G0-1

Chinese (China)

通则

只能使用所提供的笔。所使用的计算器应为非编程的。

这套理论试题共 x 页。

一共有 9 道题目。

考试时间 5 小时。

“**START**（开始）”命令发出后，才可开始“**Begin**”答题。

所有结果必须用笔书写在答题纸指定的相应答题框中。可以在试卷的背面打草稿。谨记写在答题框外的答案不予评判。

按照要求，相关的计算必须写在制定的答题框中。只有写出过程且得出正确答案的才能得满分。

在“Stop (停止)”命令发出前 30 分钟，监考人员将给出提醒。

当“**Stop** (停止)”命令发出后，**必须立即停止**工作。若不终止书写，将导致你的考试无效。

为准确理解题意，可向监考老师索要英文原版试卷。

未经允许，不许离开座位。如果需要任何帮助（如计算器有问题，需要去洗手间，等等)，请举手，待监考老师过来。

GOOD LUCK!

G0-2

Chinese (China)

考题和评判信息。

题号	题目	总分	在总成绩中的占比
1	土耳其双美：梵猫 和安卡拉猫	**24**	**8**
2	中间物的故事	**77**	**10**
3	(±)-Coerulescine	**51**	**8**
4	对称性很重要	**66**	**10**
5	科尼亚 (Konya)，胡萝卜，β-胡萝卜素，维生素 A，免疫系统，视觉	**100**	**14**
6	星际之旅中的热力学	**80**	**12**
7	酞菁	**85**	**12**
8	硼化合物和氢存储	**58**	**14**
9	重金属的定量分析	**100**	**12**
	总分	**641**	**100**

G0-3

Chinese (China)

出题人

ALANYALIO⊠LU, Murat, Atatürk University

AYDO⊠AN, Abdullah, ⊠stanbul Technical University

BURAT, Ayfer Kalkan, ⊠stanbul Technical University

DA⊠, Ömer, Bilkent University

DA⊠TAN, Arif, Atatürk University

KILIÇ, Hamdullah, Atatürk University

MET⊠N, Önder, Koç University

SARAÇO⊠LU, Nurullah, Atatürk University

TÜRKMEN, Yunus Emre, Bilkent University

ÜNLÜ, Caner, ⊠stanbul Technical University

YILMAZ, ⊠smail, ⊠stanbul Technical University

YURTSEVER, Mine, ⊠stanbul Technical University

编辑

SARAÇO⊠LU, Nurullah, Atatürk University

G0-4

Chinese (China)

物理常数和公式

Avogadro’ s number(阿佛加德罗常数):	$N_A = 6.0221 \times 10^{23}$mol^{-1}
Boltzmann constant（玻尔兹曼常数）	$k_B = 1.3807 \times 10^{23}$JK^{-1}
Universal gas constant（普适气体常数）	$R = 8.3145$ JK^{-1}mol^{-1}= 0.08205 atm LK^{-1}mol^{-1}
Speed of light（光速）	$c = 2.9979 \times 10^{8}$ms^{-1}
Planck’ s constant（普朗克常数）	$h = 6.6261 \times 10^{-34}$Js
Faraday’ s constant（法拉第常数）	$F = 9.6485 \times 10^{4}$C mol^{-1}
Mass of electron（电子质量）	$m_e = 9.10938215 \times 10^{-31}$ kg
Standard pressure（标准压力）	$P = 1bar = 10^5$ Pa
Atmospheric pressure（大气压）	$Patm = 1.01325 \times 10^5\ Pa = 760$ mmHg= 760 torr
Zero of the Celsius scale（摄氏温标零点）	$273.15\ K^o$
1 picometer (pm)（1 皮米）	10^{-12} m; 1Å = 10 $^{-10}$ m
1 nanometer (nm)（1 纳米）	10^{-9} m
	$1\,eV = 1.6 \times 10^{-19}$ J
	$1\,cal = 4.184$ J
	$1\,amu = 1.66053904 \times 10^{-27}$ kg
Charge of an electron（电子电荷）	$1.602176634 \times 10^{-19}$ C
Ideal gas equation（理想气体方程）	$PV = nRT$

G0-5

Chinese (China)

物理常数和方程

Enthalpy（焓）	$H = U + PV$
Gibbs free energy（吉布斯自由能）	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RTlnQ$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE^0_{cell}$
Entropy change（熵变）	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, 此处 q_{rev} 是可逆过程的热效应
Entropy change（熵变）	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (适用于理想气体等温膨胀)
Nernst equation（能斯特方程）	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Energy of a photon（光子能量）	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrated rate law（速率积分方程）	
Zeroth-order（零级）	$[A] = [A]_0 - kt$
First-order（一级）	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Second order（二级）	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius equation（阿伦尼乌斯方程）	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Equation of linear calibration curve（直线方程）	$y = mx + n$
Lambert–Beer equation（朗伯-比尔定律）	$A = \varepsilon lc$

G0-6

Chinese (China)

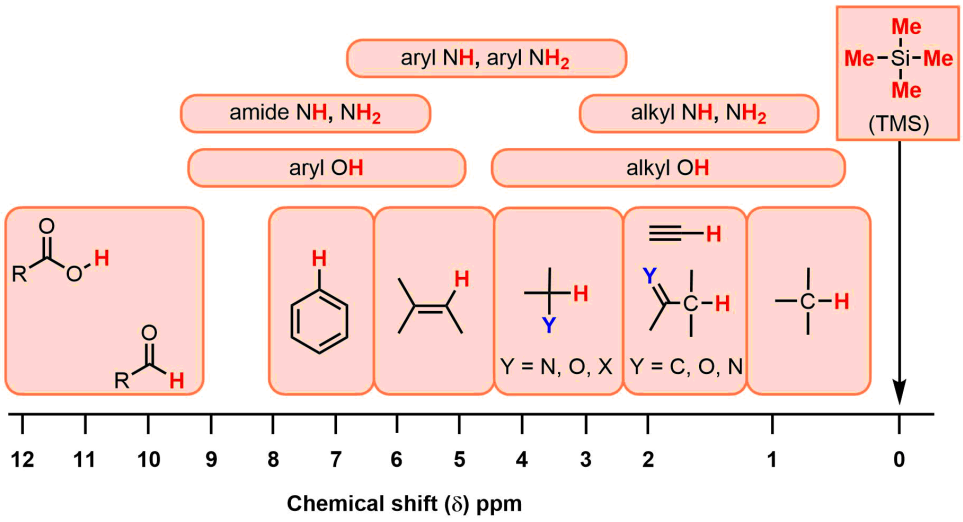
Periodic Table of Elements（元素周期表）

1																	18
1 H 1.008	2		atomic number Symbol atomic weight									13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

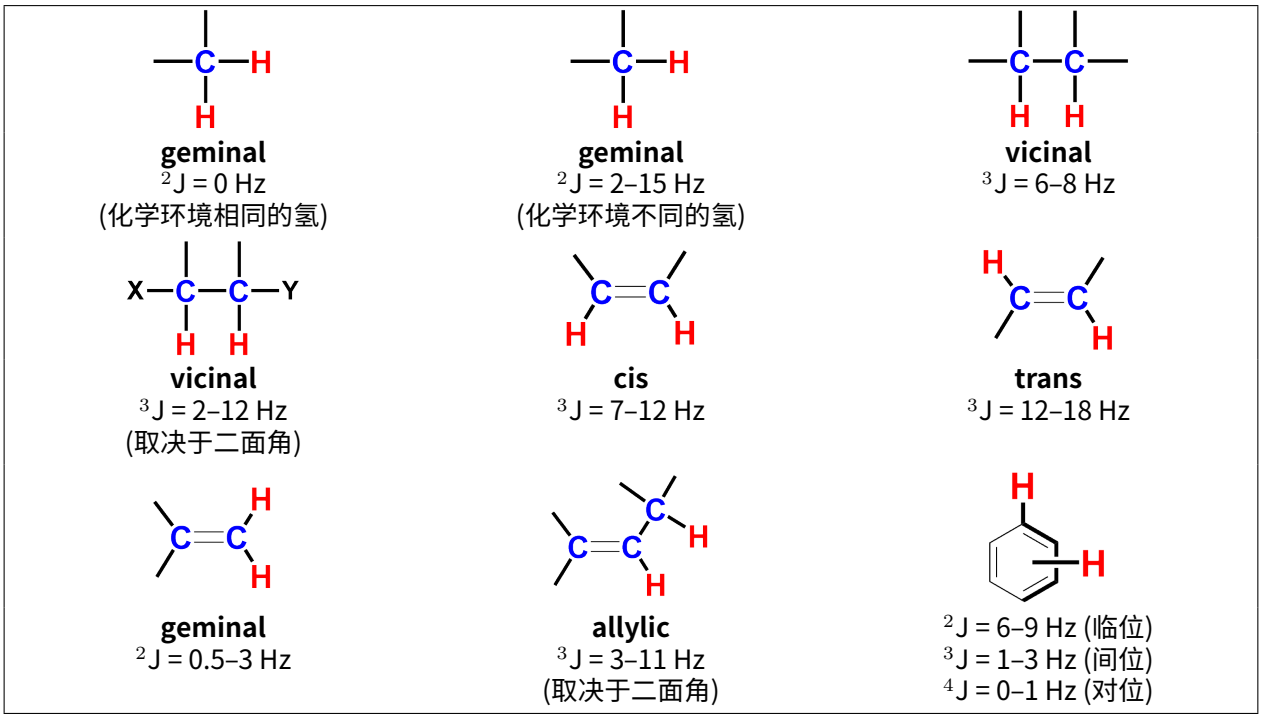
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

2019 IYPT International Year of the Periodic Table of Chemical Elements

IUPAC

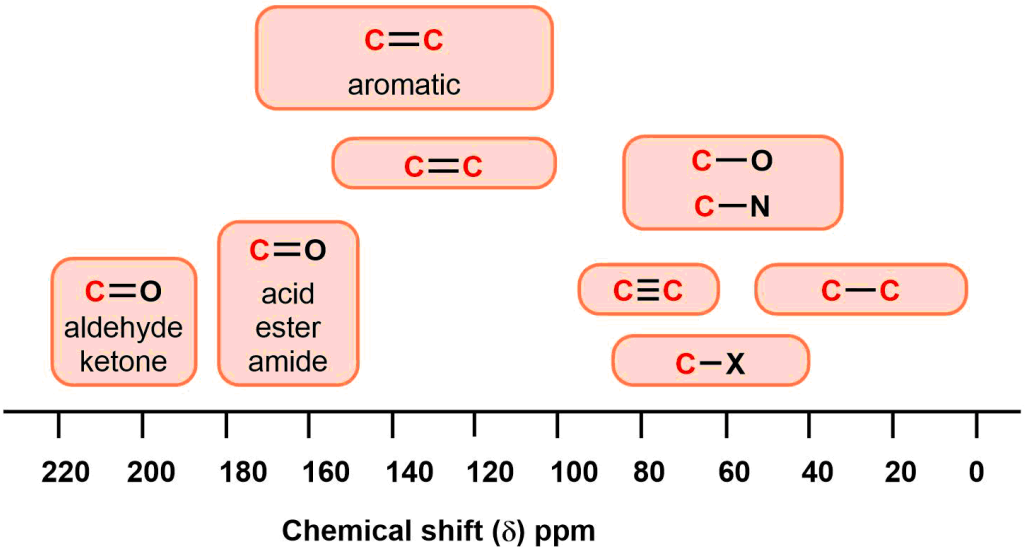


Typical Coupling Constants（常用的耦合常数）



G0-8

Chinese (China)



