态		
6σ $-\uparrow\downarrow-$ 2π $-\uparrow\downarrow-$ $-\uparrow\downarrow-$ 1π 5σ $-\uparrow\downarrow-$ 4σ $-\uparrow\downarrow-$ 3σ $-\uparrow\downarrow-$ 2σ $-\uparrow\downarrow-$ 1σ	6σ $-\uparrow-$ $-\uparrow-$ 2π $-\uparrow\downarrow-$ $-\uparrow\downarrow-$ 1π 5σ $-\uparrow\downarrow-$ 4σ $-\uparrow\downarrow-$ 3σ $-\uparrow\downarrow-$ 2σ $-\uparrow\downarrow-$ 1σ	$-\uparrow-$ 6σ $-\uparrow\downarrow-$ 2π $-\uparrow\downarrow-$ $-\uparrow\downarrow-$ 1π 5σ $-\uparrow\downarrow-$ 4σ $-\uparrow\downarrow-$ 3σ $-\uparrow\downarrow-$ 2σ $-\uparrow\downarrow-$ 1σ	$-\uparrow-$ 6σ $-\uparrow-$ $-\uparrow-$ 2π $-\uparrow\downarrow-$ $-\uparrow\downarrow-$ 1π 5σ $-\uparrow\downarrow-$ 4σ $-\uparrow\downarrow-$ 3σ $-\uparrow\downarrow-$ 2σ $-\uparrow\downarrow-$ 1σ	$-\uparrow-$ 6σ $-\uparrow-$ $-\downarrow-$ 2π $-\uparrow\downarrow-$ $-\uparrow\downarrow-$ 1π 5σ $-\uparrow\downarrow-$ 4σ $-\uparrow\downarrow-$ 3σ $-\uparrow\downarrow-$ 2σ $-\uparrow\downarrow-$ 1σ

画任一种都得分。

单线态氧比三线态氧能量高。

每问 0.5 分，总分 2 分。

3-2 (3 分)

晶体结构	(A) NaO_2	(B) KO_2	(C) KO_2
结构基元	4 个 NaO_2	2 个 KO_2	1 个 KO_2
点阵	简单立方	简单四方	体心四方

每个 0.5 分，共 3 分

3-3 (4 分)

$$\rho = \frac{2 \times M_{\text{LiO}_2}}{a \times b \times c \times N_A} = 2.217 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \quad 2.217 = \frac{2 \times 38.94}{a \times b \times c \times 6.02 \times 10^{23} \times 10^{-24}}$$

(1分)

得 $a \times b \times c = 58.35 \text{ \AA}^3 = 5.835 \times 10^7 \text{ pm}^3$

依据题目信息, Li 与 O_2^- 的距离有二种:

(1) 如果沿 b 轴方向 $\text{Li}-\text{O}_2^- = 252 \text{ pm}$, 则 $b = 504 \text{ pm}$,

$$a \times c = 115800 \text{ pm}^2 \quad \text{①}$$

$$(a/2)^2 + (c/2)^2 = 239^2 \quad \text{②}$$

联合①式和②式, 无合理解。

(2) 如果沿 b 轴方向 $\text{Li}-\text{O}_2^- = 239 \text{ pm}$, 则 $b = 478 \text{ pm}$,

$$a \times c = 122010 \text{ pm}^2 \quad \text{③}$$

$$(a/2)^2 + (c/2)^2 = 252^2 \quad \text{④}$$

(1分)

联合③和④式解得合理的 $c = 402.8 \text{ pm}$ 和 302.9 pm , 相应的 $a = 302.9 \text{ pm}$ 和 402.8 pm , 依据题目要求 $b > a > c$, 所以 $b = 478 \text{ pm}$, $a = 402.8 \text{ pm}$, $c = 302.9 \text{ pm}$ 。

(2分)

结论: 晶胞参数为 $a = 403 \text{ pm}$, $b = 478 \text{ pm}$, $c = 303 \text{ pm}$ 。

3-4 (4分)

3-4-1 (3分)



双氧负离子的氧化数为 $-4/3$ (1分)

3-4-2 (1分)

过氧 O_2^{2-} (1分)

第4题 (8分)

铝粉可作为制备火箭推进剂和炸药等的高能组分,不同尺度的铝粉在不同环境中的氧化、点火和燃烧等研究备受关注。在 100 kPa 下, Al、Al₂O₃ 的熔点分别为 933 K 和 2327 K, 熔化焓分别为 10.71 kJ·mol⁻¹ 和 111.4 kJ·mol⁻¹, 沸点分别为 2790 K 和 3253 K, Al 的气化焓为 294.0 kJ·mol⁻¹, AlN 易升华。下表中给出有关物质在 298.15 K 的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵, 以及指定温区内的平均热容。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{C}_{p,m}^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
Al(g)	329.70	164.55	20.77 (2790 ~ 6000 K)
Al(l)	10.56	39.55	31.75 (933 ~ 2790 K)
Al(s)	0	28.30	28.07 (298 ~ 933 K)
Al ₂ O ₃ (l)	-1620.57	67.24	192.46 (2327 ~ 3253 K)
Al ₂ O ₃ (s)	-1675.7	50.92	130.08 (298 ~ 2327 K)
AlN(g)	523.00	228.50	37.76 (298 ~ 6000 K)
AlN(s)	-317.98	20.14	43.52 (298 ~ 900 K)
O ₂ (g)	0	205.20	36.77
N ₂ (g)	0	191.6	34.91

4-1 计算 3000 K 下 Al(g) 的标准摩尔熵。

4-2 在 298.15 K 和 100 kPa 下, 将超细铝粉与空气 (设空气中氧气和氮气的摩尔分数分别为 0.200 和 0.800) 混合后装入特定装置中进行点火燃烧试验, 火焰温度可超过 2500 K。收集燃烧试验中全部组分, 冷却至室温, 测得固体中各组分 (忽略其他组成形式) 的质量分数为: Al, 0.100; Al₂O₃, 0.700; AlN, 0.200。若燃烧试验中氧气刚好耗尽, 求体系可能达到的最高温度。

4-3 关于从普通铝粉 (b-Al) 转变为纳米铝粉 (n-Al) 的过程及它们的有关性质, 正确的是:

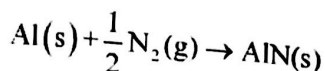
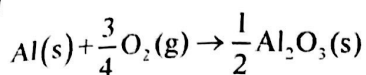
- A. $\Delta H < 0$; B. $\Delta S > 0$; C. $\Delta G < 0$;
D. 熔点: n-Al < b-Al; E. 燃烧焓: n-Al > b-Al

