

质心化学 2019 冬令营（国初复习）入营测

by 质心化学教学团队

- 答题时间 3 小时。迟到超过半小时者不能进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。时间到，把试卷(背面朝上)放在桌面上，立即起立撤离考场。
- 试卷装订成册，不得拆散。不得用铅笔填写。
- 姓名、考号和所属学校必须写在首页左侧指定位置。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

Molar masses (atomic weights) quoted to the number of significant figures given here can be regarded as typical of most naturally occurring samples.

摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 Avogadro 常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Faraday 常数 $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 1 atm 101.325 KPa

姓名：
学校：

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	总分
赋分	10	6	9	15	17	13	9	9	12	100
得分										

第 1 题 (10 分)

作为最重要的肥料和化工原料的 N 源，氨的大规模工业合成在这将近一百年的时间里一直沿用 Haber-Bosch 方法，即在高温高压及催化剂条件下令 N_2 与氢气反应，从而实现化学固氮，即将化学反应性相对惰性的 N_2 转化成可方便进行后续反应的氨。固氮，无论是生物固氮法还是化学固氮法，一直是研究的前沿热点。目的是能很好的平衡清洁、节能、规模和经济性等几个工业生产的主要考量指标，而 Haber-Bosch 法显然在清洁与节能上有明显的短板。

最近报道的一系列 Li- N_2 电池的工作进展给固氮提供了新思路。其中一种简化的固氮理论模型可用以下三步来描述：

第一步：750K 电解熔融的 LiOH 生成金属 Li

第二步：Li 与 N_2 反应生成氮化物

第三步：氮化物与水反应重新生成 LiOH 并放出 NH_3

At 750 K	LiOH	Li	H ₂ O	O ₂
$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-446	+15.0	-268	+15.8
$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	+128	+63.7	+224	+236

Q1 (2') 写出第一步中的阳极反应和阴极反应；

Q2 (3') 计算第一步反应（配平时使所有系数取最小整数值）在 750K 时的标准 ΔH 、 ΔS 和 ΔG ；

Q3 (2') 计算第一步反应所需的电压，假设需要在理论电压上加 0.6V 电解反应才会以合理的速率进行；

Q4 (3') 在某次实验中，通 0.12A 电流 1000 秒，第一步 Li 的产率为 85.4%，后两步产率近似认为定量完成。则此次实验制得的 NH_3 的体积 (298K, 1atm) ？

第 2 题 (6 分)

某未知化合物 X 只含有碳、氧和氯三种元素。

实验一：在 80.0 °C 时，1.05 g X 样品在 1.00 L 容器中完全蒸发，测得此时气压为 0.307 atm。

实验二：将 0.3028 g X 样品加入到 100 mL 水中，充分搅拌使反应完全，而后短暂向溶液用氮气鼓泡后，用 0.2017 M NaOH 溶液滴定，达到酚酞终点时，消耗了 30.36 mL NaOH 溶液。

Q1 (2') X 的摩尔质量？

Q2 (2') 写出 X 的分子式，并画出合理的 Lewis 结构；

Q3 (2') 解释“短暂向溶液用 N₂ 鼓泡”这一步实验操作的用意和注意事项。

第 3 题 (9 分)

某混合溶液含 Cd²⁺和 Tl⁺，浓度均为 0.10 M。已知，H₂S 在水溶液中的饱和浓度为 0.10 M， $pK_{a1}=7.00$ ， $pK_{a2}=13.92$ ； $K_{sp}(\text{CdS}) = 1.0 \times 10^{-7}$ ， $K_{sp}(\text{Tl}_2\text{S}) = 6.0 \times 10^{-22}$ ， $K_{sp}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$ 。