G0-9

Chinese (China)

红外吸收频率表

Functional Group（官能团）	Type of Vibration（振动类型）	Absorption Frequency Region （吸收频率区域）(cm^{-1})	Intensity（强度）
醇			
O–H	伸缩, 与 H 结合的	3600–3200	强, 宽
	伸缩, 游离	3700–3500	强, 尖锐
C–O	伸缩	1150–1050	强
烷烃			
C–H	伸缩	3000–2850	强
	弯曲	1480–1350	可变的
烯烃			
=C–H	伸缩	3100–3010	中等
	弯曲	1000–675	强
C=C	伸缩	1680–1620	可变的
卤代烷			
C–F	伸缩	1400–1000	强
C–Cl	伸缩	800–600	强
C–Br	伸缩	600–500	强
C–I	伸缩	500	强
炔			
C–H	伸缩	3300	强，尖锐
C≡C	伸缩	2260–2100	可变的，对称的炔烃中不存在

G0-10

Chinese (China)

红外吸收频率表

胺			
N–H	伸缩	3500–3300	中等（一级胺有两带；二级胺有一带，通常很弱）
C–N	伸缩	1360–1080	中等-弱
N–H	弯曲	1600	中等
芳香烃			
C–H	伸缩	3100–3000	中等
C=C	伸缩	1600–1400	中等-弱, 多重带
羰基			
C=O	伸缩	1820–1670	强
羧酸			
C=O	伸缩	1725–1700	强
O–H	伸缩	3300–2500	强, 很宽
C–O	伸缩	1320–1210	强
醛			
C=O	伸缩	1740–1720	强
C–H	伸缩	2850–2820 & 2750–2720	中等, 双峰
酰胺			
C=O	伸缩	1690–1640	强
N–H	伸缩	3500–3100	未取代的有两个带
	弯曲	1640–1550	

G0-11

Chinese (China)

红外吸收频率表

酸酐			
C=O	伸缩	1830–1800 & 1775–1740	两带
酯			
C=O	伸缩	1750–1735	强
C–O	伸缩	1300–1000	两带或更多
酮			
非环	伸缩	1725–1705	强
环	伸缩	三元 - 1850	强
	伸缩	四元 - 1780	强
	伸缩	五元 - 1745	强
	伸缩	六元 - 1715	强
	伸缩	七元 - 1705	强
α,β-不饱和	伸缩	1685–1665	强
共轭将吸收移动到较低的波数			
芳香酮	伸缩	1700–1680	强
醚			
C–O	伸缩	1300–1000 (1150–1070)	强
腈			
C≡N	伸缩	2260–2210	中等
硝基			
N–O	伸缩	1560–1515 & 1385-1345	强, 两带

Q1-1

Chinese (China)

土耳其双美：Van 猫和 Ankara 猫

最美的猫，Van 猫，只在 Van 湖盆地中居住的纯种猫。Ankara 猫是另一种地方特有的纯种猫。它们被统称为 Angora 猫。它们最为重要的特征是两只眼睛的颜色不同。

Van cat

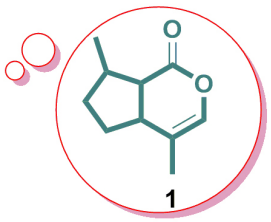
Ankara cat

Nepeta cataria (catnip)

跟人一样，猫有时候也会焦虑和生气。就像褪黑素可以让人高兴，猫的焦虑也可以得到缓解，并且有一种天然产物可以让猫兴奋。Nepetalactone 是从荆芥（Nepeta Cataria）中分离得到的一种有机化合物，被用作猫的引诱剂。它是一个由异戊二烯结构单元构建的、含十个碳原子的并环单帖化合物：一个环戊烷环和一个内酯环。

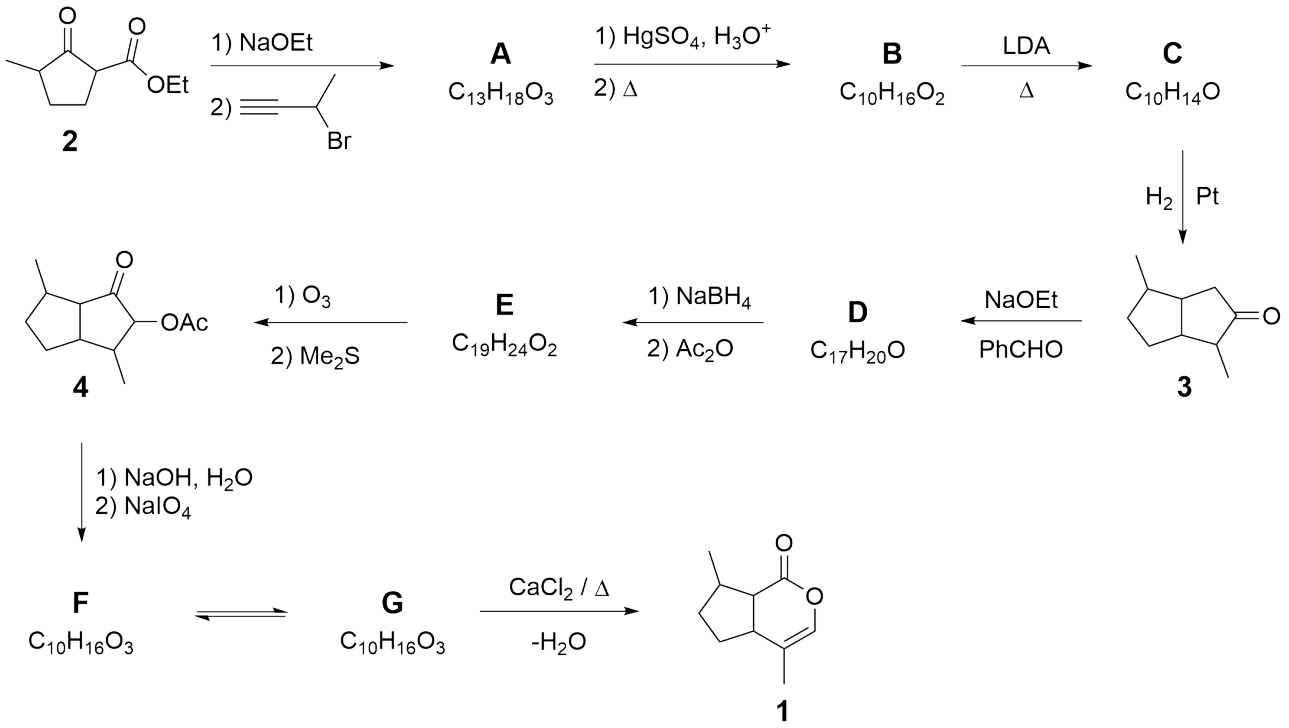
Cat eating catnip in the garden

Cat's dream



Nepetalactone

Nepetalactone 的全合成

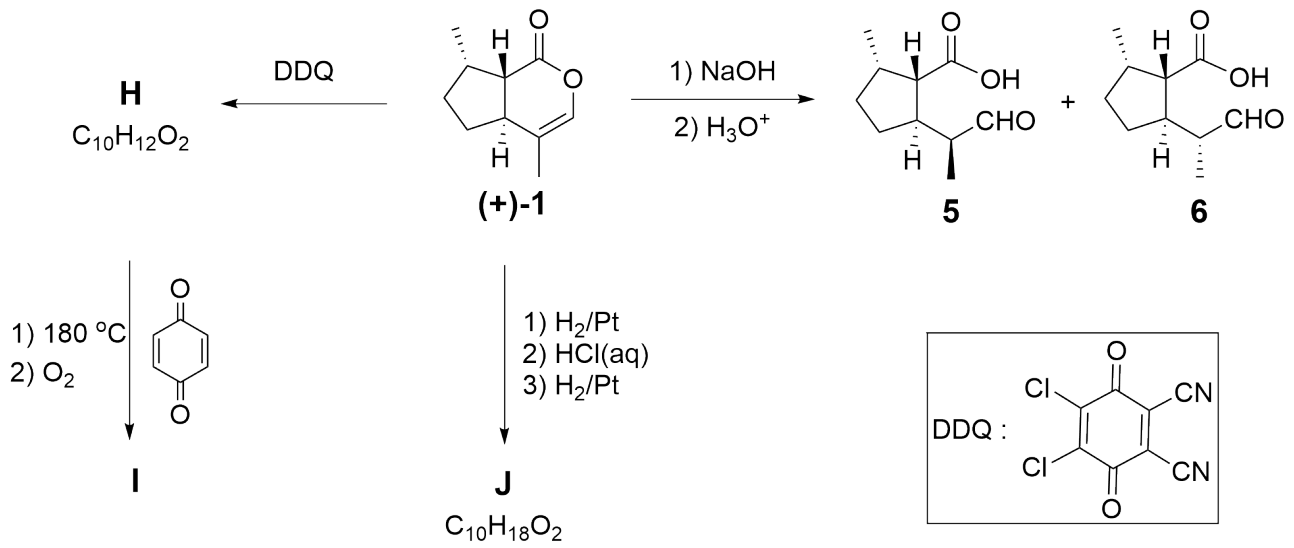


1.1	上图为 nepetalactone 的全合成路线。**画出A-G** 的结构简式，不要求立体化学。	14.0pt

提示:

- 化合物 **A** 的红外图谱在 3300 cm^{-1} 有强且尖锐的吸收带。
- **A**、**B** 以及 **F** 是单环化合物，而 **C**、**D**、**E** 以及 **G** 是双环化合物。
- **F** 的 ^{1}H-NMR 谱图中在 9.8 ppm 有一个双峰。

nepetalactone 的反应



上图为以 nepetalactone **1** 的一个对映体纯的异构体为原料的后续反应。其中三个反应产物 (**5**、**6** 和 **J**) 在工业上被用作驱虫剂。

1.2	关于 **5** 和 **6** 的相互关系，以下哪些表述是正确的？在答题纸上**勾选** 正确答案旁边的方框。	4.0pt

1 和 DDQ 反应会生成高度共轭的化合物 **H**。化合物 **H** 在加热下与对苯醌反应生成产物 **I**，**I** 的摩尔质量为 226.28 克/摩尔。

1.3	画出 **H**、**I** 和 **J** 的结构，需标明立体化学。	6.0pt

提示：

· 在 **I** 的形成过程中，连续发生了环加成反应和氧化反应（在氧气的作用下），并且反应过程中会产生一种常见的气体。

· **J** 的红外光谱图中在 3300 到 2500 cm^{-1} 范围内有强且宽的吸收带。

A1-1

Chinese (China)

土耳其双美：Van 猫和 Ankara 猫

1.1 (14.0 pt)

A	**B**
C	**D**
E	**F**
G	

1.2 (4.0 pt)

- ☐ 对映异构体
- ☐ 非对映异构体
- ☐ 同一化合物
- ☐ 立体异构体

1.3 (6.0 pt)

H	**I**
J	

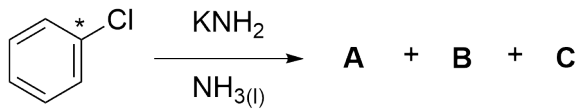
Q2-1

Chinese (China)

