



第 41 届国际化学奥林匹克理论试题

第 41 届国际化学奥林匹克于 2009 年 7 月 18~27 日在英国举行,由剑桥大学和牛津大学共同承办。来自 66 个国家和地区共 260 名选手参加了本届竞赛。中国代表队由段连运(领队,北京大学)、张成孝(副领队,陕西师范大学)、朱涛(科学观察员,北京大学)、魏俊发(科学观察员,陕西师范大学)和 4 名选手组成。竞赛分理论和实验 2 部分,共决出金牌 28 枚、银牌 54 枚、铜牌 82 枚。我国选手湖北华中师大一附中王睿博、湖南师大附中刘吉、广东深圳中学黄昕晨,陕西师大附中刘文驰都获得优异成绩,王睿博获得总分第一。兹将本届竞赛试题(中文版)刊出,供读者参考。

第一题 估算阿伏伽德罗常量

许多方法已被用于确定阿伏伽德罗常量。下面给出 3 种不同的方法。

方法 A. X-射线衍射法(现代方法)

晶胞是晶体结构中的基本重复单元。利用 X-射线衍射法发现金(Au)晶体的晶胞具有面心立方(fcc)结构(即,晶胞中 Au 原子的中心处在立方体的各个顶点上和每个面的中心位置上)。晶胞的边长为 0.408 nm。

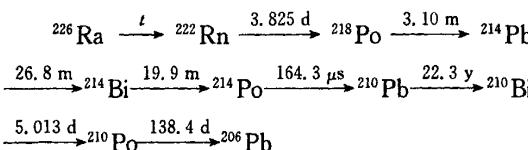
a) 画出金的晶胞并计算该晶胞中含有多少个 Au 原子。

b) Au 的密度为 $1.93 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。计算该立方晶胞的体积和质量。

c) 已知 Au 的相对原子质量为 196.97,由此计算 1 个 Au 原子的质量和阿伏伽德罗常量。

方法 B. 放射性衰变法(卢瑟福, 1911)

下面给出了 ^{226}Ra 的放射性衰变系列:



标注的时间为半衰期,单位分别为 y=年,d=天,m=分钟。第一个衰变反应的半衰期(标注 t)比另外几个衰变反应的半衰期长得多。

d) 在下表中,指出哪些转换反应是 α -衰变(α -decay),哪些是 β -衰变(β -decay)。

	α -decay	β -decay
$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po}$		

续表

	α -decay	β -decay
$^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$		

e) 将某个含有 192 mg ^{226}Ra 的样品纯化并放置 40 天。指出该放射系列中尚未达到稳态的第一个同位素(Ra 除外)。

f) 利用闪烁分析法测得该样品进行 α -衰变的总速率是 27.7 GBq(其中 1 Bq=每秒 1 个计数)。将该样品密封保存 163 天。计算所产生的 α -粒子的数量。

g) 163 天之后,在压力为 101 325 Pa, 温度为 273 K 时测得样品中含有 10.4 mm^3 氮气(He)。利用这些数据计算阿伏伽德罗常量。

h) 利用质谱法测得的 ^{226}Ra 的相对同位素质量为 226.25。利用教科书上的阿伏伽德罗常量($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),计算原始样品中 ^{226}Ra 原子的数量 n_{Ra} 、衰变速率常数 λ 、 ^{226}Ra 的半衰期 t (以年为单位)。只需考虑(e)中所指明的那个同位素之前的衰变。

方法 C. 颗粒分散法(佩林, 1909)

对于阿伏伽德罗常量的准确测定,早期方法之一是通过研究悬浮在水中的胶体颗粒在重力作用下的垂直分布而实现的。在某次此类实验中,一种半径为 $2.12 \times 10^{-7} \text{ m}$, 密度为 $1.206 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的颗粒在 15°C 下被悬浮在一水管中。放置足够长的

时间使其达到平衡之后,在距离水管底部 4 个不同的高度处分别进行观测,得到每个高度处单位体积内的平均颗粒数为:

高度 / 10^{-6} m	5	35	65	95
单位体积内的平均颗粒数	4.00	1.88	0.90	0.48

i) 假设颗粒为球形,计算单个颗粒的质量 m 、它所排开的水的质量 m_{H_2O} 、该颗粒在水中的有效质量 m^* (考虑浮力,即被排开的水所产生的向上的推力)。水的密度取 $999 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在平衡状态下,不同高度处单位体积内的颗粒数可以根据 Boltzmann 分布进行模拟:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

