

第29届中国化学奥林匹克(决赛)理论试题分析

陈胤霖 贺麒霖 黄禹铖 柳晗宇* 孙 桐
唐 麒 杨中天 余子迪
(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 本文详细介绍和评析了第29届中国化学奥林匹克决赛理论试题, 提供了解题思路、计算过程与讨论, 并提供了有关参考文章。

关键词: 化学竞赛; 试题分析

中图分类号: O6; G64

The Theory Test Analysis for 29th Chinese Chemical Olympiad (Finals)

CHEN Yin-Lin HE Qi-Lin HUANG Yu-Cheng LIU Han-Yu*
SUN Tong TANG Qi YANG Zhong-Tian Yu Zi-Di
(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The problems in the theory test of 29th Chinese Chemical Olympiad (Finals) were resolved. The problem-solving techniques and calculations were developed, and the background and bibliography involved were provided.

Key Words: Chinese Chemical Olympiad; Problem solving

2015年11月28日, 第29届中国化学奥林匹克(决赛)理论考试在安徽合肥顺利举行。试题全面考查了无机(描述)化学、结构化学、物理化学、分析化学与有机化学知识, 体现了基础概念与思维训练的结合, 侧重理论推导能力与计算能力的考查。在出题背景与选材上, 试题注重理论经典与科研前沿的结合, 既保持了一贯的竞赛传统, 也有很多新意。延续初赛试题分析的写作风格, 我们继续为本次决赛理论试题编写了详细解析。

自发表以来, 笔者^[1]编写的初赛试题分析受到了不少老师与同学的鼓励与支持, 当然也收到了许多批评与建议。我们听取了这些意见, 在继承前稿风格的基础上, 更加侧重于对试卷背景的拓展, 将文献解读与试题分析穿插结合, 揭示题目内外更加丰富的化学知识。由于笔者自身水平有限, 文中难免存在一些不妥之处, 欢迎老师和同学们继续批评指正。

第1题

1-1 CH_3SiCl_3 和金属钠在液氨中反应, 得到组成为 $\text{Si}_6\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_{27}$ 的分子, 此分子有一条三重旋转轴,

*通讯作者, Email: hanyuliu@pku.edu.cn

所有Si原子不可区分，画出该分子的结构图(必须标明原子种类，H原子可不标)，并写出化学反应方程式。

1-2 金属钠和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}_2$ 在液氨中反应，生成物中有一种红色钠盐，写出化学反应方程式，解释红色产生的原因。

1-3 最新研究发现，高压下金属Cs可以形成单中心的 CsF_5 分子，试根据价层电子对互斥理论画出 CsF_5 的中心原子价电子对分布，并说明分子形状。

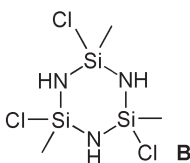
分析与解答

1-1 本题主要考查对氢的酸性、 Na/NH_3 体系、亲核取代反应和分子对称性的掌握，要求学生对分子结构有较强的理解，能够从结构判断分子的反应性质，准确找到反应物的反应位点，正确判断生成物的键连关系，并能通过对称性分析推断出分子的骨架结构。总体来说，这是一道综合性很强的题目。

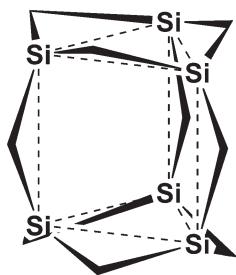
对于分子结构题，我们不能仅仅凭借分子式和题目所给出的对称性来推测结构，而应该根据反应条件先推测出合成该分子的大致“机理”，明确每种试剂以及原料中每个基团的作用，从而推测出具体键连关系，最后再根据分子式或者对称性给出最终的分子结构。为了方便表达，将题目所求分子记为**A**。

首先，产物中C与Si原子的比例为1:1，这说明反应物 CH_3SiCl_3 的Si—C键比较稳定，在反应过程中没有发生任何变化；甲基上的氢酸性很弱，不会在 Na/NH_3 的环境下脱去，更不会以 H^+ 的形式离去，这说明分子式中27个H原子应有18个属于甲基，同时分子中N原子只能连接1个H原子，因此反应只能发生在Si—Cl键，很明显Cl原子在反应过程中可以作为离去基团。

在亲核取代反应中，离去基团必然对应一种亲核试剂。在 Na/NH_3 体系中，一个合理的亲核试剂便是由Na和 NH_3 二者相互作用产生的 NH_2^- 。判断出反应位点和大致机理后，再来看分子式：首先把分子式改写为 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_6\text{N}_6\text{H}_9$ ，又考虑到剩下的9个H原子只可能连在N原子上，于是可以进一步写成 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_6(\text{NH})_9$ 。再结合对称性：**A**分子存在三重旋转轴，而且所有Si原子化学环境相同，说明**A**分子具有比较高的对称性。最先想到的是六元环结构，其中3个Si原子与3个N原子构成六元环的顶点，考虑上述结论，其结构可表示如下(记为**B**)：



B中每个Si原子上还连有Cl原子，因此还可发生亲核取代反应。注意到**A**分子中有6个Si原子，而上述**B**中只有3个Si原子，说明可能存在两个**B**结构中的六元环，而两个**B**通过化学键连接在一起成为**A**。再考查两个**B**的化学式与**A**化学式的差别可以发现二者相差两个NH基团，而NH基团正好可以形成两个化学键，可以作为“桥”将两个**B**分子连接在一起，于是可以得到**A**的分子结构如下：



其中Si = Si—Me, 楔形折点代表NH, 虚线不表示键连关系。

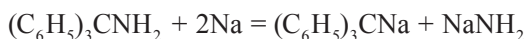
反应方程式为:



1-2 本题主要考查对有机物颜色、颜色互补效应、Na/NH₃体系的还原性, 以及三苯甲基结构等的理解和掌握, 要求学生掌握三苯甲基负离子稳定性的原因, 正确判断是Na/NH₃体系的还原性而不是碱性在起作用, 并且能够从化合物的电子结构出发解释颜色。

反应物中出现了Ph₃CNH₂, 题目给定的Na/NH₃体系是一个强极性、强碱性的环境, 只有三苯甲基负离子能够在这种条件下生成。而且题目还提到生成物中出现了红色的钠盐, 这种有机物的颜色一般是由于长程离域 π 键, 导致分子轨道能级差减小, 根据颜色互补效应, 吸收蓝绿光, 从而显现出红色。在此条件下, 只有此负离子与苯基共轭才能产生此效果, 这进一步证实了Ph₃C⁻的生成。

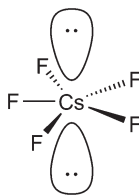
产生Ph₃C⁻离子, 需要让体系中的NH₂⁻进攻N原子, 打开C—N键; 或者让Na的电子直接介入C—N键, 还原三苯甲基的C原子。但前者是带负电的亲核试剂进攻负电端, 违背常理, 因此考虑后者, 写出如下方程式:



三苯甲基负离子中共有19个C原子参与共轭, 其中18个苯环上的C原子提供18个电子, 而中间的C原子提供2个电子, 一共是20个离域电子。因此传统地讲, Ph₃C⁻离子形成 Π_{19}^{20} 离域键。

1-3 本题主要考查原子结构和VSEPR模型, 但考查突破常规, 内涵比较丰富。题面背景是2013年*Nature Chemistry*的一篇理论工作^[2]。传统化学原理一般认为原子中只有最外层电子参与成键和化学反应, 内层电子不参与, 因此碱金属只有0和+1两种氧化态。不过如果考虑到下面两个因素, 上述原理就不一定成立了: 首先, 碱金属元素自上而下, 随着层数的增加, 轨道能级差递减。Cs位于碱金属元素的底部, 因此它的价层6s轨道与内层5p轨道之间能级差相差不大。其次, 在高压条件下, 原子间距较小, 使得次外层电子有可能参与成键。在这两个情况下, Cs的氟化物有可能突破经典“价”的约束, 出现更高的价态和氧化态。本题中, Cs的氧化态为+5。

在确定中心Cs原子的氧化态之后, 下面需要确定中心原子的电子对数。CsF₅与XeF₅为等电子结构, 因此是AX₅E₂构型, 其中有5个键对和2个孤电子对, Cs周围一共有7对电子。根据VSEPR理论可以推测, Cs周围的电子对分布为五角双锥形, 而两对大位阻的孤电子对应分别处于“双锥”的位置。因此, CsF₅的分子形状是正五边形, 如下图所示:



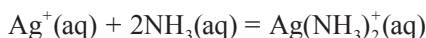
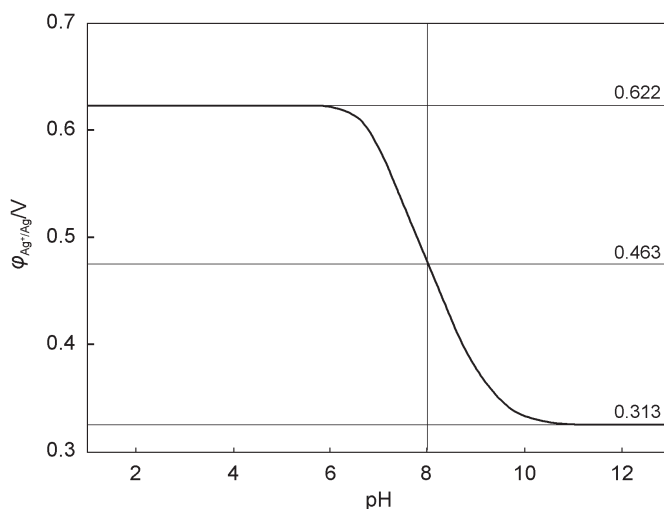
第2题

将银电极插入298 K的 $1.000 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ 和 $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 混合溶液中, 测得其电极电势 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 随溶液pH的变化如下图所示。已知氨水的解离常数 K_b 为 1.780×10^{-5} , 理想气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 法拉第常数 $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2-1 计算298 K中银电极的标准电极电势 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus$ 。

2-2 计算银氨配合物离子的逐级稳定常数 $K_1^\ominus$ 和 $K_2^\ominus$ 。

2-3 利用银离子的配合反应设计一个原电池, 其电池反应方程式为:



计算该原电池的标准电动势。若未能算出银氨配合物离子一、二级逐级标准稳定常数，可假设都是 1.00×10^3 。

分析与解答

本题涉及配位平衡、酸碱平衡，考查了能斯特方程的应用，以及在复杂体系中对物料守恒的使用，要求学生能够理解 φ -pH 图，利用能斯特方程将图中信息转化为数学方程，正确使用分布系数简化方程，并正确使用守恒方程求解未知量。

