



Washington, D.C. • USA



# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

姓名:

参赛号: CHN

---

## 第 44 届国际化学奥林匹克理论考试题

2012 年 7 月 26 日 华盛顿

### 考试须知

- 在试卷的每一页写上你的姓名和参赛号。
- 本试卷含 8 道试题及周期表，共 49 页。
- 考试时间为 5 小时。在发出 **START** 指令后方可开始答题。
- 只能使用提供的笔和计算器。
- 所有答案必须写在指定的空框中。写在其他任何地方均不予评判。可在试卷背面打草稿。
- 需要时，将有关计算写在指定的空格中。只有同时示出计算过程，正确的答案才能得满分。
- 当完成解答后，将试答卷装入提供的信封，但不要封口。
- 当发出 **STOP** 指令后，必须停止解答。
- 经监考人员允许，方可离开座位。
- 若为了澄清表述而提出要求，可提供本试卷正式英文版本 (official English version)。

姓名:

参赛号: CHN

---

物理常量、计算公式及方程式

$$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{标准压强 } P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$$

$$\text{摄氏零度} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$\text{圆的方程: } x^2 + y^2 = r^2$$

$$\text{圆的面积: } \pi r^2$$

$$\text{圆的周长: } 2\pi r$$

$$\text{球的体积: } 4\pi r^3/3$$

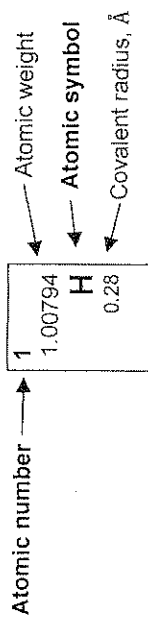
$$\text{球的面积: } 4\pi r^2$$

$$\text{Bragg 方程: } \sin \theta = n\lambda/2d$$

名:

参赛号: CHN

1	1.00794	H	0.28	2	4.00260	He	1.40
3	6.941	Li		5	10.811	B	0.89
4	9.01218	Be		6	12.011	C	0.77
11	22.9898	Na		13	26.9815	Al	
12	24.3050	Mg		14	28.0855	Si	1.17
19	39.0983	K		31	69.723	Ga	
20	40.078	Ca		32	72.61	Ge	
37	85.4678	Rb		49	114.818	In	
38	87.62	Sr		50	118.710	Sn	
55	132.905	Cs		81	204.383	Tl	
56	137.327	Ba		82	207.2	Pb	
87	(223.02)	Fr		113	(284)	Uut	
88	(226.03)	Ra	2.25	114	(289)	Fl	
89-103		Ac-Lr		115	(288)	Uup	
104	(261.11)	Rf		116	(292)	Lv	
105	(262.11)	Db		117	(294)	Uus	
106	(263.12)	Sg		118	(294)	Uuo	
107	(262.12)	Bh					
108	(265)	Hs					
109	(266)	Mt					
110	(271)	Ds					
111	(272)	Rg					
112	(285)	Cn					
113	(284)	Uut					
114	(289)	Fl					
115	(288)	Uup					
116	(292)	Lv					
117	(294)	Uus					
118	(294)	Uuo					



57	138.906	La	1.87	69	168.934	Tm	1.72
58	140.115	Ce	1.83	70	173.04	Yb	1.94
59	140.908	Pr	1.82	71	174.04	Lu	1.72
60	144.24	Nd	1.81	72	(260.1)	Lr	
61	144.91	Pm	1.83	73	(260.1)	Lr	
62	150.36	Sm	1.80	74	(260.1)	Lr	
63	151.965	Eu	2.04	75	(260.1)	Lr	
64	157.25	Gd	1.79	76	(260.1)	Lr	
65	158.925	Tb	1.76	77	(260.1)	Lr	
66	162.50	Dy	1.75	78	(260.1)	Lr	
67	164.930	Ho	1.74	79	(260.1)	Lr	
68	167.26	Er	1.73	80	(260.1)	Lr	
69	168.934	Tm	1.72	81	(260.1)	Lr	
70	173.04	Yb	1.94	82	(260.1)	Lr	
71	174.04	Lu	1.72	83	(260.1)	Lr	
72	(260.1)	Lr		84	(260.1)	Lr	
73	(260.1)	Lr		85	(260.1)	Lr	
74	(260.1)	Lr		86	(260.1)	Lr	
75	(260.1)	Lr		87	(260.1)	Lr	
76	(260.1)	Lr		88	(260.1)	Lr	
77	(260.1)	Lr		89	(260.1)	Lr	
78	(260.1)	Lr		90	(260.1)	Lr	
79	(260.1)	Lr		91	(260.1)	Lr	
80	(260.1)	Lr		92	(260.1)	Lr	
81	(260.1)	Lr		93	(260.1)	Lr	
82	(260.1)	Lr		94	(260.1)	Lr	
83	(260.1)	Lr		95	(260.1)	Lr	
84	(260.1)	Lr		96	(260.1)	Lr	
85	(260.1)	Lr		97	(260.1)	Lr	
86	(260.1)	Lr		98	(260.1)	Lr	
87	(260.1)	Lr		99	(260.1)	Lr	
88	(260.1)	Lr		100	(260.1)	Lr	
89	(260.1)	Lr		101	(260.1)	Lr	
90	(260.1)	Lr		102	(260.1)	Lr	
91	(260.1)	Lr		103	(260.1)	Lr	
92	(260.1)	Lr		104	(260.1)	Lr	
93	(260.1)	Lr		105	(260.1)	Lr	
94	(260.1)	Lr		106	(260.1)	Lr	
95	(260.1)	Lr		107	(260.1)	Lr	
96	(260.1)	Lr		108	(260.1)	Lr	
97	(260.1)	Lr		109	(260.1)	Lr	
98	(260.1)	Lr		110	(260.1)	Lr	
99	(260.1)	Lr		111	(260.1)	Lr	
100	(260.1)	Lr		112	(260.1)	Lr	
101	(260.1)	Lr		113	(260.1)	Lr	
102	(260.1)	Lr		114	(260.1)	Lr	
103	(260.1)	Lr		115	(260.1)	Lr	
104	(260.1)	Lr		116	(260.1)	Lr	
105	(260.1)	Lr		117	(260.1)	Lr	
106	(260.1)	Lr		118	(260.1)	Lr	
107	(260.1)	Lr		119	(260.1)	Lr	
108	(260.1)	Lr		120	(260.1)	Lr	
109	(260.1)	Lr		121	(260.1)	Lr	
110	(260.1)	Lr		122	(260.1)	Lr	
111	(260.1)	Lr		123	(260.1)	Lr	
112	(260.1)	Lr		124	(260.1)	Lr	
113	(260.1)	Lr		125	(260.1)	Lr	
114	(260.1)	Lr		126	(260.1)	Lr	
115	(260.1)	Lr		127	(260.1)	Lr	
116	(260.1)	Lr		128	(260.1)	Lr	
117	(260.1)	Lr		129	(260.1)	Lr	
118	(260.1)	Lr		130	(260.1)	Lr	
119	(260.1)	Lr		131	(260.1)	Lr	
120	(260.1)	Lr		132	(260.1)	Lr	
121	(260.1)	Lr		133	(260.1)	Lr	
122	(260.1)	Lr		134	(260.1)	Lr	
123	(260.1)	Lr		135	(260.1)	Lr	
124	(260.1)	Lr		136	(260.1)	Lr	
125	(260.1)	Lr		137	(260.1)	Lr	
126	(260.1)	Lr		138	(260.1)	Lr	
127	(260.1)	Lr		139	(260.1)	Lr	
128	(260.1)	Lr		140	(260.1)	Lr	
129	(260.1)	Lr		141	(260.1)	Lr	
130	(260.1)	Lr		142	(260.1)	Lr	
131	(260.1)	Lr		143	(260.1)	Lr	
132	(260.1)	Lr		144	(260.1)	Lr	
133	(260.1)	Lr		145	(260.1)	Lr	
134	(260.1)	Lr		146	(260.1)	Lr	
135	(260.1)	Lr		147	(260.1)	Lr	
136	(260.1)	Lr		148	(260.1)	Lr	
137	(260.1)	Lr		149	(260.1)	Lr	
138	(260.1)	Lr		150	(260.1)	Lr	
139	(260.1)	Lr		151	(260.1)	Lr	
140	(260.1)	Lr		152	(260.1)	Lr	
141	(260.1)	Lr		153	(260.1)	Lr	
142	(260.1)	Lr		154	(260.1)	Lr	
143	(260.1)	Lr		155	(260.1)	Lr	
144	(260.1)	Lr		156	(260.1)	Lr	
145	(260.1)	Lr		157	(260.1)	Lr	
146	(260.1)	Lr		158	(260.1)	Lr	
147	(260.1)	Lr		159	(260.1)	Lr	
148	(260.1)	Lr		160	(260.1)	Lr	
149	(260.1)	Lr		161	(260.1)	Lr	
150	(260.1)	Lr		162	(260.1)	Lr	
151	(260.1)	Lr		163	(260.1)	Lr	
152	(260.1)	Lr		164	(260.1)	Lr	
153	(260.1)	Lr		165	(260.1)	Lr	
154	(260.1)	Lr		166	(260.1)	Lr	
155	(260.1)	Lr		167	(260.1)	Lr	
156	(260.1)	Lr		168	(260.1)	Lr	
157	(260.1)	Lr		169	(260.1)	Lr	
158	(260.1)	Lr		170	(260.1)	Lr	
159	(260.1)	Lr		171	(260.1)	Lr	
160	(260.1)	Lr		172	(260.1)	Lr	
161	(260.1)	Lr		173	(260.1)	Lr	
162	(260.1)	Lr		174	(260.1)	Lr	
163	(260.1)	Lr		175	(260.1)	Lr	
164	(260.1)	Lr		176	(260.1)	Lr	
165	(260.1)	Lr		177	(260.1)	Lr	
166	(260.1)	Lr		178	(260.1)	Lr	
167	(260.1)	Lr		179	(260.1)	Lr	
168	(260.1)	Lr		180	(260.1)	Lr	
169	(260.1)	Lr		181	(260.1)	Lr	
170	(260.1)	Lr		182	(260.1)	Lr	
171	(260.1)	Lr		183	(260.1)	Lr	
172	(260.1)	Lr		184	(260.1)	Lr	
173	(260.1)	Lr		185	(260.1)	Lr	
174	(260.1)	Lr		186	(260.1)	Lr	
175	(260.1)	Lr		187	(260.1)	Lr	
176	(260.1)	Lr		188	(260.1)	Lr	
177	(260.1)	Lr		189	(260.1)	Lr	
178	(260.1)	Lr		190	(260.1)	Lr	
179	(260.1)	Lr		191	(260.1)	Lr	
180	(260.1)	Lr		192	(260.1)	Lr	
181	(260.1)	Lr		193	(260.1)	Lr	
182	(260.1)	Lr		194	(260.1)	Lr	
183	(260.1)	Lr		195	(260.1)	Lr	
184	(260.1)	Lr		196	(260.1)	Lr	
185	(260.1)	Lr		197	(260.1)	Lr	
186	(260.1)	Lr		198	(260.1)	Lr	
187	(260.1)	Lr		199	(260.1)	Lr	
188	(260.1)	Lr		200	(260.1)	Lr	
189	(260.1)	Lr		201	(260.1)	Lr	
190	(260.1)	Lr		202	(260.1)	Lr	
191	(260.1)	Lr		203	(260.1)	Lr	
192	(260.1)	Lr		204	(260.1)	Lr	
193	(260.1)	Lr		205	(260.1)	Lr	
194	(260.1)	Lr		206	(260.1)	Lr	
195	(260.1)	Lr		207	(260.1)	Lr	
196	(260.1)	Lr		208	(260.1)	Lr	
197	(260.1)	Lr		209	(260.1)	Lr	
198	(260.1)	Lr		210	(260.1)	Lr	
199	(260.1)	Lr		211	(260.1)	Lr	
200	(260.1)	Lr		212	(260.1)	Lr	
201	(260.1)	Lr		213	(260.1)	Lr	
202	(260.1)	Lr		214	(260.1)	Lr	
203	(260.1)	Lr		215	(260.1)	Lr	
204	(260.1)	Lr		216	(260.1)	Lr	
205	(260.1)	Lr		217	(260.1)	Lr	
206	(260.1)	Lr		218	(260.1)	Lr	
207	(260.1)	Lr		219	(260.1)	Lr	
208	(260.1)	Lr		220	(260.1)	Lr	
209	(260.1)	Lr		221	(260.1)	Lr	
210	(260.1)	Lr		222	(260.1)	Lr	
211	(260.1)	Lr		223	(260.1)	Lr	
212	(260.1)	Lr		224	(260.1)	Lr	
213	(260.1)	Lr		225	(260.1)	Lr	
214	(260.1)	Lr		226	(260.1)	Lr	
215	(260.1)	Lr		227	(260.1)		

姓名:

参赛号: CHN

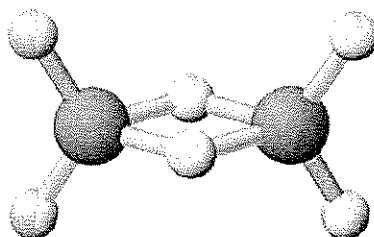
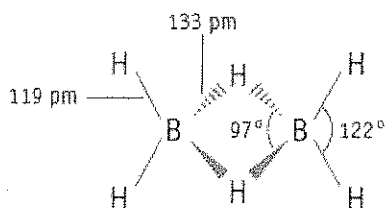
## 第1题

