

第39届中国化学奥林匹克(决赛)试题

(2025年10月25日 9:00~13:00)

提示:

1. 试卷正文共13页。
2. 时间4小时。迟到超过半小时者不得进考场。开始考试后1小时内不得离场。
3. 考试时间到, 将试卷与答卷背面朝上放于桌面, 待监考人员允许方可离开考场。
4. 姓名、报名号和所属学校等必须写于三张答卷左侧指定位置, 写于其他位置者按废卷处理。
5. 所有解答必须写在答卷页的指定位置, 写于其他位置的解答不予评判。
6. 凡要求计算或推导的, 须给出具体过程, 无过程即使结果正确也不得分。
7. 用铅笔解答的部分(包括作图)无效。
8. 禁用涂改液和修正带, 也不得用纸粘贴。否则, 整个答卷无效。
9. 答卷纸三张6页, 请勿遗漏。
10. 附草稿纸一张, 不得将任何纸张带入考场。
11. 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。
12. 写有任何与试题内容无关的文字的答卷无效。
13. 凡题目中要求书写反应方程式, 须配平且系数为最简整数比。
14. 只有题4.1.1的计算结果要求修约有效数字。
15. 每个解释题的文字不得超过30个。

部分元素原子量

部分元素原子量																		He 4.003					
H 1.008																		B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Li 6.94	Be 9.012																Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95	
Na 22.99	Mg 24.31																Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80	
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29						
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.96	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po (209)	At (210)	Rn (222)						
Cs 132.9	Ba 137.3	Ln	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6												
																		Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0	
Ln	La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm (145)	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5													

$$3.11r = 4.11 \times 10^{-10} \text{ m}$$

可能用到的常数：法拉第常数 $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；气体常数 $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ；玻尔兹曼常数 $k_B = R/N_A$ ；普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。
缩写：Ac：乙酰基；Ar：芳基；Bn：苄基； $n\text{Bu}$ ：正丁基；Et：乙基；DCM：二氯甲烷；equiv.：当量；Me：甲基；Ph：苯基；*p*-tol：4-甲基苯基；*rt*：室温；Tf：三氟甲磺酰基；TMS：三甲基硅基；Ts：对甲基苯磺酰基。

(Omit) $\rightarrow$

第1题 闪烁体的结构和性能 (14分)

化合物 **A** 是一种重要的闪烁体材料，可以高效地将高能辐射转化为可见光，在医学诊疗、深空探测等领域具有广泛应用。

1.1 将 **X** 的氧化物和 **Y** 的氧化物混合后，在高温下采用提拉生长法得到 **A**。**A** 晶体属立方晶系 ($a = 1.0509 \text{ nm}$ ，晶体密度为 $7.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)；其中，**X** 被 6 个 YO_4 四面体包围，每个 YO_4 提供一个氧原子，**X** 处于畸变的氧八面体中心，每个 XO_6 八面体和另外 3 个 XO_6 八面体共棱连接。通过计算，推断 **X** 和 **Y** 分别是什么元素，并写出 **A** 的分子式。

1.2 **X** 在室温下和盐酸不反应，但加入双氧水后可以生成 **B**。**X** 和硝酸反应生成 **C**，**C** 在 $\text{pH} > 1$ 时发生水解生成白色不溶物 **D**。**X** 最高氧化态的含氧酸盐在酸性条件下是强氧化剂，和偏钒酸铵反应生成无毒的黄色颜料 **E**。写出化合物 **B**、**C**、**D**、**E** 的化学式。

1.3 **Y** 的氯化物在乙醚中与过量镁粉和 PhMgBr 反应，得到具有三次对称轴的化合物 **F**；**F** 可以与 2 分子三氯乙酸或 2 分子三氟甲磺酸反应生成 **G** 或 **H**。研究表明，**F**、**G** 和 **H** 中都含有一个 **Y-Y** 键。画出 **F**、**G**、**H** 的结构。

第2题 Co 的配合物 (27分)

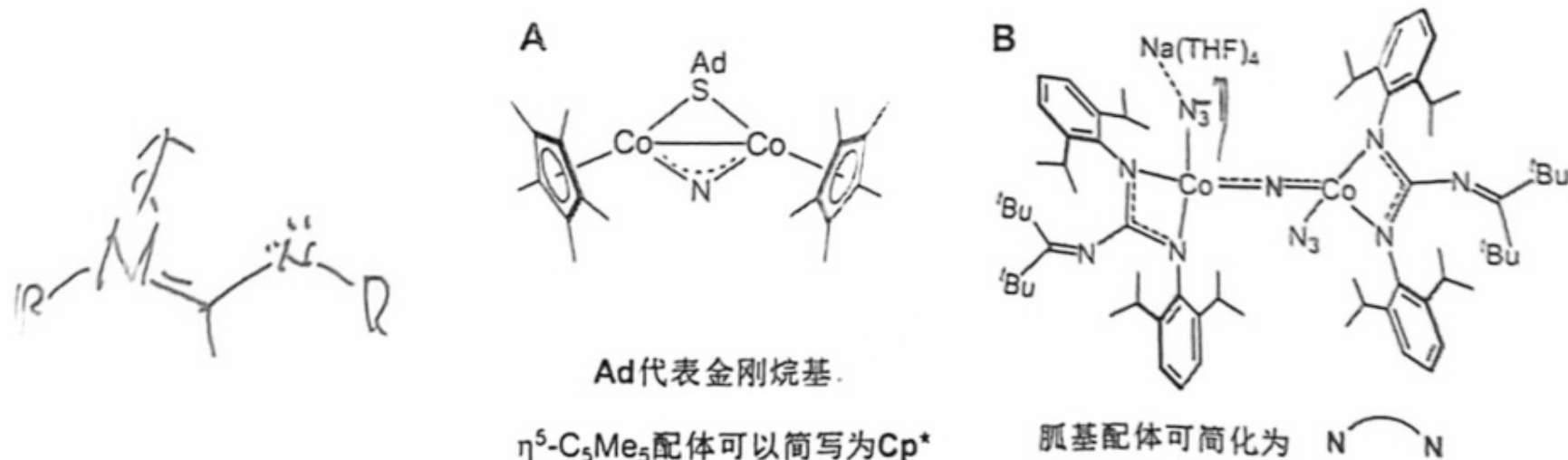
Co 配合物因其氧化数、配体和结构的不同而呈现出丰富的磁性和催化特性。

2.1 直线形过渡金属配合物在分子磁体的研究中备受关注，其能量状态几乎不受 Jahn-Teller 畸变的影响。2018 年，科学家报道了一例二配位的单分子磁体 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物 $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ ，其中 HONaph 为 α -萘酚， C-Co-C 位于同一条直线上。理论计算表明，该配合物中 Co 的 d 轨道裂分为三组能级，从低到高电子的分布几率为 42.8%、41.2% 和 16.0%。

2.1.1 假定 C-Co-C 键沿 z 轴方向，依据晶体场理论画出 Co 中心价层 d 轨道能级分裂图，标出轨道符号，然后将电子填充在轨道中，用 “↑” 和 “↓” 表示电子不同的自旋状态。

2.1.2 解释该配合物金属中心 d 电子采用上述电子排布的原因。

2.2 含有端基或桥联氮配体的金属配合物可用于催化合成氨。2020 年和 2023 年，科学家分别将含卤素配体的 Co 配合物与 NaN_3 在 THF 中反应，合成了两个 N 桥联的双核 Co 配合物 **A** 和 **B**，其结构如下图所示。A 中 Co-N-Co 键角为 85° ；B 中 Co-N-Co 呈直线，胍基配体的两个 N 和桥联 N 呈近似的平面三角构型， N_3 基团近似与平面垂直。



2.2.1 请确定 A 和 B 中 Co 的氧化数。

2.2.2 研究表明 A 可以用于合成氨，A 与氢气等当量反应生成配合物 **C**。画出 **C** 的结构式，并标明其中 Co 的氧化数。



2.2.3 C 无法进一步与 H_2 反应生成 NiH_2 ，但在室温下可与 LiAlH_4 (2,6-二甲基吡啶盐) 在 THF 溶液中反应生成 NiH_2 和配合物 **D**。D 可以与 NaNH_2 等当量反应重新得到 A。画出 **D** 的结构式，并标明其中 Co 的氧化数。

2.2.4 B 无法直接与 H_2 反应，其反应活性与 Co-N-Co 的成键特性有关，实验和理论计算表明，Co-N-Co 中同时包含 σ 键和 π 键。若以 Co-N-Co 为 x 轴，Co-N 键方向为 z 轴，写出参与形成 σ 键和 π 键的 Co 的 d 轨道和 N 的轨道名称。

2.2.5 研究发现溶剂可以激活 B 中桥联 N 的活性，在吡啶存在下 B 可以与 H_2 等当量反应得到配合物 E。E 中两个 Co 化学环境相同，均为四面体配位，其中只含有两种等价的配位原子。画出 E 的结构式，需标明其中 Co 的价态，并写出该反应中除 E 和溶剂外的其他小分子产物。