2-1 本题考查对能斯特方程的直接运用。

由图可知，在 $\text{pH} < 6$ 时 pH 对电极电势没有影响， $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 保持在 0.622 V 不变。根据半反应的能斯特方程

$$\begin{aligned} \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- &\rightarrow \text{Ag} \\ \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ag}^+] = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0591 \text{ V} \times \lg[\text{Ag}^+] \end{aligned} \quad (1)$$

可知当 $\text{pH} < 6$ 时， $[\text{Ag}^+]$ 保持不变，说明此时体系中的 NH_3 浓度太低，配位平衡可以忽略。所以

$$[\text{Ag}^+] = c_{\text{Ag}^+, 0} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

将 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 与 $[\text{Ag}^+]$ 代入能斯特方程可解出：

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$$

2-2 本题需要考虑配位平衡，而且题目中要求计算逐级稳定常数，说明 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 同时存在，而且由于稳定常数未知，二者浓度的相对大小就未知，因此不能轻易忽略其中任何一方的浓度。对于这样的复杂体系，可以使用副反应系数和守恒方程来进行计算。

先来考虑 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的酸碱平衡， NH_3 的副反应系数为：

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{c_{\text{NH}_4^+, 0}}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]} \quad (2)$$

注意到

$$c_{\text{NH}_4^+, 0} \gg c_{\text{Ag}^+, 0}$$

因此式(2)可改写为：

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{c_{\text{NH}_4^+,0}}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1 + \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1 + \frac{K_b}{K_w}[\text{H}^+]$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{c_{\text{NH}_4^+,0}}{1 + \frac{K_b}{K_w}[\text{H}^+]} \quad (3)$$

由式(3)可以计算出任何pH条件下NH₃的浓度。

对Ag⁺也可以运用类似的技巧, 求出[Ag⁺]与[NH₃]的关系:

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{c_{\text{Ag}^+,0}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c_{\text{Ag}^+,0}}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2} \quad (4)$$

至此, 得出了[Ag⁺]与[NH₃]的关系(即式(4))和[NH₃]与[H⁺]的关系(即式(3))。也就是说, 对于任一pH, 都可以通过式(3)和式(4)表示[Ag⁺]; 通过式(1)和图中读出的电极电势数据可以求出[Ag⁺]大小。于是可以建立方程求解。

当pH = 8时, 由式(1)求出[Ag⁺] = 2.064 × 10⁻⁶ mol·L⁻¹, 由式(3)求出[NH₃] = 5.319 × 10⁻³ mol·L⁻¹。

$$2.064 \times 10^{-6} = \frac{c_{\text{Ag}^+,0}}{1 + K_1 \times 5.319 \times 10^{-3} + K_1K_2 (5.319 \times 10^{-3})^2} \quad (5)$$

当pH > 12时, 由式(1)求出[Ag⁺] = 5.979 × 10⁻⁹ mol·L⁻¹, 由于是强碱性环境, 因此[NH₃] = c_{NH₄⁺,0} = 1.000 × 10⁻¹ mol·L⁻¹。

$$5.979 \times 10^{-9} = \frac{c_{\text{Ag}^+,0}}{1 + K_1 \times 1.000 \times 10^{-1} + K_1K_2 (1.000 \times 10^{-1})^2} \quad (6)$$

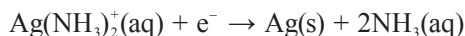
式(5)和式(6)联立可解得:

$$K_1^\ominus = 2.07 \times 10^3$$

$$K_2^\ominus = 8.07 \times 10^3$$

2-3 本题主要考查配位平衡对电极电势的影响, 由已知简单离子的标准电极电势和配合物稳定常数, 求配合物标准电极电势的问题, 属于电化学中的简单问题, 直接应用能斯特方程即可求解。

对于半反应

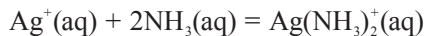


[Ag(NH₃)₂⁺] = [NH₃] = 1 mol·L⁻¹, 根据稳定常数表达式可知 [Ag⁺] = $\frac{1}{K_1^\ominus K_2^\ominus}$ 。

代入式(1)可知:

$$\varphi_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}}^\ominus = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0591 \text{ V} \times \lg \frac{1}{K_1^\ominus K_2^\ominus} = 0.372 \text{ V}$$

用Ag(NH₃)₂⁺/Ag做负极, 用Ag⁺/Ag做正极, 二者构成原电池反应:



$$E^\ominus = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.427 \text{ V}$$

(若用假定的稳定常数计算, 则结果为 E[⊖] = 0.355 V。)

第3题

CuO和Ba(NO₃)₂以物质的量比1:1混合, 加热溶解于稀硝酸中, 将获得溶液进行喷雾冷冻成小颗

粒，并低温干燥，干燥后物质移入铂坩埚中，在 1.0×10^5 Pa 的氧气中加热至 620°C ，并保温 18 小时，获得固体物质 **A** 和 **B** 的混合物，分离得到物质 **A** 和 **B**。

元素和结构分析表明，物质 **A** 由 Ba, Cu, O 三种元素组成，Cu 原子位于由 O 原子构成的四边形的中心，四边形通过共棱组成一维的铜氧链，Ba 位于链之间。将 1.00 克^① **A** 与足量碘化钾混合，在氩气气氛下滴入 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸，直至固体完全溶解，得到溶液 **S**(反应式 1)。溶液 **S** 加水稀释，得到白色固体沉淀 **C**(反应式 2)；溶液 **S** 加入少量淀粉，得到蓝色溶液，用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液滴定，消耗 44.54 mL(反应式 3)。若 **A** 先用盐酸溶解(反应式 4)，再滴入碘化钾溶液(反应式 5)，直接得到含有沉淀 **C** 的溶液，该溶液用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液滴定，消耗 26.72 mL。

物质 **B** 在 20% 氧气 + 80% 氮气混合气氛保护下缓慢加热至 820°C ，失重 9.45%(反应式 6)，得到物质 **D**，而缓慢降温至 400°C 后，又恢复到原重量。

原子量：Ba: 137.33, Cu: 63.55, O: 16.00

3-1 写出 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的化学式。

3-2 写出反应的反应方程式(溶液中反应必须用离子方程式表示)。

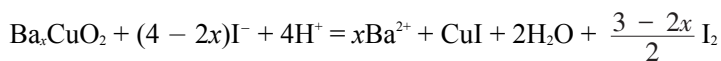
3-3 在上述滴定实验中，用硫代硫酸钠溶液滴定到接近终点时，常加入少量 KSCN 以提高测定精确度，阐明原理及必须在接近终点时才加入 KSCN 的理由。

分析与解答

首先需要推断 **A**、**B**、**C**、**D** 的组成，我们所掌握的有效信息是制备完成之后对产物的结构和元素组成进行分析的数据，这里需要注意一开始的 CuO 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的投料比并不是进行产物组成判断的有效信息，可能有部分学生认为产物中 Cu 和 Ba 的比例一定是 1:1，这是错误的，对产物组成的判断只能由对产物的分析中得出，而不能由投料比进行武断的推测，更何况这里不单单只生成一种物质。

对 **A** 的结构分析表明“Cu 原子位于由 O 原子构成的四边形的中心，四边形通过共棱组成一维的铜氧链，Ba 位于链之间”。根据晶体学的基本知识，很容易地判断出 **A** 中 Cu 和 O 的比例是 1:2，而 Ba 的量是不确定的。据此，不妨设 **A** 的化学式为 Ba_xCuO_2 ， x 取决于 **A** 中 Cu(II) 和 Cu(III) 的比例，这需由滴定分析的数据进行确定。

对 **A** 的滴定分析过程是典型的碘量法测定超导体组成的流程，对竞赛熟悉的学生应该见过不少此类问题。“**A** 与足量碘化钾混合。在氩气气氛下滴入 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸，直至固体完全溶解，得到溶液 **S**”此过程是让 I^- 还原 **A** 中的所有 Cu 至 +1 价，生成 CuI 和 I_2 ，注意到得到的是溶液 **S**，稀释后才产生白色固体 **C**(CuI)，不难想到过量的 I^- 与 CuI 生成了配离子使其溶解。据此可以写出方程式(为解题方便，先忽略 CuI 和 I_2 的形式)：



然后根据 I_2 和硫代硫酸根的关系即可列出方程：

$$\frac{m}{137.33x + 63.55 + 2 \times 16.00} \times (3 - 2x) = 44.54 \times 0.100 \times 10^{-3}$$

若按题目中的数据 $m = 1.00 \text{ g}$ 解方程，则得出 $x = 0.985$ ，这个解并没有意义，按正确值 $m = 0.500 \text{ g}$ 解方程则可得 $x = 0.667$ ，即可得出 **A** 的化学式为 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ，也就是 $\text{Ba}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{O}_6$ 。

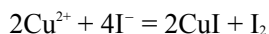
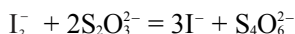
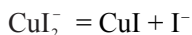
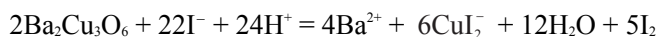
由于试卷上本题数据有误，根据卷面上的数据解此方程只能得到没有价值的解，对 **A** 的组成的推断采用这种方法在考场上是不能成功的，但是有另一种解题方法能够判断出数据的错误。这种方法就是：先从两次滴定数据入手，第一次滴定： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim \text{Cu}(\text{II}) + 2\text{Cu}(\text{III})$ ；第二次滴定： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim \text{Cu}(\text{II}) +$

^①应更正为 0.500 克，详见解答。

Cu(III), 进而可以算出:

$$\frac{n[\text{Cu(III)}]}{n[\text{Cu(II)}]} = \frac{44.54 - 26.72}{27.62 - (44.54 - 26.72)} = 2.00$$

根据此比例, 考虑到 Cu 和 O 的比例是 1:1, 则得出 A 的组成为 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, 并能进一步判断该数据是错误的。而第一种计算方法不需要用到第二次滴定的数据, 但也不能判断出错误的数据。然后我们可以写出完整的反应方程式(注意物质的存在形式):



B 的组成则需要根据热重分析数据进行推断, 不难设想 B 也是 Cu, Ba 的氧化物, 其失重应为失去 O_2 转化为其他氧化物, 可能的组成形式有 BaO 、 BaO_2 、 CuO 和 Cu_2O_3 (其实 Cu(III) 的氧化物在加热失重后再降温并不会恢复原重, 但是在做题的时候不妨也将其考虑进去)。考虑到 Cu(III) 与 O_2^{2-} 不会同时存在, 则可以把 B 的化学式写成 $\text{BaO}_2 \cdot x\text{BaO} \cdot y\text{CuO}$ 或者 $m\text{BaO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CuO}$, 其失重为:

$$\text{BaO}_2 \cdot x\text{BaO} \cdot y\text{CuO}: \frac{16.00}{(137.33 + 16.00 \times 2) + (137.33 + 16.00)x + (63.55 + 16.00)y} \leq 9.45\%$$

$$m\text{BaO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CuO}: \frac{16.00}{(137.33 + 16.00 \times 2)m + (63.55 \times 2 + 16.00 \times 3) + (63.55 + 16.00)n} \leq 9.14\%$$

