

第 32 届中国化学奥林匹克(决赛)试题解析(二)

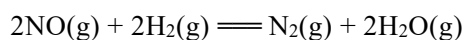
曹宇辉, 董浩然, 傅裕, 霍培昊, 刘静嘉, 杨可心, 余子迪*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

第 5 题

题目

NO 氢化还原反应为:



实验得到了起始反应速率的一组数据如下:

实验序号	NO 起始浓度/mol dm ⁻³	H ₂ 起始浓度/mol dm ⁻³	起始反应速率/mol dm ⁻³ s ⁻¹
I	6.4 × 10 ⁻³	2.2 × 10 ⁻³	2.6 × 10 ⁻⁵
II	12.8 × 10 ⁻³	2.2 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻⁴
III	6.4 × 10 ⁻³	4.5 × 10 ⁻³	5.1 × 10 ⁻⁵

5-1 根据以上实验结果, 求出反应物的反应级数(取整数), 并计算反应的平均速率常数。

5-2 NO 氢化还原反应的动力学研究发现:

- (a) NO 为含有奇数电子的分子, 易于发生聚合反应, 并达到平衡。
- (b) 反应中间产物除了 NO 聚合产物外, 还有其他氮氧化物。
- (c) NO 并非直接被还原变成产物 N₂ 及 H₂O, 而是通过中间产物的还原实现的。

5-2-1 根据上述事实, 提出 NO 氢化还原反应的机理。

5-2-2 根据提出的反应机理(紧接平衡反应的步骤为速控步骤), 推导反应速率方程, 并与实验测定的反应速率方程进行比较, 说明反应机理的合理性。

5-2-3 根据推导的反应速率方程, 推算反应表观活化能与相关基元步骤活化能之间的关系。

5-2-4 HN₃ 是非直线型分子, NO 能够取代 HN₃ 中的 H 形成 N₄O, 画出 N₄O 分子最稳定的结构式, 并按 N—O 键键长由长到短的顺序排列 NO、NO⁺ 和 N₄O。

分析与解答

在实验中测定反应级数的方法一般有四种: 积分法(尝试法)、半衰期法、微分法(初始速率法)、孤立法。本题考查的是初速度法测定反应级数和反应速率方程。该方法是通过测定不同反应物浓度下的初始速率来得到反应速率与浓度的关系, 即微分速率方程, 故该法也称为微分法。微分法的优点是适用于特别慢的反应, 也能避免反应产物的干扰, 逆反应、自催化等情况都不会影响测定。

5-1 不妨设该反应的反应速率方程为:

$$r = k[\text{NO}]^m[\text{H}_2]^n$$

实验 I、II 的 H₂ 起始浓度相同, 反应初速率只与 NO 起始浓度有关:

$$\frac{r_{\text{I}}}{r_{\text{II}}} = \frac{k[\text{NO}]_{\text{I}}^m[\text{H}_2]_{\text{I}}^n}{k[\text{NO}]_{\text{II}}^m[\text{H}_2]_{\text{II}}^n} = \frac{[\text{NO}]_{\text{I}}^m}{[\text{NO}]_{\text{II}}^m}$$

$$\frac{2.6 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-4}} = \frac{(6.4 \times 10^{-3})^m}{(12.8 \times 10^{-3})^m}$$

可解得 $m = 1.94 \approx 2$ 。

实验 I、III 的 NO 起始浓度相同，反应初速率只与 H₂ 起始浓度有关：

$$\frac{r_I}{r_{III}} = \frac{k[\text{NO}]_I^m [\text{H}_2]_I^n}{k[\text{NO}]_{III}^m [\text{H}_2]_{III}^n} = \frac{[\text{H}_2]_I^n}{[\text{H}_2]_{III}^n}$$

$$\frac{2.6 \times 10^{-5}}{5.1 \times 10^{-5}} = \frac{(2.2 \times 10^{-3})^n}{(4.5 \times 10^{-3})^n}$$

可解得 $n = 0.94 \approx 1$ 。

综上，该反应为三级反应，对 NO 和 H₂ 分别为二级和一级反应。

若将 $m=2$ 与 $n=1$ 代入三个反应速率方程可解得三个速率常数 k ，分别为 2.89×10^2 、 2.77×10^2 和 $2.77 \times 10^2 \text{ (mol}^{-2} \text{ mol}^6 \text{ s}^{-1})$ 。取平均值可得：