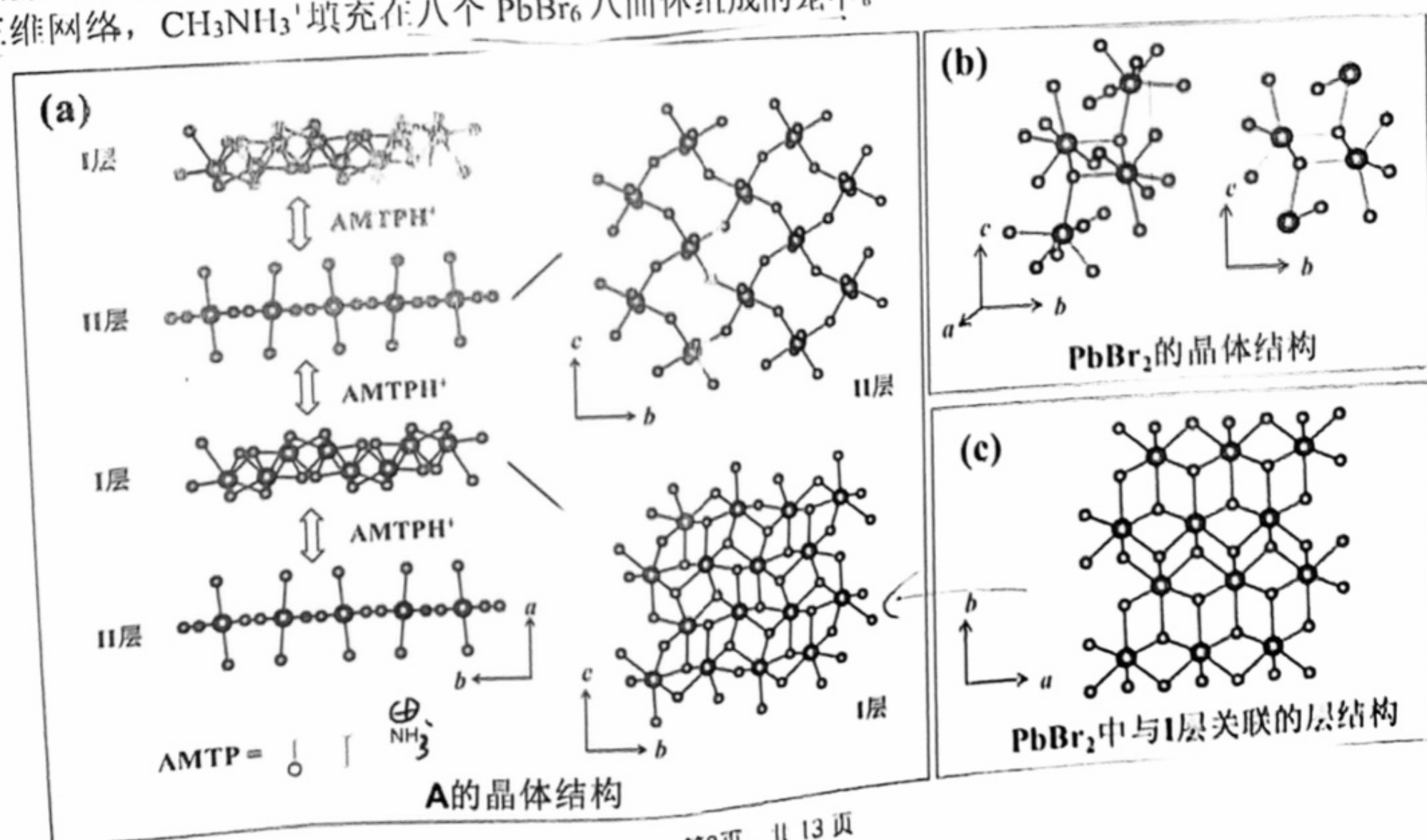
2.2.6 在研究溶剂激活桥联 N 的活性时，发现在吡啶存在下 B 还可以与其他氢给体反应。例如，B 与 0.5 当量的 1,4-环己二烯反应，得到配合物 F，其中两个 Co 的配位原子均为 N，分别为四面体和近似的四方锥配位结构。F 可以在紫外光照下与 H_2 反应得到 E，并释放 1 当量的 N_2 和 1 当量的吡啶。画出 F 的结构，并写出由 B 转化为 F 的反应中除 F 和溶剂外的其他小分子产物。

第 3 题 晶体交错生长 (28 分)

交错生长/互生结构 (Intergrowth) 是指两种或多种晶体结构在同一单晶中交替、嵌合式排列的现象。

3.1 化合物 A 可通过 PbBr_2 和 4-氨基甲基四氢吡喃 (AMTP) 在 HBr 溶液中结晶获得。其晶体结构如图 a 所示 (晶体中有机分子未显示)，可看作层状 PbBr_2 结构 (I 层) 与层状钙钛矿结构 (II 层) 交替排列形成的互生相。在 I 层中， PbBr_6 八面体以共棱方式连接，可视为 PbBr_2 沿 (001) 晶面切割所得；在 II 层中， PbBr_6 八面体以共顶点方式连接，可视为立方钙钛矿型 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ 沿 (001) 晶面切割所得。在上述一维到层状结构的衍生过程涉及部分 Pb-Br 键断裂，Pb-Br 多面体的尺寸和取向也会发生畸变。I 和 II 层通过质子化的 AMTP (AMTPH^+) 连接，层状结构与对应的三维晶体结构有很强的相似性，同一层内 Pb 的配位原子的种类和相应的数量都相同。

已知晶体学参数： PbBr_2 为正交晶系，空间群 $Pnma$ ， $a = 4.754 \text{ \AA}$ ， $b = 8.237 \text{ \AA}$ ， $c = 10.158 \text{ \AA}$ ，晶体结构见图 b；沿 (001) 晶面切割并可得图 a 中 I 层的关联结构，如图 c 所示，该结构通过畸变衍生出图 a 中 I 层的结构； $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ 为立方钙钛矿结构， $a = 5.955 \text{ \AA}$ ，其中 PbBr_6 八面体以共顶点方式连接形成三维网络， CH_3NH_3^+ 填充在八个 PbBr_6 八面体组成的笼中。



3.1.1 写出 PbBr_2 晶体结构中 Pb 和 Br 原子的配位数；若存在多种配位数，需给出不同配位数原子之间的比例。

3.1.2 说明 AMTPH^- 与 I 层、II 层的连接方式，需指明参与相互作用的原子或基团，以及相互作用的类型。

3.1.3 交错生长/互生的晶体结构之间需具有较高的晶格匹配关系。化合物 A 中， AMTPH^- 的两个端基在 I 层和 II 层内占据的平均面积之比 (I 层/II 层) α 越接近于 1，则晶格匹配程度越高，请利用 PbBr_2 和 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ 的晶胞参数估算 α 的值。提示：估算时可以忽略结构衍生过程中 Pb-Br 多面体的畸变。

3.1.4 推断 A 的化学式，用各层组分及其最简整数比的形式表示。

3.2 将氨基乙硫醇 ($\text{HS}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$) 的盐酸盐、 $\text{Ph}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 PbCl_2 溶于 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液，结晶可获得化合物 B，其晶体结构具有与化合物 A 将其中所有的 Br 替换成 Cl 非常类似的交错生长结构。II 层的结构与化合物 A 中 II 层结构相同；但在 I 层中一半的 Cl 原子被 S 原子取代，请推断化合物 B 的化学式。

3.3 在氮气保护下，于 150°C 将 PbCl_2 和氨基乙硫醇的 N,N-二甲基甲酰胺溶液混合结晶，可得到化合物 C，其中 Pb 均具有八面体配位结构，单晶结构中无法区分 Cl 和 S 的位置，表明 Cl 和 S 的占位是随机的。元素组成为 C: 6.76%，H: 1.99%，N: 3.94%。如果降低反应温度会形成化合物 B。

3.3.1 请推断化合物 C 的化学式。

3.3.2 请推断 C 为以下哪一种常见的立方晶系结构： NaCl 、 CsCl 、 CaF_2 、立方 ZnS 、立方钙钛矿、 ReO_3 (即 A 位原子缺失的立方钙钛矿)，并写出氨基乙硫醇的 N 和 S 原子在晶体中的位置。位置描述示例：X 原子取代了 NaCl 晶体中 Na 的位置。

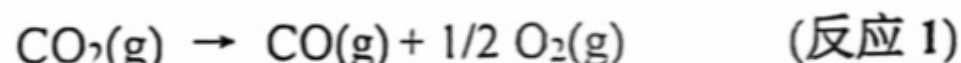
3.3.3 请写出化合物 C 中 Pb 可能的配位结构，若存在立体异构需明确示出，无需考虑对映异构。

3.3.4 拉曼光谱显示 C 中存在两种 C-S 键伸缩振动模式，请解释其起源。

第 4 题 电化学 CO_2 还原 (28 分)

利用电化学方法将 CO_2 还原转化为高附加值化学品是重要的碳中和技术。在固态氧化物电解池或水溶液电解池中均可以实现 CO_2 的电化学还原。

4.1 固态氧化物电解池以具有较高 O^{2-} 迁移率的固体氧化物为电解质，在高温下进行电解，可以将 CO_2 还原成 CO (反应 1)：



本题的各小问中忽略反应焓变和熵变随温度的变化。

4.1.1 已知 298 K 下 $\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}_2) = -394.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}) = -137.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求反应 1 在 298 K、标准状态下的理论分解电压。

4.1.2 实验测得 1298 K 时反应 1 在标准状态下的理论分解电压为 0.92 V，求反应 1 在 1000 K 可逆进行时的反应热。

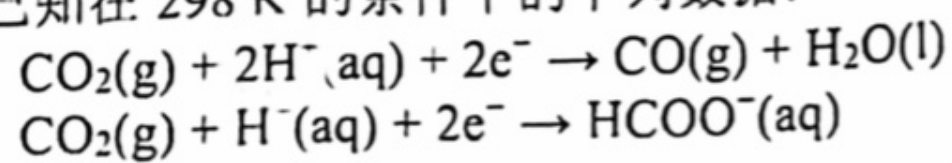
4.1.3 电解过程的理论分解电压与温度有关，其温度系数定义为单位温度变化造成的理论分解电压变化。如果电解过程在初始环境为 $p(\text{CO}_2) = p^\ominus$ ， $p(\text{CO}) = 0.010 p^\ominus$ ， $p(\text{O}_2) = 0.21 p^\ominus$ 下可逆进行，各气体可视为理想气体，计算开始电解时理论分解电压的温度系数。

4.1.4 若电解在封闭体系下进行，电解过程中理论分解电压的温度系数的绝对值将如何变化？

A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 先增大后减小 E. 先减小后增大

4.2 在水溶液中，以特定金属做阴极可实现 CO_2 的选择性电化学还原，产物与电极材料、溶液成分和电解电压等因素都有关。甲酸和 CO 是最常见的 CO_2 还原产物，其中甲酸附加值较高，将 CO_2 高选择性还原成甲酸或甲酸盐是重要的研究课题。本题的各小问均在 298 K 下进行。