经过这样简单的数学处理, 就可以清楚地得知 B 的组成应为 $\text{BaO}_2 \cdot x\text{BaO} \cdot y\text{CuO}$ 类型, 进而解出 $x=0$, $y=0$, 即 B 为 BaO_2 。当然, 如果对 BaO_2 的性质有足够的了解, 就可以直接计算 BaO_2 的失重, 很快得到答案。其失重的反应方程式为:



在 B 的推断过程中需要注意, 题目中的已知信息不足以单从化学角度判断 B 的组成, 单纯地从元素化学的角度猜测 B 的组成会非常困难, 这时就需要学生重视数学工具的运用。

3-3 直接考查间接碘量法测定铜含量的两个问题, 第一问比较简单, 认真学习过分析化学的学生解答此题应当是毫无困难的: 由于 CuI 沉淀会吸附 I_2 造成滴定误差, 因此需加入 SCN^- 将 CuI 转化为更难溶的 CuSCN , 释放被吸附的 I_2 。

第二问则存在一些疑问, 按照《分析化学教程》(李克安主编, 北京大学出版社)的说法^[3], 不能过早加入 KSCN , 是因为 I_2 可能氧化加入的 SCN^- , 从而达不到预期效果。但是根据计算, 反应 $\text{I}_2 + 2\text{SCN}^- = 2\text{I}^- + (\text{SCN})_2$ 的电极电势为 -0.23 V , 是很难进行的, 在滴定条件的 I_2 浓度下, $(\text{SCN})_2$ 的平衡浓度为 $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 才能使反应进行, 这毫无意义。所以上述答案应该是存在问题的, 另一种可能答案是: 过早加入 SCN^- 生成的 CuSCN 仍可能吸附 I_2 , 同时硫氰酸盐中的其他杂质可能还原 I_2 造成误差。其他可能性请读者自行思考。

评价

本题以低温喷雾冷冻法制备超导体为背景, 考查学生通过结构分析和元素分析数据进行推断的能力以及对相关的分析化学和无机化学的基本知识的掌握情况, 也考查了对数学工具的运用情况, 难度适中。关于 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 及其制备的相关内容, 有兴趣的同学可以阅读相关文献^[4]。

第4题

氢最有可能成为 21 世纪的主要能源, 但氢气需要由其他物质来制备, 制氢的方法之一是以煤的转化为基础。基本原理是用碳、水在气化炉中发生如下反应:



利用CaO吸收产物中的CO₂：



产物中的H₂与平衡体系中的C、CO、CO₂发生反应，生成CH₄：



将2 mol C(s)、2 mol H₂O(g)、2 mol CaO(s)放入气化炉，在850 °C下发生反应。

已知850 °C下相关物种的热力学参数：

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
C(s)	8.70	21.04
CO(g)	-93.65	229.22
CO ₂ (g)	-368.10	260.49
CaO(s)	-606.97	90.58
CaCO ₃ (s)	-1147.40	196.92
H ₂ (g)	16.21	161.08
H ₂ O(g)	-221.76	226.08
CH ₄ (g)	-46.94	236.16

4-1 计算气化炉总压为 $2.50 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时，H₂在平衡混合气中的摩尔分数。

4-2 计算850 °C从起始原料到平衡产物这一过程的热效应。

4-3 碳在高温下是一种优良的还原剂，可用于冶炼多种金属。试写出600 °C碳的可能氧化产物的化学式。从热力学角度说明原因(假设600 °C反应的熵变、焓变和850 °C下的熵变、焓变相同)

分析与解答

本题是一道涉及多重平衡的热力学试题。

4-1 主要考查学生对多重平衡体系的分析能力。学生首先需要判断题目给出的6个反应方程式中哪些是独立的方程式，再利用这些方程式的平衡常数表达式推导几种气体的分压关系，最后得到只关于 p_{H_2} 的方程求解。

首先选取以下4个独立的方程式，其中 $\text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$ 是题干中的式(1)和式(2)叠加得到的。它们的特点是互相之间不能通过叠加表示，但可以叠加表示出另外剩余的两个方程式。求这4个方程式的平衡常数：

反应方程式	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$K^\ominus$
$\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$	135.62	143.18	14.8200
$\text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$	99.14	109.45	12.7500
$\text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\text{(s)}$	-172.33	-154.15	0.9198
$\text{C(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)}$	88.06	-107.04	0.03196

式(3)是本题的一个突破点，因为在式(3)中只有CO₂这一种气体，因此可以直接通过式(3)的平衡常数得到CO₂的平衡分压。

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{K_3^\ominus} = 1.089p^\ominus \quad (7)$$

再根据式(2)有:

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{K_2^\ominus}{p_{\text{CO}_2}}\right)^{1/2} = 3.422 \quad (8)$$

根据式(1):

$$\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_1^\ominus = 14.82 \quad (9)$$

将式(8)代入式(9)可以得到:

$$p_{\text{CO}} = 4.331 p^\ominus$$

最后还有 $K_4^\ominus$ 的表达式:

$$\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = K_4^\ominus = 0.03196 \quad (10)$$

气体的总压为:

$$p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 25.0 p^\ominus \quad (11)$$

将式(8)、式(10)和 CO 、 CO_2 的分压代入式(11), 得到关于 p_{H_2} 的二次方程, 解得:

$$p_{\text{H}_2} = 11.74 p^\ominus, p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.431 p^\ominus, p_{\text{CH}_4} = 4.405 p^\ominus$$

因此:

$$x_{\text{H}_2} = 47.0\%$$

4-2 考查学生对热力学状态函数的理解。如果通过 4-1 中 4 个独立的方程式去求解, 整个计算过程将会相当繁琐。学生应该把这个平衡体系作为一个整体考虑, 求得整体的末状态, 再计算由始态到末态的焓变。

体系中氢元素的物料守恒表达式为:

$$n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{CH}_4} = 2.00 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2.00 p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{CH}_4}} = 0.9791 \text{ mol}$$

进而可以求得达到平衡时其他气体的物质的量:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2861 \text{ mol}, n_{\text{CH}_4} = 0.3674 \text{ mol}, n_{\text{CO}} = 0.3612 \text{ mol}, n_{\text{CO}_2} = 0.0908 \text{ mol}$$

再考虑氧元素和碳元素的守恒可以求得:

$$n_{\text{C}} = 0.5950 \text{ mol}, n_{\text{CaO}} = 1.4140 \text{ mol}, n_{\text{CaCO}_3} = 0.5856 \text{ mol}$$

因此全过程的焓变为:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 0.2861 \times (-221.76) + 0.3674 \times (-46.94) + 0.3612 \times (-93.65) + 0.0908 \times (-368.1) + \\ &\quad 0.5950 \times 8.70 + 1.414 \times (-606.97) + 0.5856 \times (-1147.40) + 0.9791 \times 16.21 - \\ &\quad 2.00 \times 8.70 - 2.00 \times (-606.97) - 2.00 \times (-221.76) \\ &= -17.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

与参考答案有 0.5 kJ 的差值, 是由于运算中保留的有效数字位数不同造成的。

4-3 要求学生判断在 600 °C 的条件下碳的氧化产物, 实际上要求学生找到一个合理的方法来判断 CO 、 CO_2 的稳定性。题目中没有给出 O_2 的热力学数据, 因此考虑 CO 的歧化反应:



由此得出: CO 在 600 °C 不稳定, 它会自发歧化为 C 和 CO_2 。碳的氧化产物是 CO_2 。

本题是一道较为基础的热力学计算题, 解题的关键在于理清多个平衡反应的关系, 然后使用多重平衡原理解题。本题也要求学生有较强的计算能力。

第5题

MAX(**M**代表过渡金属元素, **A**代表主族元素, **X**代表碳或氮)相是一类备受关注的新型陶瓷材料。由于独特的层状晶体结构, 其具有自润滑、高韧性、可导电等性能, 可作为高温结构材料、电极材料和化学防腐材料。某**MAX**相材料含有Ti、Al、N 3种原子, 属六方晶系, Ti原子的堆积方式为…BACBBCABBACBBCAB…, 其中A、B、C都是密置单层。N原子占据所有的正八面体空隙, 而Al原子占据一半的三棱柱空隙。如果Ti原子层上下同时接触N和Al原子, 则沿着晶胞 c 轴方向, Al和N原子的投影重合。

5-1 写出该化合物的化学式, 及每个正当晶胞中的原子种类和个数。

5-2 沿着晶胞 c 轴方向, 画一条同时含有Al和N原子的直线, 标出直线上的原子排列(无需考虑原子间距离, 直线上总原子数不少于10个。Al、Ti、N分别用○, △, □表示)。

5-3 已知Ti、N原子之间的平均键长为210.0 pm, Ti、Al原子之间的平均键长为281.8 pm, 估算晶体的理论密度(原子量: Ti: 47.87, Al: 26.98, N: 14.01, $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)。

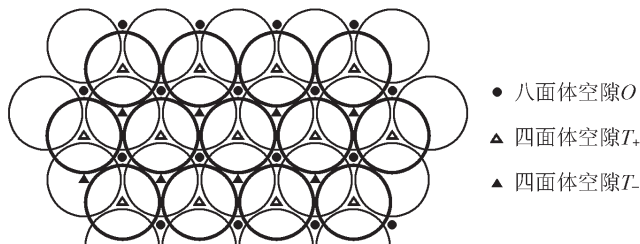
5-4 晶粒尺寸会影响上述材料的性质, 所以高温制备时一般通过延长保温时间来增加晶粒尺寸。判断常温下晶粒生长过程的熵变、焓变和自由能变化的正负, 并从化学热力学角度判断常温下该晶粒生长过程是否自发。

5-5 以上描述均针对完美晶体。一般情况下, 晶粒中会出现缺陷。从热力学角度证明: 对于足够大的晶体, 出现缺陷是自发的。

分析与解答

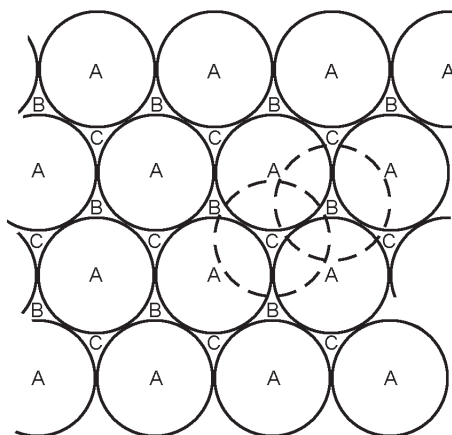
本题从一种新型材料入手, 考查晶体结构和热力学方面的知识, 重点考查了学生对于密堆积这一从学习结构化学便开始接触的概念的掌握程度。最后两问涉及到热力学的基本概念——熵, 焓和吉布斯自由能。

