

第38届中国化学奥林匹克(初赛)配位化学试题解析

梁丞天*, 郑博源, 方宁

杭州师范大学物理学院, 杭州 311121

摘要: 从分子轨道理论、晶体场理论出发, 对第38届中国化学奥林匹克初赛中的配位化学题目进行了深入分析, 旨在探讨配位化学的学习策略、考试内容的核心以及基本的思考方式, 为读者备考和研究试题本身提供有价值的参考。

关键词: 化学奥林匹克; 分子轨道理论; 晶体场理论; 配位化学

中图分类号: G64; O6

Analysis of Coordination Chemistry Test Questions in the 38th China Chemistry Olympiad (Preliminary Round)

Chengtian Liang*, Boyuan Zheng, Ning Fang

School of Physics, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China.

Abstract: This paper provides an in-depth analysis of the coordination chemistry questions from the preliminary round of the 38th China Chemistry Olympiad, based on molecular orbital theory and crystal field theory. It aims to explore effective learning strategies for coordination chemistry, the core concepts of the exam content, and fundamental ways of thinking. The goal is to offer valuable reference material for readers preparing for the exam and studying the questions themselves.

Key Words: Chemistry Olympiad; Molecular orbital theory; Crystal field theory; Coordination chemistry

2024年9月1日, 第38届中国化学奥林匹克初赛在全国范围内展开。相较于往届, 本届竞赛的题目^[1]在多个方面与上一年的初赛题目保持了连续性: 题目数量依旧众多, 评分方式仍采用百分比折合, 并且配位化学题目的比重依旧占据显著位置。这些连续性的特点再次彰显了中国化学奥林匹克竞赛题目与国际化学奥林匹克竞赛题目接轨的坚定意志。尽管如此, 配位化学题目的背景依旧集中在基础概念和相关学科的前沿研究成果, 考查的重点也还是对基础知识的理解和应用, 并增加了对配位化学实验的考查。在本文中, 笔者对第38届全国初赛中的配位化学题目进行了深入分析, 旨在探讨配位化学的学习策略、考试内容的核心以及基本的思考方式, 以便为读者备考和研究试题本身提供有价值的参考。

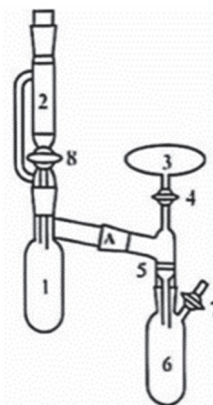
1 原题呈现

第6题 醋酸亚铬

醋酸亚铬水合物是一种存在金属-金属键的双核Cr(II)配合物, 在潮湿或水溶液状态下很容易被空气中的氧气氧化; 而干燥的醋酸亚铬水合物固体被氧化的速率较慢。醋酸亚铬水合物可以通过 Cr^{2+}

与醋酸根(AcO^-)的配位直接合成。向 CrCl_3 水溶液与Zn粒的混合物中加入浓盐酸,形成蓝色的 CrCl_2 溶液;将该 CrCl_2 溶液滴加至 HOAc-NaOAc 混合溶液中,加热形成深红色的醋酸亚铬配合物;醋酸亚铬在水中溶解度较低,冷却可使其从水溶液中析出。将析出的醋酸亚铬晶体通过减压过滤进行分离,用无氧的冰水和乙醚各洗涤固体2次,快速抽干即得到干燥的醋酸亚铬水合物晶体。

6-1 为防止氧化,采用如右的仪器装置合成醋酸亚铬(只用于生成醋酸亚铬固体,减压过滤不在该装置中进行)。其中3为氮气袋;5为玻璃砂芯隔板;A为磨口玻璃接口,可使1和2的组合装置整体 360° 旋转。该装置可在无氧条件下生成 CrCl_2 水溶液,随后通过旋转接口A,将 CrCl_2 溶液转移至 HOAc-NaOAc 混合溶液中。



6-1-1 根据上述描述的步骤,写出实验开始时各试剂的位置,用图中的数字编号表示:

试剂A: CrCl_3 水溶液与Zn粒的混合物;位置编号: ();

试剂B: 浓盐酸;位置编号: ();

试剂C: HOAc-NaOAc 混合溶液;位置编号: ();

6-1-2 实验开始时,先将体系抽真空,去除其中的空气,再充入 N_2 ,随后向体系中加入浓盐酸,此时须打开玻璃活塞7。为避免空气扩散进入体系,应采用何种措施?

6-1-3 玻璃砂芯隔板5的作用是什么?