占总分的7.5%

a-i	a-ii	a-iii	b	c	第1题	
4	2	2	2	10	20	7.5%

## a. 硼的氢化物及其他硼化合物

关于硼氢化合物（或硼烷）的化学由Alfred Stock (1876-1946) 首创。通式为 $B_xH_y$ 的20余种中性硼烷分子已被表征。最简单的硼烷是二硼烷（ $B_2H_6$ ）。



i. 利用下面的数据导出另两种硼氢化合物（A和B）的分子式。

Substance 物质	State (25 °C, 1 bar) 状态	Mass Percent Boron 硼的质量百分数	Molar mass (g/mol) 摩尔质量
A	Liquid 液态	83.1	65.1
B	Solid 固态	88.5	122.2

A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

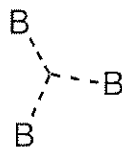
姓名:

参赛号: CHN

ii. William Lipscomb 因在“阐明化学键问题的硼烷结构研究”中的贡献而于1976年荣获诺贝尔化学奖。他认识到, 在所有硼烷中, 每个B原子至少与1个H原子形成正常的二电子键。但是, 除此之外也形成其他几种键型。他提出用 *styx* 数字化来描述硼烷的结构。其中:

*s* 是分子中 B-H-B 桥键的数目

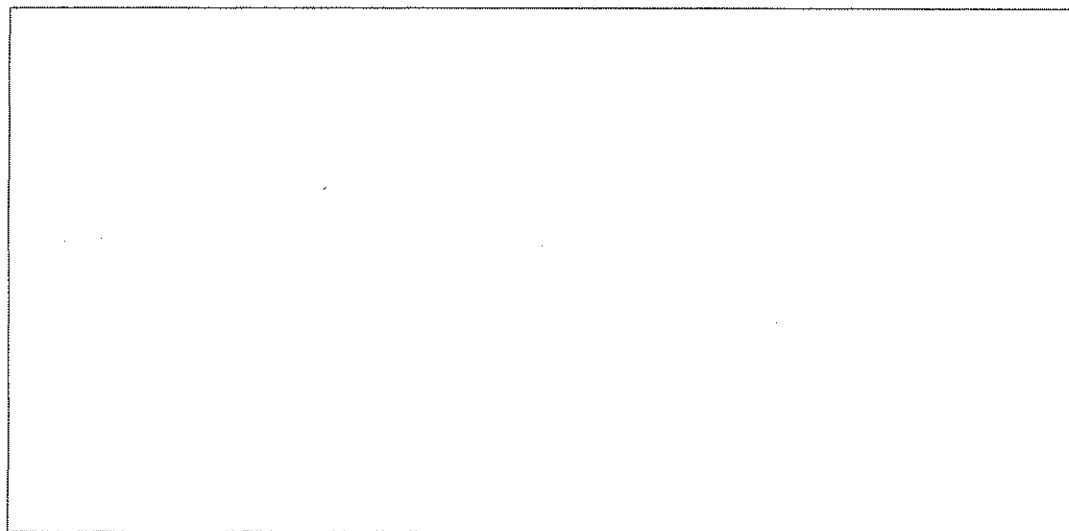
*t* 是分子中三中心 BBB 键的数目



*y* 是分子中二中心 B-B 键的数目

*x* 是分子中 BH<sub>2</sub> 基团的数目

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的 *styx* 数字表示为 2002。B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 的数字表示为 4012, 画出其结构。

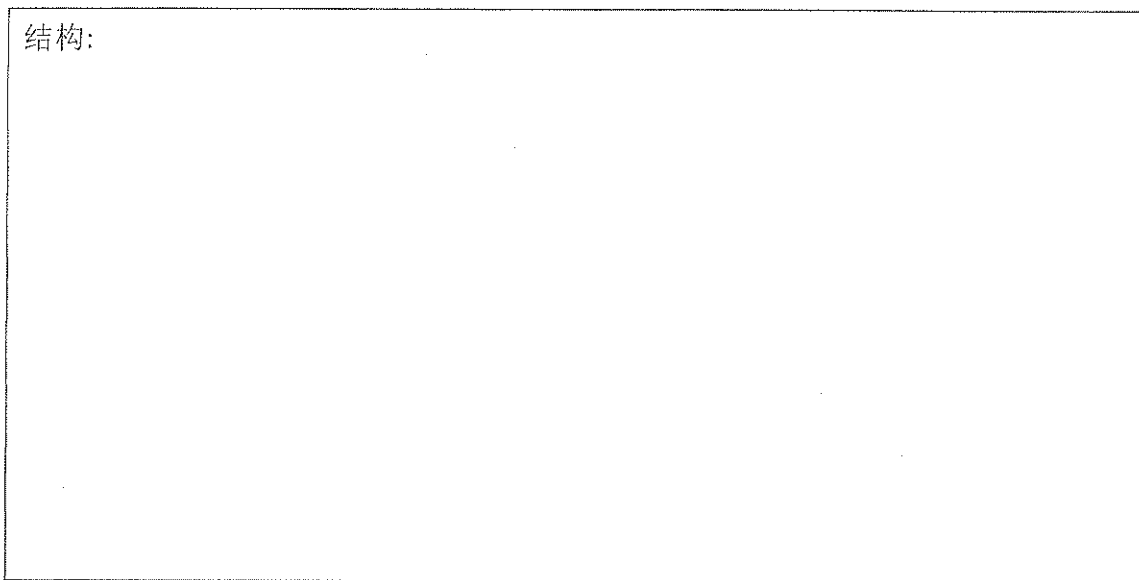


姓名:

参赛号: CHN

iii. 一个硼基化合物由硼、碳、氯和氧组成 ( $B_4CCl_6O$ )。谱学测定结果表明, 该分子中存在两类硼原子, 分别形成四面体和平面三角形, 二者之比为1:3。谱学测定结果也与CO间有三重键吻合。已知该化合物的分子式为 $B_4CCl_6O$ 。画出该分子的结构。

结构:



姓名:

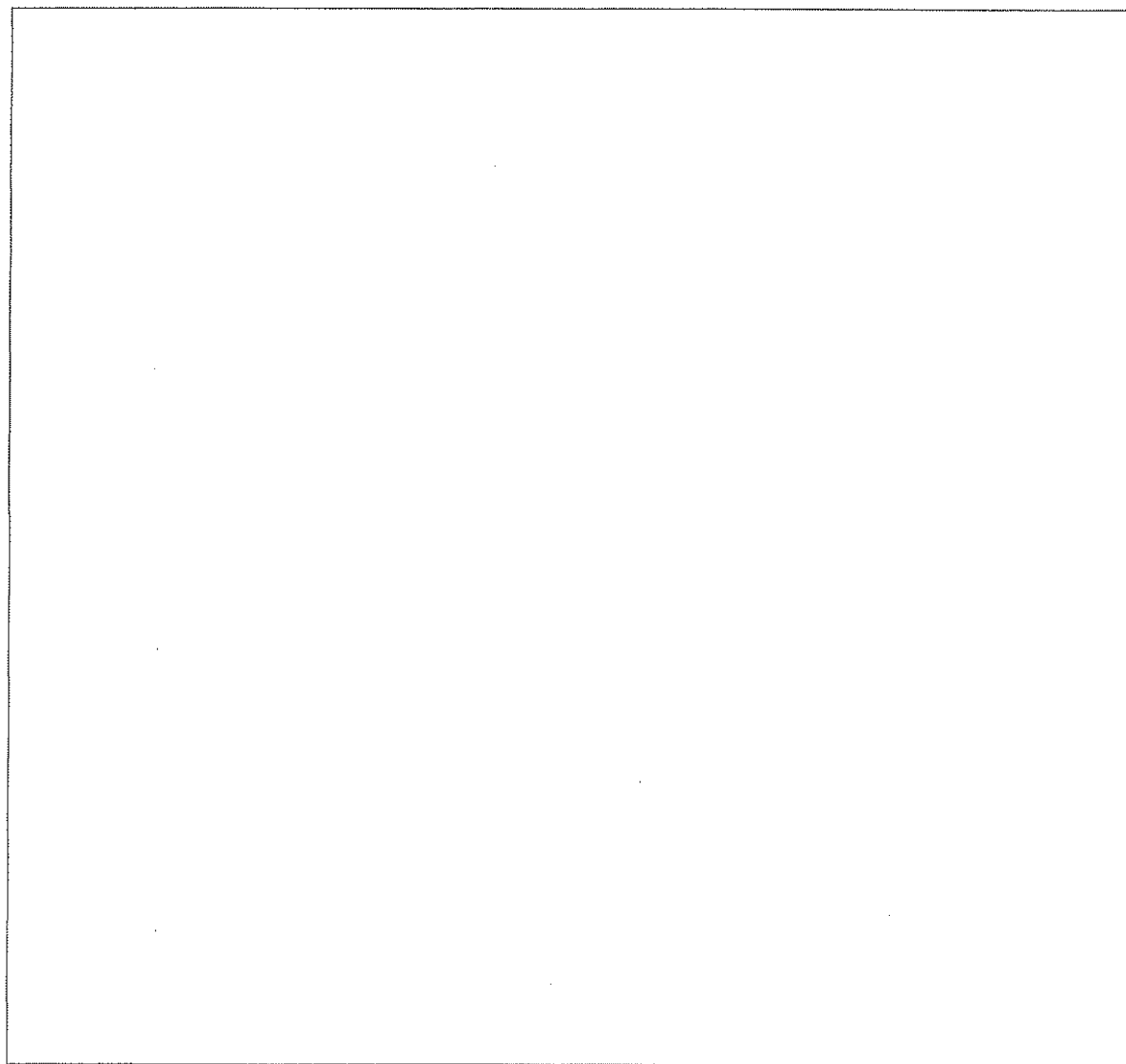
参赛号: CHN- 1

**b. 硼化合物的热化学**

应用下列信息, 估算 $B_2Cl_4$ 中B-B单键的解离焓:

键	键解离焓(kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

化合物	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



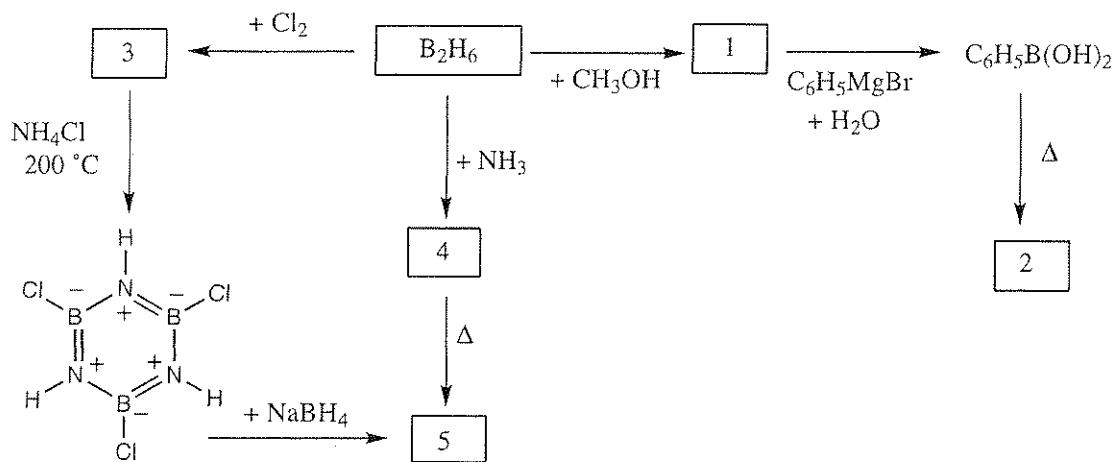


姓名:

参赛号: CHN-

c. 二硼烷化学

给出下面路线中每种编号的化合物结构。每种编号的化合物都是含硼化合物。



注意:

- 化合物 5 的沸点是  $55^\circ C$ 。
- 所有反应中的试剂均是过量的。
- $0.312\text{ g}$  化合物 2 溶于  $25.0\text{ g}$  苯中, 凝固点下降  $0.205^\circ C$ 。苯的凝固点下降常数为  $5.12^\circ C/(mol\text{ kg}^{-1})$ 。

姓名:

参赛号: CHN

编号	化合物的分子结构
1	
2	
3	
4	
5	

姓名:

参赛号: CHN

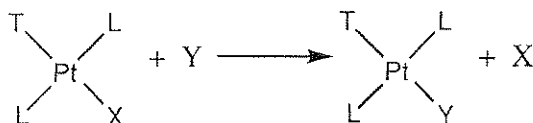
第2题

占总分的7.8%

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	第2题	7.8%
4	4	6	1	5	20	

## a. Pt(II)化合物, 异构体, 以及反位效应

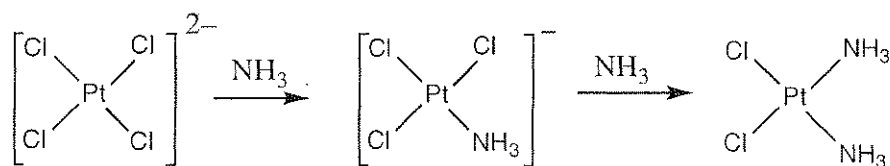
铂和第10族其他金属形成平面正方形配合物, 这些配合物的反应机理已被广泛研究。例如, 已经知道这些配合物的取代反应以保持 (retention) 立体化学的方式进行。



我们还知道, X配体被Y配体取代的速率取决于与X配体对位的T配体的性质。这被称作“反位效应” (the **trans effect**)。当T配体属于下列分子或离子中的一种时, 其对位的配体被取代的速率从左至右依次降低。