本题涉及到的**MAX**相陶瓷由Ti、Al、N三种元素组成。其中, Ti的堆积方式在题目中给出: “…BACBBCABBACBBCAB…” 可以看到Ti的重复单元是BACBBCAB。由结构化学基本知识可知: 在两个不同的密堆积层(假设为A、B)间, 填隙层的排布形式和这两层相同(即为A或B)的时候是占据四面体空隙, 且与密堆积层的比例是2:1; 如果填隙层和这两层均不同的时候则是八面体空隙(C层), 且与密堆积层的比例是1:1。



在此结构的一个重复单元BACBBCAB中, 共有6组不同的密堆积层和2组相同的密堆积层。不同的密堆积层间有四面体空隙和八面体空隙, 而相同的密堆积层间, 由于原子的位置是相同的位置, 形成的空隙是棱柱。在单一密堆积层中, 3个原子形成三角形, 所以在一组相同的密堆积层(设为A)中, 形成的是三棱柱空隙。两层A之间的三棱柱空隙可以再区分为与B层或C层一致的空隙(见下图), 所以三棱柱空隙的数量和密堆积层的比例是2:1。

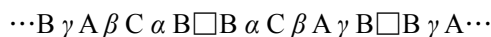
根据上述分析, 以及题目中给出的堆积方式, 可以算得 $N_{\text{Ti}} : N_{\text{N}} : N_{\text{Al}} = 8 : (6 \times 1) : (2 \times 2 \times 0.5) = 4 : 3 : 1$, 所以得出晶体的组成为 Ti_4AlN_3 。一个正当晶胞应包含一个重复单位BACBBCAB, 则应含有



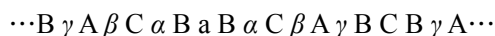
两个化学式，即含有8个Ti原子，2个Al原子和6个N原子。

至此已经知道了此MAX晶体的组成，但是B层与B层三棱柱空隙有A，C两种，仍然不知道Al的具体位置。试题的最后一句话还有一条信息，即Al和N原子的投影重合，由此可知Al占据的位置应与其上下两层N一致。

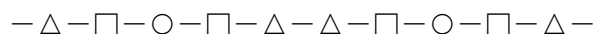
先写出Ti和N的堆积形式：以大写字母表示Ti的堆积类型，希腊字母代表N的堆积类型，□表示Al的位置：



则可以很清楚地看出Al应占据三棱柱空隙，以小写字母加下划线表示之：



不同的堆积中原子不会重叠，只要抽取ABC中任意一种密堆积层的原子作为一个序列即可完成第二问；若抽取A层，则为 $\cdots - \text{Ti} - \text{N} - \text{Al} - \text{N} - \text{Ti} - \cdots$ ，抽象成符号即为：



晶体的密度计算如下：六方晶系晶胞体积 $V = a^2 c \cos 60^\circ$ 。其中 a 相当于Ti形成的八面体的边长，其中两个Ti-N连接形成了八面体的对角线长度，所以 $a = \sqrt{2} r_{\text{Ti-N}} = 297.0 \text{ pm}$ 。

然后求 c ： c 由6个八面体相对的三角形之间的间距和2个三棱柱的高组成。其中八面体和三棱柱中填隙原子和密堆积原子构成四面体，其高度 h 由勾股定理和基本的几何关系计算得：

$$2 \sqrt{r_{\text{Ti-X}}^2 - \left(\frac{r_{\text{Ti-Ti}}}{\sqrt{3}} \right)^2}。所以在相同的密堆积层中高度为 447.2 \text{ pm}，不同的密堆积层中为 242.2 \text{ pm}，$$

$c = 6 \times 242.2 + 2 \times 447.2 = 2347.6 \text{ pm}$ 。代入密度计算公式算得密度：

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{ZM}{N_A a^2 c \cos 60^\circ} = \frac{2 \times (3 \times 14.01 + 26.98 + 4 \times 47.87)}{6.02 \times 10^{23} \times 297.0^2 \times 2347.6 \times 10^{-30} \times \cos 60^\circ} = 4.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

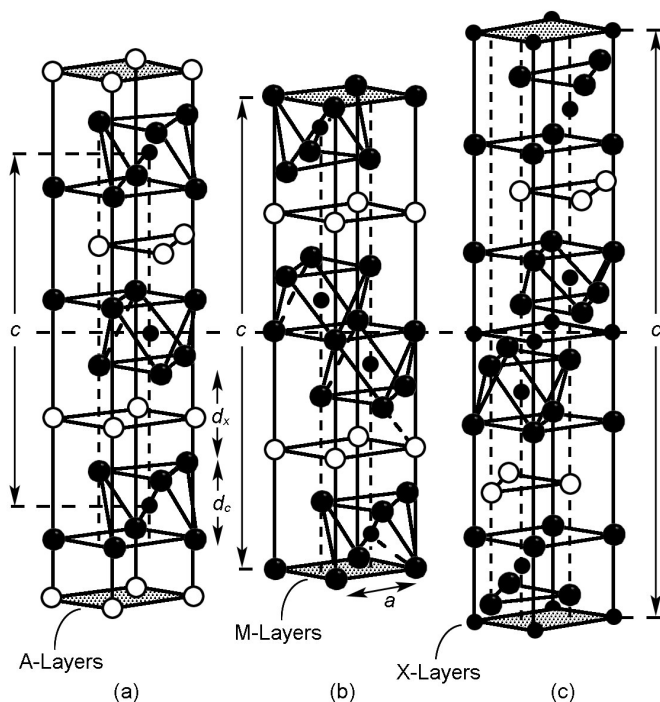
5-4 重点考查了一定过程的热力学参数的变化。原子由气体变成固体，其排列由无序变得规则，所以无论是高温还是常温，体系的熵一定减少，即 $\Delta S < 0$ 。高温下结晶过程是自发的，所以其吉布斯自由能变小于0，由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 则可知其焓变一定是小于0的，因此在温度降低的时候，反应依然自发。本题也可以类比晶体陈化的过程，其中小晶体的单位质量表面能比较大，所以也可以得出焓变小于0。

5-5 在完美晶体形成缺陷的过程中，由于原子间距变化，焓减小。但是由于混乱度增加，所以熵增加。因此缺陷的形成在焓变上是不利的，在熵变上则是有利的。注意到题目中所述“足够大”的晶体的缺陷的形成是自发的，则需要解释吉布斯自由能在晶体尺寸的增加过程中减小的原因，答案中

“熵效应占据主导”实际上只是把这个现象复述了一遍。下面我们尝试解释：首先焓变基本上是恒定的，同时，单位体积中产生缺陷的熵是不变的，但是随着晶体体积的增大，产生缺陷的状态数增加，由玻尔兹曼熵计算公式，熵增的值也增加，所以在大晶体中出现缺陷必然自发。

本题考查了晶体学中的基础知识：密堆积，由点入面，层层递进，既达到考查学生基础的目的，也对其对结构化学的理解程度提出了不小的要求。后两问十分新颖，在结构中考查了学生对热力学的认识，最后一问注重了学生对于熵的基本理解。整道题难度适中，区分度偏高。

对于本题介绍的新型材料 **MAX** 有兴趣的同学可以继续深入了解。**MAX** 是六方晶系，其晶体结构是类似于岩盐结构的 $M_{n+1}X_n$ 与紧密堆积的 **A** 族原子面在 *c* 方向交错堆叠而成，故其通式为 $M_{n+1}AX_n$ 。2000 年，Barsoum^[5] 对这种新型材料按照 *n* 的个数分为三类： M_2AX (211 相)， M_3AX_2 (312 相)， M_4AX_3 (413 相)。如下图所示，(a)、(b)、(c) 分别是 211 相、312 相、413 相的晶胞结构，其中平行于 *c* 轴的辅助线穿过 **A** 层的一个三角形空隙。



第6题

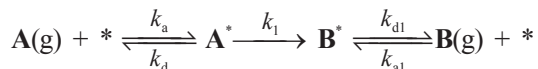
反应体系为气体、催化剂为固体的异相催化反应很普遍。设气体在均匀的固体催化剂表面发生单层吸附，各吸附活性中心能量相同，忽略吸附粒子间相互作用，吸附平衡常数不随压力变化。

6-1 理想气体 **X** 在 180 K 和 3.50×10^5 Pa 条件下，1 g 固体的吸附量为 1.242 cm^3 。在 240 K 达到相同的吸附量时，需要将压力增加到 1.02 MPa。估算 **X** 在该固体表面的摩尔吸附焓变(假设此温度范围内摩尔吸附焓变为定值)。

6-2 已知反应 $A(g) \xrightarrow{k_2} B(g)$ 的反应机理为： $A(g) + * \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} A^* \xrightarrow{k_1} B(g) + *$ ，其中 $*$ 表示固体催化剂表面的活性中心。每个活性中心只能吸附一个气态分子 **A**(g)，形成吸附态分子 A^* 。 A^* 可直接转化生成气相产物 **B**，该表面反应为决速步骤。吸附态 A^* 的浓度用表面覆盖度(A^* 分子所占据的活性中心个数与表面活性中心总个数之比)表示。在 298 K 测量 $A(g) \xrightarrow{k_2} B(g)$ 反应速率常数 k_2 ，高压下

为 $5 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$, 低压下为 0.1 s^{-1} 。试计算气体 **A** 分压为 50 kPa 时, 由 **A** 生成 **B** 的反应速率。

6-3 假如产物 **B** 也发生表面吸附, 反应机理变为:



其中由 A^* 生成 B^* 的表面反应为决速步骤。假设 k_a , k_d , k_1 都和问题 **6-2** 中的相同。当产物 **B** 的分压 p_B 远大于 p_A 时, $\text{A(g)} \xrightarrow{k_3} \text{B(g)}$ 的反应对于 **A** 来说是一级反应, 且速率常数 k_3 可表达为 p_B 的函数: $k_3 = \frac{10}{p_B} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。求 B(g) 在催化剂上的吸附平衡常数 $K_B = k_{a1}/k_{d1}$ 。

分析与解答

这是一道很典型的化学动力学题, 主要考查学生对化学动力学中三大假设和反应速率计算的掌握。题目选取异相催化反应作为背景, 在介绍相关知识的同时, 也对学生的应变能力提出了一定的要求。