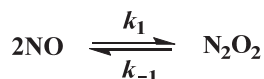
$$k = 2.8 \times 10^2 \text{ dm}^{-2} \text{ mol}^6 \text{ s}^{-1}$$

然而，如此分别计算速率常数再取平均值的方法是否合理是存疑的。事实上，存在三个反应速率方程和三个未知量(k 、 m 和 n)，所以可以直接解方程组或代入 m 和 n 的精确值，得到 k 的唯一解。此时， $k = 1.5 \times 10^2 \text{ dm}^{-2} \text{ mol}^6 \text{ s}^{-1}$ 。

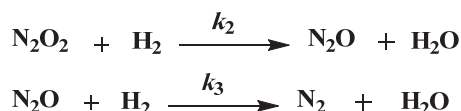
笔者目前认为，这两种计算结果都具有一定的合理性。而这两个 k 值相差较大是误差指数放大的结果，都在合理的误差范围之内。

5-2-1 本问考查同学们根据反应过程特征推测反应机理。同学们需要熟知 NO 的单电子性质，并且需要根据氧化态推测出二聚 NO 被还原过程中的中间体 N₂O。

根据事实(a)可知，反应的第一步为 NO 的聚合反应，由于最终产物为 N₂，可知两个 NO 分子通过 N—N 键相连，并且该步反应很快达到平衡，即：



根据事实(b)和(c)可知，第一步生成的聚合物通过分步还原过程得到 N₂。N 的氧化态处于 N₂O₂ 和 N₂ 之间的常见氮氧化物只有 N₂O，并且 N₂O 的结构也刚好与 N₂O₂ 相近，因此可以推测出中间产物为 N₂O。故可以推断后两步反应为：



5-2-2 该问考查的是根据反应机理推导反应速率方程。推导反应速率方程的前提为每一步反应都为基元反应，这是因为质量作用定律只适用于基元反应。但根据本题所给出的条件，我们无法确定上述每一步反应均为基元反应，为了解题只能将它们作为基元反应处理，然而这并不严谨。

根据反应机理推导反应速率方程需要一定的近似，常用的近似方法有决速步、平衡近似和稳态近似。在本题中，已知第一步为快速平衡步，第二步为反应决速步。

解法一：先根据决速步写出反应速率方程，

$$r = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

式中[N₂O₂]是中间产物的浓度，属于不易检测量，须通过平衡近似转化为原料的浓度：

$$k_1 [\text{NO}]^2 = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1}}$$

代入反应速率方程可得：

$$r = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = \frac{k_2 k_1 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}{k_{-1}} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

将由上述机理推导得到的反应速率方程与实验测定的速率方程相比,发现两者完全吻合,从而说明上述机理是可能正确的。只能说可能正确,而无法百分百确认。

解法二:同样先根据决速步写出反应速率方程,

$$r = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$$

除了平衡近似外,也可以通过稳态近似处理 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ 。对反应中间产物 N_2O_2 进行稳态近似:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = 0$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2]}$$

由于第一步为快速平衡步骤, $k_{-1} \gg k_2[\text{H}_2]$, 因此上式简化为:

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1}}$$

该结果和平衡近似一致。从理论上来说,平衡近似是稳态近似的进一步近似。最后得到的速率方程也是相同的。

5-2-3 本题考查总包反应和分步反应之间反应速率常数和活化能的关系,该关系基于 Arrhenius 公式,需要进行简单的推导。

将总包反应的反应速率常数用 Arrhenius 公式表示:

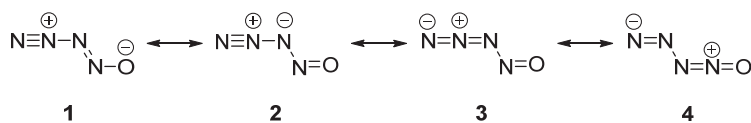
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

也可以将总包反应的反应速率常数用分布反应的反应速率常数表示:

$$k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1 e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} \times A_2 e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}}}{A_{-1} e^{-\frac{E_{a,-1}}{RT}}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-\frac{E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}}{RT}}$$