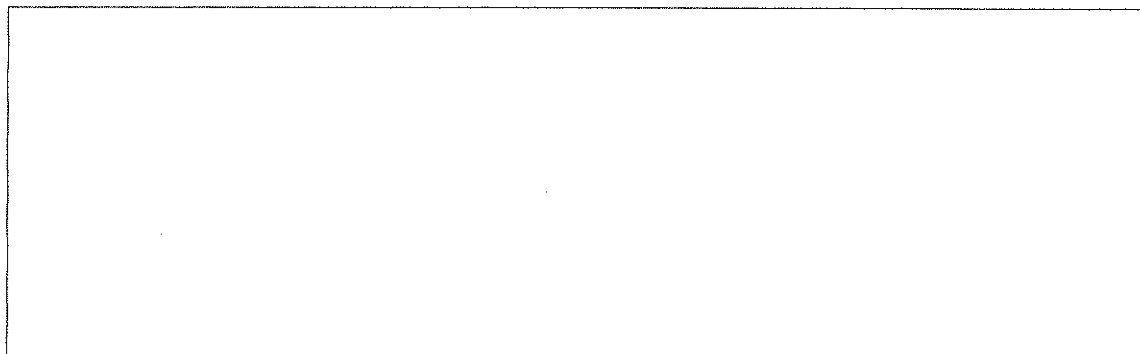
顺式 (*cis*-) 和反式 (*trans*-) 配合物  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  的制备取决于反位影响 (the *trans* affect)。其顺式异构体是一种通常被称作“顺铂”的癌症化疗药物, 其制备涉及了  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  与氨 (ammonia) 的反应。



姓名:

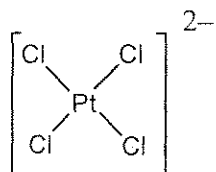
参赛号: CHN

i. 画出化学式为Pt(py)(NH<sub>3</sub>)BrCl的平面正方形Pt(II)化合物所有可能的立体异构体(其中 py 代表吡啶, pyridine, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)。

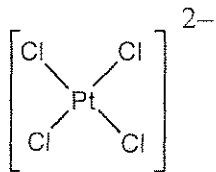


ii. 写出在水溶液中以PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>3</sub>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>为试剂制备[Pt(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]的每个立体异构体的反应流程, 包括中间产物, 如果有的话。这些反应的动力学受反位效应的控制。

顺式异构体:



反式异构体:

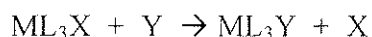


姓名:

参赛号: CHN

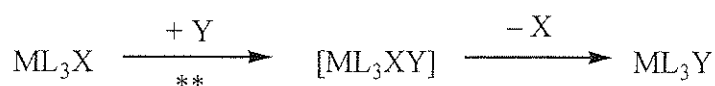
b. 平面正方形配合物取代反应的动力学研究

在平面正方形配合物中, X配体被Y取代反应



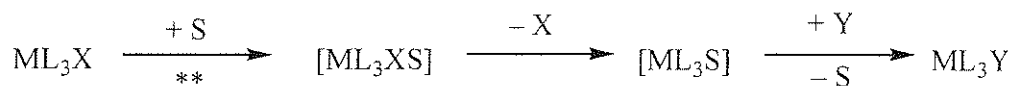
可能以下列二种途径之一或两个途径同时进行:

- **直接取代反应:** 外来配体Y与中心金属原子相连生成一种五配位配合物, 然后迅速消除一个X配体形成产物 $\text{ML}_3\text{Y}$ 。



\*\* = 决速步骤, 速率常数 =  $k_Y$

- **溶剂辅助的取代反应:** 一个溶剂分子S与中心金属原子连接生成 $\text{ML}_3\text{XS}$ , 消除一个X配体生成 $\text{ML}_3\text{S}$ , Y再快速置换S生成 $\text{ML}_3\text{Y}$ 。



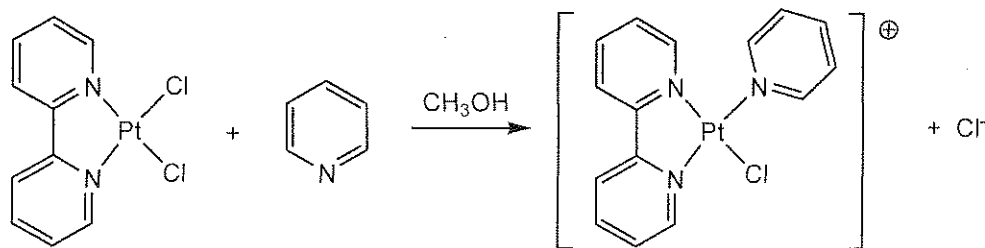
\*\* = 决速步骤, 速率常数 =  $k_S$

这类取代反应的总速率方程为

$$\text{速率} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

当 $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$ 时, 速率 =  $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ 。

$k_S$ 和 $k_Y$ 的数值取决于所用的反应物和溶剂。下面的例子是平面正方形 $\text{Pt(II)}$ 配合物 $\text{ML}_2\text{X}_2$ 中的配体 $\text{Cl}^-$ 被吡啶( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )所置换。(上面的 $\text{ML}_3\text{X}$ 流程适用于 $\text{ML}_2\text{X}_2$ )。



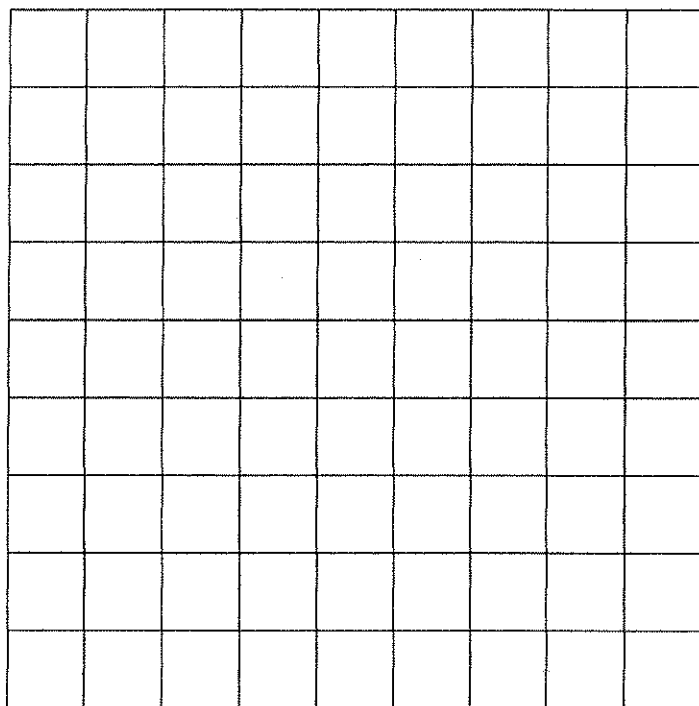
下表给出了在甲醇中 $25^\circ\text{C}$ 下的反应数据, 其中吡啶的浓度 ( $[\text{pyridine}]$ ) 远大于铂配合物的浓度。

姓名:

参赛号: CHN

吡啶浓度 (mol/L)	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0.122	$7.20 \times 10^{-4}$
0.061	$3.45 \times 10^{-4}$
0.030	$1.75 \times 10^{-4}$

i. 计算 $k_s$ 和 $k_v$ 的数值，给出每个常数的合适单位。如果你愿意，可以利用下面给出的方格。



姓名:

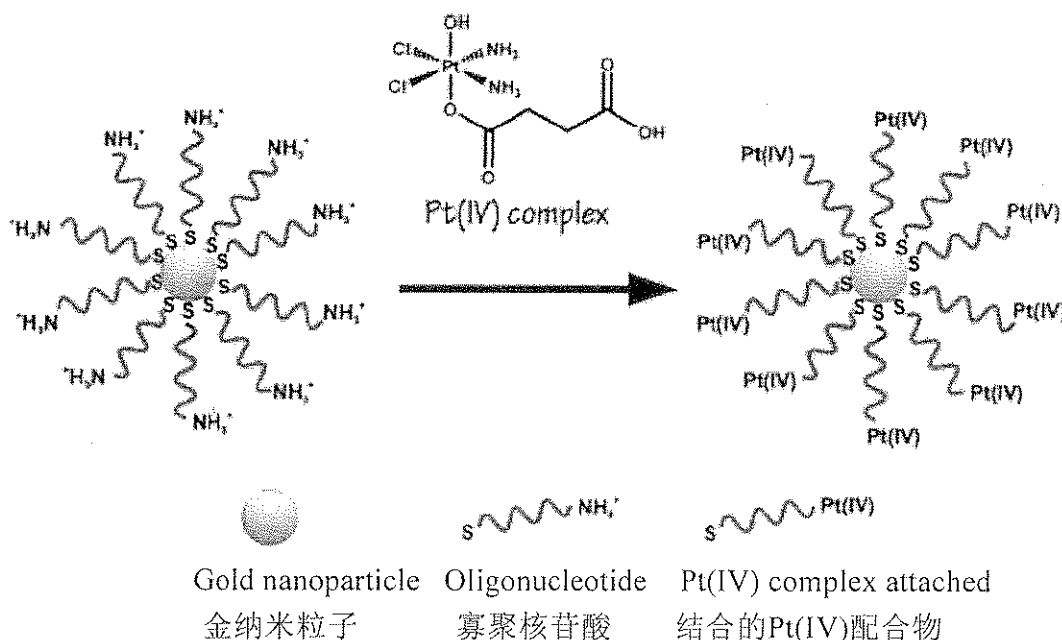
参赛号: CHN-

ii. 当吡啶浓度[pyridine] = 0.10 mol/L, 下面哪个陈述是正确的? (在正确答案前的方格内打勾。)

<input type="checkbox"/>	大多数吡啶产物是通过溶剂辅助取代途径( $k_s$ )生成的。
<input type="checkbox"/>	大多数吡啶产物是通过直接取代途径( $k_Y$ )生成的。
<input type="checkbox"/>	通过两种途径生成的产物的量相当。
<input type="checkbox"/>	无法得出关于两种途径生成产物相对量的结论。

c. 一种化疗药物制剂

为了更好地将顺铂导向癌细胞, 麻省理工学院 (MIT) Lippard教授的研究组将一种Pt(IV)配合物通过寡聚核苷酸键合到金纳米粒子上。



他们的实验中所用的金纳米粒子的直径为13纳米。每个金纳米粒子上键合了90个寡聚核苷酸基团, 其中98%的寡聚核苷酸基团结合到Pt(IV)配合物。假设以金纳米粒子---Pt(IV)配合物制剂处理癌细胞实验所用的反应器的体积为1.0 mL, 其中以Pt原子计量的浓度为 $1.0 \times 10^{-6}$  M。请计算该实验中所用的金和铂的质量。(金的密度为 $19.3 \text{ g/cm}^3$ )

姓名:

参赛号: CHN

---

铂的质量

金的质量



姓名:

参赛号: CHN

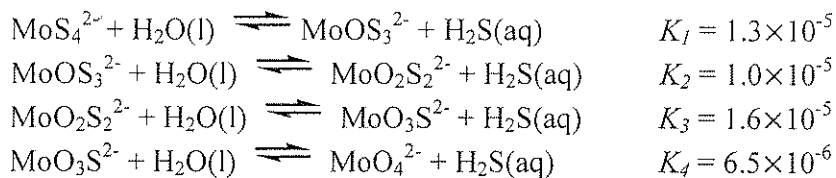
第 3 题

占总分的 7.5 %

a	b	c-i	c-ii	第 3 题	
4	12	6	12	34	7.5%

硫代钼酸根离子源于钼酸根离子  $\text{MoO}_4^{2-}$  中 O 原子被 S 原子所取代。自然界中, 在黑海深水中发现有硫代钼酸根离子, 硫酸盐经生物还原生成  $\text{H}_2\text{S}$ 。钼酸根离子转化为硫代钼酸根离子导致从海水到海底矿床可溶性的 Mo 迅速减少, 耗尽海洋中作为生命必需的微量元素 Mo。

在稀溶液中, 下面的可逆反应控制着钼酸根和硫代钼酸根离子的相对浓度。



a. 若平衡时溶液中含有  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$   $\text{MoO}_4^{2-}$  和  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$   $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ , 则  $\text{MoS}_4^{2-}$  的浓度是多少?