6-1 热身题目, 考查基本的化学热力学与平衡计算。首先写出两个温度下的平衡常数:

$$K_{180 \text{ K}} = \frac{x}{3.50 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$K_{240 \text{ K}} = \frac{x}{1.02 \text{ MPa}}$$

其中 x 是表示 1 g 固体吸附 1.242 cm^3 气体的一个物理量。然后就可计算出吸附反应的焓值, 也即摩尔吸附焓变:

$$\ln \frac{K_{180 \text{ K}}}{K_{240 \text{ K}}} = -\frac{\Delta_{\text{ad}} H_{\text{m}}^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{180 \text{ K}} - \frac{1}{240 \text{ K}} \right)$$

代入 $K_{180 \text{ K}}$ 和 $K_{240 \text{ K}}$, 消去 x 即可求出摩尔吸附焓:

$$\Delta_{\text{ad}} H_{\text{m}}^{\ominus} = -6.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此外, 也可以通过吉布斯自由能来计算摩尔吸附焓:

$$\Delta_{\text{ad}} G_{\text{m}(180 \text{ K})}^{\ominus} = -RT \ln K_{180 \text{ K}} = \Delta_{\text{ad}} H_{\text{m}}^{\ominus} - 180 \text{ K} \times \Delta_{\text{ad}} S_{\text{m}}^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{ad}} G_{\text{m}(240 \text{ K})}^{\ominus} = -RT \ln K_{240 \text{ K}} = \Delta_{\text{ad}} H_{\text{m}}^{\ominus} - 240 \text{ K} \times \Delta_{\text{ad}} S_{\text{m}}^{\ominus}$$

在一个较小的温度范围内, $\Delta_{\text{ad}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 和 $\Delta_{\text{ad}} S_{\text{m}}^{\ominus}$ 都可视为是不变量。以上两式消去 $\Delta_{\text{ad}} S_{\text{m}}^{\ominus}$ 就可计算出 $\Delta_{\text{ad}} H_{\text{m}}^{\ominus} = -6.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

以上两种方法都可以得到本题的答案, 请读者自行推导它们之间的关系。

6-2 这是一道典型、常规的动力学题目。首先注意题目中的几句话:

① “该表面反应为决速步骤”, 在决速步骤之前的 **A** 的吸附和解离过程可以认为是一个快速平衡的过程。即:

$$r_a = r_d$$

② “吸附态 A^* 的浓度用表面覆盖度 (A^* 所占据的活性中心个数与表面活性中心总个数之比) 表示。”在吸附化学中, 速率和表面覆盖率成正比。假如用 θ_{A^*} 来表示 A^* 的表面覆盖率, 则 $(1 - \theta_{\text{A}^*})$ 可表示 “表面未覆盖率”, 那么:

$$r_a = k_a p_A (1 - \theta_{\text{A}^*})$$

$$r_d = k_d \theta_{\text{A}^*}$$

③ “高压下为 $5 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$, 低压下为 0.1 s^{-1} 。”在高压和低压下, 反应速率常数不仅数值不同, 单位也不同。高压下反应级数为零级, 而低压下则变为一级。读者应该带着这个信息进行解题。

由速控步假设可得:

$$\frac{dp_B}{dt} = k_1 \theta_{A^*}$$

其中 θ_{A^*} 可由快速平衡假设得到，即：

$$k_a p_A (1 - \theta_{A^*}) = k_d \theta_{A^*}$$

$$\theta_{A^*} = \frac{k_a p_A}{k_a p_A + k_d}$$

在这一步我们也可以得到反应的平衡常数：

$$K_A = \frac{\theta_{A^*}}{p_A (1 - \theta_{A^*})} = \frac{k_a}{k_d}$$

那么：

$$\frac{dp_B}{dt} = k_1 \frac{k_a p_A}{k_a p_A + k_d} = k_1 \frac{K_A p_A}{K_A p_A + 1}$$

在高压条件下， $K_A p_A \gg 1$ ：

$$\frac{dp_B}{dt} = k_1 = k_2 = 5 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

在低压条件下， $K_A p_A \ll 1$ ：

$$\frac{dp_B}{dt} = k_1 K_A p_A = k_2 p_A$$

$$K_A = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.10 \text{ s}^{-1}}{5 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}}$$

则在 $p_A = 50 \text{ kPa}$ 时，

$$\frac{dp_B}{dt} = k_1 \frac{K_A p_A}{K_A p_A + 1} = 2.5 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

6-3 本题是 **6-2** 的扩展。但要注意的是，在这里“表面未覆盖率”为 $(1 - \theta_{A^*} - \theta_{B^*})$ 。对于两个快速平衡，有：

$$k_a p_A (1 - \theta_{A^*} - \theta_{B^*}) = k_d \theta_{A^*} \quad K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

$$k_{a1} p_B (1 - \theta_{A^*} - \theta_{B^*}) = k_{d1} \theta_{B^*} \quad K_B = \frac{k_{a1}}{k_{d1}}$$

可以计算出 θ_{A^*} 和 θ_{B^*} ：

$$\theta_{A^*} = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_{B^*} = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

由稳态近似，有：

$$\frac{d\theta_{B^*}}{dt} = k_1 \theta_{A^*} = k_1 \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

又 $p_B \gg p_A$ ，且总反应对 **A** 为一级，需 $1 + K_A p_A \ll K_B p_B$ ，因此：

$$\frac{d\theta_{B^*}}{dt} = k_1 \frac{K_A p_A}{K_B p_B}$$

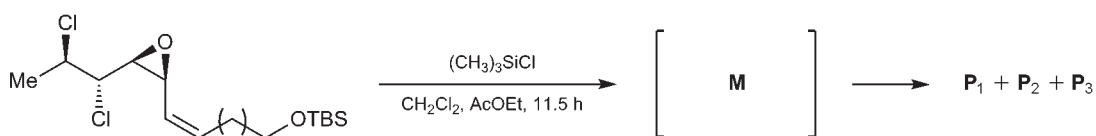
速率常数 $k_3 = \frac{10}{p_B} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ ，故：

$$k_3 = k_1 \frac{K_A}{K_B p_B} = \frac{10}{p_B} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_B = 0.01 \text{ kPa}^{-1}$$

第7题

海洋生物体内蕴含着丰富的生物活性物质，误食某些海鲜食品会导致严重的食物中毒。细胞毒素 chlorosulpholipid 是从某海洋生物体中分离得到的一种天然产物，其全合成研究表明，该分子内含有的多氯代结构对其生物活性具有重要意义。在该分子合成路线中，氯原子的引入涉及如下所示的环氧开环反应 (TBS = *t*-Bu(CH₃)₂Si):



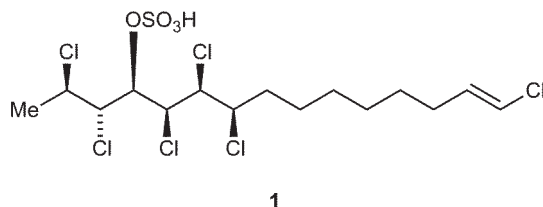
以二氯甲烷与乙酸乙酯为溶剂，得到3种开环产物 **P**₁、**P**₂和 **P**₃。

7-1 给出中间体 **M** 的结构简式。

7-2 给出 **P**₁、**P**₂和 **P**₃ 的结构简式，以及由 **M** 得到相应产物的生成机理。

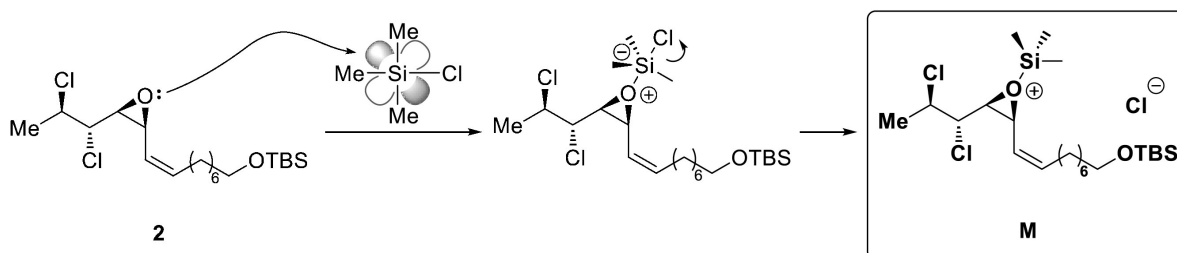
背景

有机合成中的三大选择性——化学、区域与立体选择性，始终是有机化学家关注的经典问题之一。这样一类涉及选择性的策略合成，在细胞毒素 chlorosulpholipid 中得到了集中的体现。chlorosulpholipid 是一类含有多手性中心的多卤代磺酸酯化合物，由于在自然界中的稀缺性，chlorosulpholipid 的生物特性一直未得到深入的研究，因而有必要实现这类化合物的实验室合成。2009年，Carreira 小组^[6]在 *Nature* 杂志上发表文章，首次实现了 chlorosulpholipid (**1**) 的全合成，不仅用合成的方法确证了这类化合物的结构，而且揭示了它们未被开发的反应性质。如下图所示，**1** 呈一长链结构，包含6个手性中心。如何合理地构建这些手性中心便是能否成功合成这类化合物的关键。

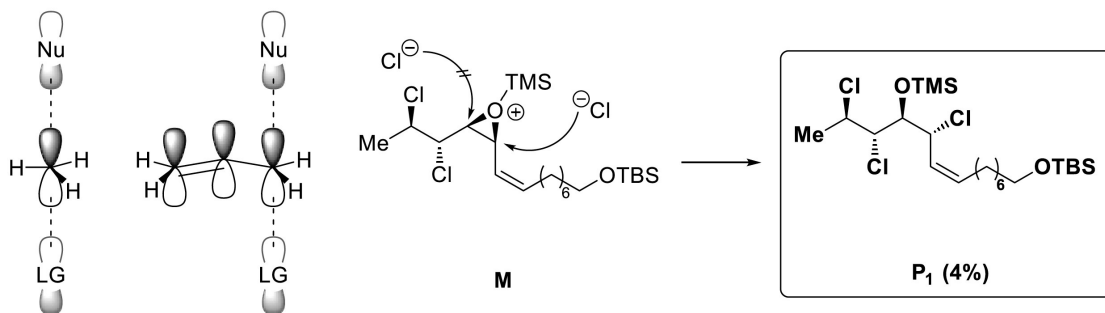


分析与解答

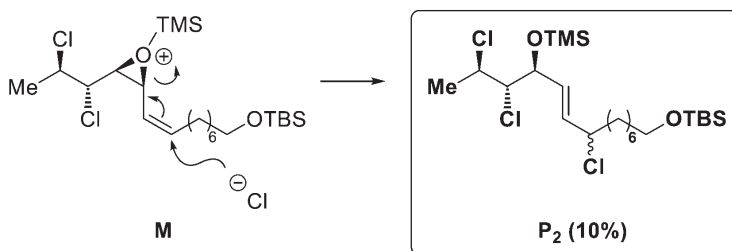
7-1 这是一个简单的酸碱反应。多氯代底物 **2** 带有一个特征的环氧基团，可以用其孤对电子进攻 TMSCl，生成加合物中间体 **M**。这里 Lewis 酸 TMSCl 用 3*d* 轨道接受电子，生成五配位中间体，再经 Si—Cl 键断裂得到对应的内盐。