第4题 (8分)

4-1 (2分)

$$\begin{aligned}
 S_m^\ominus(3000\text{K}) &= S_m^\ominus(298.15\text{K}) + \bar{C}_{p,m}^\ominus(s) \ln \frac{T_f}{298.15} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus}{T_f} + \bar{C}_{p,m}^\ominus(l) \ln \frac{T_b}{T_f} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{T_b} + \bar{C}_{p,m}^\ominus(g) \ln \frac{3000}{T_b} \\
 &= 28.30 + 28.07 \ln \frac{933}{298.15} + \frac{10.71 \times 1000}{933} + 31.75 \ln \frac{2790}{933} + \frac{294.0 \times 1000}{2790} + 20.77 \ln \frac{3000}{2790} \\
 &= 213.5 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned}$$

(2分)



燃烧后所收集固体按 100 g 计算: 质量分数: Al, 0.100; Al_2O_3 , 0.700; AlN, 0.200.
物质的量: Al, $10.00/26.98=0.371$ mol; Al_2O_3 , $70.00/101.96=0.686$ mol; AlN, $20.00/40.99=0.488$

mol

Al 粉: $0.371+0.686\times 2+0.488=2.231$ mol

引入 N_2 : $1.029\times 4=4.116$ mol

剩余 N_2 : $4.116-0.244=3.872$ mol

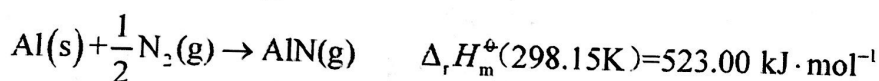
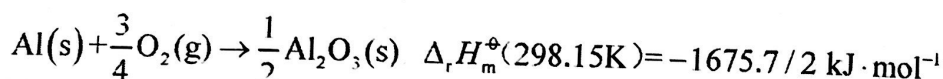
消耗 O_2 : $0.686\times 2\times 3/4=1.029$ mol

消耗 N_2 : 0.244 mol

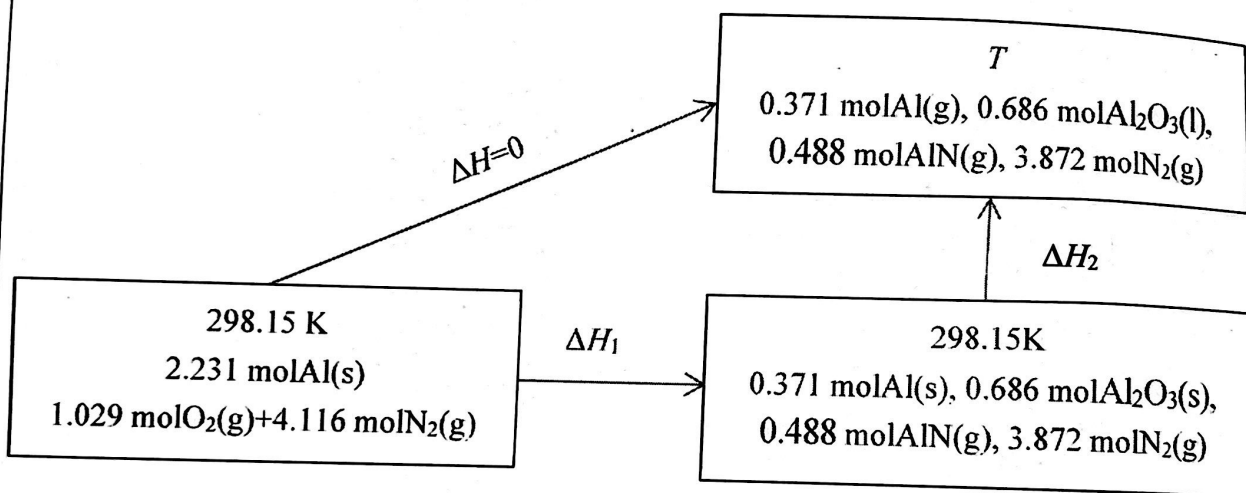
如果最高温度 $T>2790$ K, 状态为: Al(g)、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ 和 AlN(g)

如果最高温度 2327 K $< T < 2790$ K, 状态为: Al(l)、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ 和 AlN(g)

按最高温度 $T>2790$ K 计算:



(1分)



$$\Delta H_1 = (-1675.7) \times 0.686 + 523 \times 0.488 = -894.31 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

(1分)

$$\begin{aligned} \Delta H_{m2}(\text{Al}, 298.15 \rightarrow T) &= 28.07 \times 10^{-3} \times (933 - 298.15) + 10.71 + 31.75 \times 10^{-3} \times (2790 - 933) + 294 + 20.77 \times 10^{-3} \times (T - 2790) \\ &= (323.54 + 20.77 \times 10^{-3} T) \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{m2}(\text{Al}_2\text{O}_3, 298.15 \rightarrow T) &= 130.08 \times 10^{-3} \times (2327 - 298.15) + 111.4 + 192.46 \times 10^{-3} \times (T - 2327) \\ &= (-72.54 + 192.46 \times 10^{-3} T) \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{m2}(\text{AlN}, 298.15 \rightarrow T) = 37.76 \times 10^{-3} \times (T - 298.15) = (-11.26 + 37.76 \times 10^{-3} T) \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H_{m2}(\text{N}_2, 298.15 \rightarrow T) = 34.91 \times 10^{-3} \times (T - 298.15) = (-10.41 + 34.91 \times 10^{-3} T) \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= 0.371 \times (323.54 + 20.77 \times 10^{-3} T) + 0.686 \times (-72.54 + 192.46 \times 10^{-3} T) \\ &\quad + 0.488 \times (-11.26 + 37.76 \times 10^{-3} T) + 3.872 \times (-10.41 + 34.91 \times 10^{-3} T) \end{aligned}$$

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

解得 $T = 2965$ K

(2分)

4-3 (2分)

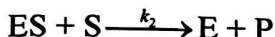
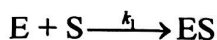
BD

(2分, 选错倒扣)

第5题 (10分)

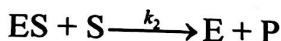
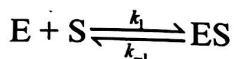
过氧化氢酶普遍存在于能呼吸的生物体内,可催化过氧化氢分解为氧气和水,从而使细胞免遭过氧化氢的毒害。关于过氧化氢酶催化过氧化氢分解的具体机制尚未有统一的认识,目前至少提出了3种可能的反应机理:

(1) 机理 I:

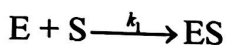


其中, E 为过氧化氢酶; S 为过氧化氢底物; ES 为酶-底物中间体; P 为产物。

(2) 机理 II:



(3) 机理 III:



其中, ESS 为酶-底物三元复合物。

5-1 根据上述3种反应机理,分别推导反应速率(r)与底物过氧化氢浓度($[S]$)之间的关系(表达式中可以含过氧化氢酶的初始浓度 $[E]_0$,但不能含 $[E]$)。

5-2 某课题组开展了 25℃ 过氧化氢酶催化过氧化氢分解的动力学实验,发现 r 与 $[S]$ 之间存在如下关系: $r \propto [S]^{1.5}$ 。试分析判断上述哪一种反应机理最有可能解释该实验结果。

5-3 已知有过氧化氢酶参与时,过氧化氢分解反应 $H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的活化能为 $8.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,无催化剂参与时,其活化能为 $71.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,过氧化氢分解反应放热 $94.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。速率常数符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程,指前因子与催化剂存在与否无关。

5-3-1 计算 25℃ 下加催化剂时的反应速率是不加催化剂时的倍数。

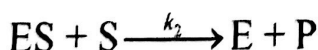
5-3-2 分别计算有催化剂和无催化剂时逆反应的活化能。

5-3-3 下列关于过氧化氢酶对正、逆反应速率的影响,正确的说法是_____。

- A. 正反应速率增加的倍数大于逆反应速率增加的倍数;
- B. 逆反应速率增加的倍数大于正反应速率增加的倍数;
- C. 正、逆反应速率增加的倍数相等;
- D. 数据不足,无法判断。

第5题 (10分)**5-1 (3分)**

(1) 机理 I:



$$r = k_2[ES][S]$$

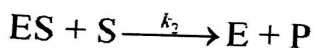
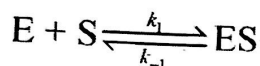
对 ES 做稳态近似, $k_1[E][S] = k_2[ES][S]$, 得: $[E] = \frac{k_2}{k_1}[ES]$ (A)

又因为酶的初始浓度为 $[E]_0$, 有: $[E]_0 = [E] + [ES]$ (B)

将式 (A) 代入式 (B), 得: $[E]_0 = \frac{k_2}{k_1}[ES] + [ES]$, 即 $[ES] = \frac{k_1}{k_1 + k_2}[E]_0$

所以, $r = k_2[ES][S] = \frac{k_1 k_2 [E]_0}{k_1 + k_2} [S]$

(2) 机理 II:



$$r = k_2[ES][S]$$

对 ES 做稳态近似, $k_1[E][S] - k_{-1}[ES] = k_2[ES][S]$, 得: $[E] = \frac{k_{-1}[ES]}{k_1[S]} + \frac{k_2}{k_1}[ES]$ (C)

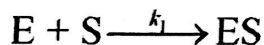
$[E]_0 = [E] + [ES]$ (D)

将式 (C) 代入式 (D), 得: $[E]_0 = \frac{k_{-1}[ES]}{k_1[S]} + \frac{k_2}{k_1}[ES] + [ES]$

$$\text{即 } [ES] = \frac{[E]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1[S]} + \frac{k_2}{k_1} + 1} = \frac{k_1[E]_0}{k_{-1} + (k_1 + k_2)[S]} [S]$$

所以, $r = k_2[ES][S] = \frac{k_1 k_2 [E]_0}{k_{-1} + (k_1 + k_2)[S]} [S]^2$

(3) 机理 III:



$$r = k_4[ESS]$$

分别对 ES 和 ESS 做稳态近似, $k_1[E][S] = k_3[ES][S] = k_4[ESS]$, 得:

$$[E] = \frac{k_4}{k_1[S]} [ESS] \quad (F)$$

$$[ES] = \frac{k_4}{k_3[S]} [ESS] \quad (G)$$

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [ESS] \quad (H)$$

将式 (F) 和式 (G) 代入式 (H), 得: $[E]_0 = \frac{k_4}{k_1[S]} [ESS] + \frac{k_4}{k_3[S]} [ESS] + [ESS]$

即
$$[ESS] = \frac{[E]_0}{\frac{k_4}{k_1[S]} + \frac{k_4}{k_3[S]} + 1} = \frac{[E]_0[S]}{\left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_3}\right)k_4 + [S]}$$

所以,

$$r = k_4[ESS] = \frac{k_4[E]_0[S]}{\left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_3}\right)k_4 + [S]}$$

3 分 (每个机理各 1 分)

5-2 (2 分)

(a) 如果按机理 I 进行, 则为 1 级反应, 不可能。

(b) 如果按机理 II 进行, $r = \frac{k_1 k_2 [E]_0}{k_{-1} + (k_1 + k_2)[S]} [S]^2$ 。当 $k_{-1} \ll (k_1 + k_2)[S]$ 时, 为 1 级反应; 当 $k_{-1} \gg (k_1 + k_2)[S]$ 时, 为 2 级反应; 当 k_{-1} 与 $(k_1 + k_2)[S]$ 相差不大时, 则反应级数介于 1~2 之间。因此该反应可能按机理 II 进行。

(c) 如果按机理 III 进行, $r = \frac{k_4 [E]_0 [S]}{\left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_3}\right)k_4 + [S]}$ 当 $[S]$ 很小时, 为 1 级反应; 当 $[S]$ 很大时,

为零级反应; 其他情况下, 反应级数介于 0~1 之间, 故不可能。 (1.5 分)

结论: 该反应最有可能按机理 II 进行。 (0.5 分)

5-3-1 (2 分)

阿伦尼乌斯方程: $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

两边取对数, 得 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

有催化剂和无催化剂参与时, 分别有: $\ln k_{\text{cat}} = \ln A - \frac{E_{a,\text{cat}}}{RT}$, $\ln k_{\text{no-cat}} = \ln A - \frac{E_{a,\text{no-cat}}}{RT}$

$$\ln \frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{no-cat}}} = \frac{E_{a,\text{no-cat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT} = \frac{(71.06 - 8.36) \times 10^3}{8.314 \times 298.15} = 25.3$$

$$\therefore \frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{no-cat}}} = 9.7 \times 10^{10} \quad (2 \text{ 分})$$