其中: n_h 是在高度 h 处,单位体积内的颗粒数目; n_{h_0} 是在参比高度 h_0 处,单位体积内的颗粒数目; E_h 是每摩尔处在高度 h 处的颗粒相对于处在水管底部的颗粒而言所具有的重力势能; R 是气体常量, $8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据上面表格中的数据所作出的 $\ln(n_h/n_{h_0})$ 对 $(h - h_0)$ 关系图如下。取距水管底部 $5 \mu\text{m}$ 处为参比高度(h_0)。

j) 给出上图中关系线斜率的表达式。

k) 利用这些数据计算阿伏伽德罗常量。

第二题 星际空间的 H_2 形成动力学

若 2 个原子在星际空间碰撞而发生反应,所形成的分子因能量太高而迅速解离。氢原子只有在星际尘埃颗粒表面上才能反应生成稳定的 H_2 分子。尘埃颗粒可以吸收掉大部分多余的能量,而形成的 H_2 分子也可以迅速脱附。本试题将对尘埃颗粒表面上形成 H_2 的 2 个动力学模型进行考察。

2 个模型中,氢原子在尘埃颗粒表面上的吸附速率常数均为 $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

星际空间中氢原子的数密度(即单位体积内的氢原子数)的典型值为 $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ 。

备注:速率方程中往往使用浓度为变量。本题中使用表面吸附原子的数目或气相原子的数密度,其处理方法与使用浓度相同。作为结果,你可能对所得到的速率常数的单位感到陌生。反应速率的单

位是:单位时间内的原子数或单位时间内的分子数。

a) 计算氢原子在尘埃颗粒上的吸附速率。可以假设该速率始终是恒定的。

氢原子自尘埃颗粒表面的脱附相对于被吸附原子的数目而言是一级的,脱附速率常数为

$$k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b) 假设只发生吸附和脱附,计算 1 个尘埃颗粒表面上氢原子的稳态数 N 。

氢原子在表面上是可以移动的,它们相遇发生反应生成 H_2 ,然后 H_2 发生脱附。这里考虑的 2 个反应动力学模型的区别仅在于对反应过程的处理方式不同,但 2 个模型中吸附过程、脱附过程以及双原子反应过程的速率常数是相同的,见下:

吸附过程的速率常数 $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

脱附过程的速率常数 $k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

反应过程的速率常数 $k_r = 5.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$

模型 A

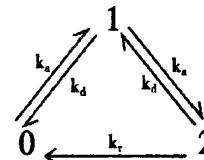
假设生成 H_2 的反应为二级反应。在尘埃颗粒上,因反应而使氢原子消失的速率为 $k_r N^2$ 。

c) 写出表示 N 变化的速率方程(包括吸附、脱附和反应项)。假设稳态条件,计算 N 的数值。

d) 计算本模型中每个尘埃颗粒上 H_2 的生成速率。

模型 B

模型 B 试图分析尘埃颗粒携带 0,1,2 个氢原子(对应于下图中的 3 种状态)的概率。3 种状态通过下列反应流程连接起来。这里所做的假设是不会出现多于 2 个原子同时吸附的状态。



x_0, x_1 和 x_2 分别是以状态 0,1,2 存在的尘埃颗粒所占的“分数”(fraction)。在下面的动力学分析中,这些“分数”可以用与浓度相同的方式进行处理。对于一个以“分数” x_m 处在状态 m 的体系,3 种可能过程的速率为:

吸附过程 ($m \rightarrow m + 1$): 速率 $= k_a [H] x_m$

脱附过程 ($m \rightarrow m-1$): 速率 = $k_d m x_m$

反应过程 ($m \rightarrow m-2$): 速率 = $1/2 k_r m(m-1) x_m$

e) 写出分数 x_0 、 x_1 和 x_2 的变化速率方程 (dx_m/dt)。

f) 假设稳态条件, 利用上面的速率方程, 得出比值 x_2/x_1 和 x_1/x_0 的表达式, 并估算这 2 个比值的数值。

g) 估算稳态条件下的分数 x_0 、 x_1 和 x_2 。

[如果你不能在上一问(f)中确定出比值, 可以用 $x_2/x_1 = a$ 和 $x_1/x_0 = b$, 给出代数结果]

h) 估算本模型中每个尘埃颗粒上 H_2 生成的速率。

i) 目前还不能用实验的方法对该反应的速率进行测定, 但最新的计算机模拟结果是 $9.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。下列表述分别适用于哪个模型? 在你认为恰当的格内打钩。