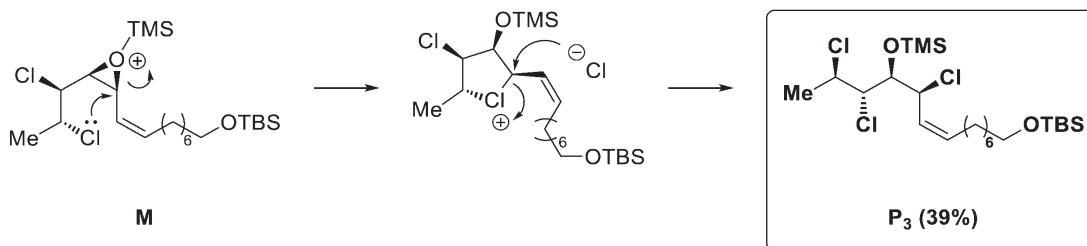
7-2 考查了中间体 **M** 的特殊反应性。题目已经提示：内盐 **M** 在溶剂中继续反应，发生环氧开环。但产物有 3 种，而不是预想的 1 种。如何推理出这些产物的结构？从简单情况入手： Cl^- 直接进攻环氧，开环得到产物。由于反应发生在偶极非质子溶剂中，遵循 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理，因而产物的构型发生翻转。再考查区域选择性：由于烯丙位碳在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 过渡态中可以发生共轭，降低过渡态能量，因此氯原子选择性地在右侧的烯丙位碳上反应。



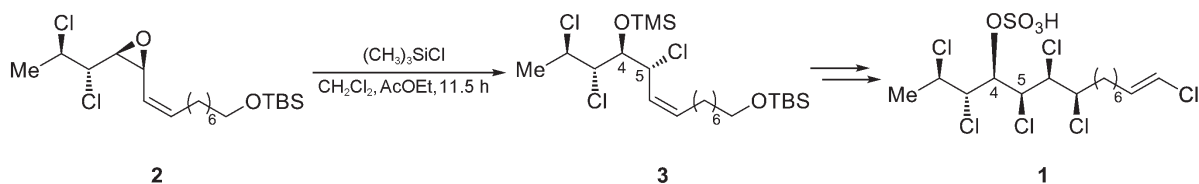
然而，这并不是反应的全貌：化合物 **P₂** 和 **P₃** 仍需解析。此时应该关注 **M** 的结构中可以使反应发生特殊走向的因素：脂环构象控制、插烯规则及邻基参与等。由于三元环与烯烃互为邻位，因此可推断这里发生了 $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反应，这样就得到了 **P₂** 的结构：



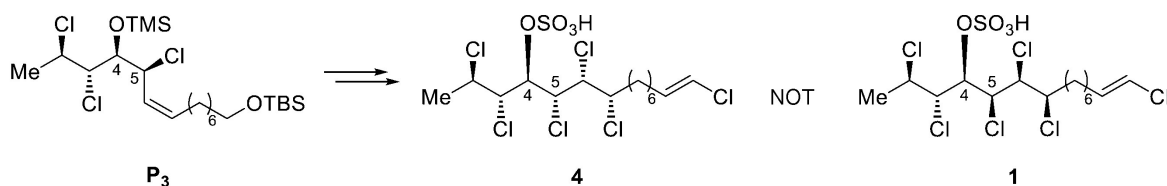
再来考查其余的结构因素：三元环左侧的氯原子带有孤对电子，可以通过邻基参与形成有利的五元环中间体，再经开环得到 **P₃**：



需要指出的是，本题通过提示主、副产物的数目来引导我们推导出它们的结构。但在实际科研过程中，情况远比这复杂得多。考查 chlorosulpholipid 的结构可以看出，Carreira 教授设计一步 TMSCl 开环反应的原意是得到与产物构型相同的 4,5-*syn* 化合物 **3**，由下图可以看出中间体 **3** 与产物 **1** 手性中心的对应关系：

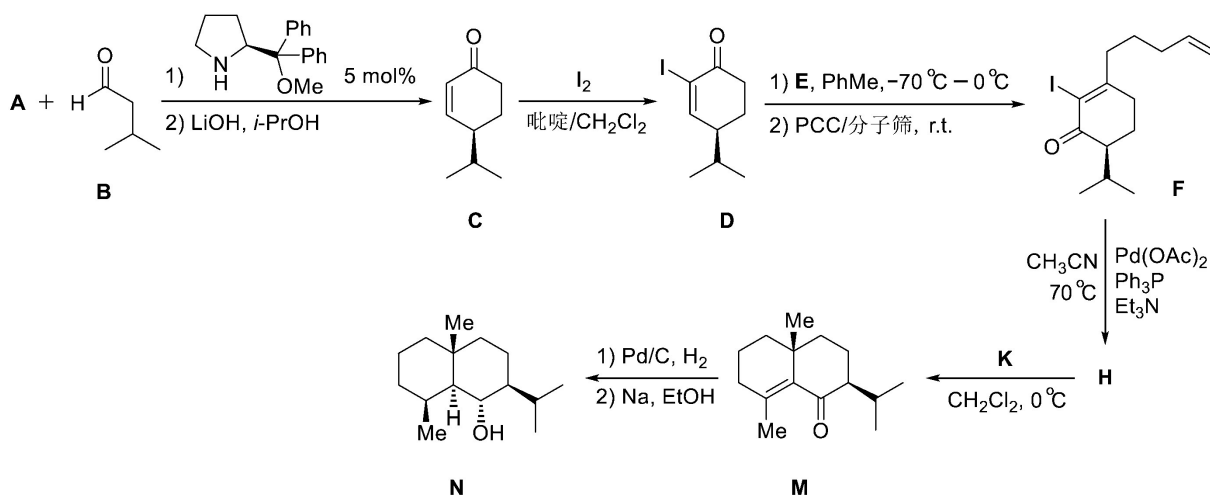


与7-2小题对比可知，**3**即是直接一步 S_N2 产物**P₁**，然而**P₁**的收率只有4%，远远低于预期。事实上，由于氯原子亲核能力较差，这样一步邻基参与的开环产物是作者始料未及的。在文献中，Carreira小组甚至将收率较高(39%)的副产物**P₃**直接误认就是化合物**3**，导致直到全合成进行到最后一步才发现，得到的产物**4**竟与目标产物**1**构型不同，从而导致了原始合成路线的更改。可以看出，即使是对于经验丰富的科研工作者，有机合成中发生的各种特殊情况，尤其是涉及三大选择性的特殊反应，始终需要密切的关注与详尽的探究。这也是有机化学能够吸引一代又一代化学家的魅力之一。



第8题

从简单易得的化合物出发，合成复杂天然产物是合成化学家们追求的目标。复杂天然产物的人工合成挑战着合成化学家的智慧。如下所示为天然产物萜类化合物eudesmane合成路线的片段(反应条件中“r.t.”表示室温，PCC为 CrO_3 /吡啶/盐酸)：



8-1 给出产物**N**的稳定构象。

8-2 给出试剂**E**、**K**及中间产物**H**的结构简式。

8-3 给出由**M**到**N**转换的中间产物的结构简式。

8-4 给出中间产物**C**的逆合成分析(不考虑立体化学)，据此给出反应物**A**的结构简式。

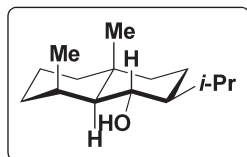
8-5 通过反应过程中关键中间体结构的形成，简述形成**C**的过程中的立体控制机制。

背景

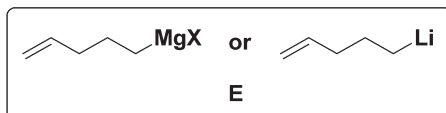
eudesmane是一个包含超过1000种萜类分子的大家族，这些分子大多具有较小的相对分子质量和刚性的环系，这对于高质量的合成是极具挑战的。Scripps研究所的Baran教授小组^[7]在2009年发表了基于选择性碳氢键氧化的eudesmane家族的全合成方法。

分析与解答

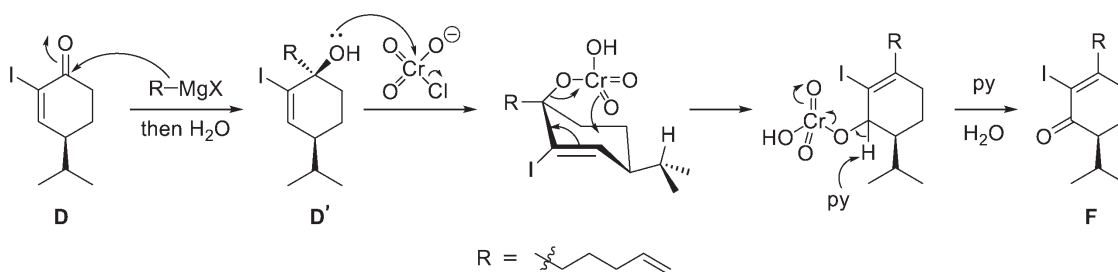
8-1 此题考查了十氢化萜衍生物构象，**N**为一个反式的十氢化萜；由于取代基中异丙基体积最大，因此它在稳定构象中位于平伏键。正确答案为：



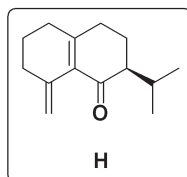
8-2 本题重点考查了有机化学中的逆向思维，即已知反应物和底物来推断反应条件。**D**经**E**处理，再由PCC氧化两步反应转变为**F**，其中羰基发生了移位，并且引入了一个5个碳的链烃基R ($R = -CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$)，因此**E**中应包含这个烃基R。与R直接相连的碳是底物**D**中的羰基碳，因此**E**应该是具有一定亲核性的有机金属化合物。**D**为 α,β -不饱和酮，有机金属化合物对其亲核进攻有1,2-加成和1,4-加成两种可能，当有机金属化合物为锂试剂或格氏试剂时，在空阻较小的情况下更容易对羰基加成，因此**E**的最佳选择是格氏试剂RMgX或RLi：