5-3-2 (2 分)

$$Q = E_a - E_{a,-1}$$

$$E_{a,-1,\text{cat}} = E_{a,\text{cat}} - Q = 8.36 + 94.60 = 102.96 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$E_{a,-1,\text{no-cat}} = E_{a,\text{no-cat}} - Q = 71.06 + 94.60 = 165.66 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

(2 分)

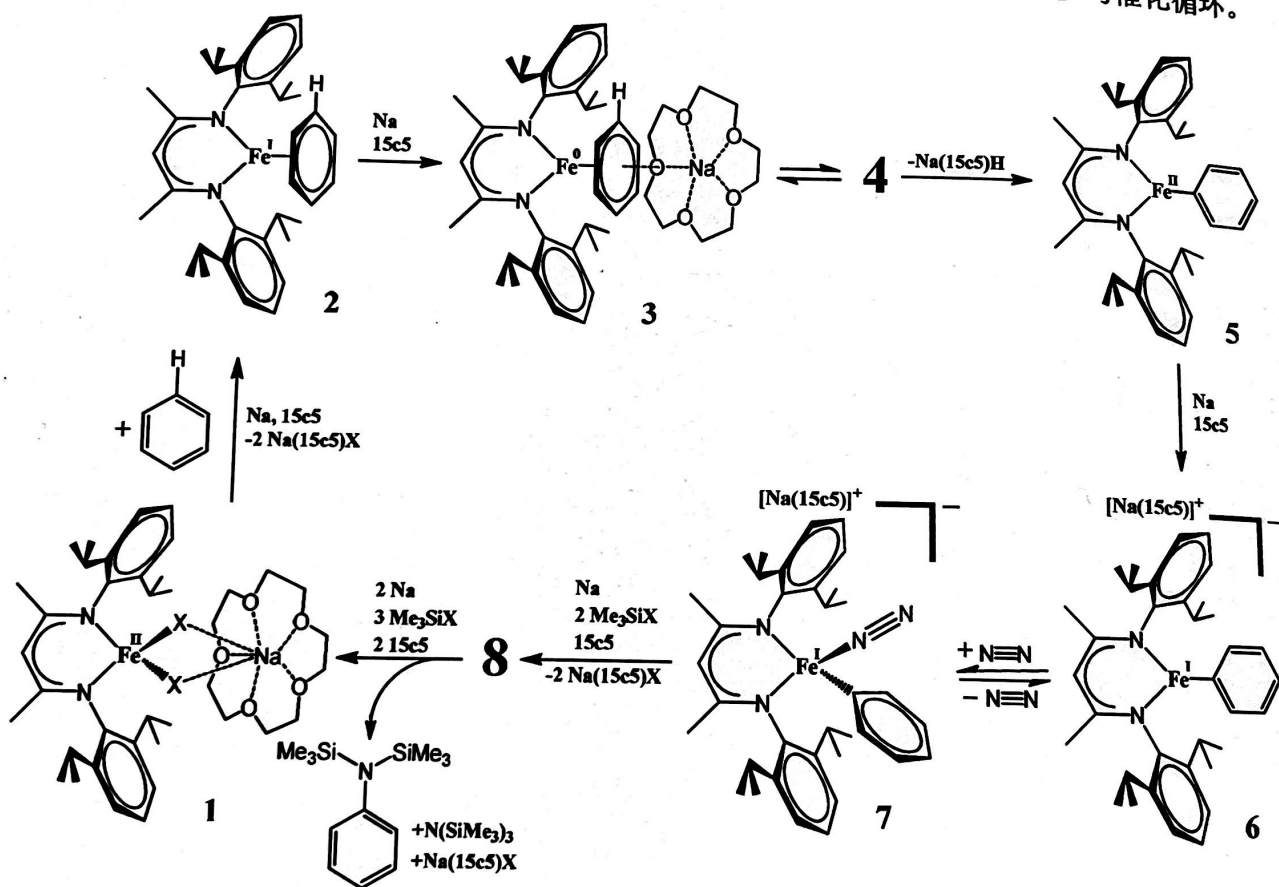
5-3-3 (1 分)

C

第6题(13分)

6-1 利用廉价的铁催化剂与原料(苯和 N_2) 合成苯胺具有许多优越性, 缺点是此反应需要较为苛刻的条件, 实用性不大; 但对于固氮、C-H 键活化、铁催化剂开发等三个研究领域有重要意义。

下图是利用铁催化剂以苯和 N_2 为原料合成苯胺的可能机理图(依据实验结果拟定): 配合物 **1** 在钠还原条件下与苯反应生成中间体 **2**。 **2** 在 15-冠-5 (15c5) 中被过量的钠还原为中间体 **3**。 零价铁中间体对苯环 C-H 键氧化加成, **3** 被转化为中间体 **4** (中间体 **4** 中 $\text{Na}15\text{c}5$ 没有直接与铁配位), 中间体 **4** 中的铁为二价、配位数为 4。 中间体 **4** 失去氢负离子后被还原生成中间体 **5**。 **5** 进一步被还原为中间体 **6**, 中间体 **6** 与 N_2 结合生成中间体 **7**, 在强 Lewis 酸作用下, $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键被活化, 中间体 **7** 上的苯环发生迁移进而生成中间体 **8**。 在还原性条件下, 中间体 **8** 中的 N-N 键被还原从而生成苯胺衍生物和配合物 **1**, **1** 继续参与催化循环。



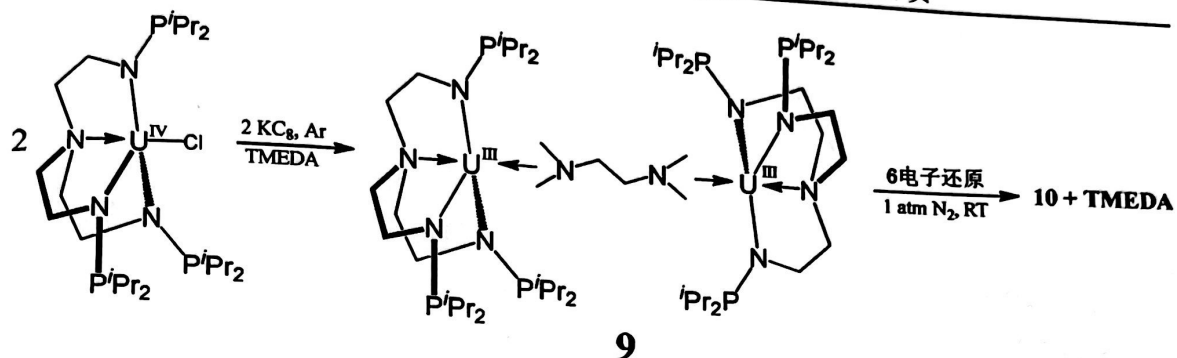
依据上述可能机理回答下述问题:

6-1-1 化合物 **7** 中 N_2 的配位方式是端位, 若 N_2 是侧基配位 (其它配体的配位方式不变), 写出中心 Fe 原子的配位数。

6-1-2 推断化合物 **4** 和 **8** 的结构。其中化合物 **8** 是一个肼类化合物。

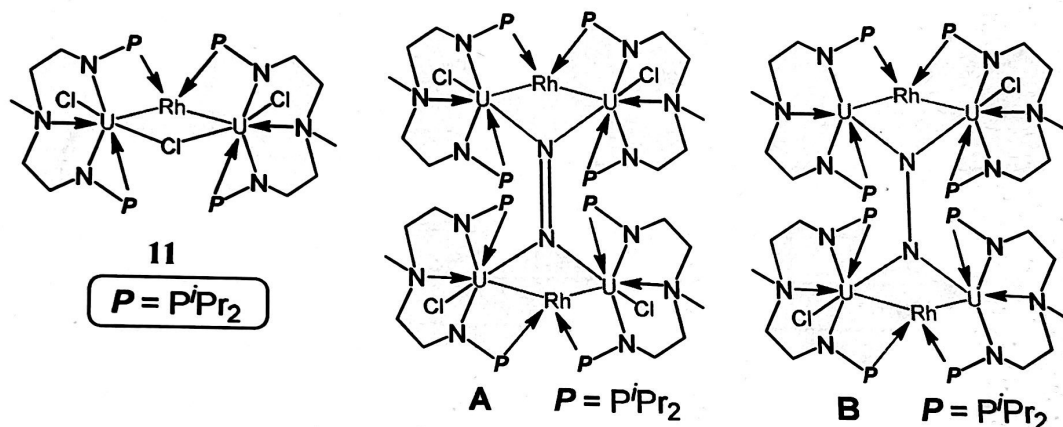
6-1-3 若用 $^{15}\text{N}_2$ 和 C_6D_6 作为底物, 依据上述可能的机理, 推断苯胺衍生物的结构。

6-2 上述活化 N_2 的方法, 所用条件较为苛刻。最近中国科学家利用铜系金属和主族元素协同裂解 N_2 , 不使用外部还原剂实现了室温 N_2 的活化分裂; 以 H_2O 作为质子源, 可从含氮裂解产物制备出含氮有机物和氨, 反应过程示意如下 (P^iPr_2 为二异丙基膦基, TMEDA 为四甲基乙二胺):



配合物 **10** 中每个 U 与六个 N 配位, U 氧化态 +IV, 变形八面体结构。配合物 **10** 的结构与 **9** 相比, 多了 3 个四元环; 配合物 **9** 中的 U(III) 和部分 P(III) 被氧化。配合物 **10** 与过量水水解产生 NH_3 。写出配合物 **10** 的结构。

6-3 双金属 Rh-U 配合物 **11** 能有效活化 N_2 , 可形成配合物 **A** 和 **B** (如下图所示)。已知在 **A** 和 **B** 中 U 的氧化态都是 +IV。写出 Rh 原子的价电子组态、**A** 和 **B** 中 Rh 的氧化态。



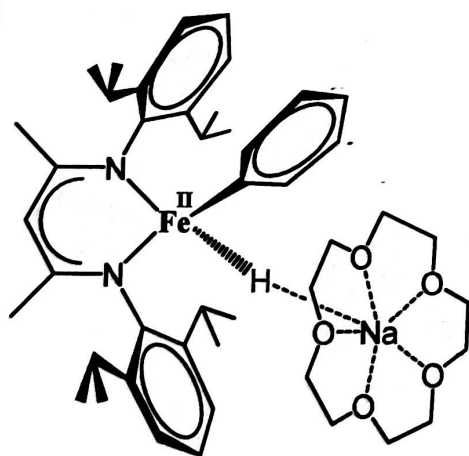
第 6 题 (13 分)

6-1-1 (1 分)

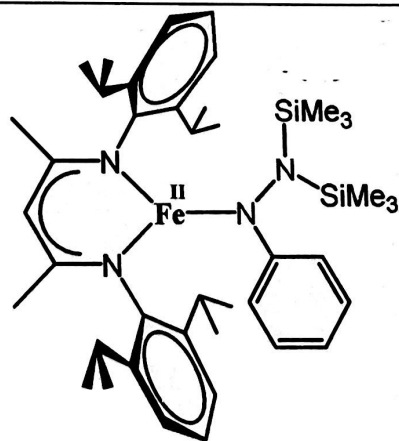
4

6-1-2 (4 分)

化合物 **4** 的结构



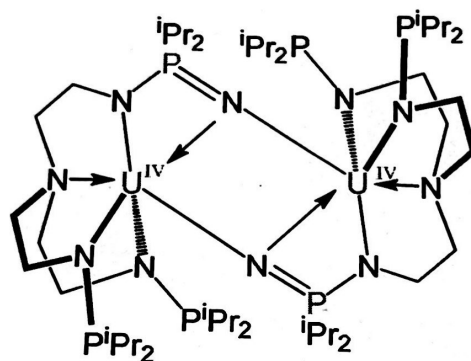
化合物 **8** 的结构



6-1-3 (1 分)



6-2 (4 分)



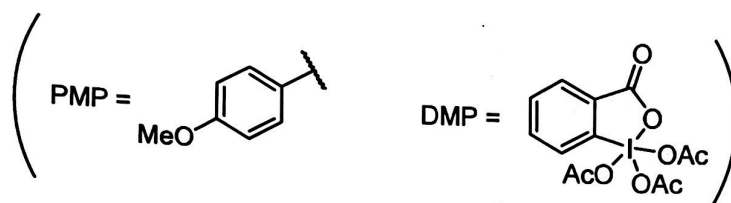
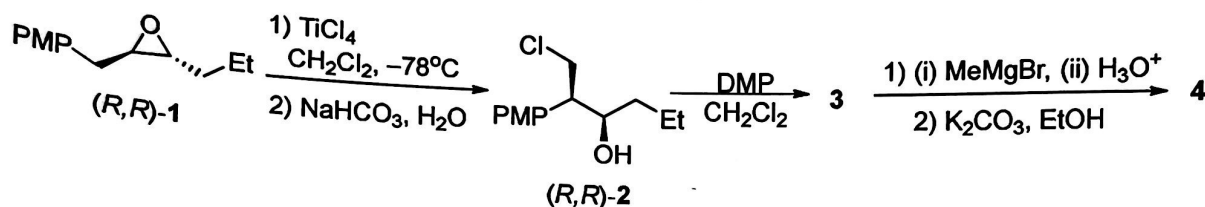
注：化合价不用标。不画出立体要求也可。