姓名:

参赛号: CHN-

含有  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{MoOS}_3^{2-}$  和  $\text{MoS}_4^{2-}$  的溶液在可见光波长区间 395 和 468nm 出现吸收峰。其它离子和  $\text{H}_2\text{S}$  在可见光波长区的吸收可以忽略。离子在这两个波长下的摩尔吸光度 (molar absorptivities,  $\epsilon$ ) 列于下表:

	$\epsilon$ (468 nm, L $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$ (395 nm, L $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. 非平衡态溶液含有  $\text{MoS}_4^{2-}$ 、 $\text{MoOS}_3^{2-}$  和  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  的混合物但没有其他含 Mo 物质, Mo 的总浓度为  $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。在 10.0 cm 吸收池中, 溶液在 486 nm 的吸光度为 0.365 而在 395 nm 的吸光度为 0.213。计算混合物中三种含 Mo 阴离子的浓度。

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

姓名:

参赛号: CHN-

c. 初始浓度为  $2.0 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoS}_4^{2-}$  溶液在封闭体系中水解,  $\text{H}_2\text{S}$  产物增加直至达到平衡。计算  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  最后的平衡浓度和 5 种含 Mo 阴离子 (即  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  和  $\text{MoS}_4^{2-}$ ) 的浓度。忽略  $\text{H}_2\text{S}$  在一定 pH 条件下电离为  $\text{HS}^-$  的可能性。(1/3 分数分配给 6 个与题设相关的独立的方程式, 2/3 分数分配给正确的浓度结果)。

i. 写出确定体系的 6 个独立的方程式。



姓名:

参赛号: CHN-

ii. 计算 6 个浓度的近似值, 结果保留两位有效数字。

$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

姓名:

参赛号: CHN-

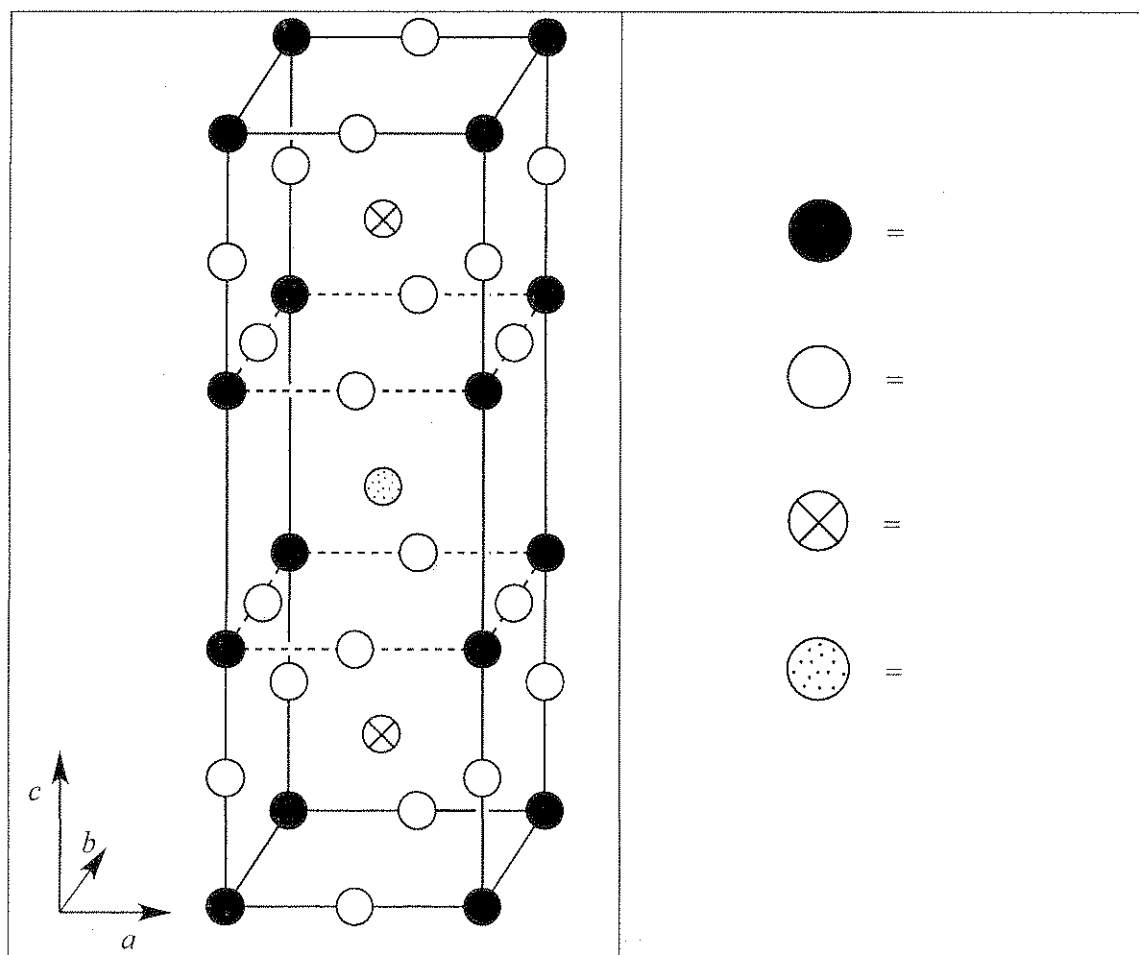
第 4 题

占总分的 7.8%

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	第 4 题	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

20 世纪 80 年代, 发现一类陶瓷材料在异常高的 90 K 具有超导性。这样的材料含有钇、钡、铜和氧元素并被称作“YBCO”。它具有  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  的表观组成, 但其实际组成根据其化学式  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ) 是可变的。

a. 下面示出了 YBCO 理想晶体的一个晶胞。确定该结构图中各种圆圈 (球) 分别表示哪一种原子。



姓名:

参赛号: CHN

实际上, 其真实结构属于正交晶系 ( $a \neq b \neq c$ ), 但接近于四方晶系,  $a \approx b \approx (c/3)$ 。

b. 用 X-射线衍射法 (Cu  $K\alpha$  射线,  $\lambda = 154.2 \text{ pm}$ ) 测定  $\delta = 0.25$  的 YBCO 样品。在  $2\theta = 7.450^\circ$  处观察到最小衍射角。假设  $a = b = (c/3)$ , 计算  $a$  和  $c$  的值。

$a =$

$c =$

c. 估算此 YBCO 样品 ( $\delta = 0.25$ ) 的密度, 单位以  $\text{g cm}^{-3}$  表示。如果你在(b)中没有得到  $a$  和  $c$  的值, 就用  $a = 500 \text{ pm}$ ,  $c = 1500 \text{ pm}$  来进行计算。

密度 =

姓名:

参赛号: CHN

d. 当 YBCO 溶解于 1.0 M HCl 溶液中, 观察到有气泡产生 (经气相色谱检测, 确认该气体为  $O_2$ )。将该溶液煮沸 10 min 以去除溶解的气体后, 与过量的 KI 溶液反应, 溶液变为棕黄色。所得溶液可用硫代硫酸钠溶液滴定, 以淀粉为指示剂, 达到终点。若 YBCO 在氩气保护下被直接加入到 KI 和 HCl 的浓度均为 1.0 M 的溶液中, 溶液变为黄棕色, 但观察不到气体产生。

i. 写出固体  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  溶于 HCl 溶液发生反应并产生  $O_2$  的配平的总离子方程式 (net ionic equation)。

ii. 写出(i)中所得溶液除去溶解氧后, 在酸性介质中与过量 KI 反应的配平的总离子方程式 (net ionic equation)。

姓名:

参赛号: CHN

iii. 写出(ii)中所得溶液以硫代硫酸根 ( $S_2O_3^{2-}$ ) 滴定时发生反应的配平的总离子方程式 (net ionic equation)。

iv. 写出  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  固体在氩气气氛下溶于含有过量 KI 的 HCl 溶液发生反应的配平的总离子方程式 (net ionic equation)。



姓名:

参赛号: CHN

e. 制备了两份相同的 YBCO 样品, 其  $\delta$  值未知。将第一份样品溶解于 5 mL 1.0 M HCl 溶液中, 产生  $O_2$ 。将溶液煮沸除去气体后冷却, 并在氩气气氛下加入 10 mL 0.7 M KI 溶液, 以  $S_2O_3^{2-}$  溶液滴定, 以淀粉为指示剂, 达到终点时消耗  $1.542 \times 10^{-4}$  mol  $S_2O_3^{2-}$ 。第二份样品在氩气气氛下被直接加入到 7 mL 含有 1.0 M KI 和 0.7 M HCl 的溶液中, 以  $S_2O_3^{2-}$  溶液滴定, 达到终点时消耗  $1.696 \times 10^{-4}$  mol  $S_2O_3^{2-}$ 。

i. 计算每份 YBCO 样品中 Cu 的摩尔数。

ii. 计算这些 YBCO 样品的  $\delta$  值。

$\delta =$

姓名:

参赛号: CHN

第 5 题

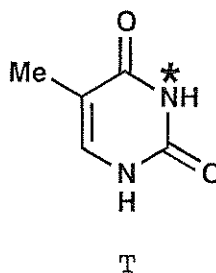
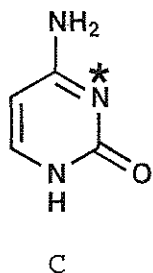
占总分的 7.0 %

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	第 5 题	7.0%
2	4	4	2	12	6	4	34	

脱氧核糖核酸 (DNA) 是一种重要的生物分子。这道题是关于 DNA 分子结构修饰方法的问题。DNA 分子结构可以经自然界和人为设计的方法进行修饰。

a. 仔细考虑嘧啶类碱 (pyrimidine): 胞嘧啶 (cytosine, C) 和胸腺嘧啶 (thymine, T)。在这两个碱中, 其中一个碱上的 N-3 原子 (带\*的) 是单链 DNA 烷基化反应常见的亲核位点, 而另一个则不是。

i. 从 C 和 T 中选出 (圈出) 具有更强亲核性 N-3 原子的分子。



(i)

C

T

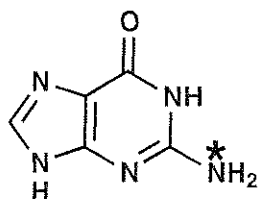
ii. 画出你所选分子的两个互补的共振结构来说明答案的合理性, 在所画共振结构中标出所有原子上的非零形式电荷。

(ii)

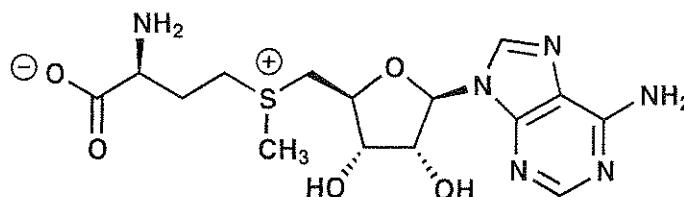
姓名:

参赛号: CHN-

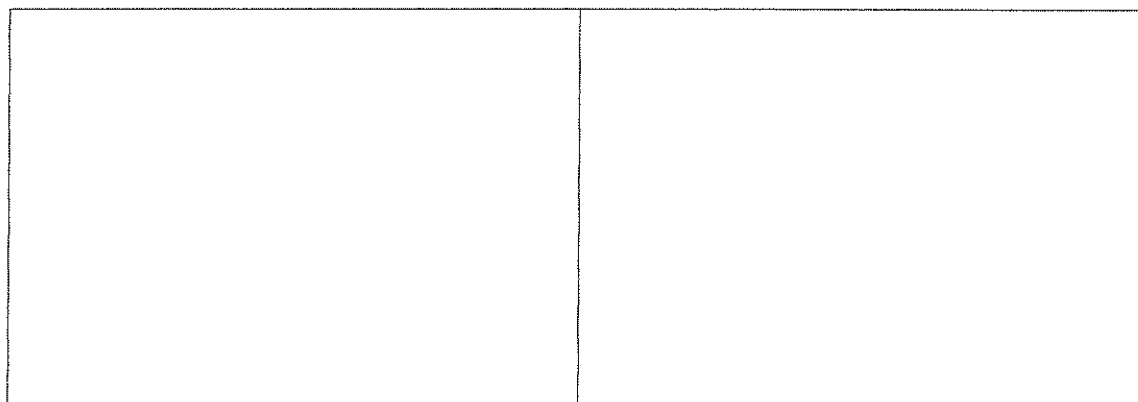
b. 自然界里一种常见的 DNA 结构修饰的方法是 S-腺苷甲硫氨酸 (S-adenosyl methionine, SAM) 对鸟嘌呤 (guanine, G) 中\*位置的甲基化。画出鸟嘌呤和 S-腺苷甲硫氨酸(SAM) 反应生成的两种产物的结构。



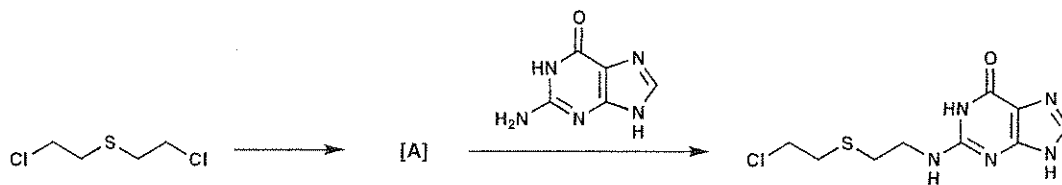
G



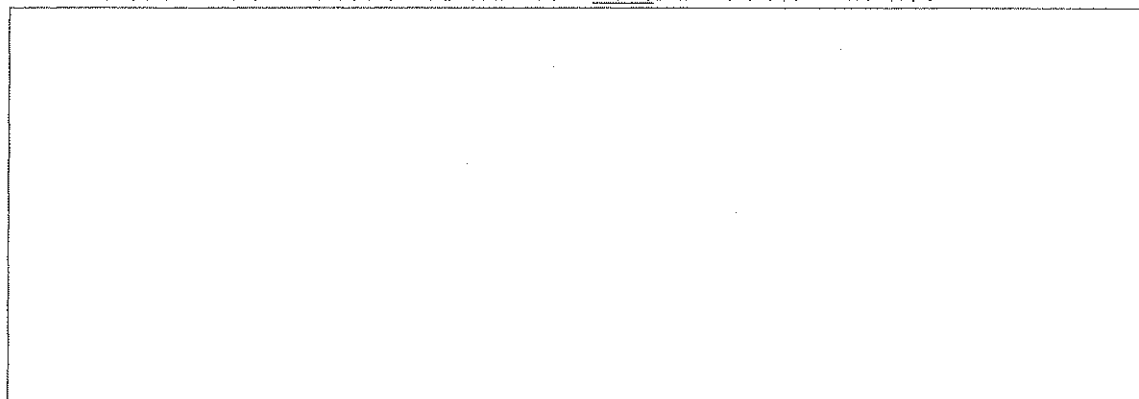
SAM



c. 芥子气是早期人工合成的 DNA 烷基化试剂之一。



芥子气参与反应的方式是首先经分子内的反应生成中间体 A，中间体 A 再直接将 DNA 烷基化生成如上图所示的核酸产物。画出反应中间体 A 的结构。

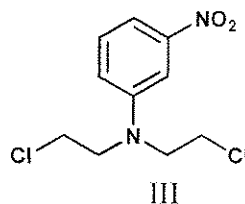
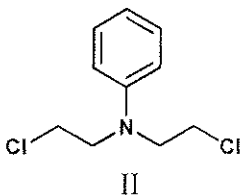
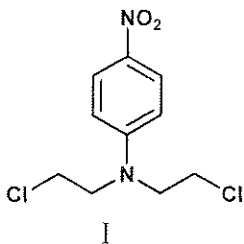


姓名:

参赛号: CHN.

d. 含氮芥末物质参与反应的途径与 c 中含硫芥子气参与反应的途径相同。这类化合物的反应活性由于与氮原子上第三个取代基有关, 因而可以进行修饰调节。含氮芥末物质的反应活性随着中心氮原子的亲核性的增强而提高。从下列每组含氮芥末物质中选出反应活性最高的和最低的化合物。

i.