表述	模型 A	模型 B	都不适合
决速步骤是 H 原子的吸附			
决速步骤是 H_2 分子的脱附			
决速步骤是表面上 H 原子生成 H_2 的反应			
决速步骤是第 2 个 H 原子的吸附			
不论吸附几个原子都能发生反应的绝对假设会导致很大误差(至少 2 个数量级)			
将颗粒上吸附的原子数量限制为 2 个导致很大误差(至少 2 个数量级)			

第三题 蛋白质的折叠

许多小分子蛋白质的去折叠反应 (unfolding reaction) 可用下列平衡式表示:

折叠式 (Folded) \rightleftharpoons 去折叠式 (Unfolded)

你可以假设蛋白质的折叠反应是单一步骤的反应。这个反应的平衡位置随温度而变化; 蛋白质折叠的分子和去折叠的分子各占一半时的温度定义为去折叠温度 T_m (melting temperature)。

在温度 $58\text{--}66^\circ\text{C}$ 的范围内, $1.0 \mu\text{mol/L}$ 胰凝乳蛋白酶抑制剂 (简写为 CI2), 在波长 356 nm 处测得

的荧光信号强度是温度的函数, 实验结果见下表:

温度 / $^\circ\text{C}$	58	60	62	64	66
荧光强度 (任意单位)	27	30	34	37	40

对于 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 的这种蛋白质溶液, 蛋白质分子完全折叠时, 在 356 nm 处的荧光强度为 21 单位; 而蛋白质分子完全去折叠(不折叠)时, 在 356 nm 处的荧光强度为 43 单位。

a) 假设折叠分子和去折叠分子的荧光强度与它的浓度成正比, 计算在上表中各温度时去折叠分子占全部蛋白质分子的分数 x 。

温度 / $^\circ\text{C}$	58	60	62	64	66
分数 x					

b) 以 x 为参数, 写出该去折叠反应平衡常数 K 的表达式, 并根据该表达式 计算各温度时的 K 值。

温度 / $^\circ\text{C}$	58	60	62	64	66
平衡常数 K					

c) 估算该蛋白质的 T_m 值(精确到 1°C)。

假设该蛋白质去折叠反应的 ΔH° 和 ΔS° 不随温度变化, 那么

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

式中, C 是一个常数。

d) 绘制合适的图, 由图确定该蛋白质去折叠反应的 ΔH° 和 ΔS° 值。如果你没有计算出 ΔH° 和 ΔS° , 可使用下列数据进行随后的计算: $\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 250 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

e) 计算 25°C 时去折叠反应的平衡常数 K 。如果你没有计算出 K , 可使用下列数据进行随后的计算: $K = 3.6 \times 10^{-6}$ 。

当去折叠蛋白质可再折叠时(如溶液 pH 变化时), CI2 蛋白质的折叠反应的一级反应速率常数可通过监测荧光强度来确定。当 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 去折叠蛋白质 CI2 可以再折叠时, 在 25°C 时, 测得的去折叠蛋白质浓度随时间的变化见下表:

时间 / ms	0	10	20	30	40
浓度 / ($\mu\text{mol/L}$)	1	0.64	0.36	0.23	0.14

f) 绘制一个适当的图, 计算 25°C 时蛋白质折

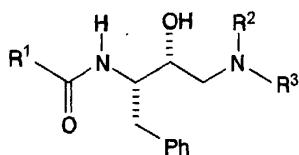
叠反应的速率常数 k_f 。如果你没有计算出 k_f ，可使用下列数据进行随后的计算： $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$ 。

g) 确定 25°C 时该蛋白质去折叠反应的速率常数 k_u 。

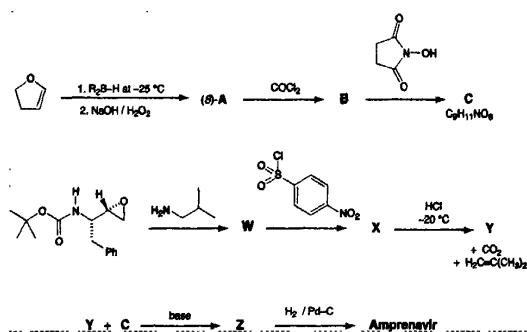
h) 已知 20°C 时该蛋白质折叠反应的速率常数为 33 s⁻¹，计算该蛋白质折叠反应的活化能 (Activation energy)。