6-3 (3 分)

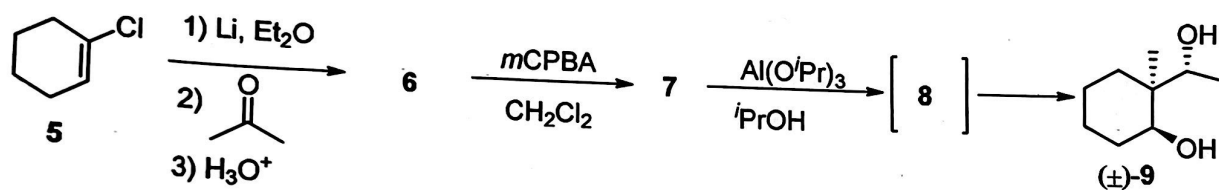
Rh 原子的价电子组态	A 中 Rh 的氧化态	B 中 Rh 的氧化态
4d ⁸ 5s ¹ (1 分)	-1 (或者 -I) (1 分)	-2 (或者 -II) (1 分)

第 7 题 (10 分)

7-1 环氧化合物 (R,R) -1 与 TiCl_4 反应得到开环产物 (R,R) -2; (R,R) -2 可被高价碘试剂 DMP 氧化为化合物 3。化合物 3 在低温下先与甲基格氏试剂反应, 然后用碱处理, 得到化合物 4。推测第一步反应经历的关键中间体结构, 并画出化合物 3 和 4 的结构简式(考虑立体化学)。

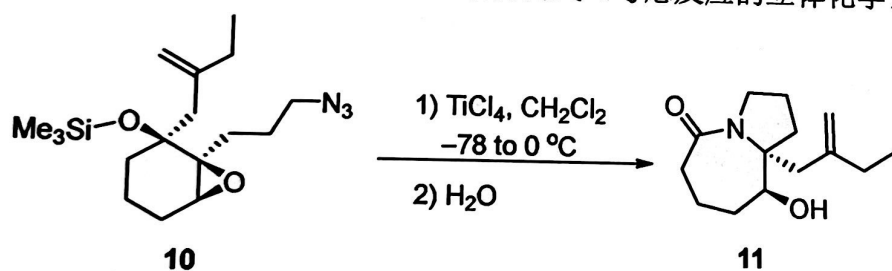


7-2 在如下化合物 9 的合成路线中构筑了连续三个手性碳, 其中第三步反应(即从 7 到 9 的转化)经历了一个中间产物 8。画出 6、7 和 8 的结构简式。



(上式中 $m\text{CPBA}$ 为间氯过氧苯甲酸, $i\text{Pr}$ 为异丙基)

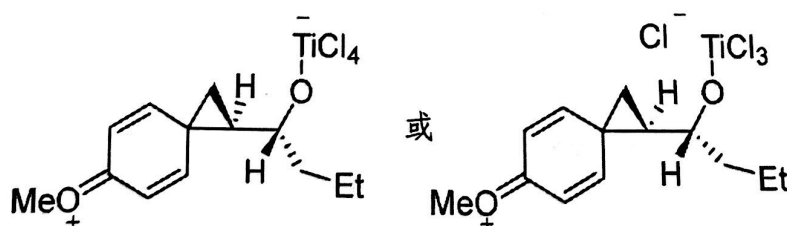
7-3 画出下面反应的关键中间体结构简式(考虑反应的立体化学)。



第 7 题 (10 分)

7-1 (4 分)

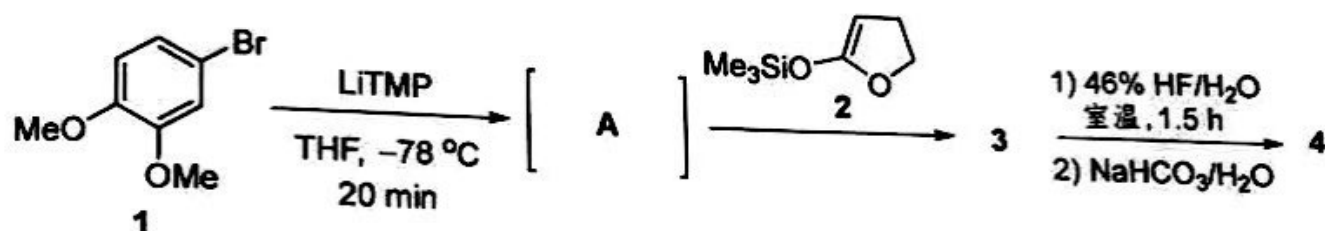
关键中间体



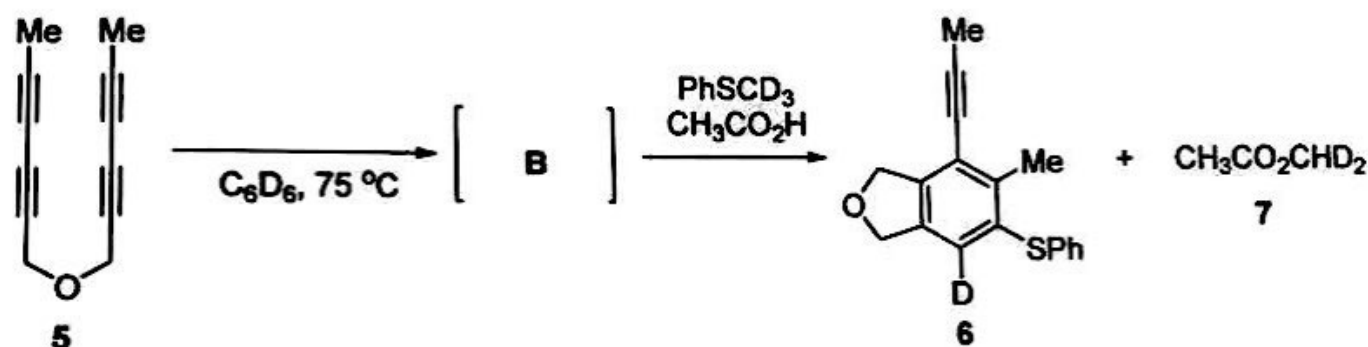
写出上述结构得 2 分

第8题 (13分)