活性反应中间体的故事

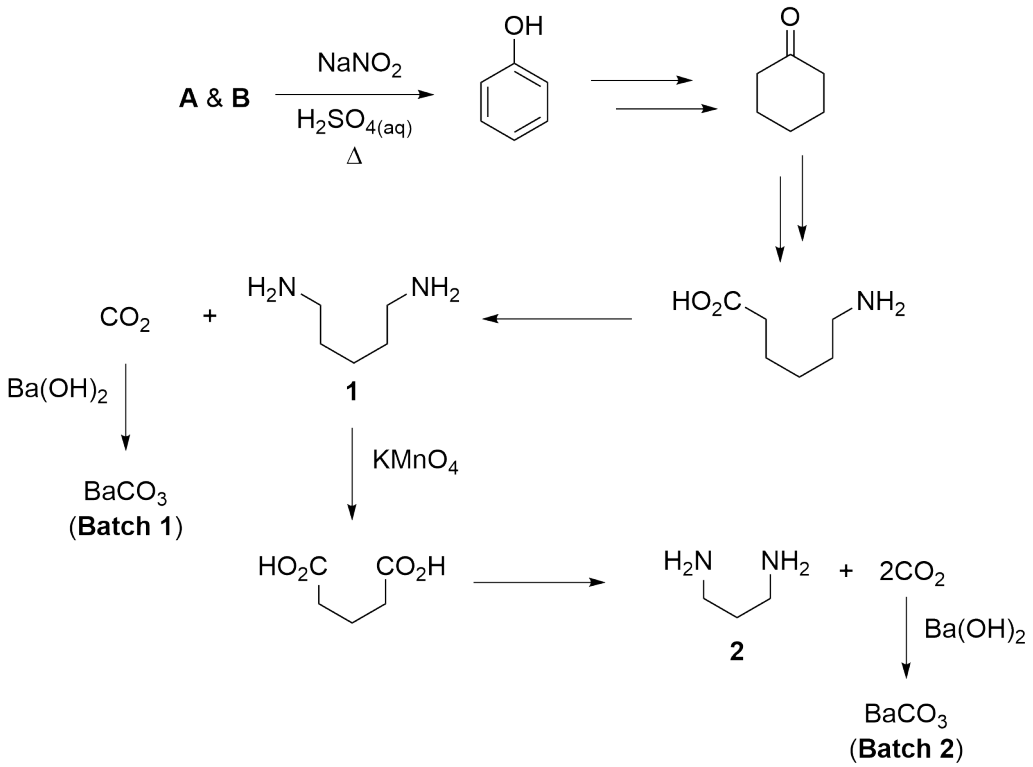
苯炔是一类特殊的活性中间体。1953 年，John D. Roberts 和合作者通过同位素标记实验证实了苯炔的结构。

在其中的一个实验中，C1 位被放射性 ^{14}C 标记的氯苯在液氨中与氨基钾进行反应，生成了产率几乎相同的两个化合物 **A** 和 **B**, 以及无机盐 **C**。这个反应通过苯炔中间体 **D** 进行。



2.1	**画出**A、B、以及 **D** 的结构简式，**写出** 无机盐 **C** 的分子式。在所画的结构简式中用星号（*）**标出**^{14}C 标记的碳原子的位置。	7.0pt

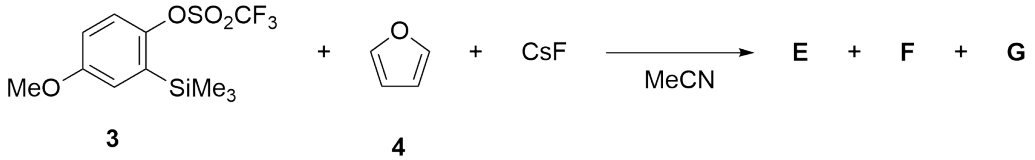
可以通过降解实验对 ^{14}C 标记的产物进行分析（^{14}C 标记的碳原子在以下化合物结构中没有显示），最终检验中间体和产物的放射性。



2.2	在答题纸上的方框中**勾选** 你认为具有放射性的中间体和产物。	9.0pt

为了更容易制备苯炔中间体，Kobayashi 和合作者发展了一种氟负离子催化的制备苯炔的方法。利用这种方法，

苯衍生物 **3** 在氟化铯的作用下与呋喃 **4** 发生反应生成化合物 **E**、**F**、以及 **G**。



- **E** 的燃烧实验结果表明其原子组成为: 75.8% 碳, 5.8% 氢, 18.4% 氧。
- **E** 的 ^{1}H-NMR 表征证明分子中没有可以与重水 D_2O 进行交换的氢。
- **F** 是离子化合物。

2.3	**画出E**、**F**、以及 **G** 的结构简式（不要求立体化学）。	8.0pt

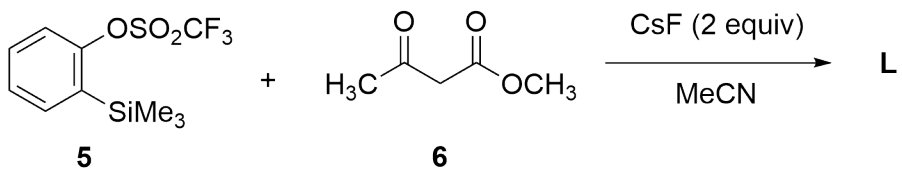
在没有亲核试剂或捕获剂存在的情况下，苯炔在合适的反应条件下能够进行 [2+2] 的二聚或 [2+2+2] 的三聚反应。从理论上讲，在乙腈溶液中，**3** 在 1 倍量的氟化铯作用下形成苯炔中间体，并最终生成四个不同的二聚和三聚体 (**H**-**K**)。

- **H** 分子有两个对称面。
- **I** 在 ^{13}C-NMR 谱图中有 21 个信号峰。
- **I** 和 **J** 的质谱都显示质荷比 m/z 为 318.1 的峰。

2.4	**画出** 化合物 **H**-**K** 的结构简式。	16pt

5 在 2 倍量的氟化铯作用下与 β-羰基酯 **6** 于 80°C 反应生成主产物 **L**。**L** 在 $CDCl_3$ 溶剂中的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 数据如下：

- ^{1}H-NMR: δ 7.79 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C-NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



2.5	**画出L** 的结构简式。	5.0pt

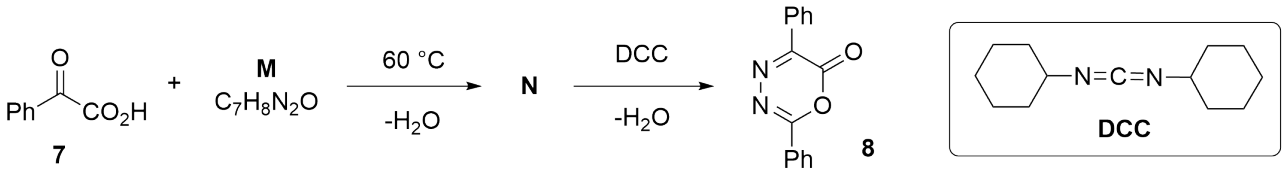
2.6	在题 **2.5** 的反应中，答题纸中的哪些说法准确描述了氟化铯的作用？ · 氟化氢和 β-酮酯 **6** 在二甲基亚砜 (DMSO) 中的 pKa 值分别约为 15 和 14。	4.0pt

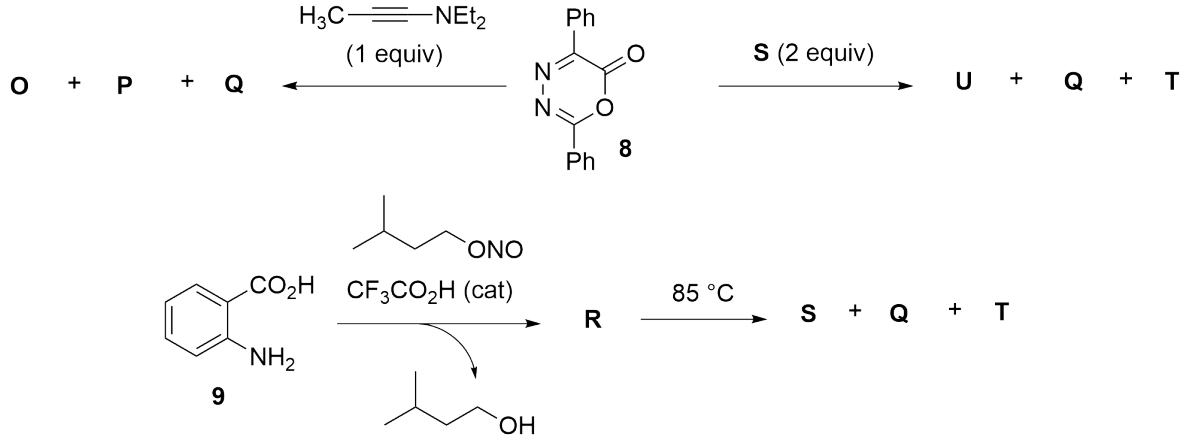
二氮杂吡喃酮衍生物 **8** 常用于构建一系列环状衍生物。它可以苯基乙醛酸（**7**）为原料进行制备。化合物 **8** 可以应用于以下两个不同反应。

Q2-3

Chinese (China)

- **Q** 和 **T** 在室温条件下为气体。
- **O** 和 **P** 是构造异构体。
- **Q** 在红外光谱中没有信号。
- 在 85°C 下加热 1 摩尔 **R** 会生成 1 摩尔活性中间体 **S**。
- **8** 和两倍量的 **S** 反应生成 **U**、**Q**、和 **T**。





注：

equiv：倍量，当量

cat：催化量

2.7	**画出M-U** 的结构简式。	28.0pt

A2-1

Chinese (China)

活性反应中间体的故事

2.1 (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

只考虑以 **A** 为起始原料:	只考虑以 **B** 为起始原料:
☐ 化合物 **1**	☐ 化合物 **1**
☐ 碳酸钡（批次 Bath**1**）	☐ 碳酸钡（批次 Bath**1**）
☐ 化合物 **2**	☐ 化合物 **2**
☐ 碳酸钡（批次 Bath**2**）	☐ 碳酸钡（批次 Bath2）

2.3 (8.0 pt)

E	**F**
G	

2.4 (16.0 pt)

H	**I**
J	**K**

2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- 水解 **5** 的三氟甲磺酸 (O_3SCF_3) 基团。
- ☐ F^- 进攻 **5** 的三甲基硅基-$SiMe_3$ 基团。
- ☐ F^- 作为碱攫取 **6** 的氢。
- ☐ F^- 作为亲核试剂进攻 **6** 的酯基。

2.7 (28.0 pt)

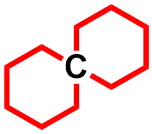
M	**N**
O 和 P	**Q**
R	**S**
T	**U**

Q3-1

Chinese (China)

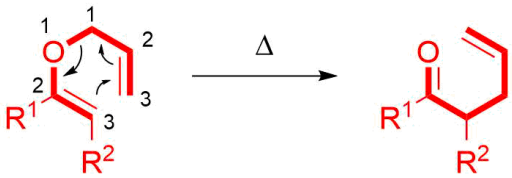
(±)-Coerulescine

螺环化合物是一类典型的有机化合物（如下图所示）。其结构特点为通过一个共用原子 (螺原子) 连接在一起的两个环。螺 [吡咯烷-3,3’-氧化吲哚] 环系是构建可抑制细胞生长的甾体化合物和非天然化合物的结构单元。Coerulescine（**1**）和 horsfiline 是这类化合物库中最简单的化合物，具有不同的生物活性，可以通过以下的合成路线进行合成。