Q1 (3') 控制溶液 pH=2.0，当向溶液通入 H₂S 至饱和，是否可使两种离子中的一种或两种都沉淀？

Q2 (3') 持续向溶液通入 H₂S 保持其饱和，欲使 99.9%的 Cd²⁺沉淀，应控制溶液 pH 值为多少？此时 Tl⁺是否发生沉淀？

Q3 (3') 0.010 mol CuS 固体能否溶于 1.0 dm³ 盐酸中？

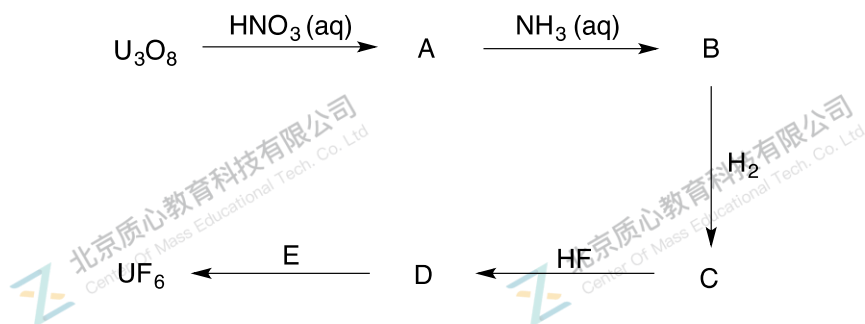
第 4 题 (15 分)

铀系元素 U 主要以 ^{238}U 的形式存在, 但制备原子弹时, 需要 ^{235}U 才能发生核聚变。富集 ^{235}U 是利用 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$ 的质量差, 采用气体扩散法或离心法区分两种同位素。所以第一步首先需要将天然 U 矿转化为 UF_6 。U 在化合物中的常见化合价为正四价或正六价。

Q1 (2') 试分析为了分离 U 的两种同位素, 为什么要将其先转化为 UF_6 ?

以下为一条从天然 U 矿 U_3O_8 制备 UF_6 的合成路径。其中:

- A: 为 XY_2 型离子化合物, 阳离子 X 为直线型, 阴离子 Y 为平面三角形;
B: 为 X_2Y 型离子化合物, 阳离子 X 为正四面体型, 分子质量 $624 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
C、D、E 均为二元化合物。E 分子构型为 T 型。



Q2 (3') 写出 A—E 的分子式; 离子化合物要标明正负离子的组成。

Q3 (2') 写出并配平由 U_3O_8 到 A, 以及由 A 到 B 的反应方程式。

Q4 (2') U 的金属有机化合物 $[\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ 有 D_{8h} 对称性, 即有 C_8 旋转轴, 和垂直于 C_8 轴的对称面 σ_h 。画出该物质的立体结构, 并判断 U 的化合价。

已知原子核的衰变反应是动力学一级反应, 遵循以下公式:

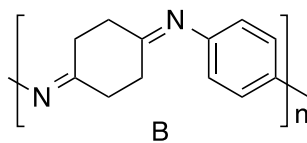
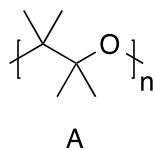
$$N = N_0 e^{-kt}$$

N 为现存未衰变的原子数, N_0 为初始原子数, t 为时间, k 为一级反应速率常数。其中 $k_{235} = 9.85 \times 10^{-10} \text{ year}^{-1}$, 中 $k_{238} = 1.55 \times 10^{-10} \text{ year}^{-1}$ 。假设创世之初 ^{235}U 和 ^{238}U 原子个数相等, 地壳中的 U 只以这两种同位素的形式存在, 精确原子质量: $^{238}\text{U} = 238.051 \text{ u}$; $^{235}\text{U} = 235.044 \text{ u}$; U 的相对原子质量为 238.029 u 。

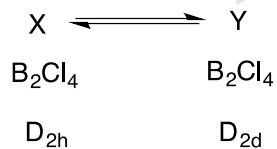
Q5 (6') 请估算地球的年龄。

第 5 题 (17 分)

Q1 (6') 分别写出制备以下高分子 A 和 B 的反应方程式。并标明催化剂类型 (酸 or 碱) 和聚合反应的类型。



Q2 (3') 四氯化二硼分子在液态时存在 X 和 Y 的平衡, 二者的分子式和对称性如下所示, X 的对称性高于 Y。1) 请写出四氯化二硼在碱性溶液中完全水解的反应方程式, 并配平。2) 画出 X 和 Y 的分子结构, 说明二者互为什么异构?