6-1-4 醋酸亚铬水合物为抗磁性,其中Cr均为六配位,画出醋酸亚铬水合物的结构式(本题画图时 AcO^- 可用 O^- 表示),并指出 Cr-Cr 键的键级。

6-1-5 该水合物中 Cr-Cr π 键来自于Cr的d轨道。假定 Cr-Cr 为z轴方向,写出形成 π 键的d轨道名称。

6-1-6 醋酸亚铬在水溶液中很容易被空气氧化,其中一个产物为+1价的三核 Cr^{3+} 配合物阳离子。该阳离子中 Cr^{3+} 与 AcO^- 的比例与醋酸亚铬中Cr原子与 AcO^- 的比例相同,三个 Cr^{3+} 环境等价,均为6配位,其中一个配体是水分子,不存在 Cr-Cr 键。画出该三核配合物的结构式。

6-2 无水醋酸亚铬可以通过醋酸亚铬水合物在真空中缓慢脱水获得,但通常得到的是无定形的产物,且纯度不高。将金属Cr粉末在冰醋酸中加热回流才能制备较纯的无水醋酸亚铬。

6-2-1 由于回流过程在开放体系中进行,为有效避免环境中水汽的影响,须向反应体系中添加一种物质。该物质是什么?

6-2-2 研究表明,为加快反应速率,可以向反应体系中添加少量的氢溴酸,其作用是什么?

6-2-3 与醋酸亚铬水合物相比,无水醋酸亚铬中 Cr-Cr 键长()。

(a) 更长 (b) 更短 (c) 相同

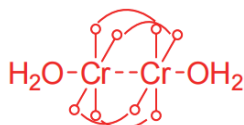
2 试题答案

6-1-1 试剂A: 1; 试剂B: 2; 试剂C: 6

6-1-2 充 N_2 前做好水封,使气体经活塞7由水封逸出

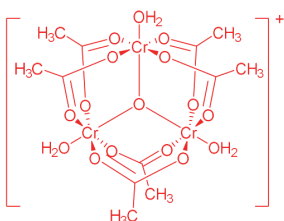
6-1-3 过滤未反应的Zn; 控制流速

6-1-4 Cr-Cr 键的键级: 4



6-1-5 d_{xz} , d_{yz}

6-1-6



6-2-1 乙酸酐

6-2-2 增强酸性，促进Cr的氧化溶解

6-2-3 (b)

3 试题解析

6-1-1 试剂A固液混合，且由题干可知，其被浓盐酸滴加后才发生反应，故放在1处；试剂B应当从滴液漏斗中滴出，故放在2处；由题，通过旋转接口A，将CrCl₂溶液转移至HOAc-NaOAc混合溶液中，故试剂C在6处。

6-1-2 N₂不溶于水，故充入前做好水封即可保证无氧环境。

6-1-3 防止剩余的Zn粒进入装置6，同时通过控制气体流速来维持体系压强稳定。

6-1-4 依据题目所提供的乙酸根离子的表示方法以及明确指出铬-铬键的存在，可以迅速推断出该体系中两个铬原子通过乙酸根离子桥接形成配合物。在此结构中，铬-铬键占据着每个铬原子的第一个配位点，而4个乙酸根离子以双齿配位模式分别占据其余的4个配位点。因此，每个铬原子剩余的一个配位点理应由体系中的水分子占据。据此，该体系的结构式可被描述为：Cr₂(μ-OAc)₄(H₂O)₂，其中OAc代表乙酸根离子，μ表示桥接配位。

在探讨金属-金属成键体系的磁性特性时，通常这类体系表现出抗磁性。即便不明确具体的成键细节，基于铬的电子组态，可以推断出铬处于d⁴的电子构型，对应于Cr(II)的氧化态^[2]。为了实现抗磁性状态，4个d轨道电子必须参与成键。由此可以推断Cr—Cr键的键级为4，这意味着两个铬原子之间形成了一个铬铬四重键。这种键级的存在，使得铬原子间的电子完全配对，从而表现为抗磁性。

6-1-5 在考虑Cr—Cr键轴与分子轨道的相对取向时，如果Cr—Cr键轴被定义为z轴，那么为了实现“肩并肩”的π键形成，必须利用具有π键特征的轨道。在这种情况下，最合理的选择是那些在z轴方向上具有显著分量的轨道。

在分子轨道理论中，π键通常由两个原子的p轨道侧向重叠形成，这些p轨道在空间上具有垂直于键轴的对称性。对于Cr—Cr键，考虑d轨道的参与，那么d轨道中的d_{z²}和d_{xz}/d_{yz}轨道(取决于具体的分子几何结构)在z轴方向上具有非零的径向分布，因此它们是形成π键的候选轨道。