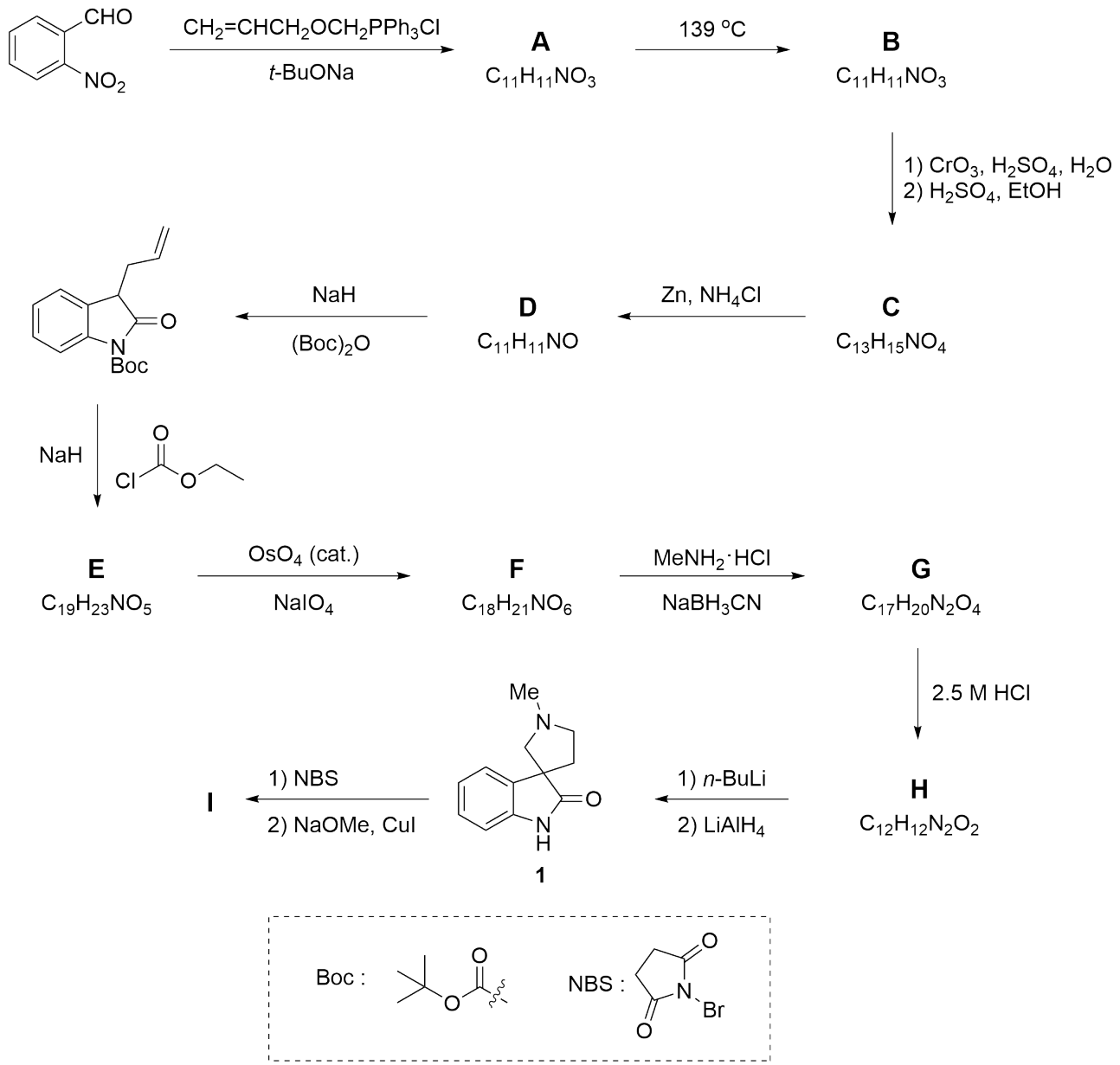
Claisen 重排或 [3,3’]-σ 重排是一类非常高效的构建碳碳键的合成方法。烯丙基烯醇醚在加热下转化为不饱和羰基化合物。在 **I** 的合成路线图中，化合物 **A** 在加热下经 Claisen 重排转化为羰基化合物 **B**。

对本题所有问题的回答无须考虑立体化学。



Q3-2

Chinese (China)



Q3-3

Chinese (China)

3.1	**画出** 化合物 **A** 和 **B** 的结构简式。 · **A** 是顺式和反式异构体组成的不能分离的混合物。 · **B** 在 1726 cm^{-1} 有红外吸收。	8.0pt

3.2	**画出** 化合物 **C**、**D**、**E**、以及 **F** 的结构简式。 · **D**–**F** 为双环化合物。	16.0pt

3.3	为化合物 **F** 转化为 **G** 的反应过程**勾选** 正确的反应次序。	4.0pt

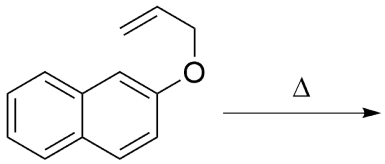
3.4	**画出** 化合物 **G** 和 **H** 的结构简式（都是螺环化合物）。	8.0pt

3.5	在化合物 **H** 转化为 **coerulescine(1)** 的过程中，**画出** 加入 n-BuLi 所形成的中间体的结构简式。	5.0pt

Coerulescine（1）经 NBS 处理后形成溴代物，接着在 CuI 参与下与 NaOMe 加热反应形成 **horsfiline (I)**，产率为 60%。

3.6	化合物 **I** 的部分 ^{1}H NMR 表征数据为 δ: 7.05 (d，J = 1.4 Hz，1H)，6.78 (d，J = 8.0 Hz，1H)，6.72 (dd，J = 8.0，1.4 Hz，1H)。**勾选** 与此 ^{1}H NMR 数据相符的化合物 **I**。	5.0pt

3.7	2-萘酚烯丙醚加热会发生 [3,3]-σ 重排。画出此反应主产物的结构简式。	5.0pt



A3-1

Chinese (China)

(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A	B

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	**F**

3.3 (4.0 pt)

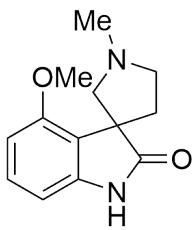
- ☐ 形成亚胺，接着还原，最后酰胺化
- ☐ 酰胺化，接着形成亚胺，最后还原
- ☐ 还原，接着酰胺化，最后形成亚胺

3.4 (8.0 pt)

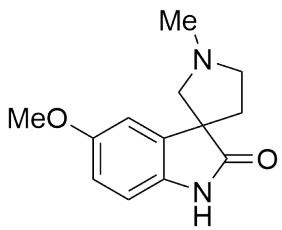
G	H

3.5 (5.0 pt)

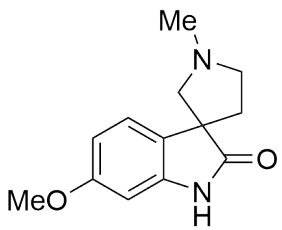
3.6 (5.0 pt)



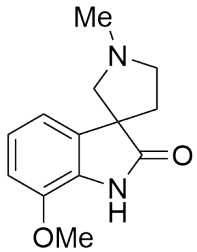
☐



☐



☐



☐

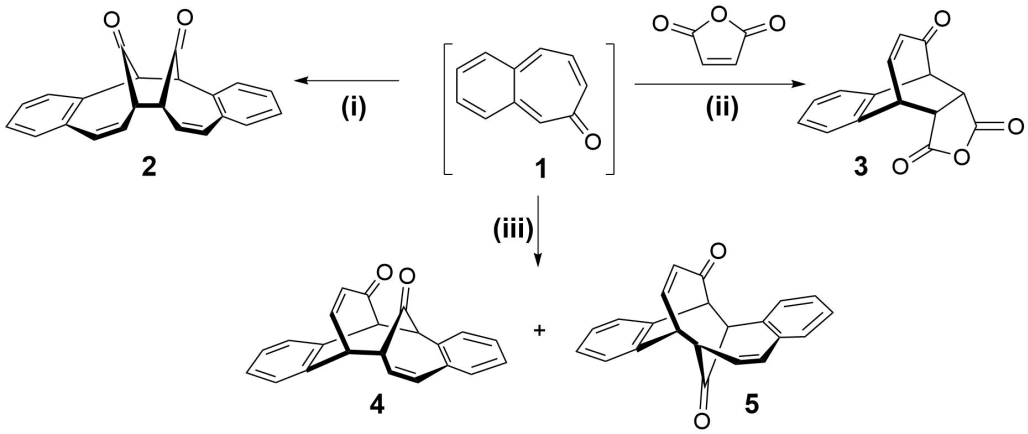
3.7 (5.0 pt)

Q4-1

Chinese (China)

对称性很重要！

在有机化学中有许多反应是通过环状过渡态进行的，其中有些反应被称为周环反应。由 Robert B. Woodward 和 Roald Hoffmann 所提出的 Woodward–Hoffmann 规则常用于合理分析周环反应的立体化学和反应活化能。



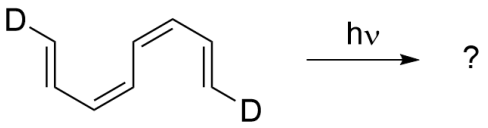
Woodward–Hoffmann 规则				
	电环化反应		**环加成反应**	
参与反应的电子数	加热 (Δ)	光照 ($h\nu$)	加热 (Δ)	光照 ($h\nu$)
4n (n = 1, 2, ..)	顺旋 (con)	对旋 (dis)	禁阻	允许
4n+2 (n = 1, 2, ..)	对旋 (dis)	顺旋 (con)	允许	禁阻

4.1 在表中**填入** 与反应 **(i)**–**(iii)** 或产物 **2**-**5** 一致的反应条件和参与反应的电子数: 12.0pt

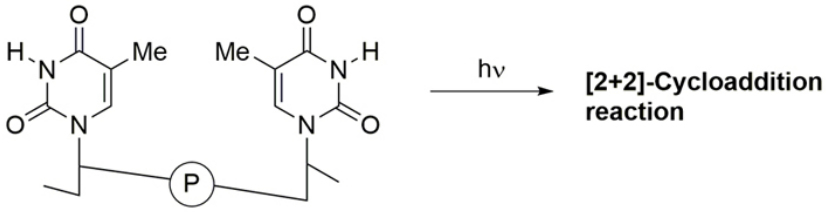
苯并环庚三烯酮有三个异构体。其中两个苯并环庚三烯酮异构体可以分离得到，而 3,4-苯并环庚三烯酮衍生物 (**1**) 并没有被分离得到。这是由于分子结构中的邻苯醌式结构使得其无法形成苯环的六电子芳香性，导致了化合物 **1** 的不稳定性。

4.2 **画出** 稳定的苯并环庚三烯酮异构体 **A**（它的 ^{13}C NMR 图谱中有 6 个信号峰）和 **B**（它的 ^{13}C NMR 图谱中有 11 个信号峰）的结构简式。 6.0pt

4.3 当以下的四烯化合物在光照下进行反应，按照 Woodward–Hoffmann 规则，可以生成三种环大小不同的、对称性允许的环系化合物。在每一行中**勾选** 出正确的产物。 6.0pt

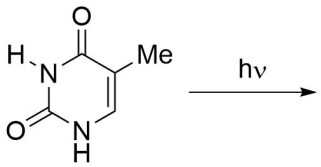


Prof. Dr. Aziz Sancar



2015 年诺贝尔化学奖授予了土耳其科学家阿齐兹·桑卡尔、瑞典科学家托马斯·林达尔和美国科学家保罗·莫德里奇，以表彰他们在“DNA 修复机制方面的研究”。研究发现当紫外线照射人体皮肤时，DNA 中的嘧啶碱基可以发生光化学 **[2+2] 环加成反应**（见上图），从而造成 DNA 损伤，最终可能导致皮肤癌。Aziz Sancar 教授的研究专注于这种类型损伤的 DNA 修复机制。