在**E**的作用下，**D**首先被亲核加成，生成一个烯丙醇**D'**，随后在氧化剂PCC作用下发生氧化反应，由于**D'**为三级醇，无法被直接氧化，因此实际发生了氧化重排反应，生成 α,β -不饱和酮**F**。可能的反应机理如下：

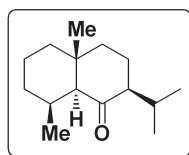


F到**H**的转化为分子内的Heck反应^[8]，但此时碘原子和末端双键有两种反应方式，即使用最末端氢偶联生成七元环或使用次末端氢偶联生成六元环。考虑到六元环在形成过程中活化能较低，以及**M**和**N**的结构，可知**H**的结构为：

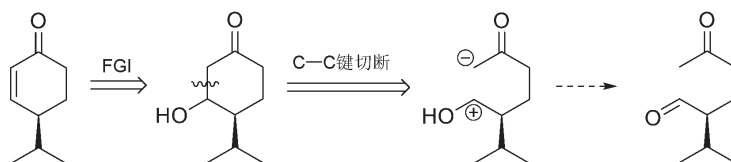


H到**M**引入了一个甲基,并且双键发生了位移。**H**中引入甲基的碳为 α,β -不饱和酮中具有亲电性的碳原子,因此甲基化试剂应是一个有机金属化合物,可供选择的有锂试剂、格氏试剂和烷基铜锂试剂。考虑到烷基铜锂试剂对 α,β -不饱和酮的1,4-加成选择性最好,因此选择烷基铜锂试剂,即条件**K**为 Me_2CuLi 。

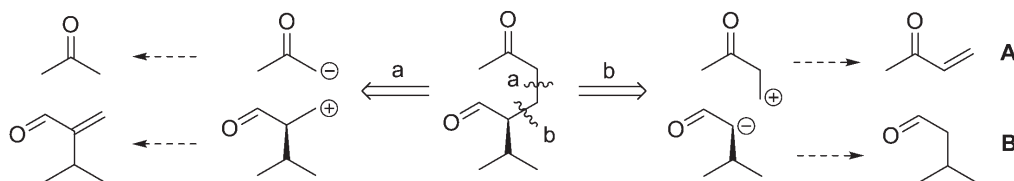
8-3 由**M**至**N**发生了两步还原反应,由于碳碳双键较羰基的极性小,因此 $\text{Pd/C} + \text{H}_2$ 条件对应碳碳双键的加氢还原,而最后羰基的还原使用活泼金属还原。第一步还原由于甲基和异丙基的空阻,催化剂和氢气从分子平面后方接近碳碳双键,因此反应具有立体专一性,第一步产物为:



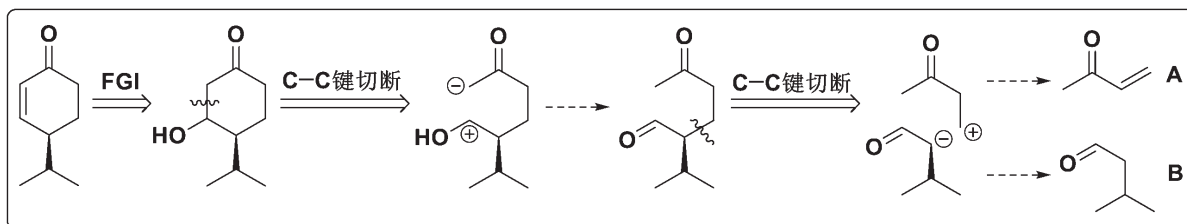
8-4 C是一个 α,β -不饱和酮,可以由 β -羟基酮脱水生成,而 β -羟基酮可以切断为碳负离子和羰基化合物,即可以由羟醛缩合反应得到。因此前两步的逆合成分析如下:



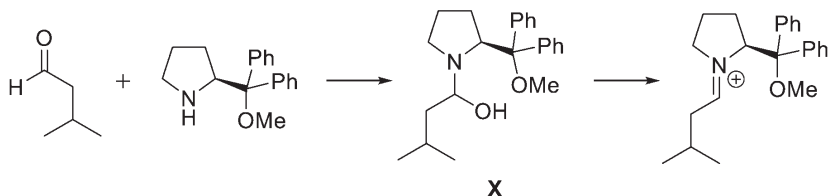
接下来的起始物质是一个1,5-二羰基化合物,一个常见的切断方法是从一个羰基的 α 碳和 β 碳之间进行切断,因此有如下图的a、b两种切断方式。但对比题目中合成路线的起始物**B**,只有切断b满足题意。至此**A**的结构也跃然纸上。



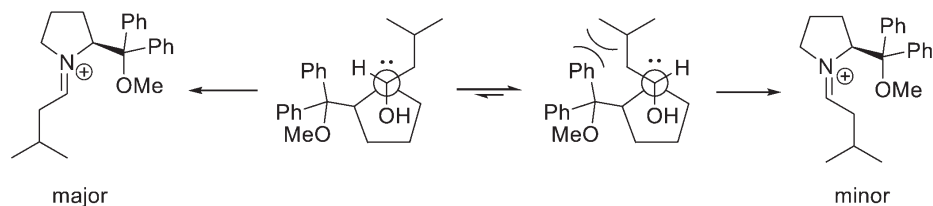
于是完整的逆合成分析为:



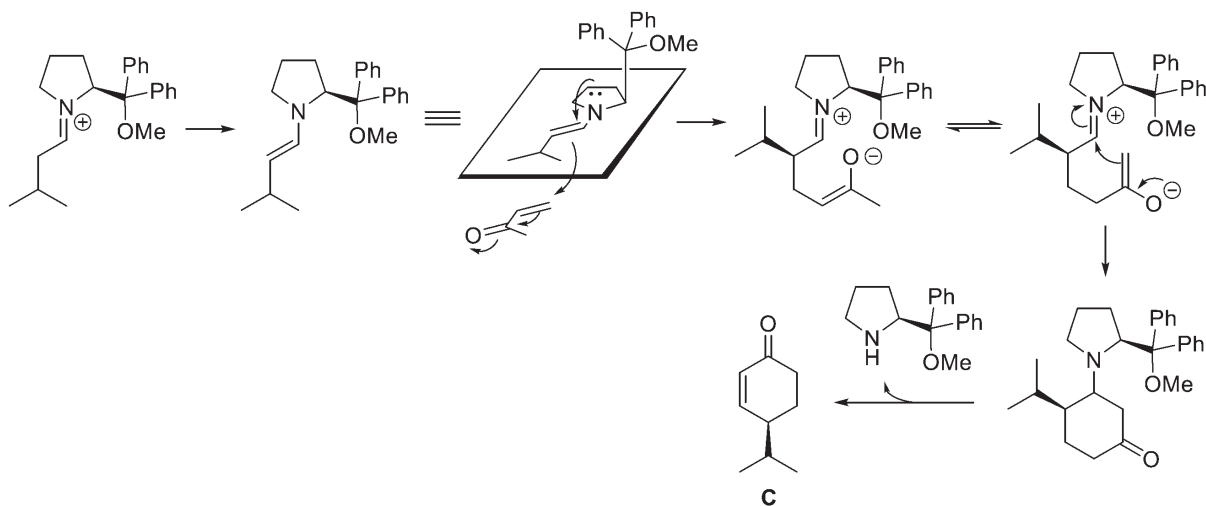
8-5 这道题目考查了立体化学知识,条件中的不对称四氢吡咯衍生物是不对称催化剂。底物中醛羰基的活性最高,先与催化剂结合经由中间体**X**生成亚胺盐。



在中间体**X**脱水的过程中由于碳氮键可以自由旋转，氮原子的构型也可以翻转，所以两个稳定的交叉式构象有较大的能量差异，使得生成的亚胺盐具有特定的构型，即异丁基与大位阻的二苯基甲氧基甲基处于尽量远离的位置。



随后亚胺阳离子发生 β -消除生成稳定的*E*型烯胺中间体，进而对体系中的 α,β -不饱和酮 (**A**) 进行Michael加成，由于二苯基甲氧基甲基特定的空间取向，化合物**A**只能从平面下方接近烯胺，生成异丙基朝上的产物。随后烯醇负离子互变至末端，对刚刚生成的亚胺阳离子进行亲核加成，得到 β -氨基酮，之后消除催化剂得到产物**C**。这一步反应利用了小分子不对称胺作为催化剂，一方面提供了不对称环境，高立体选择性地生成了化合物**C**，同时二级胺催化了**A**与**B**的Robinson成环反应，非常巧妙。



本题结合金属偶联反应中极为重要的Heck反应，考查了学生对有机化学中构象分析、立体化学、氧化反应、重排反应和手性控制等知识的掌握，要求学生能够灵活运用有机合成的知识，能够进行合理的逆合成分析，并具有较宽的知识面。

第9题

Wittig于1953年报道了磷叶立德(phosphoniumylide, 又称Wittig试剂)与醛、酮反应，将羰基直

接转化为碳碳双键，同时生成副产物三苯氧磷，称之为 Wittig 反应，是构建碳碳双键的重要方法。有关改进和拓展 Wittig 反应的研究得到了广泛的重视和发展，文献报道了如下所示的类似 Wittig 反应的研究：



9-1 给出反应物中 C=N 双键的构型(Z 或 E)。

9-2 画出反应物 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCN}$ 的共振结构式。

9-3 指出下列哪一种 ^1H NMR 谱信息可用来测定反应物 C=N 双键构型。

I. 化学位移

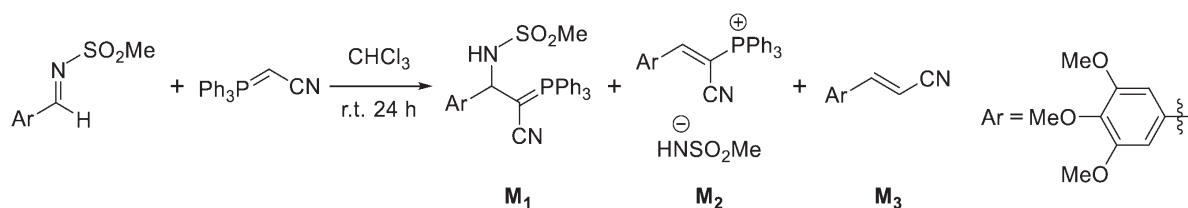
II. 磁各向异性

III. 屏蔽效应

IV. NOE 效应

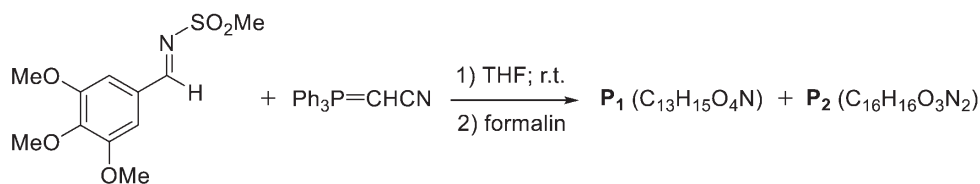
9-4 说明反应物结构中的一 SO_2Me 基团对该反应的作用。

9-5 研究上述反应机理时，发现如下反应：



分别给出生成 M_2 和 M_3 的反应机理。

9-6 在 9-5 反应中，以四氢呋喃 (THF) 为溶剂，室温下反应后，再用福尔马林 (formalin) 淬灭反应，得到如下实验结果：



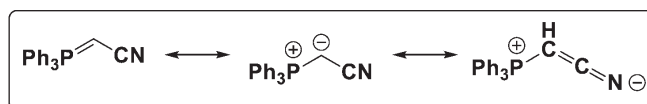
写出 P_1 、 P_2 的结构简式。

9-7 Wittig 反应一般是在非质子极性溶剂中进行，但在 9-6 反应中，用福尔马林 (formalin) 淬灭反应得到了产物 P_1 和 P_2 ，写出 P_2 形成过程中关键中间体的结构简式。