4.2.1 已知在 298 K 的条件下的下列数据：



$$\varphi_1^\ominus = -0.105 \text{ V}$$

$$\varphi_2^\ominus = -0.223 \text{ V}$$

电解产物与 pH 相关，右侧为 CO_2 及其电化学还原产物的电势-pH 图，其中含碳物种图中 A、B、C 区域对应的物种。

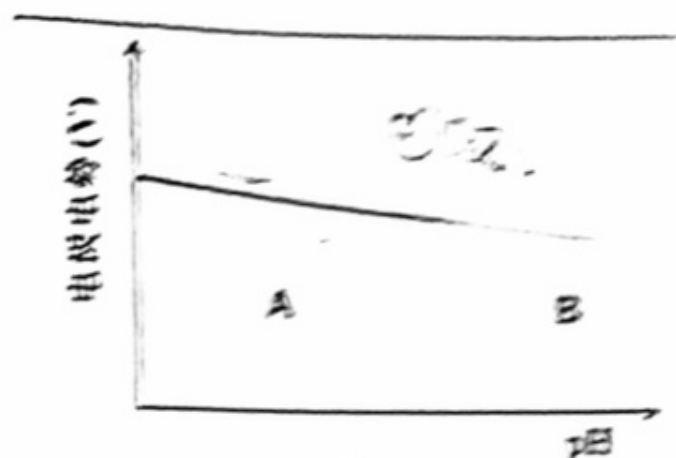
4.2.2 只考虑上述两个电极反应，若希望得到甲酸或甲酸盐而非 CO ，应如何控制溶液的 pH 值？

4.2.3 在水溶液中 CO_2 电化学还原的主要挑战之一是在还原 CO_2 的同时也会将水还原为氢气，导致 CO_2 还原效率严重降低。若含碳物种浓度为标准状态，请通过计算说明能否通过控制 pH 值，在热力学上选择性地获得甲酸或甲酸盐而避免氢气生成？如果可以，应如何控制 pH 值。如果不可以，请说明理由。

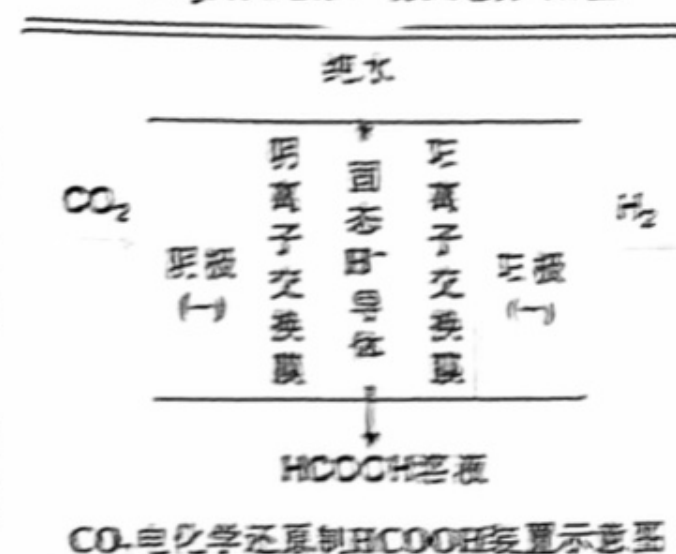
4.3 为实现高效的 CO_2 电化学还原制备甲酸，研究人员设计了如右图所示的电解系统，其中包含阴阳离子交换膜和固态 H^+ 导体电解质，在阴极和阳极区分别通入 CO_2 和 H_2 ，在固态电解质区域通入去离子水将生成的甲酸溶解分离。在某次实验中， CO_2 和 H_2 均为标态，通入速率均为 $0.054 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ，在 298 K ， 150 mA 的恒定电流下电解 100 h ，电解过程平均电压为 1.1 V ，获得浓度为 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCOOH 溶液 2.1 L 及 H_2 、 CO 等还原副产物。已知甲酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ 。

4.3.1 在有多种产物的电化学反应中，常用法拉第效率表示产物选择性，其定义为生成特定产物的电流和总电流之比。计算上述电化学还原过程中生成 HCOOH 的平均法拉第效率。

4.3.2 计算上述电化学还原过程生产 HCOOH 的能量效率。



CO_2 及其还原产物的电势-pH 图



CO_2 电化学还原制 HCOOH 装置示意图

第5题 水相变中的热力学与动力学 (共40分)

水的相变与诸多重要的气象现象相关， 298.15 K 时，水的相关热力学函数见下表：

	$\Delta_f H_f^\ominus \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$G_f^\ominus \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O, s}$			37.3
$\text{H}_2\text{O, l}$			
$\text{H}_2\text{O, g}$	-241.83		

5.1 稀溶液的依数性 非挥发性溶质水溶液的沸点高于纯水，沸点升高是一种依数性质。沸点升高公式

为 $\Delta T_b = i K_{b,m} m_B$ ，式中 $K_{b,m}$ 为沸点升高常数，只与溶剂的性质有关， $K_{b,m} = \frac{R T_b^2}{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus} \cdot M_A$ ，其中 T_b 、 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 、 M_A 分别为纯溶剂的正常沸点、标准摩尔气化焓和摩尔质量； m_B 为溶质的质量摩尔浓度(单位： $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)；

对非电解质稀溶液， $i = 1$ ；对组成为 M_aN_b 的强电解质稀溶液， $i = a + b$ 。

5.1.1 已知 1.00 bar 时纯水的沸点为 100°C ，计算沸点升高常数 $K_{b,m}$ (单位： $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

5.1.2 我国青海湖是微咸水湖，可看作质量分数为 1.24% 的 NaCl 水溶液。假设 NaCl 在水中完全电离。

计算青海湖湖水在 1.00 bar 时的沸点升高数值 (单位： $^\circ\text{C}$)。

5.2 降雨迎风坡效应 乞拉朋齐是印度东北部梅加拉亚邦的山城，海拔 1313 m ，因其地处西南季风迎风坡，暖湿气流被喜马拉雅山脉强迫抬升，绝热冷却凝结致雨，叠加卡西山地漏斗状地形汇聚水汽，导致年均降水量超 11400 mm ，被称为世界雨极。以下将分析迎风坡效应中的相变机制。

当空气团温度降至露点温度时，即可形成云。云可进一步导致降雨或降雪。露点 (Dew Point) 是指在一定的气压下，空气中的水汽达到饱和状态并开始凝结成液态水 (如露珠、雾、霜等) 时的温度。露点温度 t_d (单位： $^\circ\text{C}$) 的计算公式如下：

$$t_d = \frac{c \cdot \left[\ln(RH) + \frac{bt_0}{c+t_0} \right]}{b - \left[\ln(RH) + \frac{bt_0}{c+t_0} \right]}$$

式中 $b = 17.625$, $c = 243.94^\circ\text{C}$, t_0 为空气团的温度 (单位: $^\circ\text{C}$), RH 为相对湿度, 即空气中水蒸气 t_0 时水的饱和蒸气压的比值。

海平面处温度为 25.0°C , 压强为 1.00 bar , 一个含水气团在海平面形成, 组成为 78.0% 氮气, 20.0% 氧气和 2.0% 的水蒸气, 其等效摩尔质量为 $M = 28.6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 等压摩尔比热容 $C_{p,m} = 28.86\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。当气团遇到山脉被抬升至高处后, 气团温度和压力发生变化, 导致雨雪等降水。

5.2.1 已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17 kPa , 计算海平面处气团的露点, 在海平面处是否会生成云?

5.2.2 气团被山脉抬升过程可近似看作理想气体绝热可逆膨胀过程, 计算气团被山脉抬升至乞拉朋齐海拔高度 ($h = 1313\text{ 米}$) 时的温度和压力。已知气压 p 随高度 h 变化遵循以下关系: $dp = -\rho g dh$, 其中 ρ 为气体密度, $g = 9.80\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 为重力加速度。

提示: x 、 y 为变量, a 、 b 为常数时, 有微分公式: $d(x^a y^b) = ax^{a-1}y^b dx + bx^a y^{b-1} dy$ 。

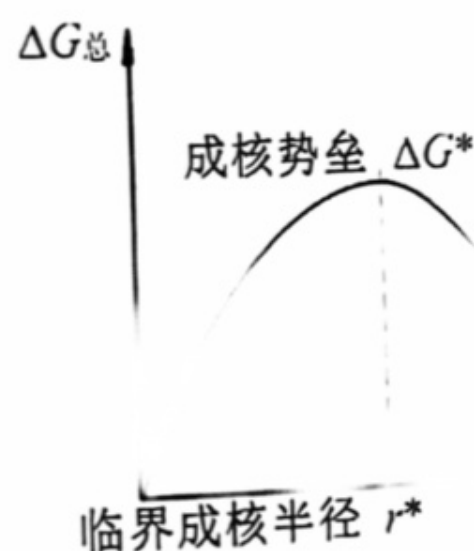
5.2.3 通过计算说明在乞拉朋齐海拔处是否会生成云。如果可以生成云, 请判断将形成降雨还是降雪? 计算时 t_0 取 25°C 。提示: 如你未能计算出 **5.2.2** 的结果, 请使用总压 $p = 0.80\text{ bar}$ 。

5.3 液滴形成与生长 雨雾的形成始于大气中水蒸气的均相成核: 当水蒸气在无杂质条件下形成临界液滴的过程, 其总吉布斯自由能变化 $\Delta G_{\text{总}}$ 由两部分构成: 体相吉布斯自由能变化 $\Delta G_{\text{体}}$, 即水分子从气相凝结为液相的 ΔG ; 以及表面吉布斯自由能变化 $\Delta G_{\text{表面}}$, 即液滴表面在对吉布斯自由能的贡献。其中, 1 mol 水蒸气凝结时的体相吉布斯自由能变化 $\Delta G_{\text{体},m} = RT \ln(p_{v,\infty}/p)$, 其中 p 和 $p_{v,\infty}$ 分别为水的实际蒸气压和饱和蒸气压 (曲率半径为 ∞ 的液体); 而表面吉布斯自由能 $\Delta G_{\text{表面}} = \sigma A$, 其中 A 为液滴表面积, σ 为表面张力, 描述了表面积改变引起的吉布斯自由能变化。对球形液滴, 由于表面张力的存在会影响液体的蒸气压,