对比两式可知,表观活化能 $E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$ 。

5-2-4 本题考查分子结构知识,根据题意, N_4O 分子的原子排列顺序为 $\text{N}^1 - \text{N}^2 - \text{N}^3 - \text{N}^4 - \text{O}$ 。无论是确定键角画结构式,还是确定键级比较键长,都需要先画出该分子所有的稳定共振式:



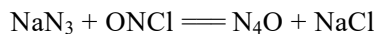
对于形式电荷数量相同的极限共振式,相反电荷相互靠近,相同电荷相互远离有利于稳定。因此,上述四个共振极限式中,2 和 3 最稳定,1,4 最不稳定。可以得出 $\text{N}^1 - \text{N}^2 - \text{N}^3$ 的键角接近 180° , $\text{N}^2 - \text{N}^3 - \text{N}^4$ 和 $\text{N}^3 - \text{N}^4 - \text{O}$ 的键角接近 120° 。可以画出该分子的结构式:



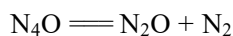
根据上述共振极限式, $\text{N}-\text{O}$ 键的键级在 1.5 与 2 之间。 NO 的键级为 2.5, NO^+ 的键级为 3。键级越大,键长越短,因此,键长由长到短的顺序为: $\text{N}_4\text{O} > \text{NO} > \text{NO}^+$ 。

补充知识^[6]

一氧化四氮 N_4O 是一种极其不稳定的氮氧化物,可以通过如下反应在低温下制备:



在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, N_4O 是一种暗黄色固体, 温度升高, 它就分解为 N_2O 和 N_2 :



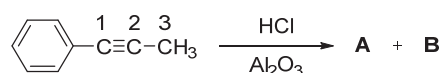
第 6 题

题目

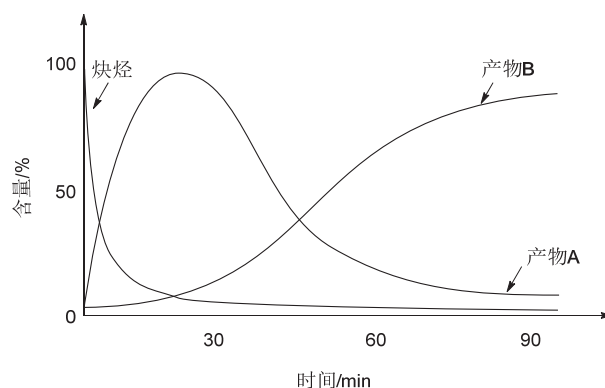
一般地, 炔烃与卤化氢的反应比较慢, 且因卤代烯烃更容易发生加成反应, 所以卤代烯烃的产率不高。而在氧化铝存在下, 炔烃的氢卤化反应能够很好地得到控制, 生成产物为卤代烯烃。

根据如下实验结果:

在三氧化二铝存在下, 1-苯基丙炔与氯化氢反应, 主要产物为氯代烯烃 **A** 和 **B**。



1-苯基丙炔及产物的含量随时间延长而变化, 达到平衡时 **A** 与 **B** 的含量之比为 1 : 35, 如下图所示:



6-1 写出主要产物 **A** 和 **B** 的结构简式, 指出其几何构型(*Z* 或 *E*)

6-2 写出生成产物 **A** 的中间体, 画出其中 1, 2 号碳原子形成 π 键的原子轨道重叠示意图, 解释反应初期主要生成 **A** 的主要原因。

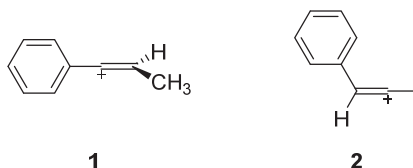
6-3 写出反应机理, 解释随时间延长, **A** 的含量减少而 **B** 的含量增加。

分析与解答

6-1 首先看到题目中的反应, 是卤化氢(HCl)在 Lewis 酸(Al_2O_3)存在下对炔烃(1-苯基丙炔)的亲电加成, 机理为碳正离子机理。

题目中已经说明了 **A** 和 **B** 均为氯代烯烃, 再加上 1-苯基丙炔为非对称炔烃, 因此在考虑加成产物的时候, 需要同时考虑产物的区域选择性以及产物中双键的构型。