分析与解答

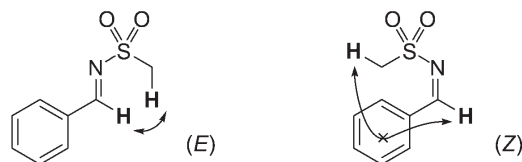
9-1 考查了顺反异构的判断。根据顺序规则，碳碳双键中两个大基团分别位于双键两侧，故为 E 型。

9-2 考查了共振式的书写。Wittig 试剂可以写成双键及内盐两种形式，同时注意到氰基可以与负离子共轭，因此还可以写出第 3 个极限式：



9-3 以双键构型的判断为例，考查了 ^1H NMR 的相关知识。一般来说，如果双键连有至少两个氢

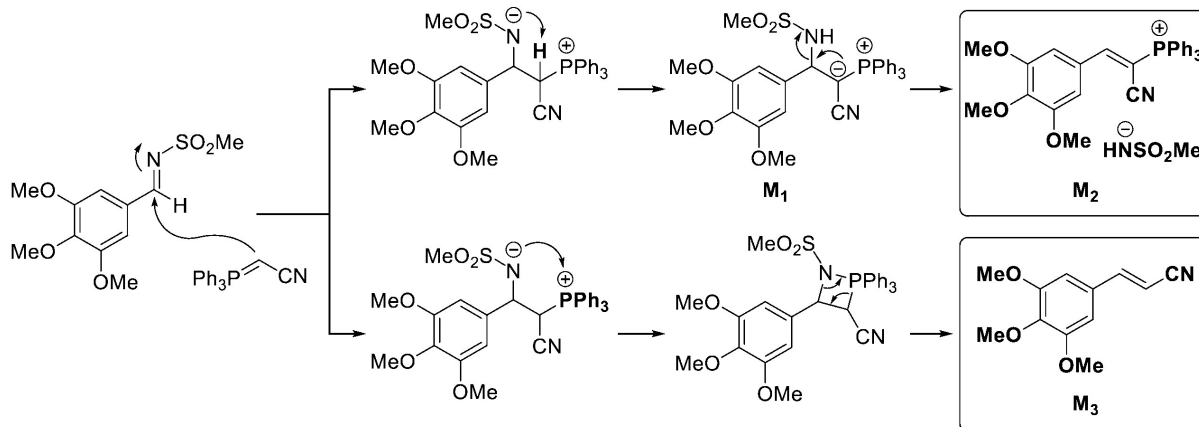
原子，则可以通过它们的耦合系数(来自一维或二维氢谱)来判断双键构型。但如果双键上仅有一个氢原子，则需要另寻他法。本题就利用了 Overhauser 核效应 (Nuclear Overhauser Effect, NOE) 来判断双键的构型。有别于自旋耦合效应，NOE 发生在空间上邻近(而非共价键邻近)的两个或两组氢原子间。本题中，*E* 构型中双键 H 与 SO₂Me 甲基上的 H 在空间上较为接近，可以发生 NOE 效应；而 *Z* 构型中双键 H 与甲基 H 位置较远，它们之间不能发生 NOE 效应，这样就能够方便地判断双键的构型。



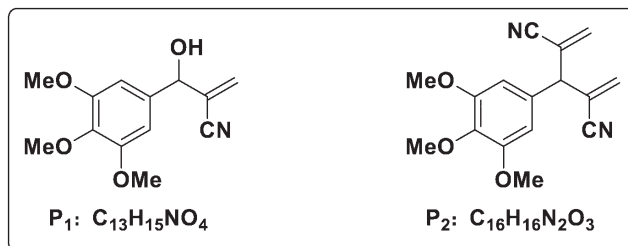
事实上，化学位移也可以判断反应物的 *Z/E* 构型，请读者思考这里引起化学位移差异的结构因素。

9-4 考查了电子效应。—SO₂Me 具有吸电子效应，增强了 C=N 双键的极性，从而增强了 C 的亲电性，有利于叶立德试剂的进攻。

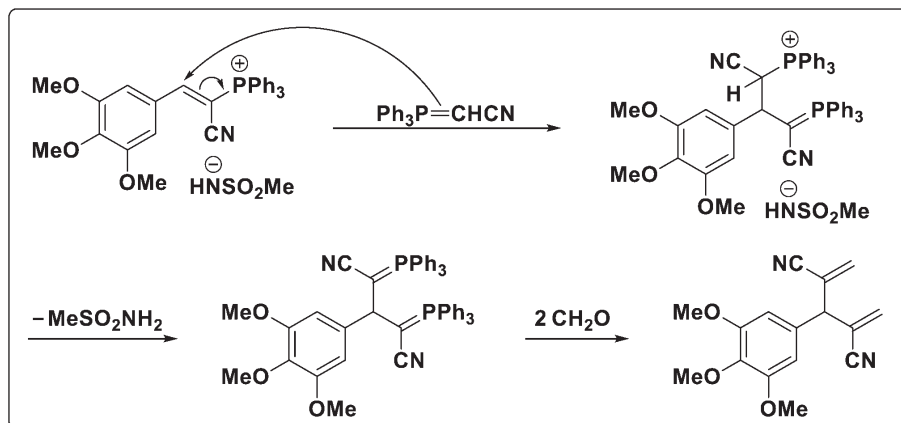
9-5 反应机理的书写是有机化学的重要内容。本题考查了一个类 Wittig 反应中主、副产物的生成机理：首先，叶立德试剂对亚胺进行亲核进攻，生成一个内盐。此时氮负离子可以进攻两个位点：氰基 α -H 与磷正离子。若选择进攻氰基 α -H，会得到一个新的叶立德试剂，即副产物 **M₁**。接下来发生消除反应得到烯基磷盐 **M₂**。若选择进攻磷正离子，则会形成四元环中间体，再经消除得到 **M₃**，这与经典的 Wittig 反应类似。



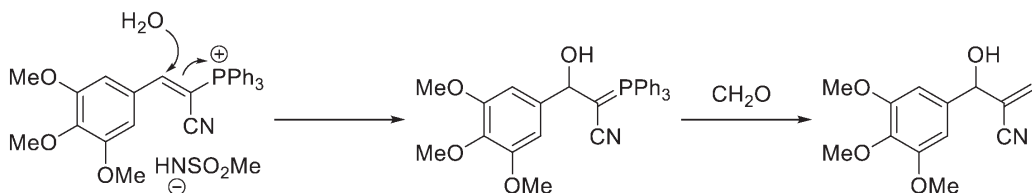
9-6 考查结构的推断，是全卷中难度较高的一题。已知题中两个产物是在 **9-5** 的基础上，使用福尔马林淬灭反应得到的。首先计算出 **P₁** 的不饱和度 $\Omega = 7$ ，**P₂** 的不饱和度 $\Omega = 10$ ，进而考虑底物的结构及 **9-5** 的反应产物：底物中磺酰胺基较为稳定，不会水解，但产物中磺酰基却不存在，说明两个产物中的氮原子来自叶立德的氰基，而多出的 C、O 则来自福尔马林。**M₂** 作为一个亲电试剂与叶立德试剂或水继续反应，反应后生成的新叶立德试剂可以与甲醛反应。底物去掉磺酰基后化学式为 C₁₀H₁₂O₃，**P₁** 中增加的 1 个 N 和 3 个 C 必定来自一分子叶立德和一分子甲醛；**P₂** 中增加的 2 个 N 和 6 个 C 则是来自两分子叶立德和两分子甲醛，应是 **M₂** 与另一分子叶立德反应，然后和两分子甲醛缩合生成的。推出 **P₁** 与 **P₂** 结构如右：



9-7 承接9-6小题，主要考查机理推断。 P_2 的生成过程为：首先是叶立德对烯基季磷盐的亲核进攻，在磺酰胺负离子的作用下拔掉氢离子得到一个双叶立德，然后再与甲醛进行缩合便可以得到 P_2 。



另外， P_1 的生成过程为：水作为亲核试剂进攻烯基季磷盐，得到的叶立德再与甲醛缩合，得到 P_1 。



至此，我们可以做一个总结：有别于经典的 Wittig 反应，该反应底物分别为磺酰基取代的亚胺与带有缺电子基团的 Wittig 试剂。虽然 $C=N$ 键的极性不如 $C=O$ 键，但强吸电子基的存在使得 $C=N$ 足以与反应性较差的稳定型叶立德试剂反应。底物取代模式的改变可以更精确地调控该反应的更多细节。虽然题面并没有涉及到立体化学，但实际上本反应的立体选择性也相当重要。题目的原始文献^[9]指出，此工作还详细探究了此类反应的立体选择性。

本题考查了学生对有机化学的基本概念和反应机理的掌握情况及结构推断的能力，题目前后关联性较大，学生可以通过合理安排做题顺序获取更多用于解题的信息。

参 考 文 献

- [1] 贺麒麟, 米天雄, 孙 桐, 杨中天, 余子迪, 柳晗宇. 大学化学, **2015**, 30 (5), 69.
- [2] Miao, M. S. *Nat. Chem.* **2013**, 5, 846.
- [3] 李克安. 分析化学教程. 北京: 北京大学出版社, 2005: 154.
- [4] Brosha, E. L.; Garzon, F. H.; Raistrick, I. D. *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 176.
- [5] Barsoum, M. W. *Prog. Solid State Chem.* **2000**, 28, 201.
- [6] Nilewski, C.; Geisser, R. W.; Carreira, E. M. *Nature* **2009**, 457, 573.
- [7] Chen, K.; Baran, P. S. *Nature* **2009**, 459, 824.
- [8] Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5518.
- [9] Fang, F.; Li, Y.; Tian, S. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, No. 6, 1084.