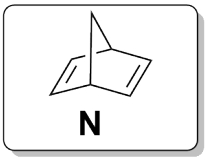
胸腺嘧啶 (**T**) 是一种能在紫外光作用下发生这种光化学反应的碱基。我们假定胸腺嘧啶的溶液受到紫外光的激发。

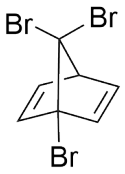


T

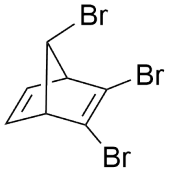
4.4 考虑立体化学，**画出** 两分子胸腺嘧啶发生此反应的**所有可能的产物** 的结构简式，并**圈出** 那些具有手性的化合物。如果有对映体，只画其中一个对映体就足够了。请注意只有 C=C 键参与了这个反应。 16.0pt

文献报道了大量的降冰片烯（**N**）的卤化衍生物。三溴降冰片烯 ($C_7H_5Br_3$) 有六个非手性 (或内消旋体) 异构体。下图给出了其中三个异构体 **6**、**7** 以及 **8** 的结构简式。

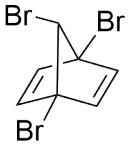




6



7

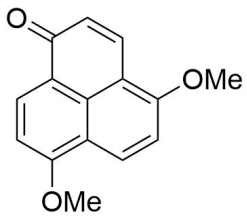


8

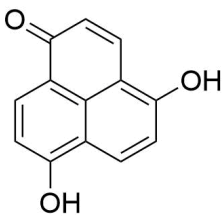
4.5	你认为在异构体 **6**、**7** 以及 **8** 的 ^{13}C NMR 图谱中有多少个信号峰？请在对应于结构式的框中**填入** 正确的数字。	9.0pt

4.6	**画出** 除图中给出的 **6**-**8** 外的其他三个非手性 (或内消旋) 三溴降冰片烯 ($C_7H_5Br_3$) 的异构体 (**C**、**D** 以及 **E**) 的结构简式。	9.0pt

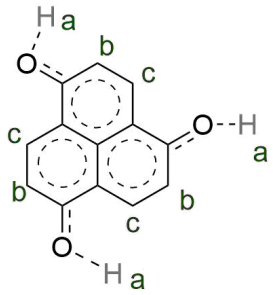
醚 **9** 的 NMR 谱图非常复杂。两个 MeO 基团的化学环境是不同的，从而使得环上的所有氢的化学环境也是不同的。然而，二酚 **10** 的 NMR 图谱则非常简单，只有三种氢（分别用 a、b 以及 c 表示）。化合物 **11** 代表了一个能表示所有的共振结构和对称的、完全离域的结构式。



9

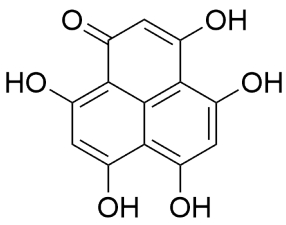


10

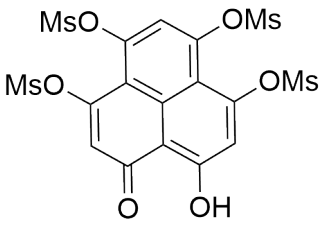


11

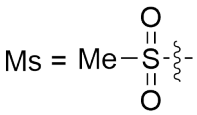
4.7	你认为在化合物 **12** 和 **13** 的 ^{13}C NMR 谱图中分别有多少个信号峰? 在它们的 ^{1}H NMR 谱图中分别有多少个信号峰?	8.0pt



12



13



A4-1

Chinese (China)

对称性很重要！

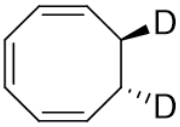
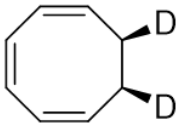
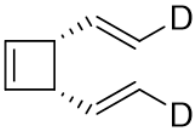
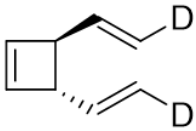
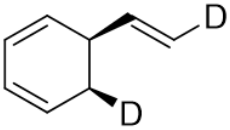
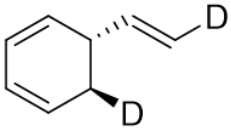
4.1 (12.0 pt)

反应	产品	[? + ?] 环加成	Δ 或 $h\nu$
i	**2**		
ii	**3**		
iii	**4**		
	5		

4.2 (6.0 pt)

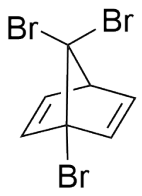
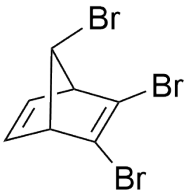
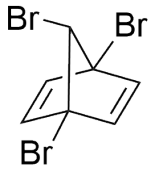
A	**B**

4.3 (6.0 pt)

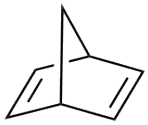
☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

4.4 (16.0 pt)

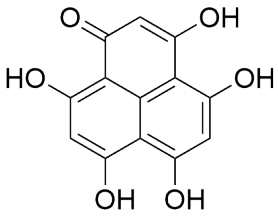
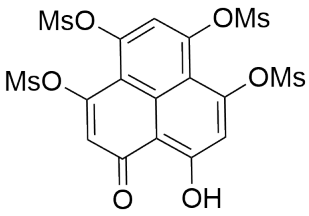
4.5 (9.0 pt)

6	7	8
		

4.6 (9.0 pt)

C	D	E
		

4.7 (8.0 pt)

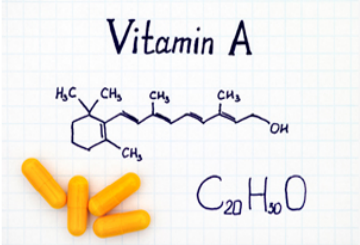
12	13
	 Ms = $MeSO_2$
^{13}C NMR 信号峰有_ 个	^{13}C NMR 信号峰有_ 个
^{1}H NMR 信号峰有_ 个	^{1}H NMR 信号峰有_ 个

Q5-1

Chinese (China)

科尼亚 (Konya)，胡萝卜，β-胡萝卜素，维生素 A，免疫系统，视觉





梅夫拉纳 (鲁米) 是一位伟大的神秘主义者和苏菲派诗人，他生活在 13 世纪的科尼亚。科尼亚与化学的关系是，该市提供了本国胡萝卜产量的 65%，从胡萝卜中可获得一种必需维生素（维生素 A）。

胡萝卜是使蔬菜显橙色的 β-胡萝卜素的重要来源。此分子是天然存在于植物和水果中的橙红色色素，是一种作为维生素原 A 的类胡萝卜素。它会转化为维生素 A，这对于正常的生长发育、免疫系统和视觉功能至关重要。

β-胡萝卜素含有 22 个碳原子的连续多烯链。它具有单键和双键交替构成的 π 共轭体系。实验测得其最大吸收波长（λ_{max}）为 455 nm。我们假定 C_1 到 C_{22} 是连续共轭的。分子中有 22 个 π 电子（图 1）。

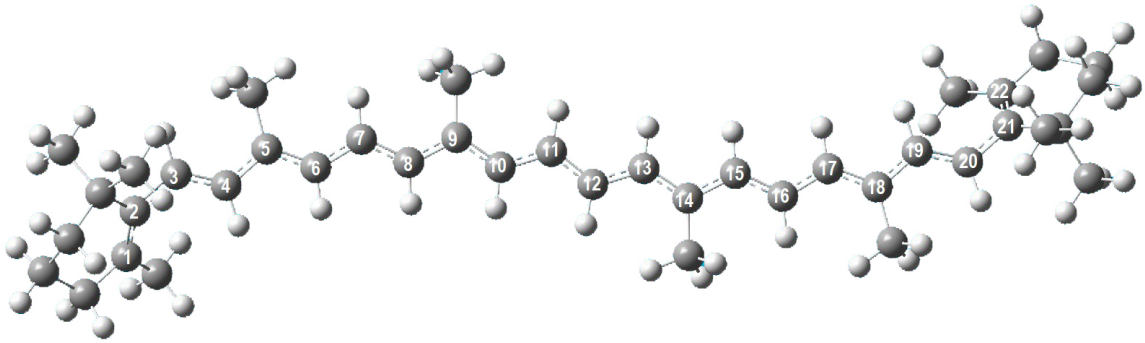


图 1. β-胡萝卜素结构的球棍示意图。灰色和白色球分别代表碳原子和氢原子。标有编号的碳原子属于分子的线性共轭 π 链段。

作为粗略的近似，假定垂直于分子平面的 C-2Pz 轨道中的电子沿整个分子运动，而彼此无相互作用。它们就像独立粒子一样，被限制在分子中沿 x 轴做一维运动。π 电子的这些特点使之可用最简单的被称为**一维势箱中的粒子**这一模型处理。

电子在具有无限势壁的一维势箱中运动的波函数和量子化能级的能量如下：

$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$ (Eq.1)

其中，n 是量子数，n=1,2,3,4,⋯. ∞，L 是势箱的长度。

$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$ (Eq.2)

在二维中，采用独立粒子近似，波函数表示为一维波函数的乘积，能量表示为一维能量的总和。二维矩形势箱中的能级如下：

$E_{n_x,n_y} = [\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}]\{\frac{h^2}{8m_e}\}$ (Eq.3)

其中 n_x, n_y 是量子数，它们是正整数。L_x, L_y 是二维模型中势箱的尺寸，它们是正数。

5.1	以下哪两个句子是正确的？在答题纸上**勾选** 一个包含这两句正确陈述的答案。	13.0pt

β-胡萝卜素分子显橙色，因为：

i）它在电磁光谱的可见光区域有吸收。

ii）通过吸收红外光子而发生 HOMO→LUMO 跃迁。

iii）第 22 和 23 能级之间的间隔等于橙色波长处的红外光子的能量。

iv）它吸收绿色/蓝色光，并透射红色/黄色。

v）它在 UV-Vis 区域有吸收源于分子无净偶极矩。

尽管这是高度不真实的，但让我们假设分子的共轭链段是线性的，可用如图 2 所示的一维势箱中的粒子的模型处理。在这种情况下，势箱的长度可以近似为 L=1.40×n_C（单位：Å），其中 n_C 是共轭链段中的碳原子数。

采用此信息，回答问题 5.2-5.6。

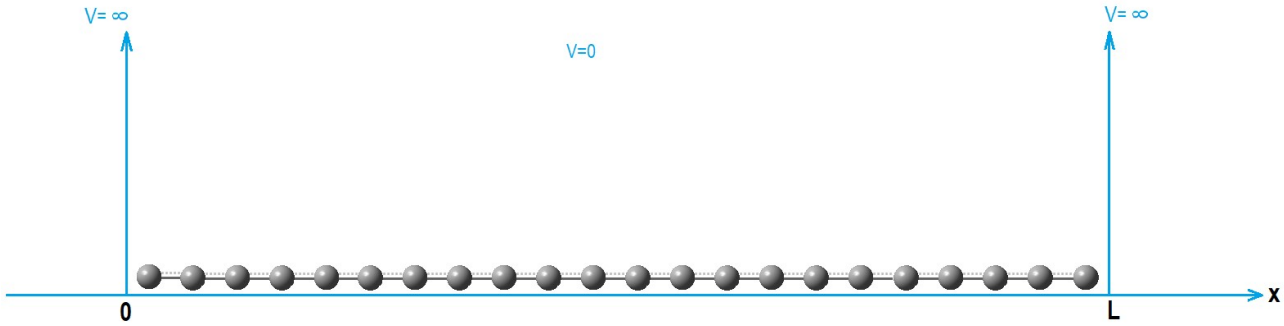


图 2. 在长度为 L 的一维势箱中，由 β-胡萝卜素的碳原子组成的共轭链段的示意图。

5.2	**计算** 最低的两个能级的能量（单位：J）。	13.0pt
5.3	**画出** 最低的两个能级的波函数，合理标出 x-轴的坐标。	15.0pt
5.4	**画出** 能级图，至 n = 4，表示出能量的相对大小。	8.0pt
5.5	分子中总的 π 能量（单位：J）是多少？	12.0pt
5.6	**计算** 在最高已占和最低未占能级之间发生跃迁的波长（单位：nm）。	10.0pt