这一效应由开尔文方程描述: $\ln \left[\frac{p_{v,r}}{p_{v,\infty}} \right] = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}$, 其中 $p_{v,r}$ 和 $p_{v,\infty}$ 分别表示半径为 r 的液滴和平面液体 (即曲率半径为 ∞ 的液体) 的饱和蒸气压, M 为水的摩尔质量, ρ 为水的密度。要求: **5.3.1-5.3.5** 题的推导结果, 表达式中仅含 **5.3** 题干中出现的变量 (除 $p_{v,r}$ 外), **5.3.5** 还可以包含 r_0 。

5.3.1 推导温度 T 下, 分压为 p 的水蒸气生成 1 个半径为 r 的球形液滴的总吉布斯自由能变化 $\Delta G_{\text{总}}$ 。

5.3.2 $\Delta G_{\text{总}}$ 与 r ($r \geq 0$) 的关系如右图所示。 $\Delta G_{\text{总}}$ 的极大值点代表成核所需克服的最大能垒, 是判断晶核能否稳定生长的关键阈值, 其对应的液滴半径被称为临界成核半径 r^* 。试推导临界成核半径 r^* 的计算公式, 并计算 298 K 下水蒸气分压为 7.92 kPa 时的 r^* (结果保留 2 位有效数字)。已知: 298.15 K 时, 水的 $\sigma = 7.2 \times 10^{-2}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度为 $1.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 饱和蒸气压为 3.17 kPa 。



5.3.3 临界成核半径也可以从动力学角度推导。过饱和蒸气中液滴的生长过程遵循扩散生长动力学规律, 水分子从高浓度的气相扩散至半径为 r 的液滴表面, 单位时间通过单位面积的水分子物质的量称为扩散通量 $J(r)$ (单位: $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), 遵循规律 $J(r) = D(c_b - c_r)/r$, 其中 D 为扩散系数 (单位: $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), c_b 和 c_r 分别为体相和半径为 r 的液滴表面的蒸汽浓度 (单位: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。若扩散到液滴表面的水分子会立刻全部液化, 且气相均可视为理想气体。推导 dr/dt 的表达式。提示: 水蒸汽可视为理想气体, 其浓度 c 与蒸气压 p 满足具有以下关系: $p = cRT$ 。

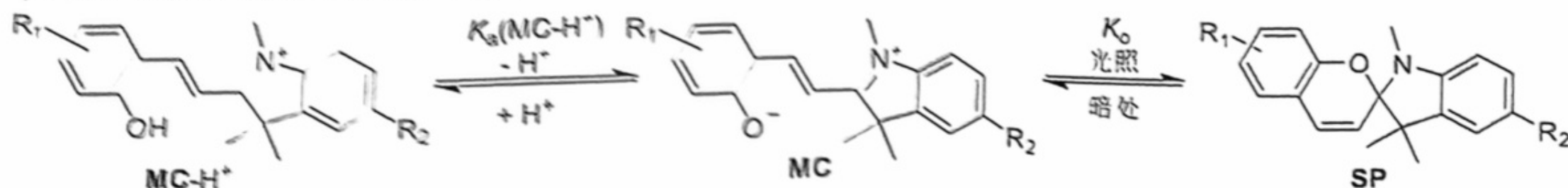
5.3.4 液滴生长的“推动力” $c_b - c_r = 0$ 时, 液滴达到临界状态。推导临界成核半径 r^* 的表达式, 并计算 **5.3.2** 题给条件下的 r^* 。

5.3.5 液滴生长后期，其半径远大于临界成核半径(r^* ($r^* \geq 1000$))。若液滴生长过程中，气相过饱和蒸气的浓度可视为常数，推导液滴生长后期半径生长速率 dr/dt 关于液滴半径 r 的方程及表观级数，并导出大液滴半径 r 与时间 t 的关系(初始条件为 $t=0$ 时， $r=r_0$)。提示：对5.3.3中得到的生长动力学方程进行合理近似后积分， $\int x^n dx = (n+1)^{-1} x^{n+1} + \text{常数}$ 。

第6题 功能有机分子的光致酸碱化 (25分)

光敏分子可以通过光化学反应实现对溶液 pH 值的调控，从而能够实现 CO_2 的可逆吸收和释放，在 CO_2 富集领域有潜在应用。

6.1 花青素类分子 **MC** 在酸性水溶液中可以质子化为 **MC-H⁺**，使溶液 pH 值升高，从而吸收 CO_2 ，将其转化为 HCO_3^- 。在光照下 **MC** 可以转化成螺吡喃型分子 **SP**，促进 **MC-H⁺** 释放 H^+ 使溶液 pH 下降，从而将溶液中的 HCO_3^- 转化成 CO_2 释放，上述“光致酸化”可以实现 CO_2 的富集。该反应体系中有有机光敏分子的相互转化关系和相应的平衡常数如下图所示：



6.1.1 通过改变取代基 R_1 和 R_2 可以得到一系列 **MC-H⁺** 衍生物，研究表明 **MC-H⁺** 的酸性对 CO_2 的富集有重要影响。当 CO_2 吸收-释放可逆反应的平衡常数为 1 时具有最佳的 CO_2 富集性能，请推导此时 $K_a(\text{H}^+)$ 应满足的条件，用光照下 **MC** 转化为 **SP** 的平衡常数 K_0 和反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K_{a1}(\text{CO}_2)$ 表示。

6.1.2 研究表明 $\text{R}_1 = p\text{-OMe}$ ， $\text{R}_2 = \text{H}$ 时具有较好的 CO_2 富集性能；而当 $\text{R}_1 = p\text{-OMe}$ ， $\text{R}_2 = \text{CN}$ 时则难以实现 CO_2 富集，其主要原因是：

(A) 光照下 **MC** 难以转化成 **SP**

(B) 停止光照后 **SP** 难以重新转化成 **MC**

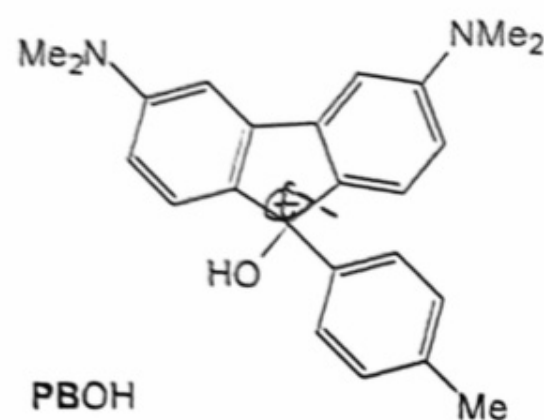
(C) **MC** 难以质子化

(D) **MC-H⁺** 难以去质子化

6.2 受“光致酸化”启发，科学家进一步提出“光致碱化”体系，利用结构如右图所示的茚基光敏分子 **PBOH**，其水溶液在光照下可以释放出 HO^- ，同时形成 **PB⁺**，pH 值在 7~12 之间变化，可实现 CO_2 捕集和富集。

6.2.1 画出 **PB⁺** 最稳定的共振式。

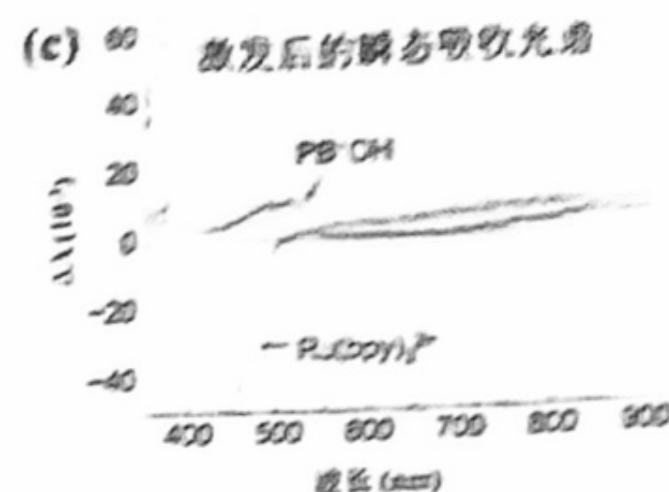
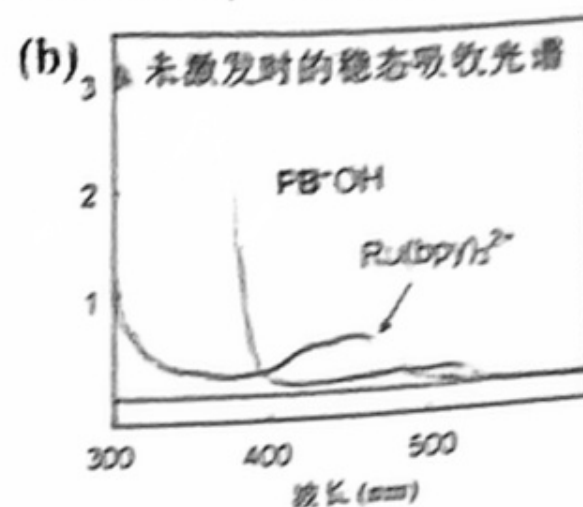
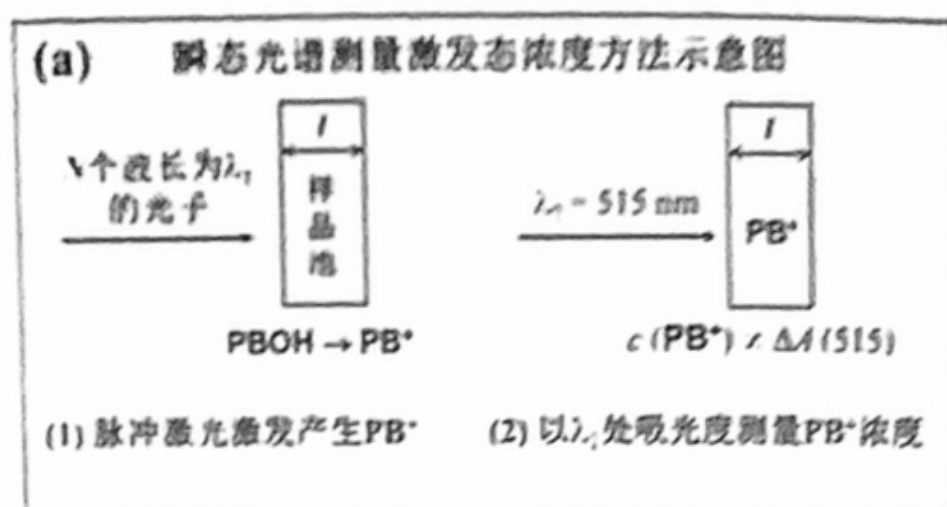
6.2.2 **PBOH** 的 CO_2 富集性能优于“光致酸化”体系，原因之一在于生成 **PB⁺** 的量子产率 ϕ 更高。 ϕ 定义为 **PBOH** 溶液每吸收一个光子可以生成的 **PB⁺** 数量，与激发光的波长有关。研究人员利用如下图 a 所示的超快光谱方法测量