Q3 作为生物化学和无机化学的一个分支，生物无机化学常用合成与研究酶催化反应活性位点的模型化合物的方法来研究酶的催化化学。1981 年，美国科学家 Hagen 及其团队合成了第一个硫铁蛋白反应位点的模型化合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ 。

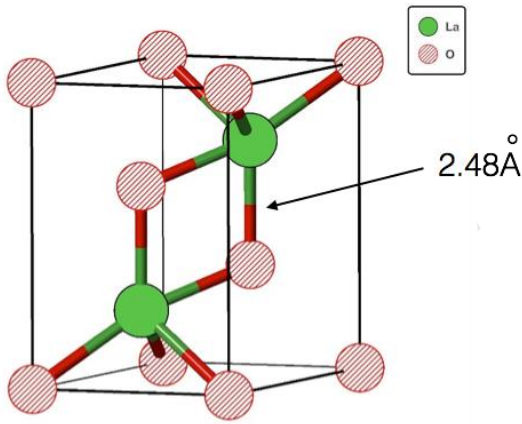
1) (3') 若 PhS^- 是弱场配体，请预测阴离子结构，画出中心 Fe 原子电子排布，并计算磁矩。

2) (2') $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ 和单质硫反应生成了 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SPh})_4]^{2-}$ 。写出并配平该离子反应方程式；画出新生成的“2Fe-2S”阴离子的立体结构。

3) (3') $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SPh})_4]^{2-}$ 在合适的反应溶剂中进一步转化成“4Fe-4S”立方核心结构的 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ 离子。写出并配平该离子反应方程式；画出“4Fe-4S”阴离子的立体结构。该离子中有几个 Fe(II)？

第 6 题 (13 分)

A 型 La_2O_3 晶体属于六方晶系，晶胞内的原子均已显示， $a = 3.94 \text{ \AA}$ ， $c = 6.13 \text{ \AA}$ 。已知 La 原子坐标为 $(1/3, 2/3, 0.23)$ 。

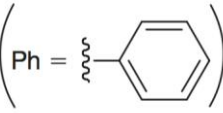


- Q1 (2') 画出 La_2O_3 晶胞沿着 c 轴的投影。
- Q2 (2') 当将 La 原子移至晶胞顶点，写出所有氧原子的坐标。
- Q3 (3') La_2O_3 晶胞中有几种化学环境的 O 原子？配位数分别是多少？
- Q4 (2') 计算所有类型 La-O 键键长。
- Q5 (2') 计算晶体的密度。
- Q6 (2') La 原子的配位数是多少？

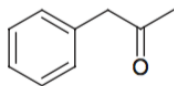
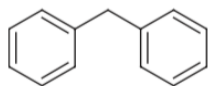
第 7 题 (8 分)

Q1 (2') 化合物 1-4 中酸性最强的 CH₂ 的 pK_a 值已在下表中给出:

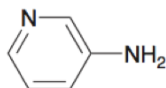
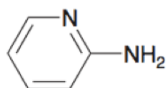
Acid	pK _a
CH ₃ COCH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃ , 1	14.1
PhCH ₂ CN, 2	21.9
PhCH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃ , 3	22.7
PhCH ₂ CON(CH ₃) ₂ , 4	26.6

(Ph = )

根据这些数据, 试分析, 以下两个化合物 5 和 6, 谁的酸性比较强? 并解释。



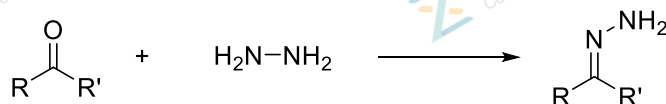
Q2 (3') 比较以下两个物质哪一个酸性更强? 并用共振结构解释。



Q3 (3') 请写出 C₅H₁₀ 所有同分异构体，要考虑构造与立体异构。

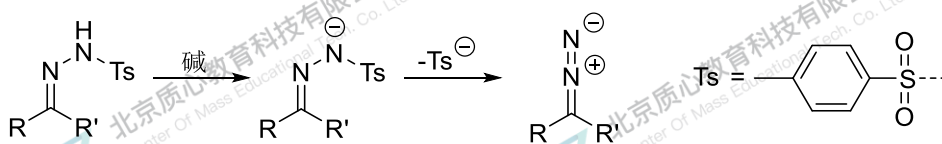
第 8 题 (9 分)