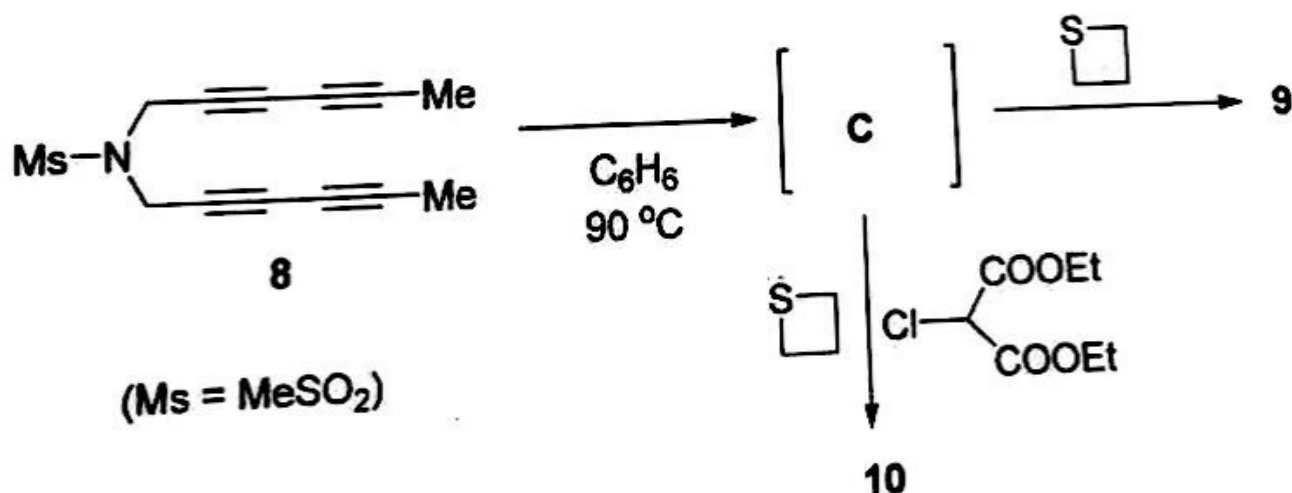
8-1 化合物1和2在低温下加入2,2,6,6-四甲基哌啶锂(LiTMP),反应20分钟生成一中间产物3,然后向反应液中加入HF水溶液,室温下继续反应1.5小时,得到化合物4。画出该反应关键中间体A以及化合物3和4的结构简式。



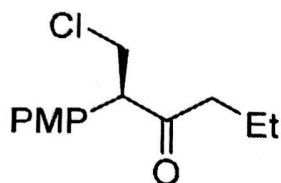
8-2 化合物5在加热条件下发生[4+2]环加成反应,形成活泼中间体B,B被氘代硫醚 PhSCD_3 捕获得到氘代产物6和7。画出B以及由B到产物6转化过程所经历的关键中间体的结构简式



8-3 化合物8在加热条件下形成活泼中间体C,C被硫杂环丁烷捕获得到产物9;若反应体系中存在2-氯丙二酸二乙酯时,则得到三组分反应产物10。画出中间体C以及产物9和10的结构简式。

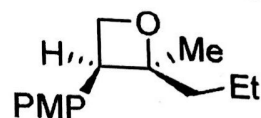


化合物 3



1 分，构型有误得 0 分

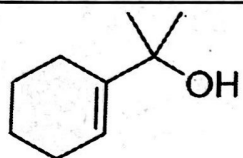
化合物 4



1 分，构型有误得 0 分

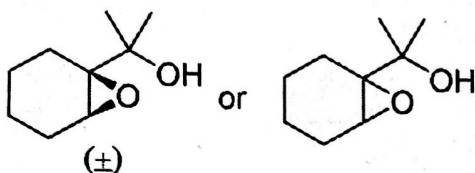
7-2 (4 分)

化合物 6



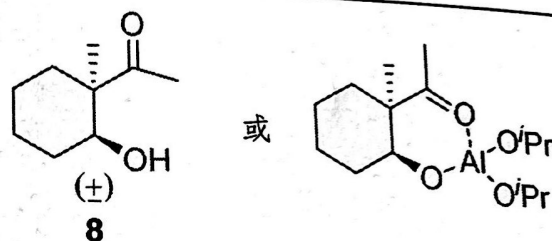
1 分

化合物 7

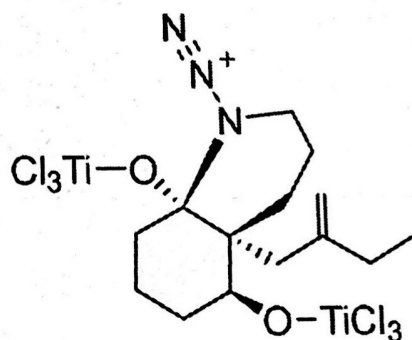
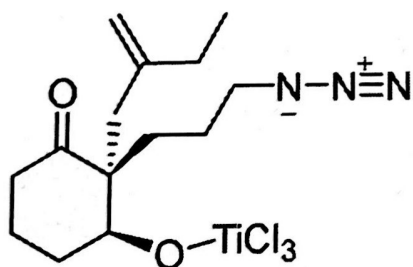


1 分

化合物 8


 2 分；只写一个对映体而不加
(±) 得 1 分；相对构型错误或
未表示出相对构型得 0 分。

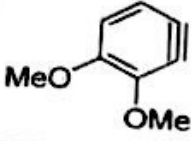
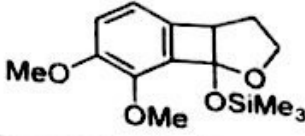
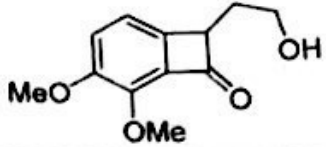
7-3 (2 分)



写出上述 2 个结构（或与氯负离子结合的形式）各得 1 分；
 羟基氧原子未与 Lewis 酸结合（写成羟基或氧负离子）得 0.5 分。

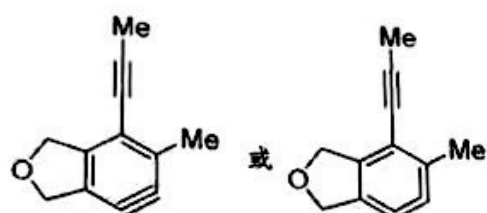
第 8 题 (13 分)