采用二维势箱模型，回答问题 5.7-5.8。

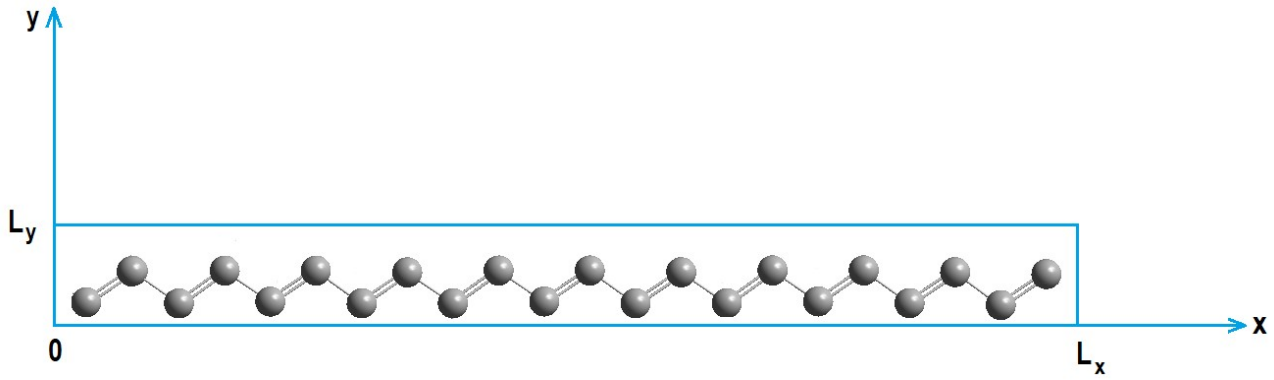


图 3. 二维势箱中 β-胡萝卜素共轭碳原子的示意图。

假定共轭链段全由彼此互呈反式的碳原子组成。研究处于二维矩形势箱中的 π 电子的运动，势箱尺寸为 L_x = 26.0 Å, L_y = 3.0 Å（图 3）。

5.7	**计算** 最高已占能级和最低未占能级的能量（单位：J）；**计算** 二者之间发生跃迁的波长（单位：nm）。	17.0pt

5.8	如果 L_y 保持恒为 3.0Å，则为了使分子对光吸收的实验最大值 λ_{max} = 455 nm，L_x 值（单位：Å）应该是多少？（假设 homo 和 lumo 的量子数均与 5.7 题中保持一致。）	12.0pt

A5-1

Chinese (China)

科尼亚 (Konya)，胡萝卜，β-胡萝卜素，维生素 A，免疫系统，视觉

5.1 (13.0 pt)

☐ **a)** i 和 ii	☐ **b)** i 和 iii	☐ **c)** i 和 iv	☐ **d)** i 和 v
☐ **e)** ii 和 iii	☐ **f)** ii 和 iv	☐ **g)** ii 和 v	☐ **h)** iii 和 iv
☐ **j)** iii 和 v	☐ **k)** iv 和 v		

5.2 (13.0 pt)

计算：

5.3 (15.0 pt)

5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)

5.6 (10.0 pt)

计算：

A5-4

Chinese (China)

5.7 (17.0 pt)

计算：

5.8 (12.0 pt)

星际之旅中的热力学

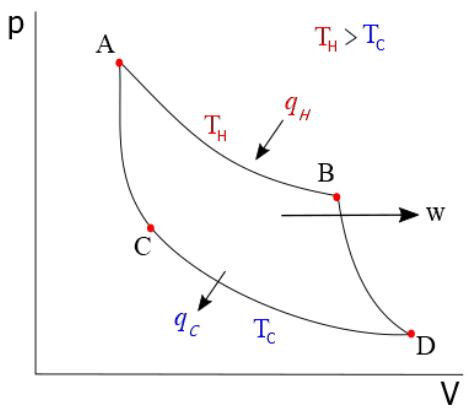
第 1 部分

在一个虚拟的宇宙中，未知量的乙硼烷可以进行如下反应：

$$B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$$

假设在这个虚拟宇宙中，从上述反应得到的 $H_3BO_3(s)$ 在 300 K 可完全升华，升华所需的能量由理想热机的**一个循环**中所做的功提供。在此热机中，1 摩尔单原子理想气体经此循环的压力（p）–体积（V）关系示意图如下：

- A→B; 在 1000 K（T_H）温度下，由高温热源获得 250 kJ（q_H）热量发生等温可逆膨胀。
- B→D; 可逆绝热膨胀。
- D→C; 在 300 K（T_C）的温度下进行等温可逆压缩，将一定量的热量（q_C）释放给冷阱。
- C→A; 可逆绝热压缩。



传热后，剩余的能量通过做功（w）释放。而且，q_H 和 q_C 与 T_C 和 T_H 的关系如下：

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

循环的效率可通过循环释放的功（w）除以循环吸收的热量（q_H）求出。

现给出在 300 K 时下述反应的焓变。

(1) $B_2H_6(g) + 6\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ BCl_3(g) + 6\ HCl(g)$	**Δ_rH(1)= -1326 kJ mol^{-1}**
(2) $BCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(g) + 3\ HCl(g)$	**Δ_rH(2)= -112.5 kJ mol^{-1}**
(3) $B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$	**Δ_rH(3)= -493.4 kJ mol^{-1}**
(4) $\frac{1}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$	**Δ_rH(4)= -92.3 kJ mol^{-1}**

6.1	**计算**H_3BO_3 在 300 K 时的摩尔升华焓（单位：kJ mol^{-1}）	5.0pt
6.2	**计算** 在 300 K 下如上反应 (2) 和反应 (4) 的内能变化 $\Delta_r U$（单位：kJ mol^{-1}）（假设所有反应中，气态物种均表现出理想气体行为）。	12.0pt
6.3	**计算** 热机产生的总功 $\|w\|$（单位：J），计算释放到冷阱中的总热量 ($\|q_C\|$)（单位：J）。	6.0pt
6.4	**计算** 上述热机的效率。	3.0pt
6.5	**计算** 热机中 A→B 和 D→C 过程的熵变（ΔS）（单位：J K^{-1}）。	6.0pt
6.6	**计算** 热机中 A→B 和 D→C 过程的吉布斯能量变（ΔG）（单位：J）。	6.0pt
6.7	**计算** 循环中 A 点的压强与 B 点的压强之比（标准压强：1 bar）。	5.0pt
6.8	参照题目开头给出的反应，**计算** 热机在一个循环中所产生的 H_2(g) 的量（单位：mol）	3.0pt

第 2 部分

星际旅行可利用乙硼烷作为火箭燃料。乙硼烷的燃烧反应如下：

$$B_2H_6\ (g) + 3O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s) + 3H_2O\ (g)$$

在 100 L 密闭容器中于不同温度下进行乙硼烷的燃烧实验，记录平衡时的条件。

	8930 K	**9005 K**
B_2H_6(g)	0.38 mol	0.49 mol
H_2O	0.20 mol	0.20 mol

将 O_2 (g) 的分压稳定在 1 bar，且在所有条件下均保持恒定。若在这个虚拟的宇宙中，$\Delta_r S°$ 和 $\Delta_r H°$ 与温度无关，B_2O_3 的标准摩尔熵 (S°) 不随压力变化，所有气体物种均表现为理想气体，所有物种都保持其相态且在所有温度下反应前后不发生任何进一步分解，据此：

6.9	**计算**8930 K 和 9005 K 时的 K_p（基于压强的平衡常数）。	8.0pt
6.10	**计算** 8930 K 和 9005 K 时反应的 $\Delta_r G°$（单位：kJ mol^{-1}）。(如果你未得到 K_p, 请采用 K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt

Q6-3

Chinese (China)

6.11	**计算** 在 298 K 下燃烧反应的 $\Delta_r G°$ (单位：kJ mol^{-1}), ΔrH° (单位：kJ mol^{-1}), 和 $\Delta_r S°$ (单位：J mol^{-1}K^{-1}) 。(如果未得到 K_p, 请采用 K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt

6.12	确定在如下给定温度 T 和标准压力 (1 bar) 时，燃烧反应是否自发，在表格中**勾选** 正确答案。	8.0pt

6.13	采用下表给出的数据，**计算** H_2O(g) 的 $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) 和 S°(kJ mol^{-1} K^{-1}) 。($\Delta_f H$ = 生成焓, S° = 标准熵) (如果未得到燃烧反应的 $\Delta_r H°$ 和 $\Delta_r S°$ ，请采用 ΔH° = 1000 kJ mol^{-1}, ΔS°= 150 J K^{-1} mol^{-1})	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36.40 kJ mol^{-1}	0.23 kJ mol^{-1} K^{-1}
O_2 (g)	0.00 kJ mol^{-1}	0.16 kJ mol^{-1} K^{-1}
B_2O_3 (s)	–1273 kJ mol^{-1}	0.05 kJ mol^{-1} K^{-1}

A6-1

Chinese (China)

星际之旅中的热力学

6.1 (5.0 pt)

写出计算过程:

6.2 (12.0 pt)

写出计算过程:

6.3 (6.0 pt)

写出计算过程:

6.4 (3.0 pt)

写出计算过程:

6.5 (6.0 pt)

写出计算过程:

6.6 (6.0 pt)

写出计算过程:

6.7 (5.0 pt)

写出计算过程:

6.8 (3.0 pt)

写出计算过程:

6.9 (8.0 pt)

写出计算过程:

6.10 (6.0 pt)

写出计算过程:

6.11 (6.0 pt)

写出计算过程:

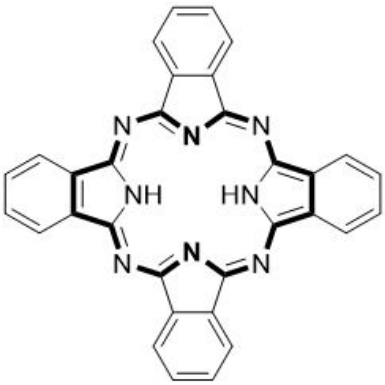
6.12 (8.0 pt)

	自发	非自发
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

写出计算过程:

酞菁



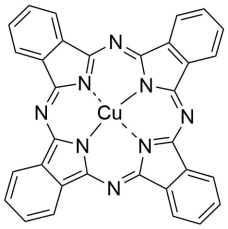
1

Emeritus Professor Özer Bekaroğlu

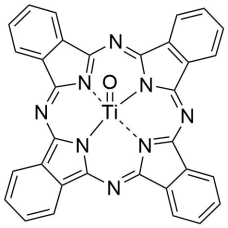
酞菁 (Pc) 的词根源自希腊语中的“石脑油”(naphtha)，意为石油，而“花菁”(cyanine)，意为深蓝色。土耳其科学家 Özer Bekaroglu 被认为是土耳其 Pc 化学的开创者。