醛酮与肼反应脱水形成的化合物称为腙。腙在有机化学中具有十分广泛的用途。许多腙都具有较好的结晶性，而醛酮形成腙的反应是可逆的，因此可以先将醛酮转化为腙，然后利用重结晶进行分离提纯，然后在水解得到纯的醛酮化合物，同时还可以利用腙的熔点来鉴别不同的醛酮化合物。2,4-二硝基苯肼与醛酮形成的腙为暗红色，因此酸性 2,4-二硝基苯肼可以用来作为醛酮的显色剂。

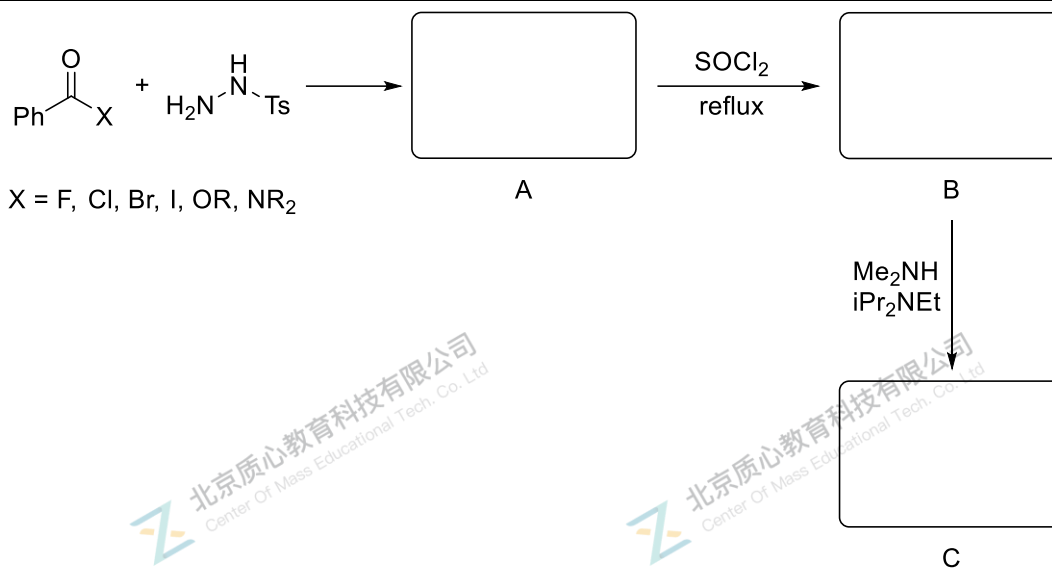


醛酮与带有离去基团的肼反应得到一类腙，这些腙在碱性条件下能够得到重氮化合物，是一类十分实用的在反应体系中原位产生不稳定的重氮化合物的方法。这些原位产生的重氮化合物能够进行一系列有用的化学转化。利用腙产生重氮化合物并进行后续转化正是目前有机化学方法学研究的热点领域之一。

这其中最常用的就是以对甲苯磺酰基作为离去基团的对甲苯磺酰腙。

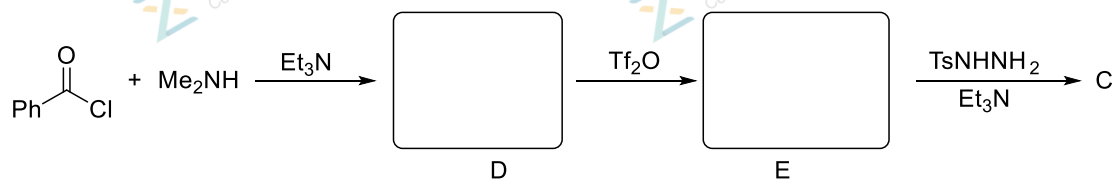


一般的对甲苯磺酰腙可以简单的通过醛酮与对甲苯磺酰肼直接反应得到。但当酰基碳上带有一些特殊的取代基，如卤素，烷氧基，胺基等离去基团时，这一方法得不到想要的腙类化合物，而是得到化合物 A。A 需要通过后续的转化才能得到想要的结构 C。