生成 **PB⁺** 的量子产率：首先用波长为 λ_1 的飞秒脉冲激光照射吸收池中的 **PBOH** 溶液，瞬间产生 **PB⁺**；随后利用光度法测量激发后溶液中的 **PB⁺** 浓度，根据比尔-朗伯定律，**PB⁺** 的浓度与其特征吸收波长 λ_2 处的吸光度相对于未光照时的改变值的绝对值 $\Delta A(\lambda_2)$ 成正比。实验中吸收池中溶液的体积为 V ，光程长度为 l ，每个激光脉冲照射到吸收池中溶液的光子数为 N ，其中仅有部分被吸收。测得 **PBOH** 溶液在 λ_1 下的吸光度为 $A(\lambda_1)$ ，相应的摩尔吸光系数为 $\epsilon(\lambda_1)$ ；**PB⁺** 在 λ_2 处的吸光度改变值为 $\Delta A(\lambda_2)$ ，相应的摩尔吸光系数为 $\epsilon(\lambda_2)$ 。推导出生成 **PB⁺** 量子产率 ϕ 的表达式，用 6.2.2 中的变量表示。

6.3 每个激光脉冲照射到吸收池中溶液的光子数 N 是恒定的，但具体数值难以准确测量，故实验上通常采用成熟的光敏探针配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 为外标进行量子产率测定。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在 $\lambda_1 = 300 \sim 500 \text{ nm}$ 激发下会以 100% 的量子产率转化为激发态 Ru^* ； Ru^* 在 448 nm 具有显著吸收度变化，摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{Ru}^*, 448 \text{ nm}) = 11300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。**PB⁺** 在 515 nm 处吸光度有明显变化，摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{PB}^+, 515 \text{ nm}) = 26600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。外标法要求基态的外标和样品溶液在激发波长下吸收的光子数相同。在某次实验中，选用合适浓度的 **PBOH** 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液，其稳态吸收光谱如下图 b 所示；被波长 λ_1 的脉冲激光激发后，其

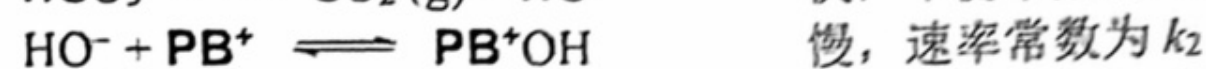
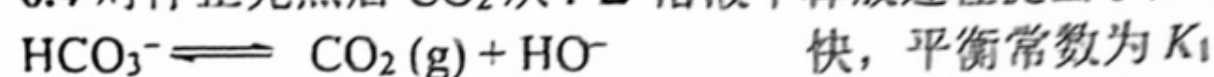
瞬态吸收光谱如下图 c 所示, 吸光度改变值 $\Delta A(515 \text{ nm}) = 13 \times 10^{-3}$ 和 $\Delta A(448 \text{ nm}) = 42 \times 10^{-3}$ 。



6.3.1 导出 PB^+ 的量子产率计算表达式, 并计算其数值。

6.3.2 该实验中激发波长 λ_1 应该为: 360 nm, 395 nm, 448 nm, 515 nm? 说明你选择的原因。

6.4 对停止光照后 CO_2 从 PB^+ 溶液中释放过程提出了如下机理:

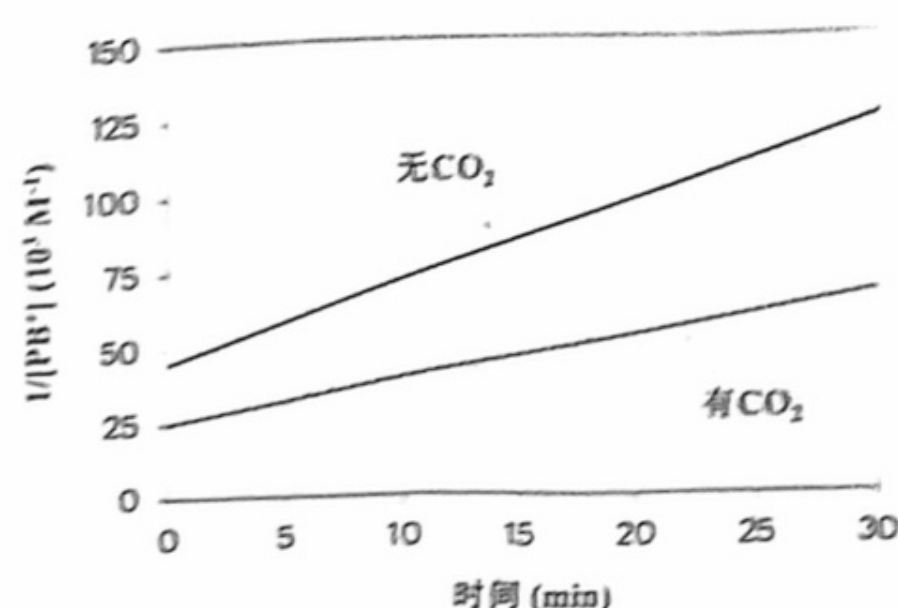


为验证上述机理的合理性, 对 PBOH 溶液用脉冲激光激发后, 在无 CO_2 和通入 1 bar CO_2 的条件下, 分别用光度法测量了 PB^+ 的浓度 $[\text{PB}^+]$ 随时间的变化, 结果如右图所示。

6.4.1 CO_2 的释放相对于 PB^+ 的反应级数是多少?

6.4.2 从上述机理出发, 推导出无 CO_2 时 $[\text{PB}^+]$ 随时间 t 变化的函数关系 (积分式)。

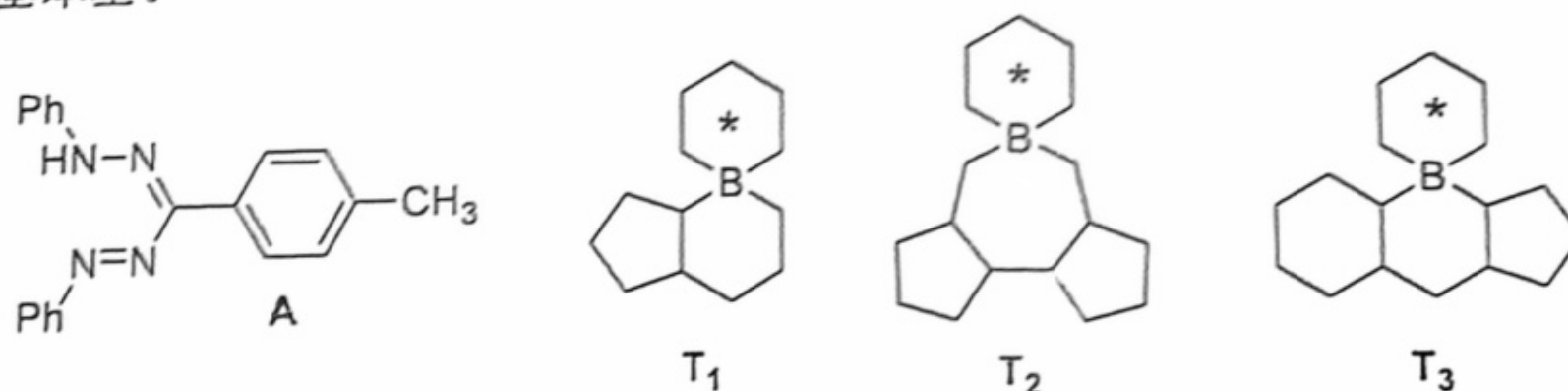
6.4.3 根据该实验结果, 判断上述机理是否合理, 说明理由。



第 7 题 四氮唑类化合物及其反应性 (25 分)

四氮唑 (Formazan) 类化合物具有与乙酰丙酮类似的螯合配位能力, 可以与主族元素、过渡金属、以及稀土金属配位; 此外, 四氮唑还具有氧化还原性。因此, 四氮唑类化合物具有非常多样的物化性质和反应活性。其中一个 Formazan 类化合物 A 的结构式如下图所示。A 与 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 在甲苯中回流得到化合物 B; 在室温下和惰性气氛中, B 与 2 当量 Na/Hg 齐反应三天, 转化为化合物 C_1 和 NaF 。除芳环外, C_1 具有六元环结构, 在反应过程中 B-N 和 N-N 键会发生断裂和重组, 生成 4 个 C_1 的同分异构体 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 。 C_2 和 C_3 均含有硼杂五元环结构, C_2 中有两个 N-N 键, 而 C_3 中仅有一个 N-N 键; 除芳环外, C_4 还含有一个六元环结构; 而 C_5 则为非环化合物。

7.1 画出 B 和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的结构式。如有形式电荷, 需标明; 只需画出一个合理结构即可; 画图时用 tol 代表 A 中的 4-甲基苯基。