(1) 比较不同的区域选择性得到的中间体乙烯型碳正离子 **1** 和 **2** 的稳定性。



一般来说,一元取代乙炔与氢卤酸的加成反应遵循马氏规则;但当炔键的两侧都有取代基的时候,需要比较两者的共轭效应与诱导效应,来决定反应的区域选择性。

对于中间体 **1** 中,可能存在苯环平面与甲基所在平面**共面**和**互相垂直**两种构象。当苯环与甲基所在平面共面时,苯环的 π 轨道可以与双键的 π 轨道共轭,体系中存在 Π_8^8 和一个孤立的碳正离子;当苯环与甲基所在平面正交时,苯环的 π 轨道可以与碳正离子的 p 轨道共轭,分散正电荷,起到稳定碳正离子的作用,体系中存在 Π_6^7 和一个孤立双键。碳正离子的稳定性,对整个化合物的能量起着决定性作用,因此后者才是中间体 **1** 的优势构象。

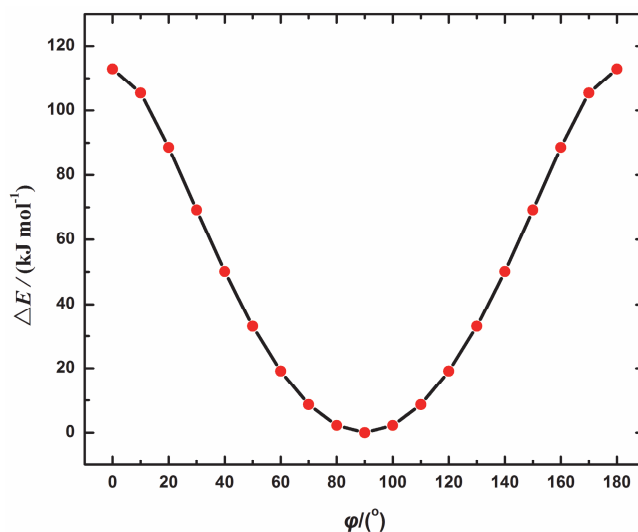
为了进一步论证这一观点,笔者通过理论计算,随着 C—C 单键的旋转(即二面角 φ 的变化),各构象的能量与垂直构象的能量差 ΔE 变化,如下图所示。

从 ΔE - φ 图中,我们可以发现,当甲基与苯基处于垂直构象(即 $\varphi = 90^\circ$)时,中间体的能量最低,最稳定。

该稳定构象与累积二烯的结构类似,可以画出如下共振式:



对于中间体 **2**,则无其他的共振式,正电荷相对集中,能量较高。考虑到题目中仅有两种产物,猜测应该是由同一种碳正离子中间体得到的 *Z*、*E* 异构体(题目中也给出了提示)。



另外,为了更直观地表现两者的稳定性差异,笔者对 **1** 和 **2** 的结构进行优化和能量计算,可以得到:

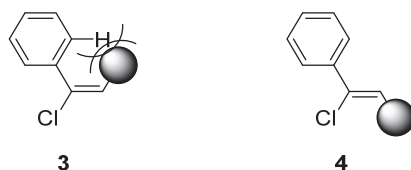
$$E_1 = -347.989 \text{ a. u.}$$

$$E_2 = -347.952 \text{ a. u.}$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = -0.037 \text{ a. u.} = -97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

尽管在此处并没有考虑溶剂以及反荷离子对碳正离子中间体的稳定作用,但是我们仍然可以从计算结果看出两者稳定性相差甚大。

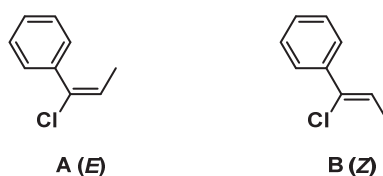
(2) 考虑 *Z*、*E* 构型问题。从反应达到平衡时的 **A**、**B** 浓度之比为 1:35 可以推断出 **B** 为在热力学上更稳定的产物。下面写出经由中间体 **1** 生成的两种产物 **3** 和 **4** 的结构。



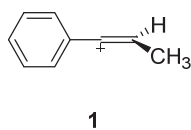
其中的黑球表示甲基基团。可以发现 **3** 中甲基与苯基之间有着较强的排斥作用，因此 **3** 在热力学上较不稳定；而 **4** 中，较大的苯环与甲基异侧，能有效地缓解空阻，热力学上更稳定。因此 **3** 为 **A**，**4** 为 **B**。