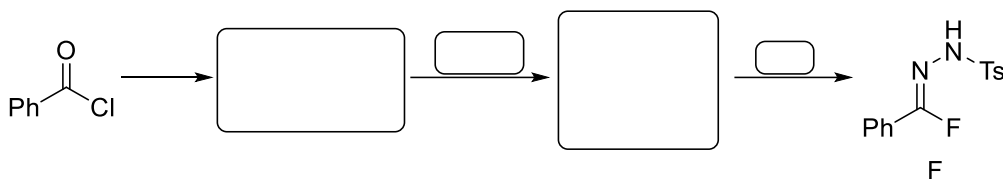
Q1 (3') 请写出化合物 **A**, **B**, **C** 的结构

化合物 **C** 还可以通过如下反应合成:



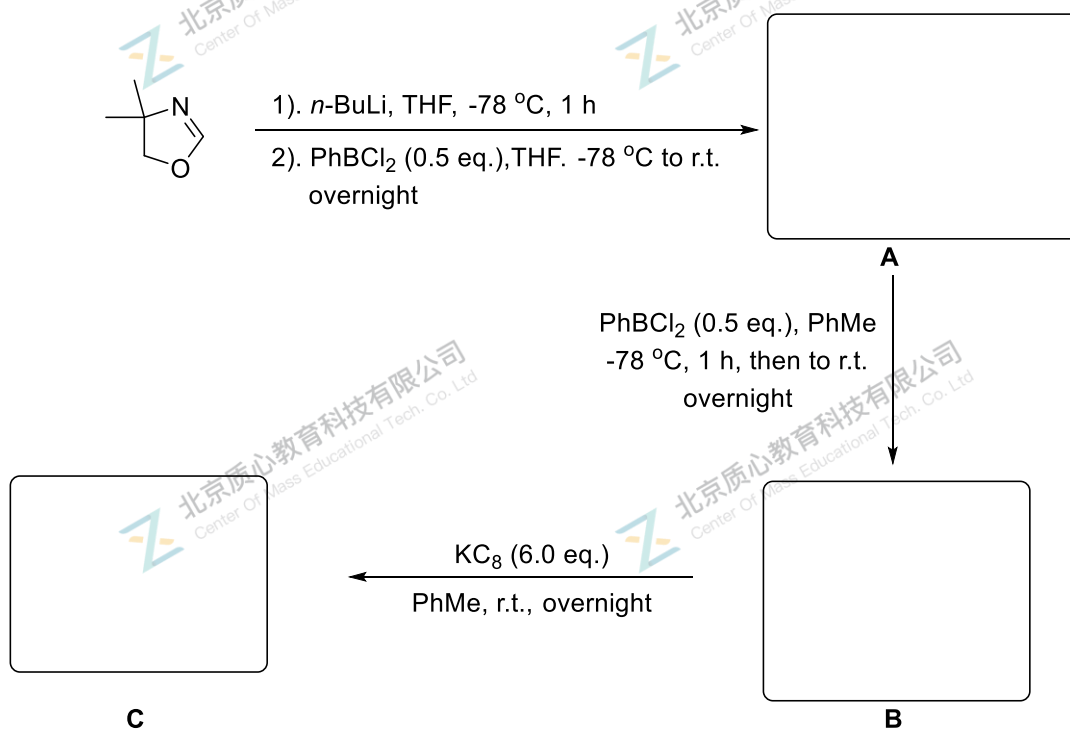
Q2 (2') 请写出化合物 **D** 和中间体 **E** 的结构, 已知 **E** 是一个离子化合物。

3. (4')请完善化合物 **F** 的合成路线，只需要给出主要的反应试剂即可。



第 9 题 (12 分)

某母核为 $C_2N_2B_2$ 的芳香化合物的合成路线如下所示，其中 **A** 是一个离子化合物，**B** 只有一个对称面。



Q1 (6') 请写出 A, B, C 的结构, 注意立体化学

Q2 (6') C 的性质非常活泼, 能够与各种试剂反应, 请写出以下各个反应的产物 D、E 和 F