未结合金属的酞菁 (**1**, H_2Pc) 是一种平面大环化合物，其分子式为 $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

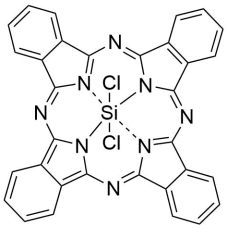
7.1	如上所示的化合物 **1** 中，仅考虑 H_2Pc 分子 的粗体部分，有多少个 π 电子?	4.0pt



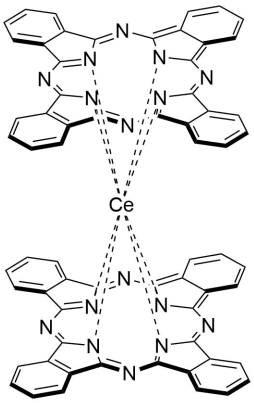
CuPc
2



TiOPc
3



$SiCl_2Pc$
4



$Ce(Pc)_2$
5

结合一个或两个金属离子的 Pcs 被称为金属酞菁（MPcs）。如上所示，它们具有不同的几何形状。

7.2	确定 **2–5** 中之中心离子的配位数，**填入** 答题纸中对应的表格。	8.0pt

7.3	确定 **2**、**3** 和 **5** 中不同金属（Cu，Ti 和 Ce）的氧化数，**填入** 答题纸中对应的表格。	6.0pt

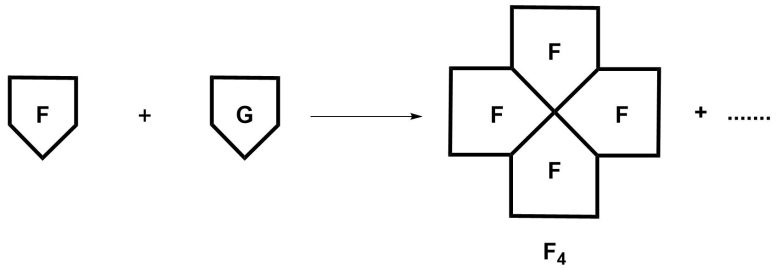
7.4	确定化合物 **2–5** 的几何形状，**填入** 答题纸中对应的表格。	8.0pt

7.5	确定化合物 **2–5** 的磁性，**填入** 答题纸中对应的表格。 · 用字母“**p**”表示顺磁性，字母“**d**”表示抗磁性。	8.0pt

7.6	**写出** 化合物 **4** 中硅（Si）离子的基态电子构型，给出基态下 2p 电子的所有量子数。	14.0pt

不含金属的酞菁（**1**，H_2Pc）通常可由邻苯二甲腈四聚成环而成。另一方面，带有不同取代基的 Pcs 为不对称的，可以通过两种不同的邻苯二甲腈的随机环化反应制备。该方法没有选择性，产物是所有可能的异构体的混合物。

7.7	**画出** 在此成环过程中，以 **F** 和 **G** 混合反应可能出现的所有产物。如果有任何立体异构体，标出顺式（cis-）或反式（trans-）。 · **F** 和 **G** 表示两种对称性不同的邻苯二甲腈。 · $\mathbf{F_4}$ 是产物之一，如下所示。 · 采用类似 F_4 的表示方式，画出其他产物。	19.0pt



由于其对可见光的强吸收和高摩尔吸收系数，Pcs 在癌症的光动力疗法（PDT）中被用作**光敏剂**。PDT 包括三个基本要素：光敏剂，光和氧气。这些要素各自存在时均无毒性，但它们一起可引发光化学反应，诱导产生具有毒性的可破坏癌细胞的单线态氧（$^1O_2$）。

（多重度）$^1O_2$

· 能级的多重度定义为 2S + 1

· 如果两个自旋是平行的（↑↑），则 S = 1；如果两个自旋是反平行的（↑↓），则 S = 0。

7.8	**画出** 单线态氧分子 $^1O_2$ 能量最低的分子轨道 (MO) 图，并计算键级。 · 在该状态下没有未配对的电子！	12.0pt

Q7-3

Chinese (China)

7.9	如果将三重态氧激发为单线态氧所需的光的波长为 1270 nm，**计算** 此跃迁过程所需的能量（单位：kJ/mol）。	6.0pt

酞菁

7.1 (4.0 pt)

H_2Pc 中的 π-电子数：

7.2 (8.0 pt)

中心离子	铜离子	钛离子	硅离子	铈离子
配位数				

7.3 (6.0 pt)

化合物	2	3	5
氧化数			

7.4 (8.0 pt)

几何形状	化合物
八面体	
四棱柱	
四方锥	
平面四边形	

7.5 (8.0 pt)

化合物	磁性
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

电子构型：

	n	l	m_l	m_s
2p 电子的量子数				

7.7 (19.0 pt)

产物：

7.8 (12.0 pt)

MO 示意图:

键级:

7.9 (6.0 pt)

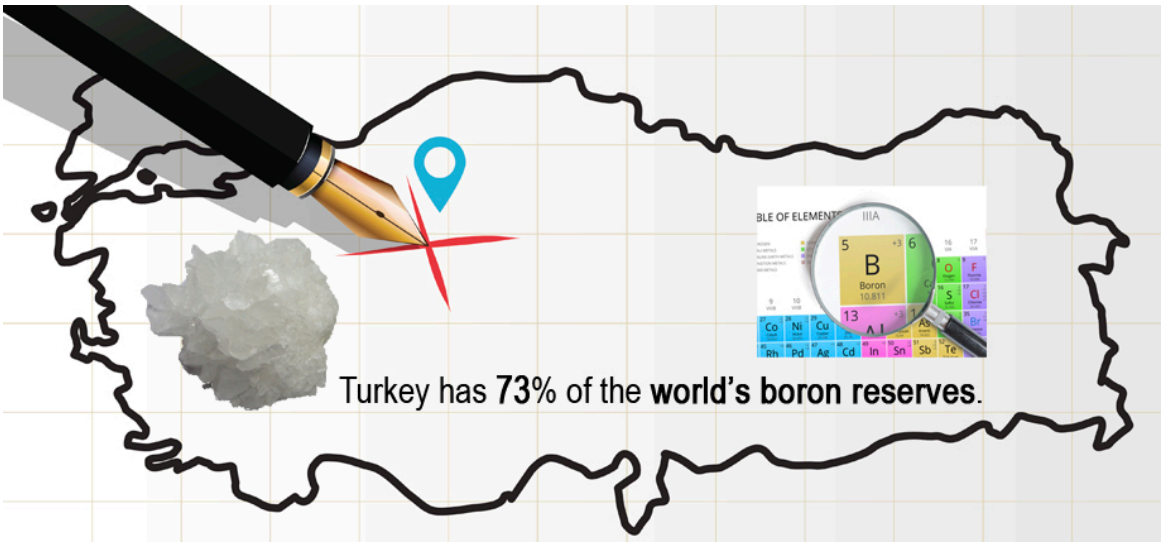
写出计算过程:

能量 =..... kJ/mol

Q8-1

Chinese (China)

硼化合物和氢存储



硼氢化钠（$NaBH_4$）和氨硼烷（BNH_6）是研究最多的化学储氢材料。在本题中，你将探索硼化学以及硼化合物作为储氢材料的应用。

硼砂（$Na_2B_4O_7\ nH_2O$）是一种硼矿，在土耳其由 ETI 矿业公司生产。$NaBH_4$ 可在 700°C 时，用金属钠和高压氢气在二氧化硅存在条件下还原无水硼砂合成得到，该法称为 Bayer 法。在此方法中，所有的氢储存在 $NaBH_4$ 中。另一方面，氨硼烷（BNH_6）可以通过 $NaBH_4$ 与硫酸铵在干燥的四氢呋喃（THF）中，40°C 条件下反应合成（提示: BNH_6 的合成必须在通风良好的通风柜中进行，因为副产品之一为可燃气体）。$NaBH_4$ 是离子化合物，而氨硼烷是路易斯酸碱加合物。

8.1	**写出** 用无水硼砂合成 $NaBH_4$ 的化学反应方程式并配平。	3.0pt

8.2	**写出** 用 $NaBH_4$ 合成氨硼烷的化学反应方程式并配平。	3.0pt

8.3	**画出**BH_4^- 离子和 BNH_6 的几何构型。	4.0pt

8.4	**计算**$NaBH_4$ 和 BNH_6 中氢元素的质量分数 (wt%)。	4.0pt

室温下，适当的催化剂存在时，两种材料中所存储的氢可以通过水解反应被释放出来。水解 1 摩尔 $NaBH_4$ 和 BNH_6 分别可以得到 4 摩尔和 3 摩尔 H_2，以及含 B-O 键的偏硼酸根阴离子。

8.5	分别**写出**$NaBH_4$ 和 BNH_6 水解反应的方程式并配平。	4.0pt

最简单的稳定含硼物质之一是三氧化二硼（B_2O_3），多聚硼酸盐如由 B-O 键连接成环状的 $B_3O_6^{3-}$ 亦可形成。由

于 B_2O_3 是酸性化合物，它很容易与水反应生产硼酸（H_3BO_3）。另一方面，B_2O_3 与氨气在高温高压条件下反应，可生成二维氮化硼，该结构中，含有 B 和 N 原子交替排列而形成类石墨的平面层。

8.6	**写出** 合成硼酸和氮化硼的化学反应方程式并配平。	4.0pt

8.7	**画出**$B_3O_6^{3-}$ 离子、硼酸和单层二维氮化硼的结构（**提示：**二维氮化硼结构中至少示出 10 个硼原子）。	6.0pt

此外，B-H 化合物，称为硼烷，是一类重要的硼化合物。最简单的硼烷是乙硼烷（B_2H_6），许多更高级的硼烷可以通过乙硼烷热解得到。乙硼烷可以由硼的卤化物与氢化物通过置换反应得到。

8.8	**写出** 利用 BF_3 和 $LiBH_4$ 合成乙硼烷的化学反应方程式并配平（**提示：**两种产物都是含硼化合物）。	3.0pt

8.9	**画出** 乙硼烷的几何构型 (提示：分子中没有 B-B 键)。	2.0pt

BH_3（硼烷）是一种不稳定的高活性分子。因此，在一般条件下无法分离得到 BH_3。然而，可以通过与一氧化碳反应生成羰基硼烷（BH_3CO）加合物来稳定 BH_3。BH_3CO 的合成在硼烷化学探索中扮演着重要的角色，它暗示着硼烷分子存在的可能性。

8.10	**画出**BH_3CO 化合物的路易斯结构式并标出形式电荷。	3.0pt

8.11	当 BH_3 和 CO 结合后，一氧化碳分子中的 C—O 键如何变化？在答题纸上**勾选**正确的表述。	2.0pt

无机苯由含单双键的环状 B－N 单元及其结合的氢原子组成，化学式为 $B_3N_3H_6$，与苯具有类似的结构。无机苯可以通过两步法合成：首先用氯化铵和三氯化硼合成一个对称的三取代的氯化无机苯衍生物（$B_3N_3H_3Cl_3$），进一步在 THF 中用 $LiBH_4$ 还原 $B_3N_3H_3Cl_3$。

8.12	**写出** 合成无机苯的两步反应的方程式并配平，从在 THF（四氢呋喃）中利用氯化铵反应开始。**提示：**THF 可通过形成路易斯酸碱加合物而稳定其中一种生成物。	4.0pt