从化合物的命名上来说，苯基比 Cl 优先，因此 **3** 为 *E* 式，**4** 为 *Z* 式。

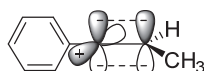
综上所述，最后的产物 **A** 和 **B** 分别为：



6-2 生成产物 **A** 的中间体为 **1**：

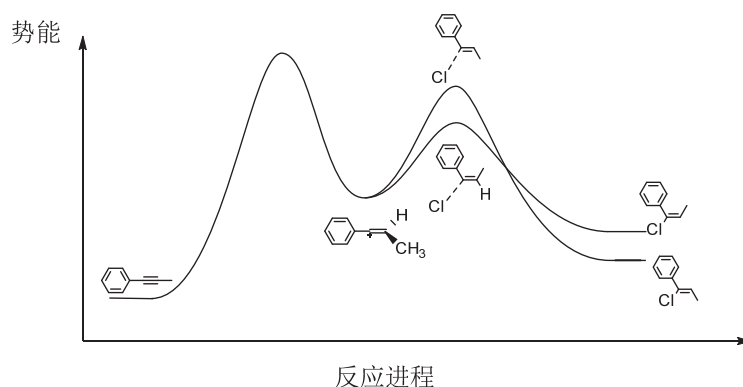


根据我们在 **6-1** 中的分析，可以画出中间体 **1** 的原子轨道重叠示意图：正电荷所处的 *p* 轨道与苯环共轭，与双键轨道正交。



在后续反应中，Cl⁻有两种对碳正离子的亲核方式。(1) 从纸面外(甲基侧)亲核，生成产物 **B**，由于甲基的位阻，过渡态能量较高；(2) 从纸面内(氢侧)亲核，生成产物 **A**，过渡态能量较低。

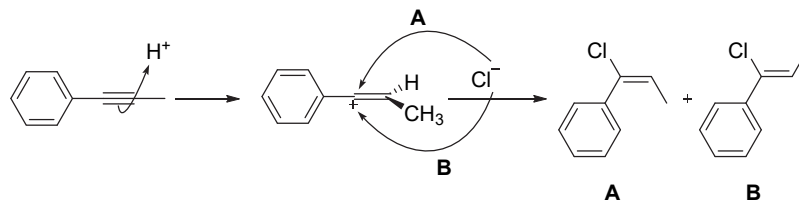
综上，整个反应过程可以由如下势能图表示：



可以判断出, **A** 是动力学产物, **B** 是热力学产物。在反应初, 生成 **A** 的过渡态能量更低, 反应速率更快, 因此反应初期主要生成 **A**。

6-3 反应机理为典型的碳正离子机理。

在反应初期, **A** 和 **B** 同时生成, 其中 **A** 占绝大部分, 机理如下:



在反应后期, **A** 的含量减少而 **B** 的含量增加, 说明 **A** 开始逐渐转化成 **B**, 双键的构型发生改变。双键构型的改变, 往往是通过加成转化为单键, 单键旋转后消去完成构型改变。再联系到题干中提到的炔烃加成往往不会停留在卤代烯烃这一步, 而是会生成偕二卤代物, 我们可以想到此转化应该通过亲电加成再消除的机理进行的:



由于 **A** 中甲基与苯基的空阻较大, 排斥能较大, 使 **A** 能量较高; 而在 **B** 中, 甲基与苯基处于反式, 能量较低。所以随着反应时间的延长, 产物逐渐会从动力学产物 **A** 转变为热力学产物 **B**。

评析

此题为有机化学与化学动力学相结合的综合题, 主要考查的有两点:

- (1) 有机化学中中间体和产物稳定性的判断;
- (2) 动力学中反应速率控制的动力学产物和能量控制的热力学产物的判断。

总体来说题目难度不大, 但是要求同学们对反应过程的机理和能量变化有比较深刻的理解。虽然在决赛的试题与答案中, 并没有明确要求中间体的稳定构型, 但是立体化学作为有机化学中不可或缺的一部分, 同学们也需要对其有所了解。

同时在今年的决赛中, 有不少同学忽略了双键的 *Z*、*E* 构型区别, 将 **A** 和 **B** 写成了由不同中间体得到的产物, 这也提醒我们需要注意有机化学中最基础的那一部分理论。

(未完待续)