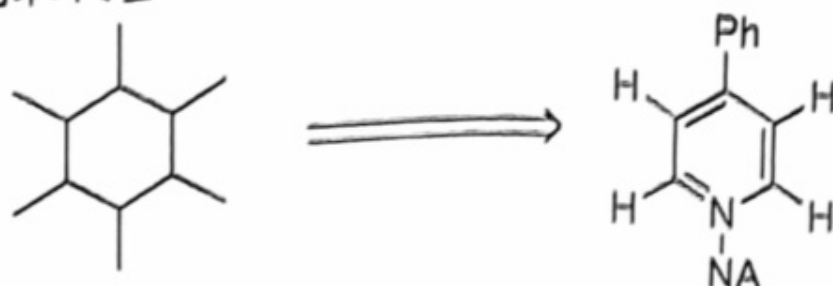
从 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 五个异构体中分别选择三个不同的分子, 通过分子间 B-N 的偶极相互作用可构建三个三聚体 T_1 、 T_2 、以及 T_3 , 均在实验中被检测到。研究表明, 这三个三聚体均含有 C_1 的结构 (标*的六元环), 其环系结构如上图所示。提示: 这些示意图仅示出了环系结构和其中一个 B 原子, 不代表单双键; 此外, 三聚过程中由配位方式构建的六元环不含 N-N 键。

7.2 在答题纸上给出的骨架结构上画出 T_1 、 T_2 、以及 T_3 的结构式，需明确写出每个三聚体由 $C_1 \sim C_5$ 中哪三种单体构成，在骨架上标出对应的原子和取代基，无需标出单双键和形式电荷，但需要利用 $\rightarrow$ 代表配位键示出三聚时的单体连接方式。每个三聚体只需画出一个合理结构即可。

T_2 可以被单电子还原生成 T_2^- 。在此转化过程中， C_1 环系异构化成硼杂五元环，并形成此五元环与两个六元环并在一起的骨架体系。从结构上看， T_1 也可以发生类似的单电子还原—异构化反应。

7.3 在答题纸中的骨架上画出 T_2^- 的结构，标出相应的原子、基团和化学键，不要求形式电荷。说明：答题纸骨架上的波浪线代表与 T_2^- 中未发生异构化的部分连接。

在答题纸骨架结构上的画图方法说明：下图的例子给出了如何在带六个取代基的六元环骨架上画出 4-苯基吡啶，图中 NA 代表该原子上无取代基。注意 7.2 无需标单双键，而 7.3 要求在骨架上画出单双键。



第 8 题 常见有机化合物提纯分离方法 (18 分)

8.1 重结晶是提纯固体有机化合物的常用方法之一。

8.1.1 重结晶最重要的一步是选择合适的溶剂。所选溶剂的标准包括：

(a) 不与将要重结晶的有机化合物发生反应；(b) 在高温下，有机化合物在其中有较大的溶解度；而在室温时，溶解度较小；(c) 杂质在其中的溶解度很小；(d) 杂质在其中的溶解度很大；(e) 高沸点，不易挥发；(f) 毒性小。

8.1.2 活性炭作为脱色剂常用于重结晶过程中除去溶液的颜色。使活性炭具有较好效果的溶剂有：

(a) 水；(b) 极性有机溶剂；(c) 非极性有机溶剂。

8.1.3 可以促进化合物较快结晶的方法有：

(a) 加入少量晶种；(b) 用玻璃棒摩擦瓶壁；(c) 冷冻；(d) 加入少量不良溶剂；(e) 长期放置。

8.2 减压蒸馏是有机实验中分离和提纯高沸点或热不稳定有机化合物的重要方法。通过降低系统压力来降低液体的沸点，使其在较低温度下进行蒸馏，从而避免高温分解。

8.2.1 适用于利用减压蒸馏进行分离和提纯的有机化合物有：

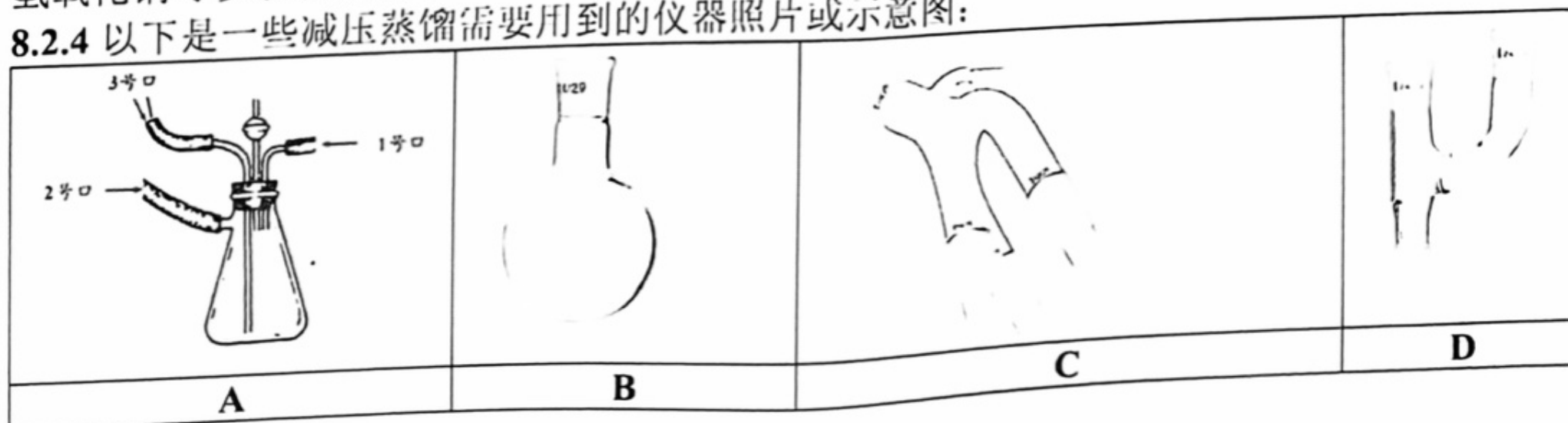
(a) 沸点高于 200°C 的；(b) 沸点在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间的；(c) 热不稳定的；(d) 低熔点固体化合物；(e) 受热后容易聚合的。

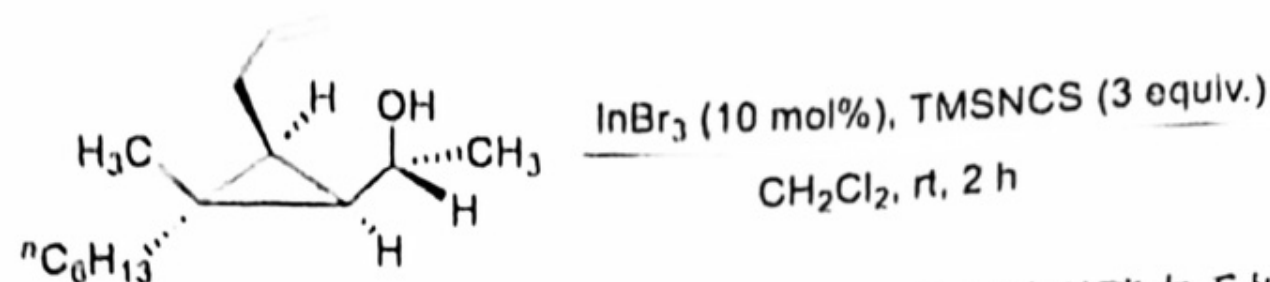
8.2.2 收集完所有馏分后，结束减压蒸馏包括了以下这些步骤，按先后次序进行排序。

(a) 待体系压力与外界平衡后，关闭真空泵；(b) 关闭冷凝水；(c) 缓慢打开安全瓶活塞进气；(d) 烧瓶冷却至室温；(e) 停止加热。

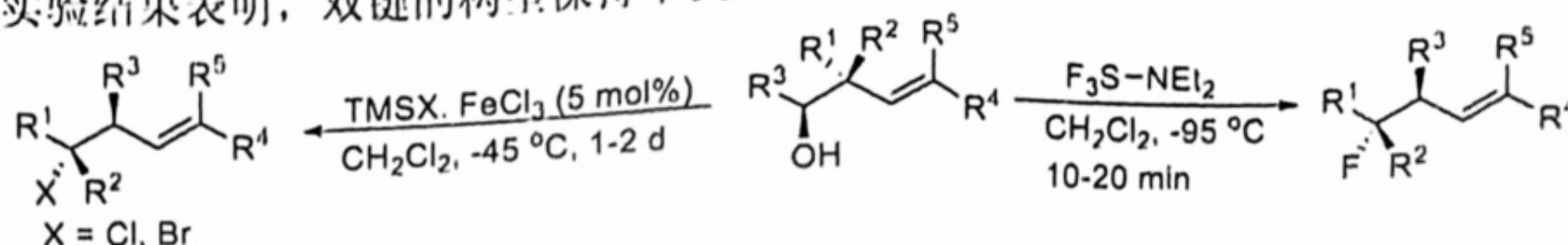
8.2.3 减压蒸馏高沸点化合物时，通常需要真空泵来提高体系的真空度。为了延长真空泵的使用寿命，通常需要加真空泵保护装置，即吸收塔。如在吸收塔中加入氯化钙可以吸收体系中的碱性气体和水；加入氢氧化钠可以吸收体系中的酸性气体。那么，在吸收塔中加入石蜡片的作用是_____。

8.2.4 以下是一些减压蒸馏需要用到的仪器照片或示意图：



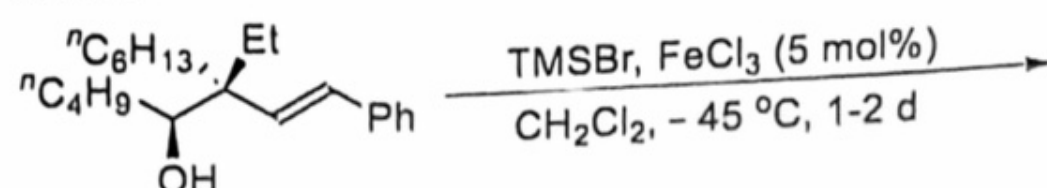


9.3 2025 年, I. Marek 通过邻基参与实现了高烯丙醇中手性四级碳的立体专一性 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。此方法已成功应用于高烯丙基叔卤化物、醚、硫氰酸酯及叠氮化物的非对映选择性合成, 为构建复杂分子结构开辟了新途径。实验结果表明, 双键的构型保持不变。