8.13	**画出** 无机苯和对称三取代的氯化无机苯衍生物的分子结构。	4.0pt

催化剂使反应通过较低的能量途径发生，对反应进行加速。催化剂的催化活性一般由转换频率（TOF）来衡量，其计算方法是用产物的摩尔数除以活性催化剂的摩尔数和时间的乘积（TOF = 产物摩尔数/(催化剂摩尔数 x 时间)）。一个典型的 BNH_6 的水解反应如下：100.0 mM BNH_6 和 10.0 mL 水在 5.0 mg CuPt/C 催化剂（CuPt 合金纳米颗粒负载在炭黑上，含 8.2 wt% 的铂）存在下反应，反应 5 min，生成 67.25 mL 氢气。

8.14	假设催化反应在标况下（1 atm，273.15 K）进行，通过所得氢气的体积**计算** BNH_6 水解过程中 CuPt/C 催化剂的 TOF (min^{-1})，催化剂**以 Pt 原子计**。	4.0pt

通过所合成的 Cu_xPt_y 合金纳米颗粒（下标表示合金结构中原子的摩尔比）晶体结构的深入分析，发现 Pt 原子形成的是面心立方晶胞（fcc）；晶胞面心上的 Pt 原子被铜原子所取代，形成 Cu_xPt_y 合金纳米粒子。根据这些

Q8-3

Chinese (China)

信息，回答下列问题。

8.15	指出 x 和 y 的值，**确定**Cu_xPt_y 合金的组成。	2.0pt

8.16	**画出**Cu_xPt_y 合金纳米颗粒的晶胞，标明其中两类原子的位置。	2.0pt

8.17	另有一种组成为 Cu_2Pt_1 合金，也是面心立方结构，Cu 和 Pt 无序分布，晶胞边长 380pm，**计算** 该合金的密度（单位：g/cm^3）。	4.0pt

A8-1

Chinese (China)

硼化合物和氢存储

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

A8-2

Chinese (China)

8.4 (4.0 pt)

8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	硼酸	氮化硼

A8-4

Chinese (China)

8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

8.11 (2.0 pt)

- ☐ 由于从 BH_3 向 CO 的 π-反馈，C-O 键变长
- ☐ 由于 CO 向 BH_3 提供了 π 电子，C-O 键变长
- ☐ 由于 CO 向 BH_3 提供的主要是其非键电子，C-O 键不变或变化很小
- ☐ 由于 CO 向 BH_3 提供了 π* 反键电子，C-O 键变短

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)

8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)

重金属离子的定量分析

为了定量检测工厂废水池中的重金属离子，通过以下步骤在 298K 下进行分析：

步骤 1）在废水池的 5 个不同区域分别取 10mL 水样，放入 100mL 烧杯中混合均匀，用磁力搅拌器搅拌 5min。

步骤 2）从上一步的 100mL 烧杯中取出 10mL 样品溶液，在搅拌的条件下加入 142mg Na_2SO_4，随后将样品转移至如图 1a 所示的三电极电化学池中。在该电化学池中，Pt 丝，Ag/AgCl (3M KCl) 和 Pt 片分别作为工作电极、参比电极和对电极。

步骤 3）这些电极被连接到一个恒电位仪上，提供相对于 Ag/AgCl 电极为-0.50 V 的恒电势，工作 14min，如图 1b（水平线）所示。假设 14min 足够完成预期的电化学反应。

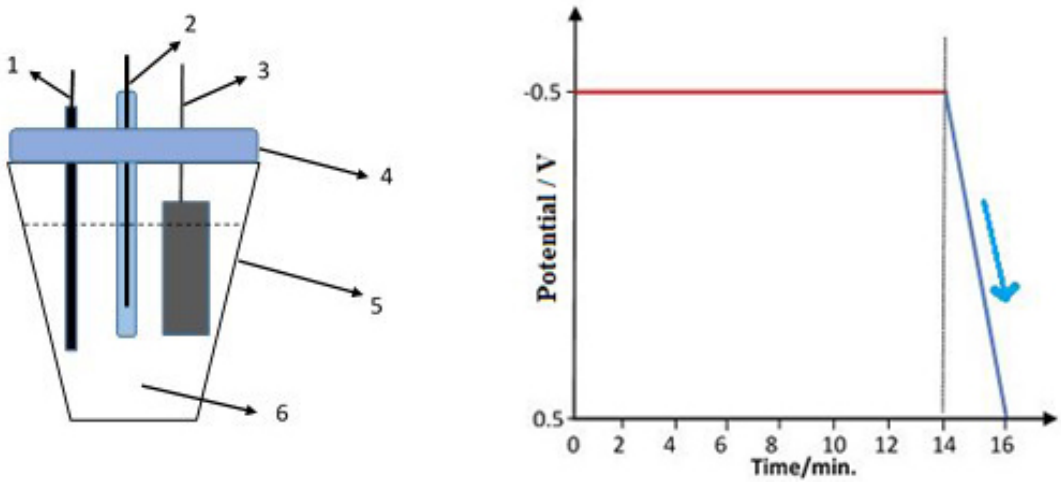
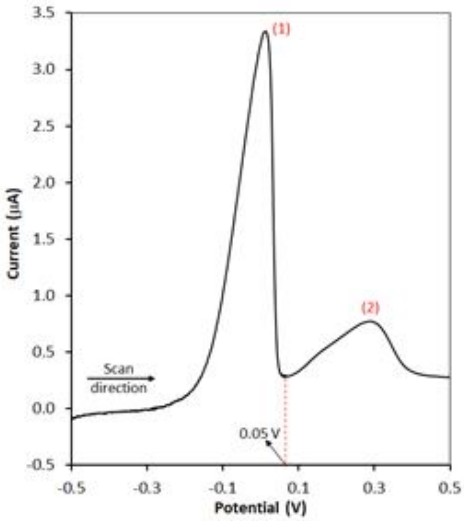


图 1. a) 电化学电池示意图；1）工作电极（Pt 丝），2）参比电极 Ag/AgCl (3M KCl)，3）对电极（Pt 片），4）电池盖板，5）电化学电池，6）10mL 样品溶液。**b）**工作电极电势随时间的变化图。y-轴：相对于 Ag/AgCl 的电位/V，x-轴：时间/min。

步骤 4）用蒸馏水清洗电极，放入另一个电化学池中，其中充有 10mL 0.1M 的 H_2SO_4 溶液，在-0.50 至 +0.50 V 之间进行电位扫描，如图 1b 所示（2min 得到向下的直线）。在此阶段，电流随电位变化的数据如图 2a 所示，其形状类似于亚拉拉特山 (Mount Ararat)——土耳其最高的山峰（图 2b）的视图。

(a)



(b)

图 2. 经–0.50 V 的恒电位（如图 1b 水平线所示）作用后，含 10mL 废水样品的 0.1M H_2SO_4 溶液中的工作电极的电流随电位变化关系图。y-轴：电流/μA，x-轴：相对于 Ag/AgCl 的电势/V；b）大小亚拉拉特山的照片。

步骤 5）另取一份**步骤 1** 准备的样品溶液 10mL，依次重复**步骤 2** 和**步骤 3**。用蒸馏水冲洗电极，将其放置到 10mL 0.1 M H_2SO_4 的溶液中。然后，使工作电极电位保持在 +0.05 V，工作 14 分钟。假设 14 分钟足以完成预期的电化学反应。

步骤 6）完成**步骤 5** 后，将电化学池中的溶液放入合适的烘箱中，在 150°C 放置，直至得到干燥的固体。

步骤 7）向**步骤 6** 中所得固体中加入 5 mL 乙二胺四乙酸 (EDTA, H_4Y) 溶液（图 3），摇匀使其溶解。已知 1mL 的 EDTA 溶液相当于 3.85 mg/mL $BaCO_3$。随后，将溶液 pH 调至 10.0。过量的 EDTA 用 0.0010 M 的标准 $Ni(NO_3)_2$ 溶液滴定，滴至终点时消耗标准 $Ni(NO_3)_2$ 溶液 95.60 mL。

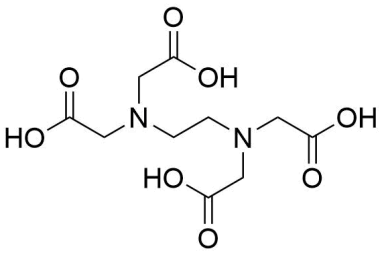


图 3. EDTA（H_4Y）的结构。

Q9-3

Chinese (China)

- 饱和 H_2S 水溶液的浓度为 $[H_2S]=0.1$ M
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

反应	E^o/V (298 K)
$2H_2O(l)+2e^- \rightarrow H_2(g)+2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1	图 2a 中，峰 1 和峰 2 分别代表什么？在答题纸上**选出** 正确的选项。	5.0pt
9.2	在步骤 1 中，如果采用-1.2V 的恒电位代替图 1b（水平线）所示的-0.5V 的恒电位，哪个说法是正确的？在答题纸上**选出** 正确的说法。	5.0pt
9.3	**计算** 图 2a 所示数据的扫描速率（单位：mV/s），温度为 298K。	8.0pt

已知以下电池的电动势为 0.437 V。

Pt,H_2 (0.92 bar)|HCl(1.50×10^{-2}M),AgCl(sat)|Ag

9.4	**计算**298K 时半电池 $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ 的标准电极电势（单位：V）。 **注意：**所有步骤需写清楚。	16.0pt
9.5	在该分析过程中，步骤 5 的主要目的是什么？在答题纸上**选出** 正确的说法。	5.0pt
9.6	在答题纸上**写出** 步骤 7 中络合反应和返滴过程的离子方程式。	6.0pt
9.7	**计算** 该工厂废水中 Ni^{2+} 的浓度（单位：mg/L）。 **注意：**必须给出所有步骤。	25.0pt
9.8	在步骤 5 所获得的溶液中，通入 H_2S 气体至饱和，**计算**Ni^{2+} 沉淀的最小 pH 值。如果你未解出 **9.7** 题，可采用 20mg/L Ni^{2+} 样本进行本题的计算。 **注意：**必须给出所有步骤。	30.0pt

重金属离子的定量分析

9.1 (5.0 pt)

- ☐ 峰 1: Ni 的电化学还原/ 峰 2: Cu 的电化学还原
- ☐ 峰 1: Cu 的电化学还原 / 峰 2: Ni 的电化学还原
- ☐ 峰 1: Ni 的电化学还原/ 峰 2: Cu 的电化学氧化
- ☐ 峰 1: Ni 的电化学氧化/ 峰 2: Cu 的电化学氧化
- ☐ 峰 1: Cu 的电化学氧化 / 峰 2: Ni 的电化学氧化

9.2 (5.0 pt)

- ☐ 析出 NO
- ☐ 析出 NO_2
- ☐ 析出氮气
- ☐ 析出氧气
- ☐ 析出氢气

9.3 (8.0 pt)

写出计算过程:

扫描速率 = ... mV/s

9.4 (16.0 pt)

写出 计算过程:

标准电极电势 =.....V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Ni-Cu 合金薄膜修饰 Pt 丝
- ☐ Ni 薄膜修饰 Pt 丝
- ☐ 从 Cu-Ni 修饰的 Pt 丝上电化学脱除 Cu 和 Ni 至溶液中
- ☐ 从 Cu-Ni 修饰的 Pt 丝上电化学脱除 Cu 至溶液中
- ☐ 从 Cu-Ni 修饰的 Pt 丝上电化学脱除 Ni 至溶液中

A9-3

Chinese (China)

9.6 (6.0 pt)

络合反应:

返滴定反应:

9.7 (25.0 pt)

写出计算过程:

Ni^{2+} 浓度: ..... mg/L:

9.8 (30.0 pt)

写出计算过程:

最小 pH 值: .....