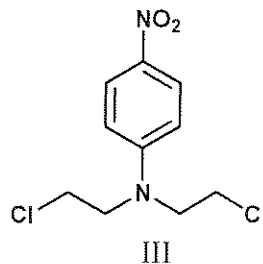
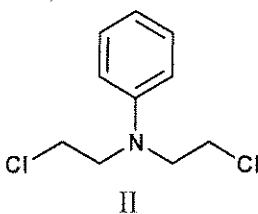
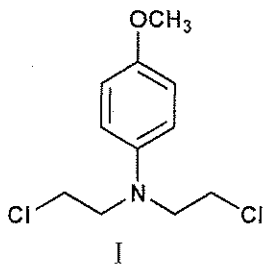
**MOST REACTIVE:**

反应活性最高的:

**LEAST REACTIVE:**

反应活性最低的:

ii.



**MOST REACTIVE:**

反应活性最高的:

**LEAST REACTIVE:**

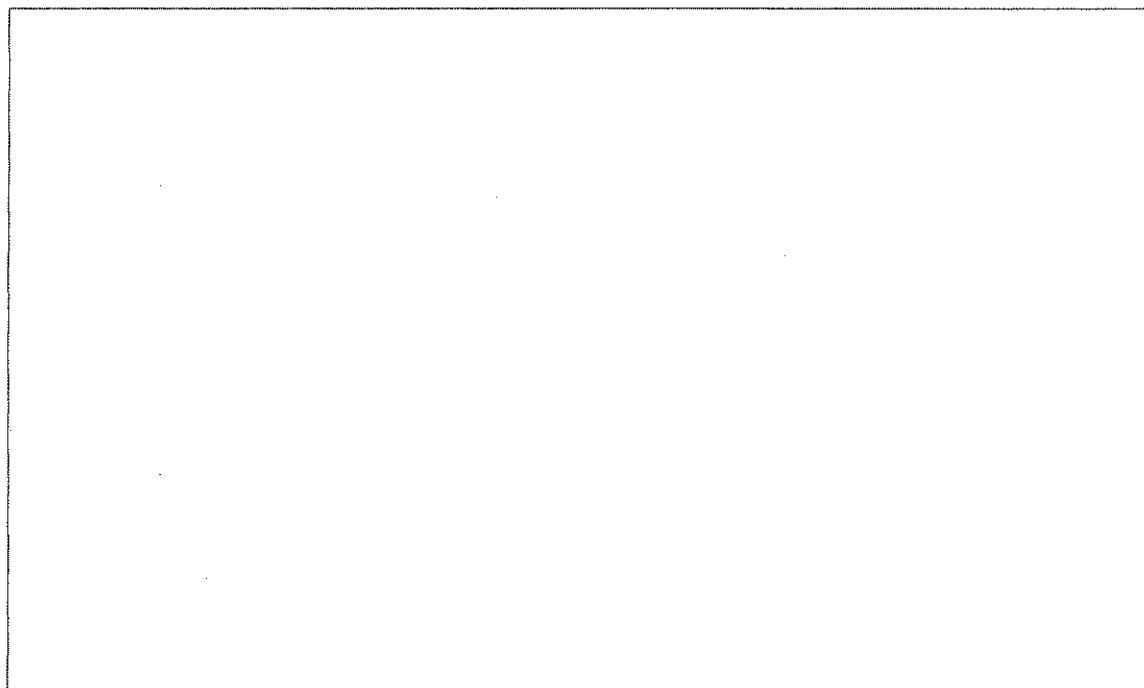
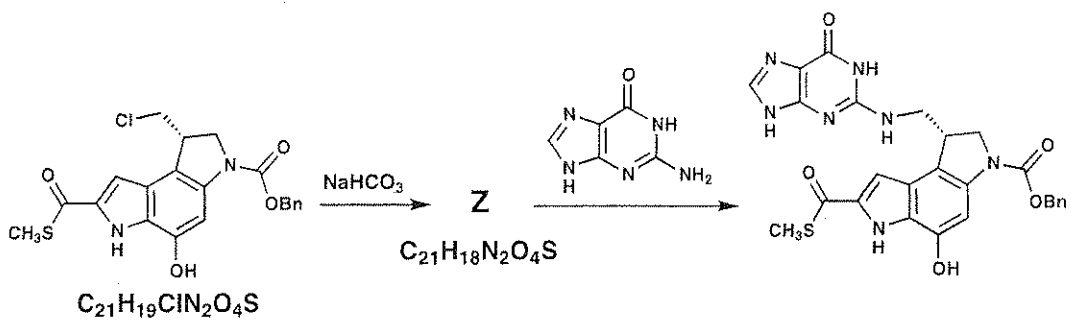
反应活性最低的:



姓名:

参赛号: CHN-

f. 为了研究 duocarmycins 的作用方式, 合成了与之相关的小分子化合物。下图所示的硫酯就是一例。画出反应中间体 Z 的结构。



姓名:

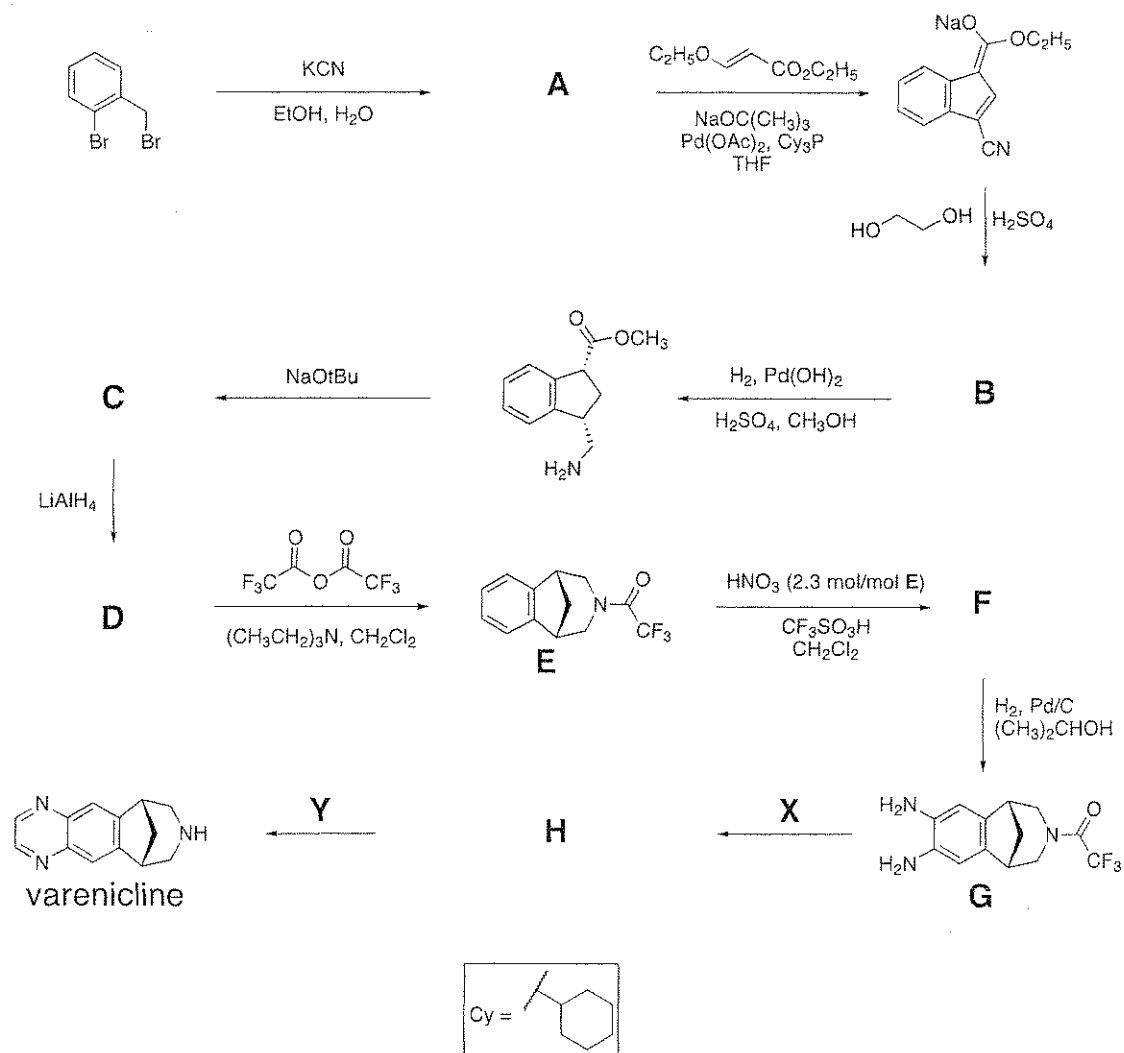
参赛号: CHN

第 6 题

占总分的 6.6 %

a	b	c	d	第 6 题	
2	4	6	8	20	6.6%

Varenicline 是一种用于戒烟的口服药物, 可通过如下路线合成。A – H 所代表的化合物是电中性的可分离物种。

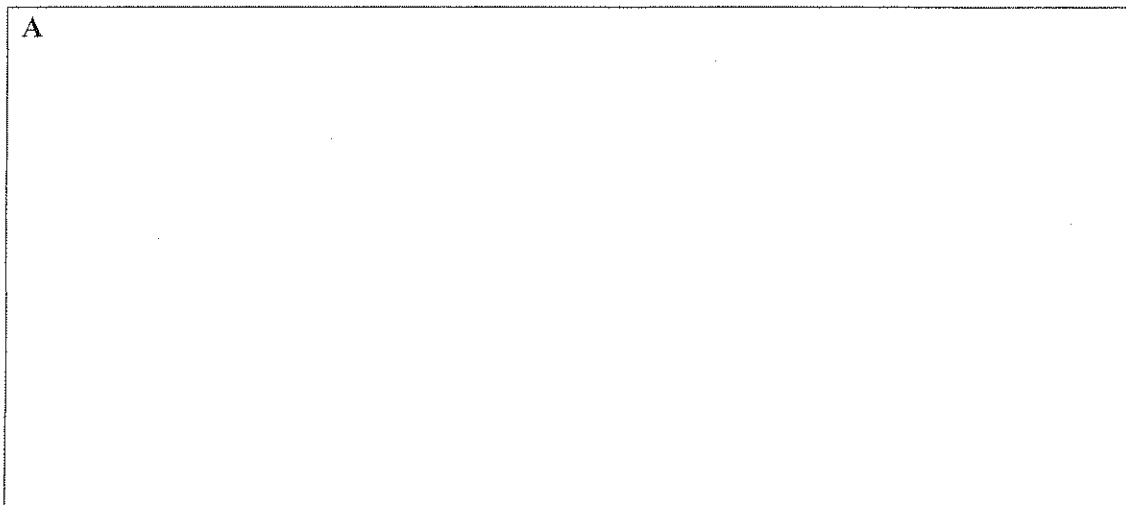


姓名:

参赛号: CHN-

---

a. 画出化合物 A 的结构。

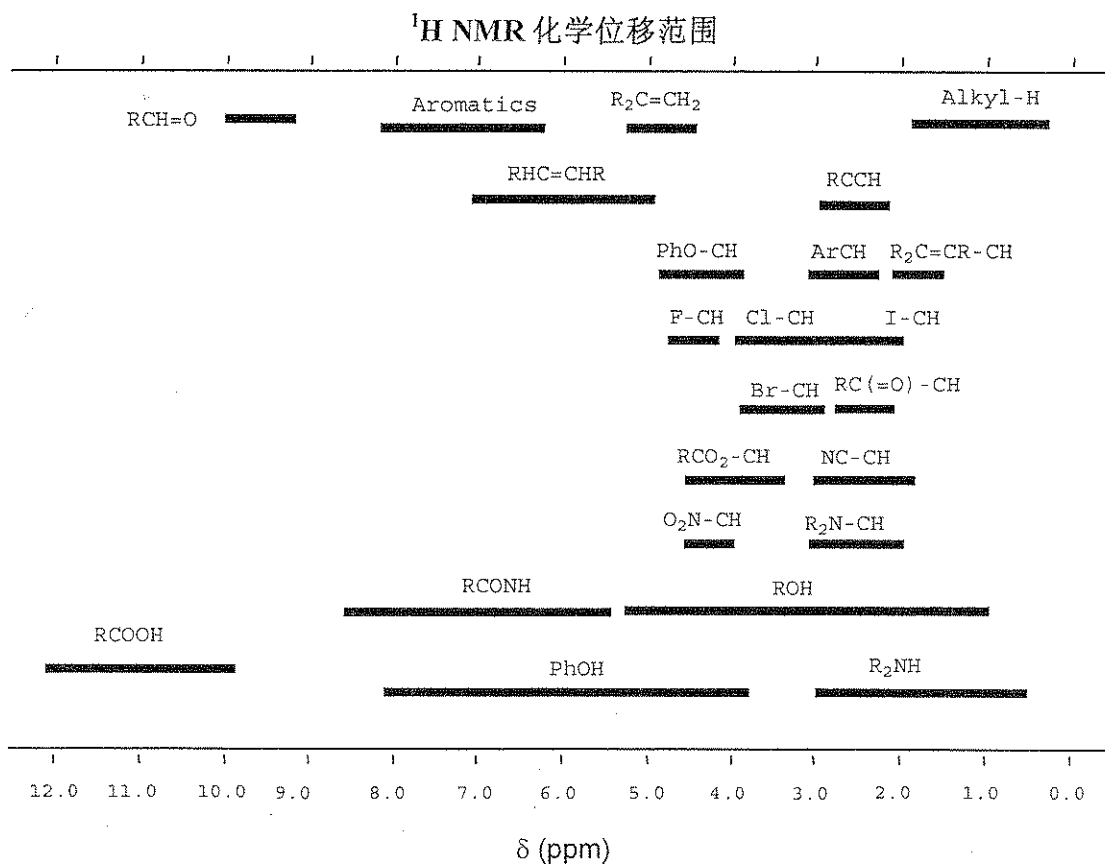
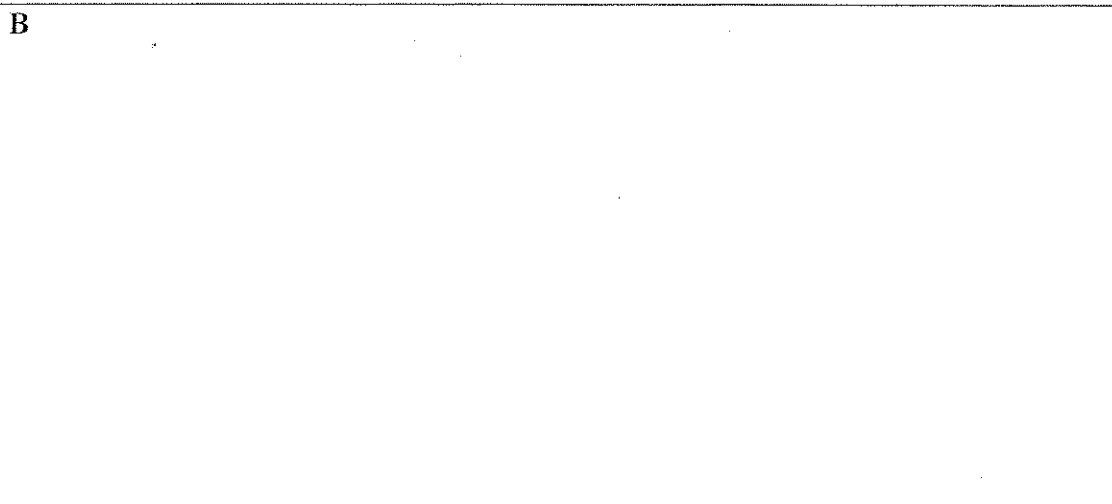




姓名:

参赛号: CHN

b. 画出与下列核磁氢谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 数据相符的化合物 **B** 的结构:  $\delta$  7.75 (单峰, 1H), 7.74 (二重峰, 1H,  $J=7.9$  Hz), 7.50 (二重峰, 1H,  $J=7.1$  Hz), 7.22 (多重峰, 2 个不等价的 H), 4.97 (三重峰, 2H,  $J=7.8$  Hz), 4.85 (三重峰, 2H,  $J=7.8$  Hz)。



姓名:

参赛号: CHN-

c. 画出化合物 C、D 和 F 的结构。

C	D
F	

d. 画出将 G 转化成 Varenicline 的试剂 X 和 Y 的结构, 以及中间体 H 的结构。

X	Y
H	

姓名:

参赛号: CHN-

第 7 题

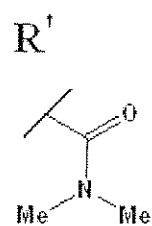
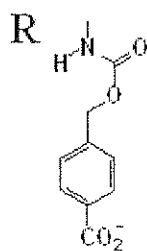
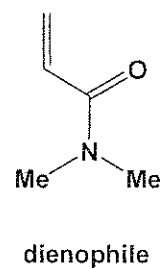
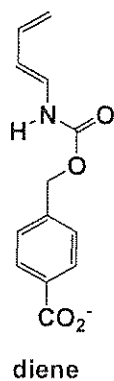
占总分的 7.5 %

a	b	c	d	e	f	第 7 题	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

一种人工酶 (enzyme) 被设计用来结合下面两种底物分子 (双烯体和亲双烯体), 并催化二者发生 Diels-Alder 反应。

a. 没有任何酶催化的情况下, 这两种分子发生 Diels-Alder 反应有八种可能的产物。

i. 在下面给出的两个方框中画出任何两种互为区域异构体 (regioisomers) 的可能产物的结构。使用楔形键 (—和……) 标明你所画的每种产物的立体化学结构。用下面给出的 **R** 和 **R'** 代表分子中与反应没有直接关联的取代基。



--	--

姓名:

参赛号: CHN

ii. 在下面给出的两个方框中画出任何两种互为对映异构体 (**enantiomers**) 的可能产物的结构。使用楔形键 ( — 和 ..... ) 标明你所画的每种产物的立体化学结构。与(i)部分相同, 用 **R** 和 **R'** 表示取代基。

--	--

iii. 在下面给出的两个方框中画出任何两种互为非对映异构体 (**diastereomers**) 的可能产物的结构。使用楔形键 ( — 和 ..... ) 标明你所画的每种产物的立体化学结构。与(i)部分相同, 用 **R** 和 **R'** 表示取代基。

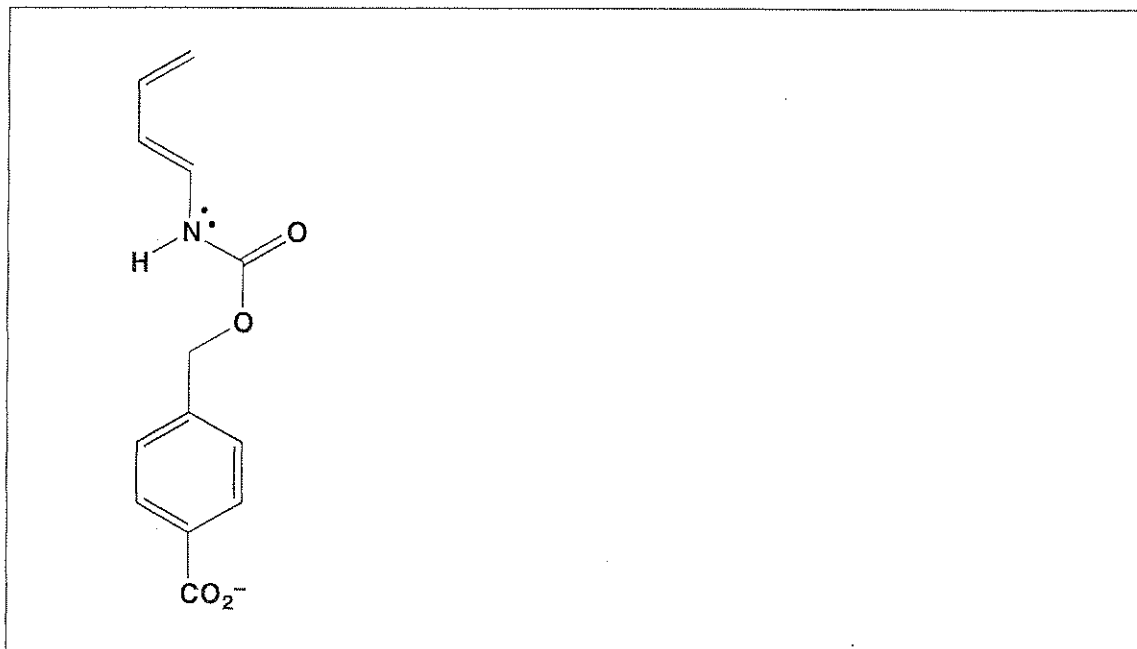
--	--

姓名:

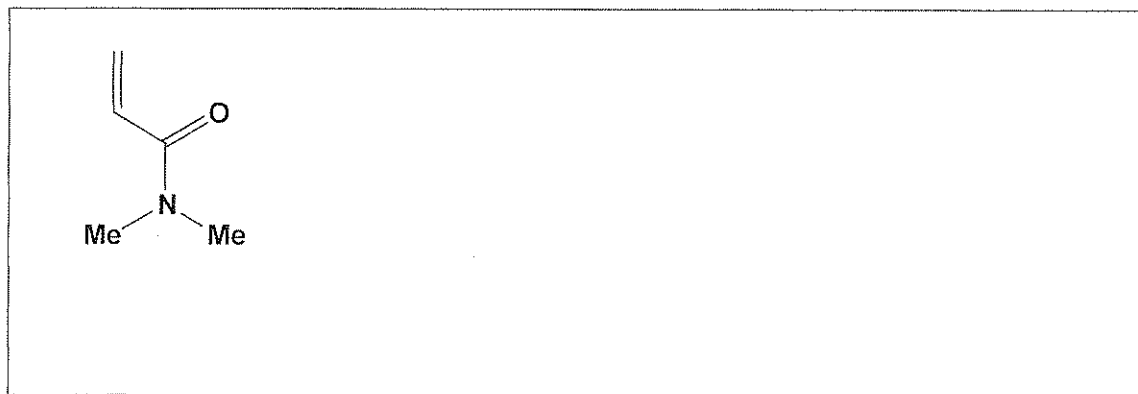
参赛号: CHN

b. Diels-Alder 反应的速率和区域选择性取决于两种反应物之间电子互补的程度。下面给出了 a 部分中双烯体和亲双烯体的结构。

i. 圈出双烯体中电子云密度较高因此能在反应中作为电子给予体的碳原子。在方框中画出一种该双烯体的共振结构来支持你的答案。在你画出的共振结构中，标出诸原子上的非零形式电荷。



ii. 圈出亲双烯体中电子云密度较低因此能在反应中作为电子接受体的碳原子。在方框中画出一种该亲双烯体的共振结构来支持你的答案。在你画出的共振结构中，标出诸原子上的非零形式电荷。

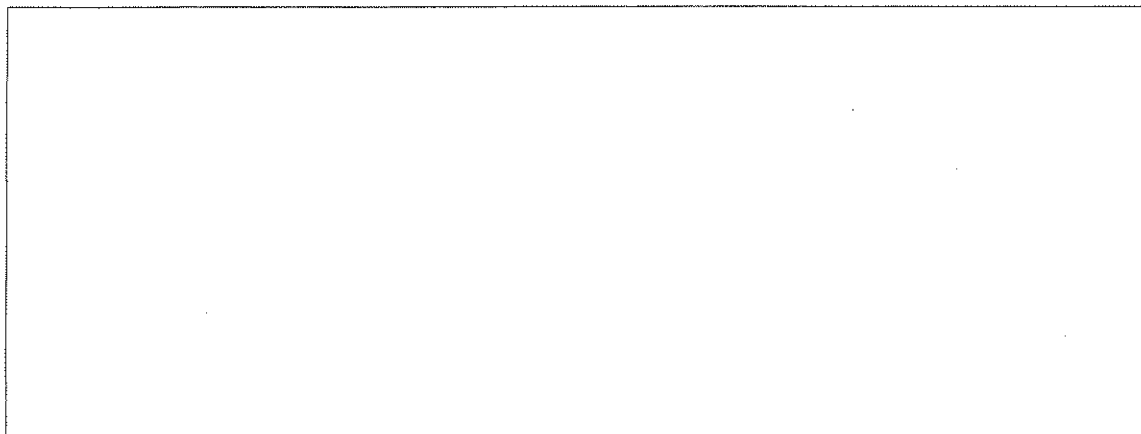


姓名:

参赛号: CHN

---

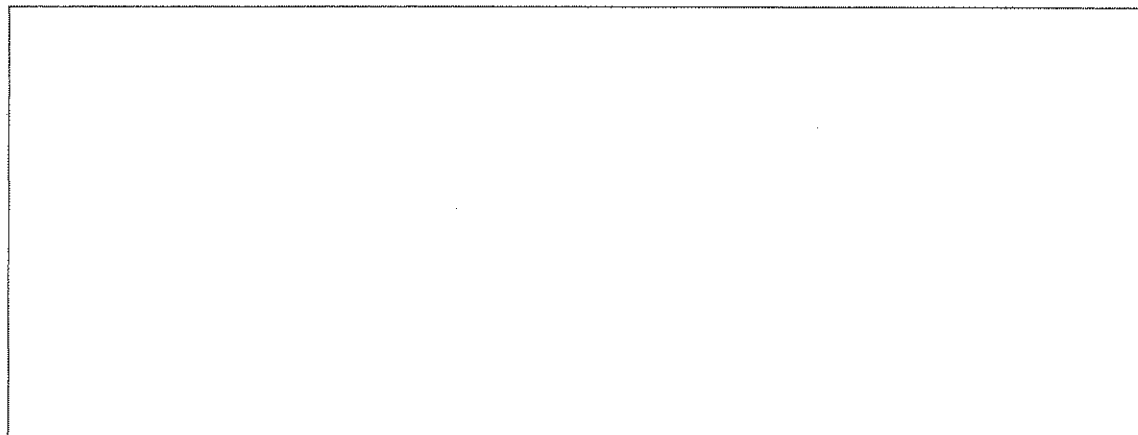
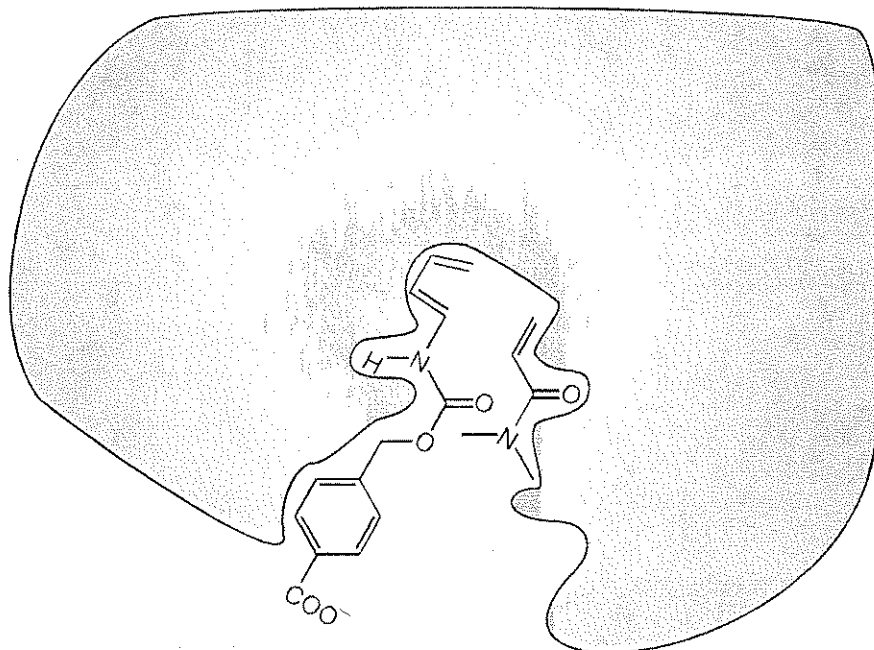
iii. 根据你在(i)和(ii)部分中的指认结果, 画出主要产物来预测该双烯体和亲双烯体的无催化 Diels-Alder 反应的区域化学特征。不必标出你所画产物的立体化学。