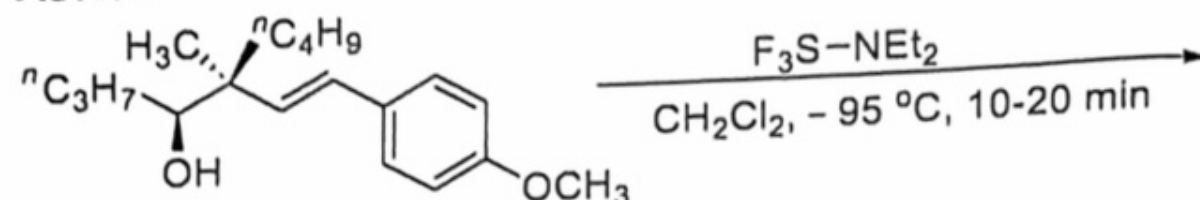


9.3.1 依据以上信息完成以下反应式:

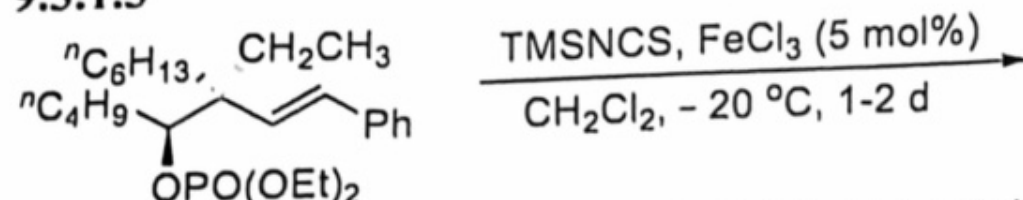
9.3.1.1



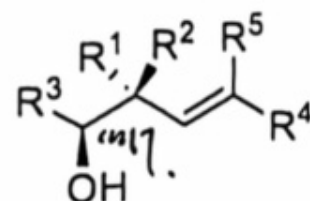
9.3.1.2



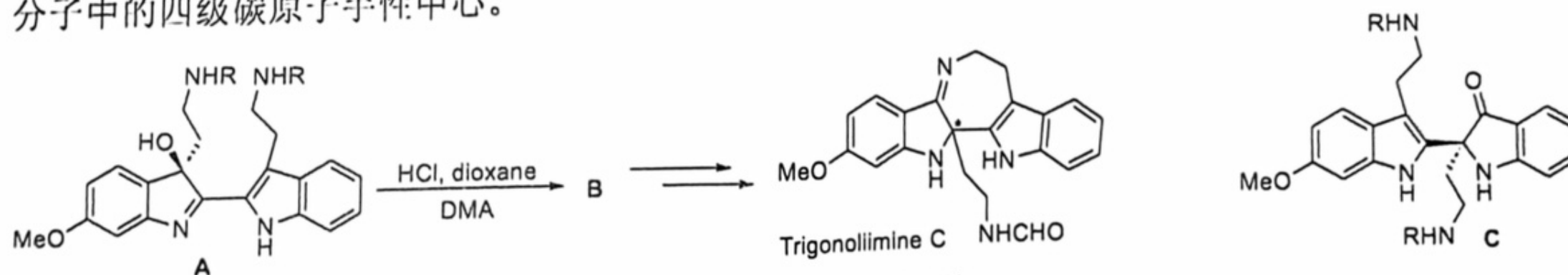
9.3.1.3



9.3.2 用 Newman 投影式表示以下底物参与反应的优势构象, 并确定此底物在 FeCl_3 作用下与 TMSCl 转化为产物的关键中间体 (要求立体化学):



9.4 类似的在四级碳上构建目标手性构型的方法也在其他研究中被广泛关注。Texas 大学的 U. K. Tambar 小组进行了 Trigonolimine C 的全合成研究。他们尝试, 将原料 **A** 与 4 M HCl 的二氧六环(dioxane)溶液混合后, 在二甲基乙酰胺(DMA)作溶剂下, 以 56% 产率转化为化合物 **B**, 构建了 Trigonolimine C 分子中的四级碳原子手性中心。



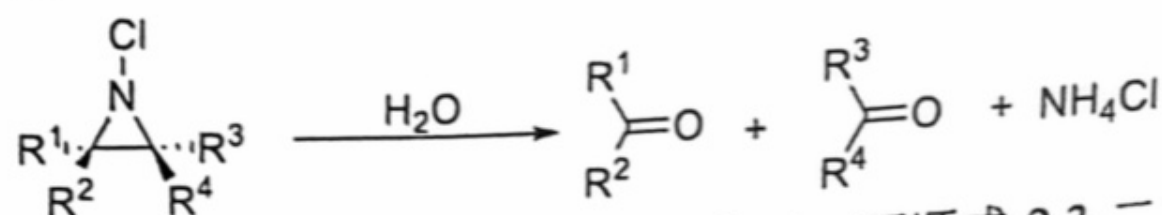
画出化合物 **B** 的立体结构, 确定产物 **B** 中手性碳的绝对构型。

9.5 进一步研究发现, 当原料 **A** 在 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化下, 转换为产物 **C**, 画出此转换过程的关键中间体。

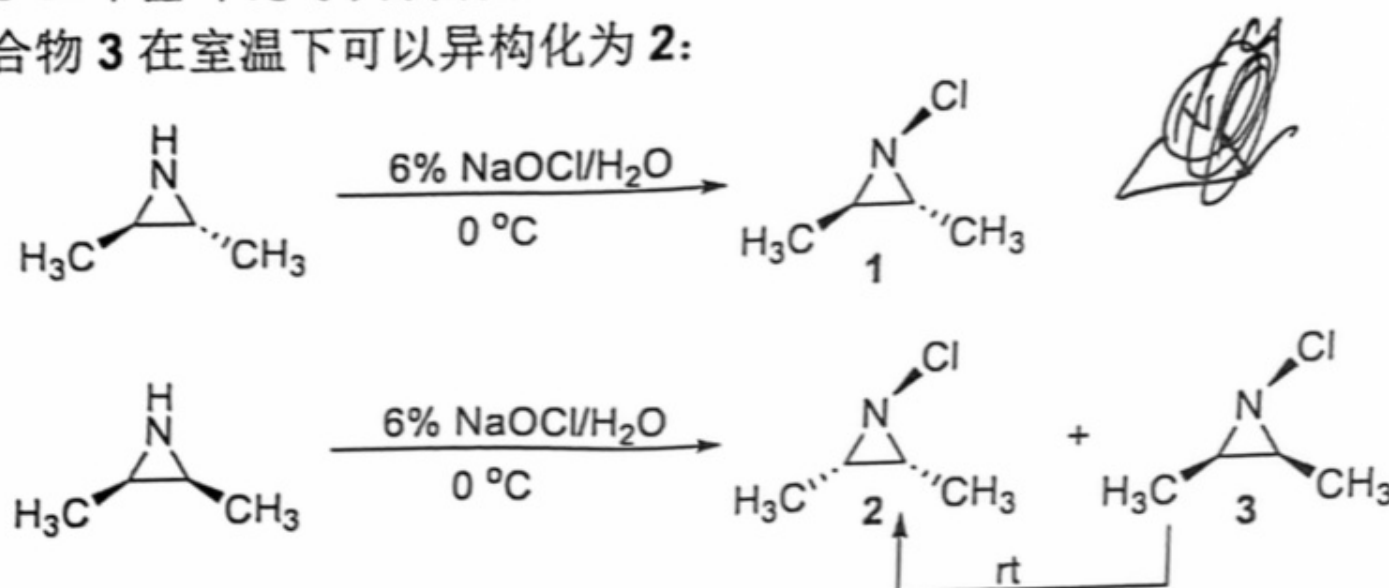
第10题 卡宾化学 (33分)

含氮分子是制药、农用化工及材料行业中最重要化合物之一。近年来 80% 以上的畅销药物都至少含有一个氮原子。因此，碳氮键的构建是有机合成化学领域的核心研究方向。烯烃是合成含氮化合物少含有一个氮原子。因此，碳氮键的构建是有机合成化学领域的核心研究方向。烯烃是合成含氮化合物的关键前体，这得益于其在石油化工原料和天然存在的萜类化合物中含量丰富，同时也因为烯烃作为合成中间体的应用十分广泛。

10.1 1969 年，P. G. Gassman 等人以烯烃为原料与氮卡宾反应制备了一系列 1-氯吡啶衍生物，并系统研究了这些化合物的水解反应：



研究发现，反式-2,3-二甲基吡啶与次氯酸钠反应生成化合物 **1**；而顺式-2,3-二甲基吡啶则生成两个混合物 **2** 和 **3**；而且化合物 **3** 在室温下可以异构化为 **2**：



10.1.1 为何化合物 **3** 能在室温下转化为化合物 **2**？

10.1.2 在无银离子存在下，1-氯吡啶衍生物的水解速率如下：

化合物	溶剂	水解速率/s ⁻¹
1-氯吡啶	H ₂ O	(6.5 ± 1.3) × 10 ⁻⁷
1	H ₂ O	(9.6 ± 0.3) × 10 ⁻⁴
1	CH ₃ OH	(1.2 ± 0.2) × 10 ⁻⁵
2	CH ₃ OH	(1.3 ± 0.1) × 10 ⁻³