8-1 (6 分)

中间体 A	化合物 3	化合物 4
		
每个结构各 2 分		

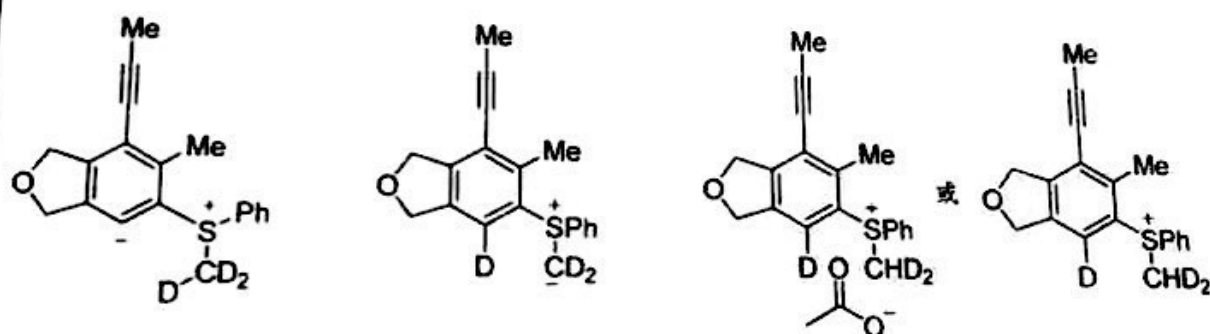
8-2 (4 分)

中间体 B



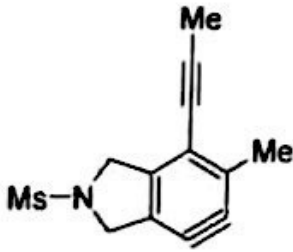
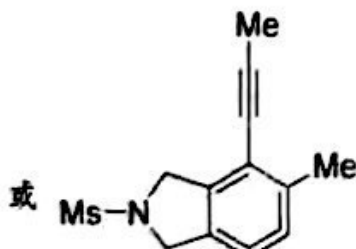
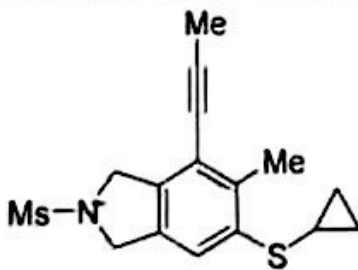
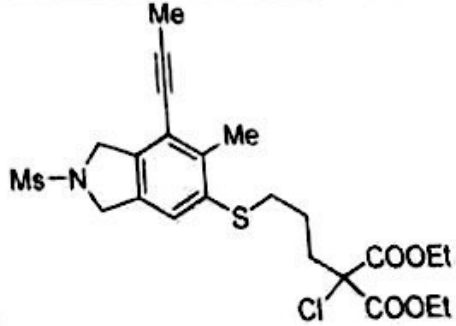
1 分

关键中间体



3 分

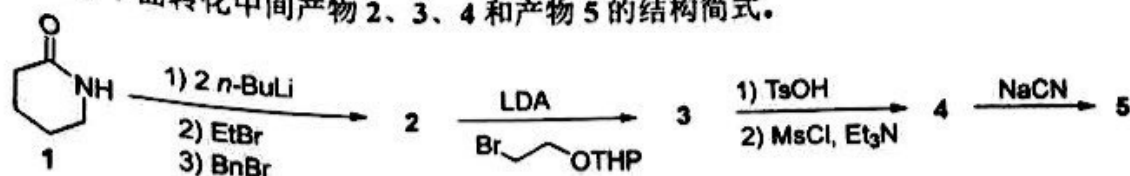
8-3 (3 分)

中间体 C	化合物 9	化合物 10
 或 		

每个结构各 1 分

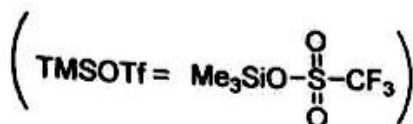
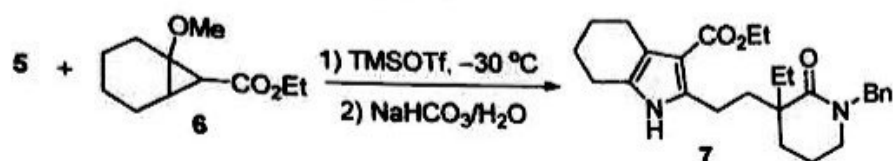
第 9 题 (7 分)

9-1 画出下面转化中间产物 2、3、4 和产物 5 的结构简式。



上式中 $n\text{-BuLi} = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$; $\text{Bn} = \text{PhCH}_2$; $\text{LDA} = (\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NLi}$; $\text{THP} =$

9-2 上述产物 5 与化合物 6 在三氟甲磺酸三甲基硅酯 (TMSOTf) 存在下作用生成 7。画出该反应的关键中间体结构简式。



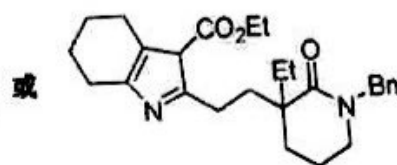
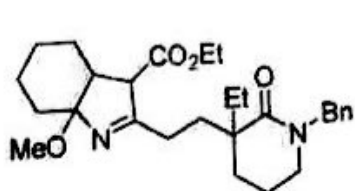
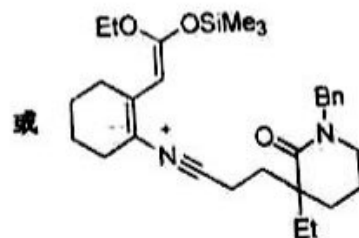
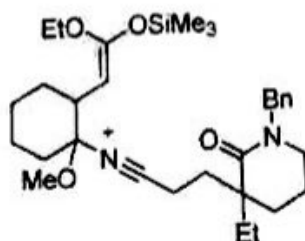
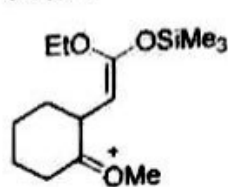
第 9 题 (7 分)

9-1 (4 分)

化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5

每个结构各 1 分

9-2 (3 分)



写出上述 3 个结构式各得 1 分