第四题 安普那维 (Amprenavir) 的合成

一类被称为蛋白酶抑制剂的抗 HIV 药物，通过阻塞宿主细胞中用于组装病毒的一种酶的活性部位而起作用。2 种成功的药物是沙奎那维 (Saquinavir) 和安普那维 (Amprenavir)，它们含有如下所示的结构单元，此结构能够模拟该酶内部的过渡态。在该结构中，R¹、R² 和 R³ 表示除氢以外的任何原子或基团。



安普那维 (Amprenavir) 可通过如下所示的汇聚法合成。



第一步使用的试剂 R₂B - H 具有手性。形成的产品 A 为 (S)- 异构体。安普那维 (Amprenavir) 与 D₂O 一起摇荡后，¹H NMR 谱中有 3 个信号消失：δ = 4.2 (2H), δ = 4.9 (1H) 和 δ = 5.1。

画出：

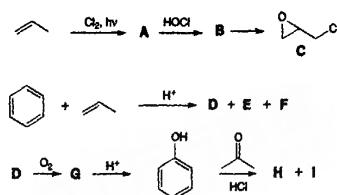
- a) 中间体 A、B、C、W、X、Y 和 Z 的结构；
- b) 安普那维 (Amprenavir) 的结构。

答案必须清楚地表明各手性中心的立体化学。

第五题 环氧树脂

环氧树脂的合成在世界上是一个数十亿美元的

大工业。环氧树脂是一类性能优异的黏合剂，通过双-环氧化物与二胺的反应来合成。双-环氧化物由 H 和环氧氯丙烷 C 合成。C 和 H 可通过下图所示的路线合成：



环氧氯丙烷 C 的合成始于丙烯和氯气在光照下的反应。

a) 画出 A 和 B 的结构。

b) 给出将 B 转变为环氧氯丙烷 C 的适当试剂的分子式。

H 的合成始于苯与丙烯在一种酸催化剂存在下的反应，该反应的主要产物为 D，次要产物为 E 和 F。

c) 根据下列数据，画出 D、E 和 F 的结构：

D：元素组成：C 89.94%，H 10.06%；¹³C NMR 谱中有 6 个信号

E：元素组成：C 88.82%，H 11.18%；¹³C NMR 谱中有 4 个信号

F：元素组成：C 88.82%，H 11.18%；¹³C NMR 谱中有 5 个信号

向 D 的热溶液鼓入氧气泡生成 G，G 在酸存在下生成苯酚 (羟基苯) 和丙酮。

G 能使淀粉-碘化物试纸由白色变为深蓝色。G 在¹³C NMR 谱中有 6 个信号，在¹H NMR 谱中有下列信号：δ = 7.78 (1H, s), δ = 7.45 ~ 7.22 (5H, m), δ = 1.56 (6H, s)；加 D₂O 后，δ = 7.78 处的信号消失。

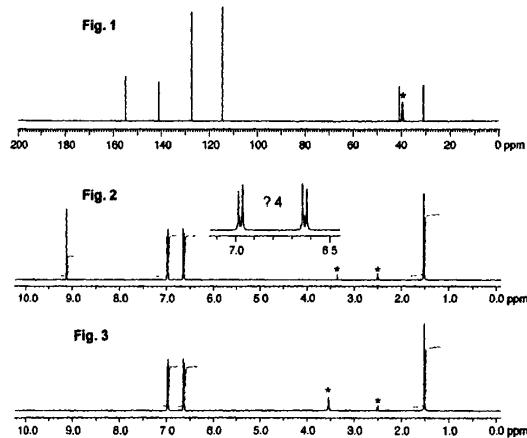
d) 画出 G 的结构。

苯酚和丙酮在盐酸存在下生成化合物 H。H 的¹³C NMR 谱如图 1 (Fig. 1) 所示。H 的¹H NMR 谱及 6.5 ~ 7.1 ppm 区域的 4 倍放大图如图 2 所示。滴加 D₂O 后的¹H NMR 谱如图 3 所示。溶剂峰标有星号 (*)。

e) 画出 H 的结构。

f) 画出苯酚的一个共振结构，该结构能解释生成 H 的区域选择性。

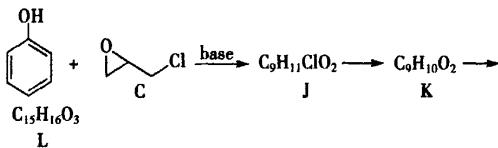
在苯酚与丙酮的反应中，还生成第二个化合物 I。I 的¹³C NMR 谱有 12 个信号，其¹H NMR 谱有