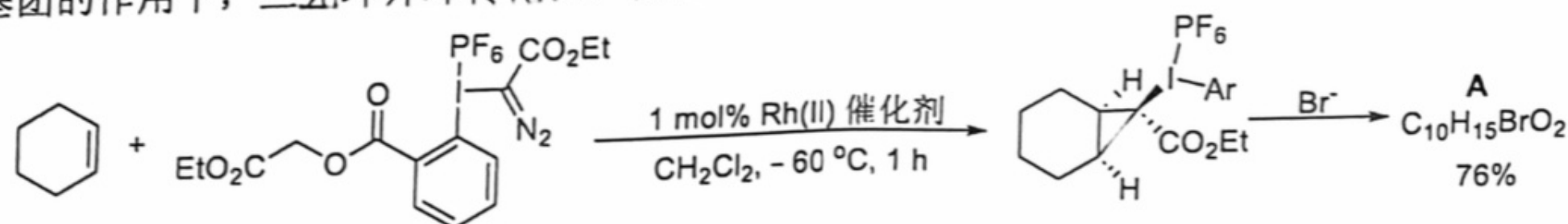
依据以上实验结果，回答以下问题：

10.1.2.1 研究发现化合物 **1** 和 **2** 的水解速率均快于 1-氯吡啶，为此给出合理解释。

10.1.2.2 研究发现化合物 **1** 在甲醇中的水解速率比在水中慢，为此给出合理解释。

10.1.2.3 研究发现化合物 **2** 在甲醇中的水解速率快于 **1**，为此给出合理解释。

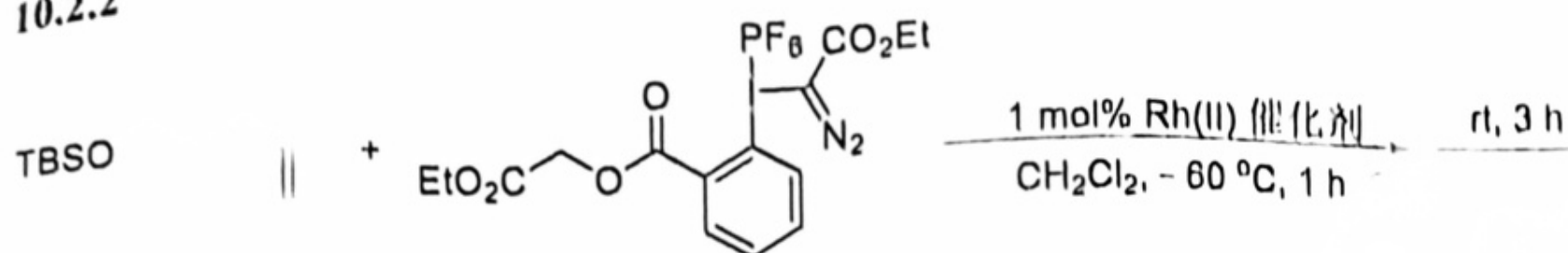
10.2 2019 年，M. G. Suero 研究了在金属 Rh 催化下的烯烃与金属卡宾反应，形成环丙烷衍生物，接着在亲核基团的作用下，三元环开环转化为产物：



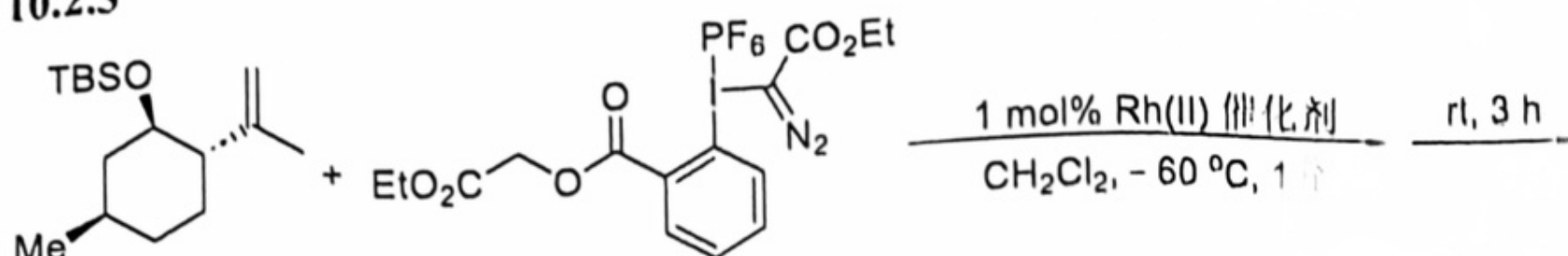
10.2.1 画出产物 **A** 的结构式。

结合前面的研究工作，仔细分析此反应，给出最终产物的结构：

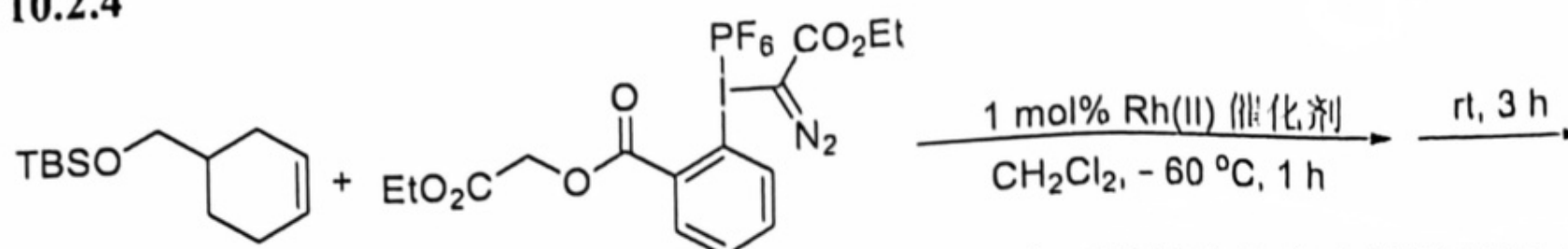
10.2.2



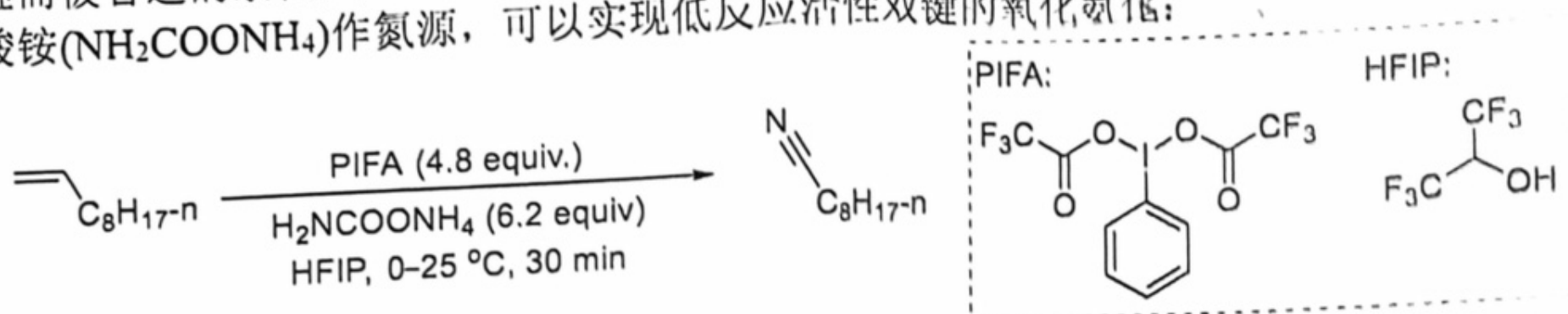
10.2.3



10.2.4



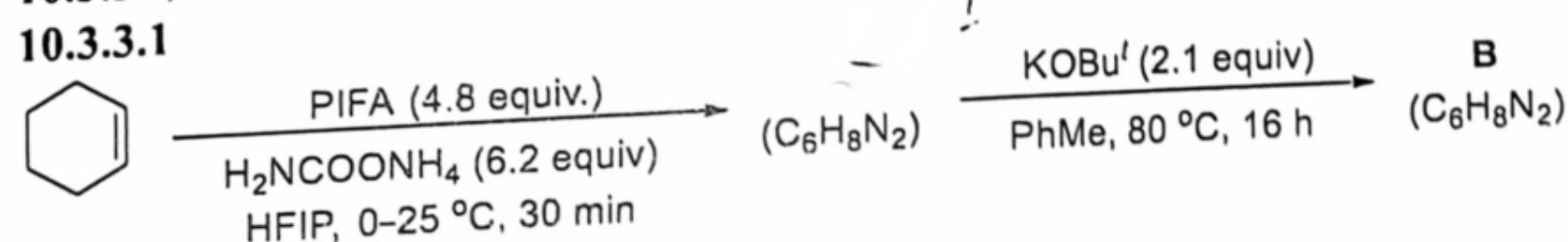
10.3 2025 年, B. Morandi 以烯烃为原料先原位生成氮原子链接离去基团的吡啶衍生物, 随后发生开环反应, 继而被合适的亲核试剂捕获。例如, 在下述反应中, 用双-(三氟乙酰氧)碘苯(PIFA)作氧化剂, 用氨基甲酸铵($\text{NH}_2\text{COONH}_4$)作氮源, 可以实现低反应活性双键的氧化氮化:



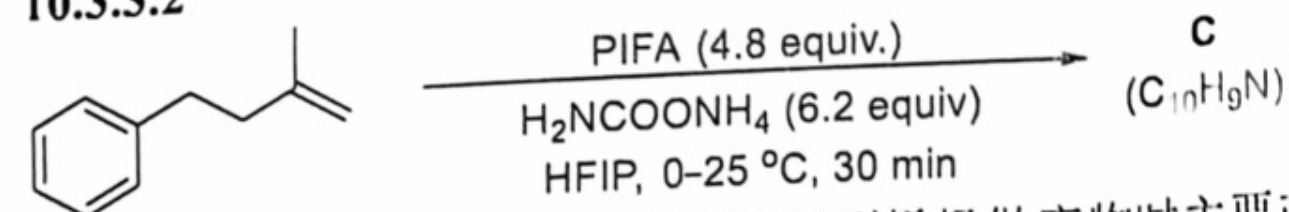
10.3.1 给出上述反应关键中间体的结构式。

10.3.2 条件筛选实验表明, 1-癸烯在甲醇中不反应, 在三氟乙醇或六氟异丙醇 (HFIP) 可以得到产物脂。为此给出合理解释。

10.3.3 依据以上信息, 画出下列反应中 **A**、**B** 和 **C** 的结构式:



10.3.3.2



10.3.4 依据以上信息, 画出分别用下列烯烃做底物时主要产物的结构式:

10.3.4.1	10.3.4.2	10.3.4.3	10.3.4.4