姓名:

参赛号: CHN

c. 下图示出 Diels-Alder 反应物在人工酶的反应位点上达到生成产物的过渡态之前的键合情况。灰色区域代表酶的横截面。当两种分子在如图所示的活性位点结合时，亲双烯体处于灰色区域平面的下方，双烯体处于灰色区域平面的上方。在下面的方框中画出酶催化反应产物的结构。用与 a 小题相同的方法表示出该产物的立体结构，并用 **R** 和 **R'** 表示取代基。



姓名:

参赛号: CHN

---

d. 考虑如下关于酶（人工或天然）的叙述。对每一个叙述，指出其是正确的还是错误的（分别在“正确”或“错误”上画圈）。

i. 酶与过渡态的结合比与反应物或产物的结合更加紧密。

正确          错误

ii. 酶改变了反应的平衡常数，使平衡更有利于产物。

正确          错误

iii. 与无催化反应相比，酶催化总是使反应的活化熵增加。

正确          错误



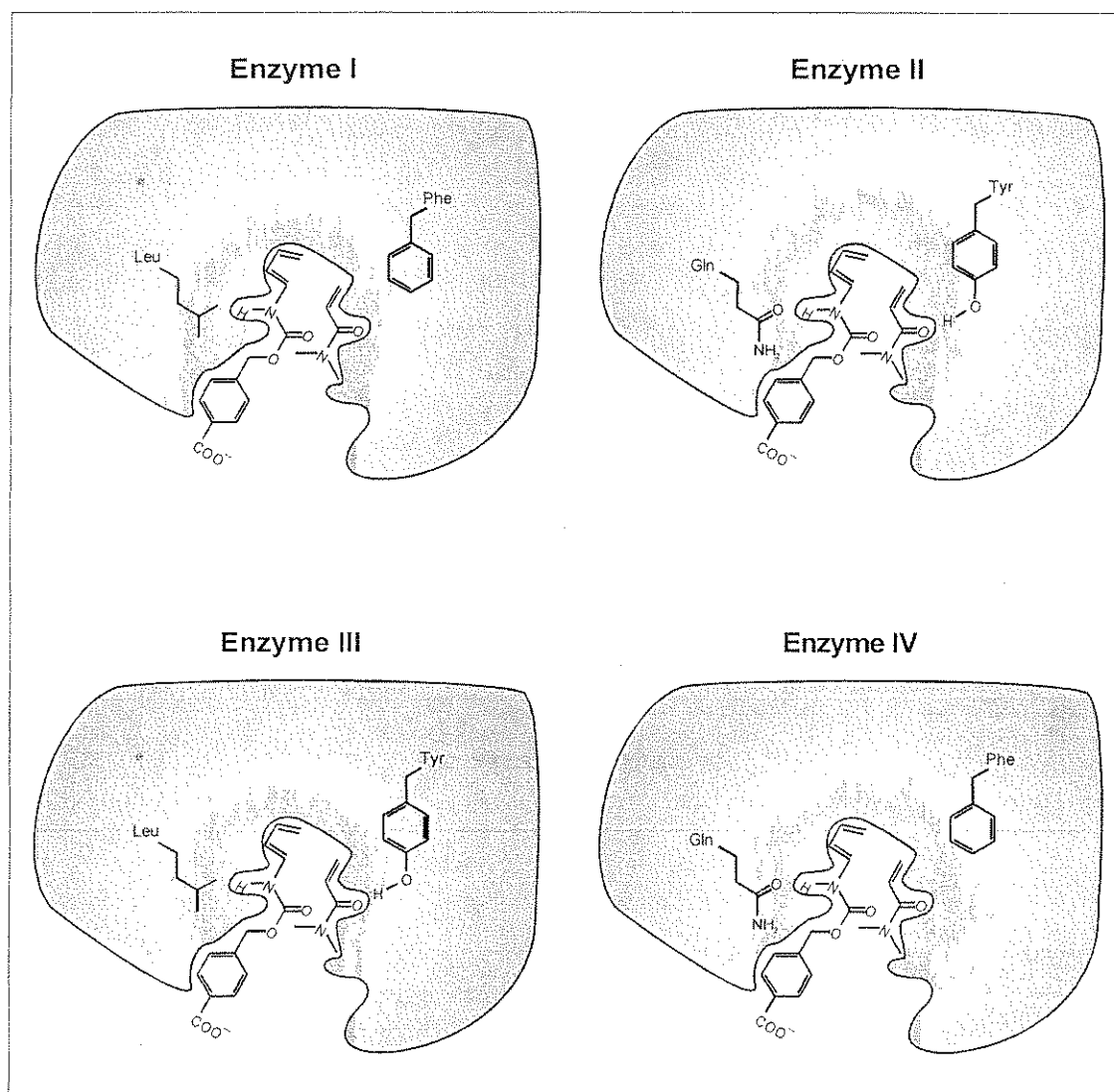
姓名:

参赛号: CHN-

e. 制备了四种不同修饰形态、催化活性各异的人工酶（酶 I、II、III 和 IV，如下图所示）。两个在不同的酶中有区别的氨基酸残基已给出。假设反应物在酶的活性位点形成过渡态时，这些给出的酶的官能团位于与反应物片段匹配处邻近的位置。

与非催化反应相比，这四种酶中哪一种能最大程度地提高 Diels-Alder 反应的速率？

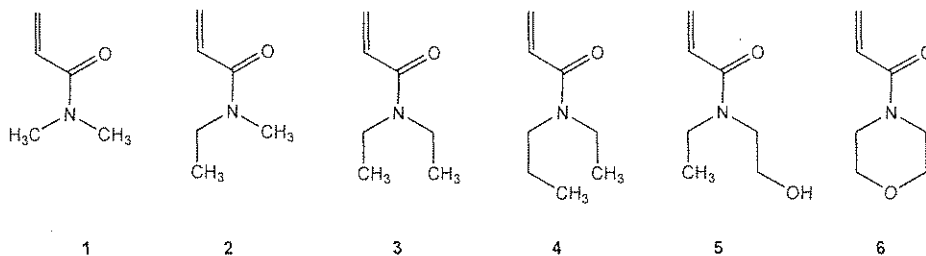
Enzyme #  
酶的号码:



姓名:

参赛号: CHN

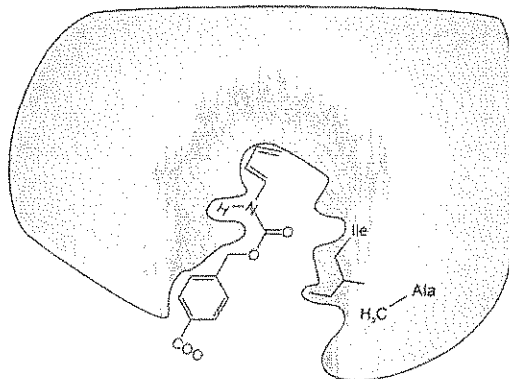
f. 用如下所示的亲双烯体化合物 **1** – **6** 号来测试人工酶 **V** 和 **VI** (见下图) 的底物专一性



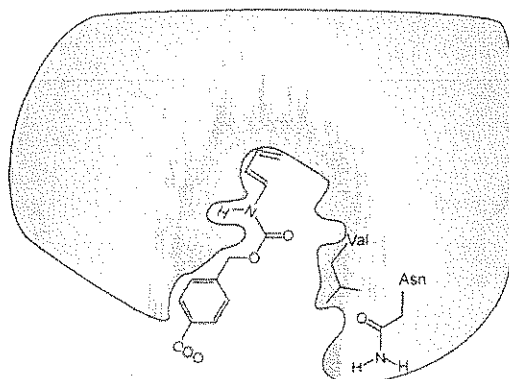
在人工酶 **V** (见下图) 催化的反应中, 亲双烯体#**1** 反应最快。然而在人工酶 **VI** 催化的反应中, 反应最快的则是另外的亲双烯体。上面 6 种亲双烯体中, 哪一个在由人工酶 **VI** 催化的 Diels-Alder 反应中反应最快?

Dienophile #  
亲双烯体的号码:

Enzyme V



Enzyme VI



姓名:

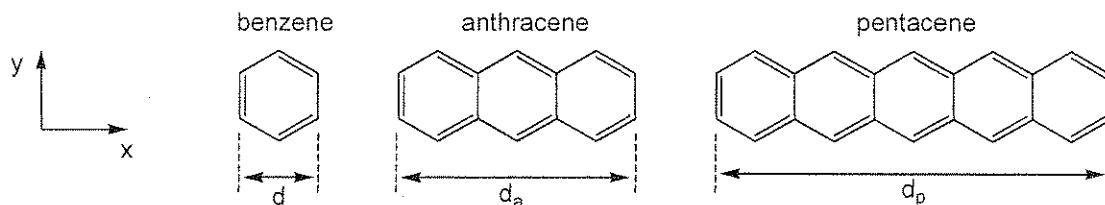
参赛号: CHN

第 8 题

占总分的 8.3%

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	第8题	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

多环芳烃 (PAHs) 是大气污染物、有机发光二极管以及星际介质的组成物质。本题处理的是所谓的线性多环芳烃 (linear PAHs), 即那些宽度只有一个苯环的宽度但长度是可变的。典型的例子有苯 (benzene)、蒽 (anthracene) 和并五苯 (pentacene), 其结构如下图所示。它们的物理和化学性质取决于它们的  $\pi$  电子云在分子中离域的程度。



a. 苯环的横向宽度  $d=240$  pm, 请利用该信息分别估算蒽和并五苯沿水平轴 ( $x$  方向) 的距离  $d_a$  和  $d_p$ 。

对于蒽,  $d_a =$

对于并五苯,  $d_p =$

b. 为了简便, 假定苯环的  $\pi$  电子可以模拟为被束缚在一个正方形内。按此模型, PAHs 的共轭  $\pi$  电子可以当作  $x$ - $y$  平面内的二维长方形势箱中的自由粒子。

对于沿  $x$  轴和  $y$  轴方向的二维势箱中的电子, 其量子化的能级可用下列方程表示:

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

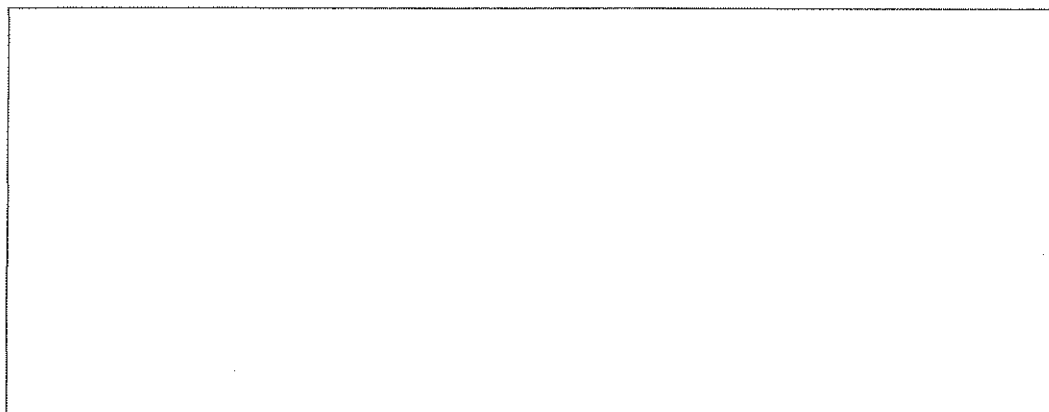
在本方程中,  $n_x$  和  $n_y$  是能态的量子数, 为 1 到  $\infty$  之间的整数,  $h$  是普朗克常数 (Planck's constant),  $m_e$  是电子的质量,  $L_x$  和  $L_y$  是势箱的尺寸。

姓名:

参赛号: CHN

本题中, PAHs 的  $\pi$  电子被当作二维势箱中的粒子处理。此种情况下, 量子数  $n_x$  和  $n_y$  是相互独立的。

- i. 对于本题, 假设苯环单元在  $x$  和  $y$  方向的长度都是  $d$ 。请推导出线性 PAHs 的量子化能级的一般表达式, 该表达式是量子数  $n_x$  和  $n_y$ 、长度  $d$ 、并列苯环的个数  $w$  以及  $h$  和  $m_e$  的函数。