下列信号: $\delta = 7.50 \sim 6.51$ (8H, m), $\delta = 5.19$ (1H, s), $\delta = 4.45$ (1H, s), $\delta = 1.67$ (6H, s); 加 D_2O 后, $\delta = 5.19$ 和 4.45 处的信号消失。

g) 画出 I 的结构。

在碱存在下, 过量苯酚与环氧氯丙烷 C 反应生成化合物 L, 其 ^{13}C NMR 谱中有 6 个信号。如果在反应未完全时反应停止, 还能分离出化合物 J 和 K。化合物 L 由化合物 K 生成, 而化合物 K 由化合物 J 生成。



h) 画出 J, K 和 L 的结构。

用大大过量的环氧氯丙烷 C 和碱处理 H, 生成单体双一环氧化物 M, M 不含氯原子或 OH 基。

i) 画出 M 的结构。

用稍许过量的环氧氯丙烷 C 和碱处理 H, 生成 N。N 具有“端基 1-[重复单元]_n—端基 2”结构形式, 其中 n 约为 10~15。N 不含氯原子, 但在每个重复单元中含有一个 OH 基。

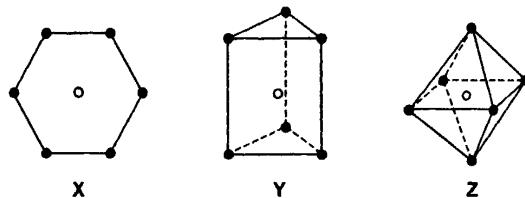
j) 按上面指明的结构形式, 画出 N 的结构。

(端基 1-[重复单元]_n—端基 2)。

k) 画出由双一环氧化物 M 与 1,2-乙二胺反应生成的聚环氧树脂 O 的重复单元。

第六题 过渡金属配合物

Alfred Werner 用“异构体计数法”推断六配位金属配合物的结构。他考虑了下列 X、Y 和 Z 3 种形状的结构:



在上述结构中, 圆圈表示中心金属原子的位置, 黑点表示配位体的位置。X 呈平面六边形, Y 呈三方柱形, Z 呈八面体形。

对每一种形状, 当所有配体都相同时, 即配合物的化学式为 MA_6 (A 为配体) 时, 都只有一种结构。但是, 当非手性配体 A 被一个或多个非手性配体取代时, 每一种结构就可能形成几何异构体。几何异构体的一种或多种可能以对映异构体的形式存在而具有光学活性。

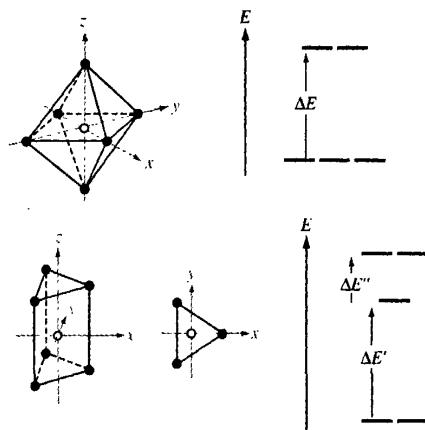
a) 填写下表以表明: 当单嗜配体 A 被单嗜配体 B 或被对称的双嗜配体 (以 C—C 表示) 取代时, X、Y、Z 各形成多少个几何异构体。双嗜配体 C—C 只能在相邻的 2 个原子之间连接, 即在 X、Y、Z 结构中这些原子由一条线相连。

将几何异构体的数目写在相应的空格中。如果异构体有 1 种以对映异构体存在, 则在空格中加注星号 *。如果 2 种异构体以对映异构对存在, 则加注 2 个星号, 依此类推。例如, 如果你认为某一结构有 5 种几何异构体, 其中有 3 种以对映异构对存在, 则写成 5***。