- ii. 下面是并五苯的能级图, 定性地表示了所有被  $\pi$  电子占据的能级、最低未占能级的量子数  $n_x, n_y$ 。其中, 向上或向下的箭头表示自旋相反的电子。能级用量子数 ( $n_x; n_y$ ) 标识。

并五苯:

— (3; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (9; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (8; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (7; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (6; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (5; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (4; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (3; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 1)

姓名:

参赛号: CHN

下面给出了葱的能级图。请注意，某些能级可能具有相同的能量。请在能级图上填上正确数目的上、下箭头来表示葱的  $\pi$  电子。另外，该能级图上括号里的空格上是量子数  $n_x, n_y$ ，也需要你确定。请在这些空格上填上  $n_x, n_y$  的恰当数值，用于表示每个已填充的和最低未填充的能级。

葱:

— ( ; )  
— ( ; ) — ( ; )  
— ( ; )  
— ( ; )  
— ( ; )  
— ( ; )  
— ( ; )  
— ( ; )  
— ( ; )

iii. 请利用上述模型绘出苯的能级图并将电子填充到恰当的能级中。包括从低到高的所有已填充的能级和最低的未占能级。请在你的能级图上标出与每个能级对应的  $n_x, n_y$ 。不要以为这里运用的正方形势箱中粒子模型与其他模型一样给出相同的能级。



姓名:

参赛号: CHN-

iv. 通常, PAHs 的反应活性与其  $\pi$  电子的最高被占能级与最低未占据能级之间的能级差  $\Delta E$  呈负相关性。分别计算苯, 蒽, 并五苯的最高被占能级与最低未占据能级之间的能级差  $\Delta E$  (以焦耳为单位)。对于蒽和苯, 可以分别利用你第 ii), iii) 部分的结果; 或者对于这两个分子, 也可以把(2, 2)能级作为最高被占能级, 把(3, 2)能级当作最低未占据能级(这可能不是真实的)。

苯的  $\Delta E$ :

蒽的  $\Delta E$ :

并五苯的  $\Delta E$ :

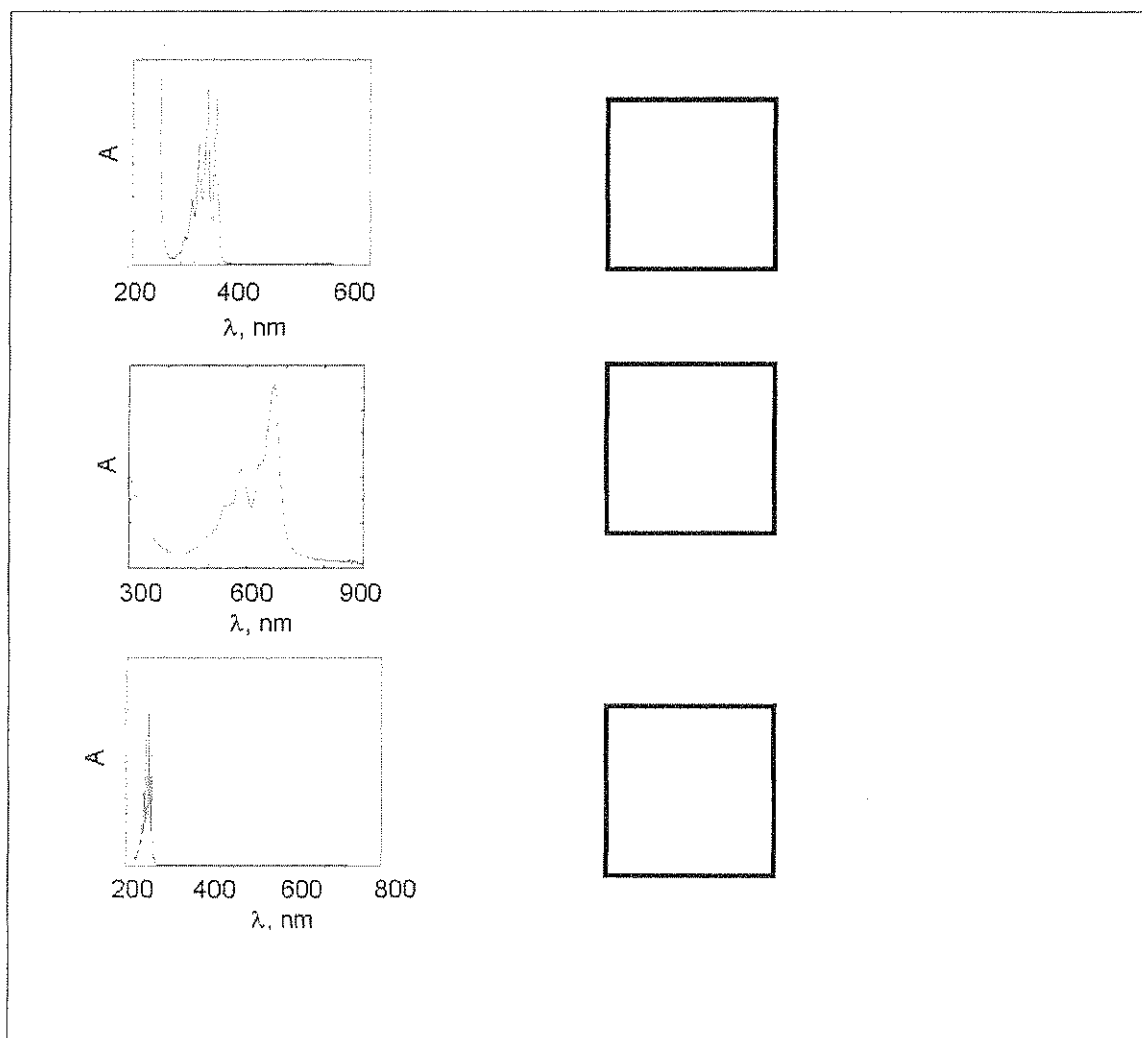
姓名:

参赛号: CHN

将苯 (B)、蒽 (A) 和并五苯 (P) 按反应活性增加的顺序排列, 把对应的字母自左至右写在下框内。

Least reactive -----> Most reactive  
反应活性最差 -----> 反应活性最高

v. 下面给出了苯 (B)、蒽 (A) 和并五苯 (P) 的电子吸收光谱 (摩尔吸光度对波长谱图)。基于对箱中粒子模型的定性理解, 请指出每个分子所对应的光谱, 并把合适的字母写在光谱图右边对应的空格内。

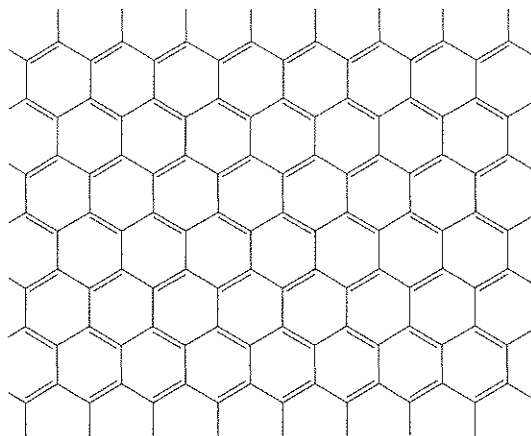


c. 石墨烯 (Graphene) 是碳原子按二维蜂窝状排列的薄片。它可以被看作多环芳烃在两个方向的长度都接近无限的一种极端情况。2010 年度的诺贝尔物理奖授予了 Andrei Geim 和 Konstantin Novoselov, 以表彰其在石墨烯领域所做的奠基性的实验研究。

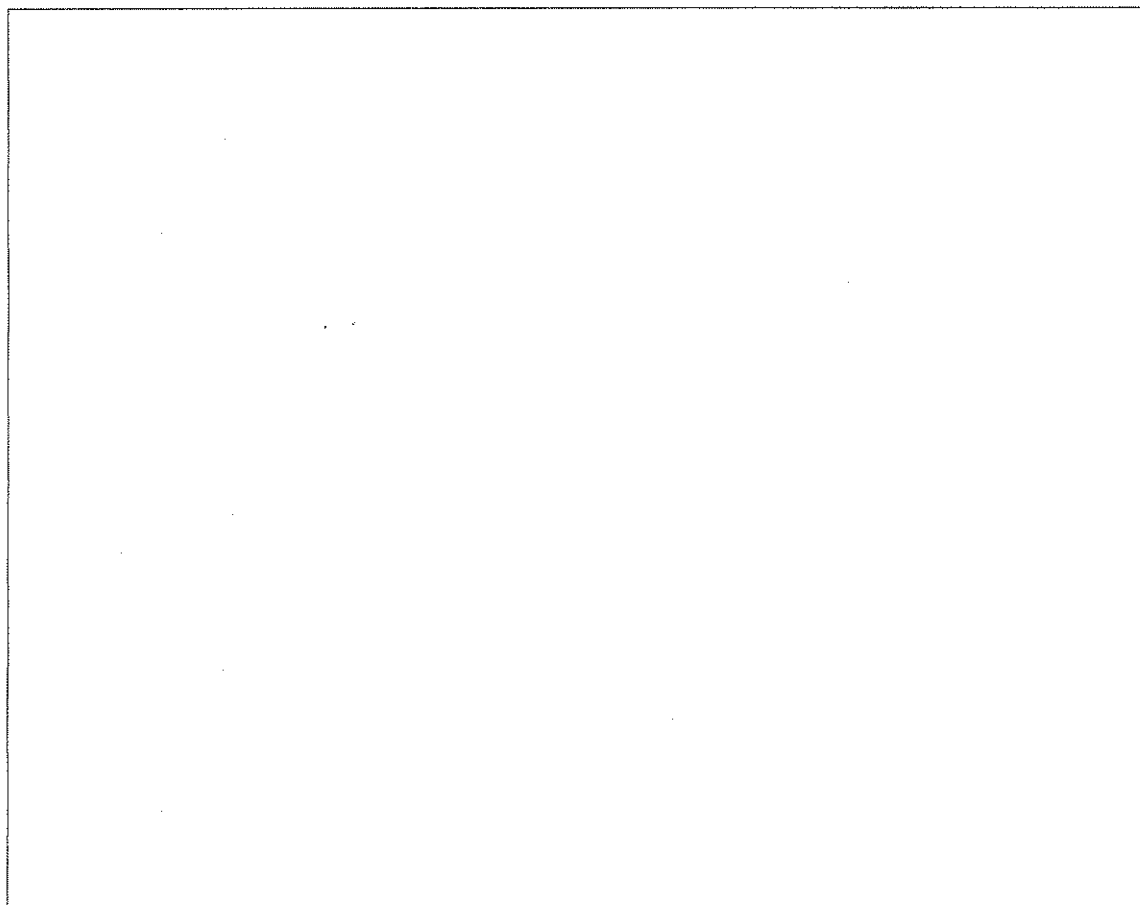
姓名:

参赛号: CHN

考虑一片平面尺寸分别为  $L_x=25\text{ nm}$  和  $L_y=25\text{ nm}$  的石墨烯, 其中的一部分示于下图。



- i. 一个由 6 个碳原子组成的六边形单元的面积大约为  $52400\text{ pm}^2$ 。请计算一片面积为  $(25\text{ nm} \times 25\text{ nm})$  的石墨烯中  $\pi$  电子的个数。对于本题, 你可以忽略边缘的电子 (即, 那些处于图中完整六边形之外的电子)。



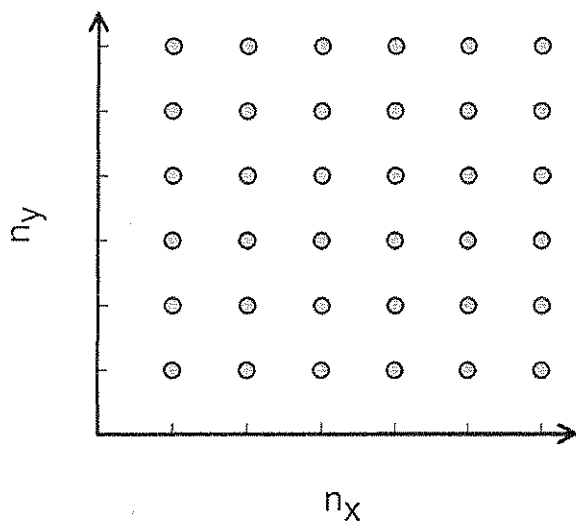


姓名:

参赛号: CHN-

ii. 我们可以将石墨烯中的  $\pi$  电子当作二位势箱中的自由电子。

在含有大量电子的体系中，不存在单一的最高占据能级。体系中有许多能级几乎相同的状态，它们之上的状态均是空的。这些最高被占能级称为所谓的 Fermi 能级。石墨烯中的 Fermi 能级由量子数  $n_x$  和  $n_y$  的多种组合方式组成。请你确定  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  的方形石墨烯中 Fermi 能级相对于最低填充能级的能量。最低填充能级具有非零的能量值，然而该值可以忽略，假设为零。为有助于解决这个问题，可将量子态  $(n_x, n_y)$  以下面所示的二位网格中的点来表示，并考虑这些能级如何填充电子对。对于电子数，使用你在(i)部分中的结果，或者使用 1000（这不一定是真实值）。



姓名:

参赛号: CHN-

---

iii. 类石墨烯材料的导电性与其最低未占能级和最高占据能级间的能级差负相关。根据你对多环芳烃及石墨烯中  $\pi$  电子的分析和理解, 预测在给定温度下,  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  的方形石墨烯的导电性是低于、等于还是高于  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  的方形石墨烯 (目前已得到的最大的石墨烯) 的导电性。圈出正确的答案。

低于                      等于                      高于