	预期的几何异构体数		
	平面六边形 X	三方柱 Y	八面体 Z
MA_6	1	1	1
MA_5B			
MA_4B_2			
MA_3B_3			
$MA_4(C—C)$			
$MA_2(C—C)_2$			
$M(C—C)_3$			

已知的配合物中未发现以平面六边形构型 X 存在的, 而多以三方柱构型 Y 和八面体构型 Z 存在。在这些配合物中, 由金属原子的 d 轨道所组成的轨道具有不同的能量 (决定于配合物的几何构

型)。三方柱构型配合物和八面体构型配合物的能量分裂图如下:



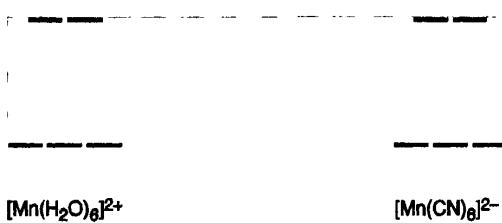
分裂能 ΔE 、 $\Delta E'$ 和 $\Delta E''$ 取决于具体的配合物。

b) 在下面的能级分裂图上, 标出相应的 d 轨道。

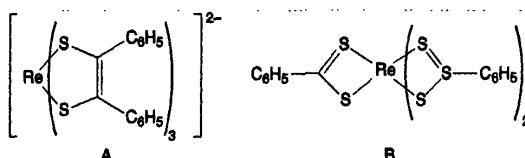


配离子 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ 都呈八面体构型。其中一个配离子的磁矩为 4.9 BM, 另一个配离子的磁矩为 3.8 BM。但是必须将磁矩值与配离子对应起来。

c) 在下图中, 画出每个配合物的电子排布。



下面所示的 2 个配合物 A 和 B, 一个磁矩为 1.9 BM, 另一个磁矩为 2.7 BM, 但你必须决定哪个是 A, 哪个是 B。



d) 画出这 2 个配合物的轨道分裂图, 写出电子排布。

八面体配合物远比三方柱配合物普遍。Wer-

ner 分离出 5 个只含 Co(III)、Cl 和 NH₃ 的化合物 C—G, 每个化合物都含有一个八面体配合物(实际上还有第 6 个化合物, 但 Werner 未分离出来)。Werner 的 5 个化合物的摩尔电导率如下。该电导率被外推至无限稀溶液, 并以任意单位表达。化合物 G 不与 AgNO₃ 水溶液反应; 化合物 C, D 和 E 与 AgNO₃ 水溶液以不同计量比反应; E 和 F 以相同计量比与 AgNO₃ 水溶液反应。

	C	D	E	F	G
摩尔电导 molar conductivity	510	372	249	249	~0

e) 尽你所能, 画出化合物 C—G 的结构。

Werner 也是拆分八面体化合物 H(无碳原子)的对映异构体的第一个人。化合物 H 只由钴、氨、氯离子以及含氧微粒(可能是 H₂O、HO⁻ 或 O²⁻)组成。H 含八面体配位的钴离子。用硝酸银水溶液滴定, 可很容易地将全部氯离子从配合物中移走。0.287 2 g H(不含结晶水)需 22.8 cm³ 0.100 mol/L 硝酸银水溶液方可将全部氯离子交换下来。

f) 计算化合物 H 中氯的质量百分数。

H 对酸是稳定的, 但在碱中水解。0.793 4 g H(不含结晶水)同过量的氢氧化钠水溶液一起加热, 生成钴(III)的氧化物, 放出氨气。生成的氨被蒸出, 并被吸收到 50 cm³ 0.500 mol/L 的盐酸水溶液中。剩余的盐酸需 24.8 cm³ 0.500 mol/L 的 KOH 水溶液中和。

将剩余的氧化钴(III)悬浮物冷却, 加入约 1 克碘化钾, 用盐酸酸化该混合物。用 0.200 mol/L 硫代硫酸钠水溶液滴定释放出的碘, 完全反应需 21.0 cm³。

g) 计算 H 中氨的质量百分数。

h) 写出氧化钴(III)与用盐酸酸化的碘化钾间的反应方程式。

i) 计算 H 中钴的质量百分数。

j) 通过计算确定配合物中缺失的含氧粒子, 示出计算过程。

k) 写出 H 的经验式。

l) 画出 H 的结构。

感谢北京大学化学与分子工程学院段连运教授供稿!