然而，由于d_{z²}轨道在z轴(键轴)方向上的电子云直接沿z轴(键轴)伸展，这使得它能够与另一个铬原子的d_{z²}轨道在z轴方向上进行有效的、极大程度的“头碰头”重叠，形成Cr—Cr σ键。d_{xz}/d_{yz}轨道在x轴和y轴方向上具有节点，但在z轴方向上没有节点且电子云不直接沿z轴(键轴)伸展，故它们可与另一个铬原子的相应d轨道进行侧向重叠，形成π键。

6-1-6 由分析可知，3个铬原子的化学环境等价，表明它们在空间中的几何排列必然是对称的。鉴于直线或弯曲的几何构型无法实现3个中心原子的完全等价，可以推断这些铬原子在平面内呈正三角形排列——这一结论基于对称性，即在3个原子具有相同化学环境的条件下，正三角形是唯一的平面对称构型可能。

进一步地，不存在Cr—Cr，表明这些铬原子通过桥接配体相互连接，而非直接相连。这种桥接机制通常多见于多核金属配合物中，其中金属中心通过配体的共享实现连接。

该阳离子中Cr³⁺与AcO⁻的比例与醋酸亚铬中Cr原子与AcO⁻的比例相同，暗示该结构中可能存在一个

统一的配位单元。当结合价态信息时，考虑到3个铬原子的总氧化态为+9，6个醋酸根的总氧化态为-6，整个络离子带正电荷+1，基于电荷守恒，可以推导出必须存在一个额外的-2价配体以实现电荷平衡。

结合上述条件，可以联想到已知的类似结构体系，例如体系 $[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$ ，其中3个铱(Ir)原子以正三角形排列，中心位置有1个氮原子。通过类比，将铱原子替换为铬原子，氮原子替换为氧原子，并将硫酸根替换为醋酸根，我们可以推断出原题中三核络离子的结构。这种结构设计不仅满足了化学等价性和电荷平衡的要求，而且也符合已知的化学结构模式^[3]。因此，可以得出结论，该三核络离子的结构为3个铬原子以正三角形排列，中心有1个氧原子，且每个铬原子通过醋酸根配体桥接，形成一个电荷平衡的多核配合物，结构简式呼之欲出，如图1所示。

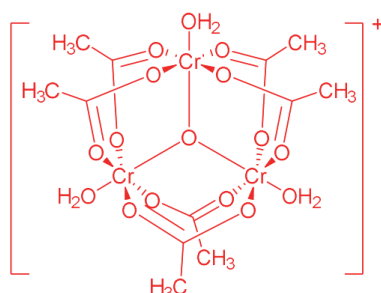


图1 三核配合物的结构简式

6-2-1 用乙酸酐吸水，由于其水解产物仅为乙酸，用其吸水不仅能够有效去除水分，而且不会引入杂质微粒。

6-2-2 增强酸性，瞬时加快了正反应速率，使平衡正向移动，从而促进了Cr的氧化溶解，且 Br^- 易被醋酸根取代，加热回流情况下也能使副产物HBr脱离体系，不干扰实验。

6-2-3 与6-1-4、6-1-5理论上保持一致的是，在分析此类金属配合物的电子结构时，同样可以采用基础的双原子分子轨道理论。从晶体场理论的基本原理出发^[4]，结合每一个Cr原子都有5个配体与之配位和4个配位的氧几乎在同一平面上的对称性，可判定其Cr中心原子构型为四方锥型。类比八面体晶体场，可以得到四方锥晶体场中轨道分裂的结果如图2所示。

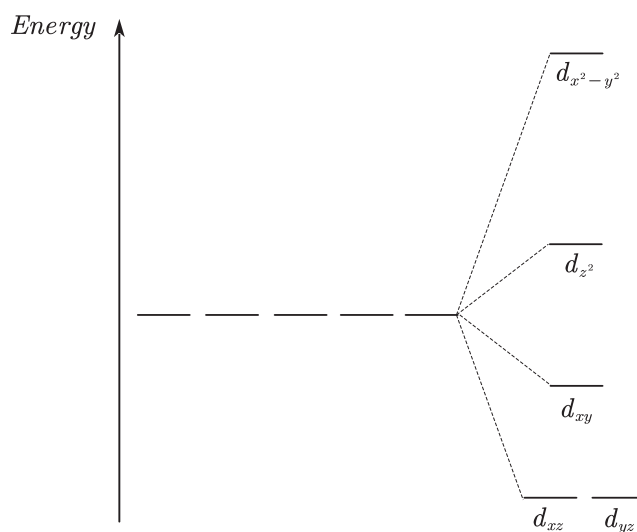


图2 四方锥晶体场中轨道分裂的结果

从物质及条件入手, 注意到, $d_{x^2-y^2}$ 轨道主要参与Cr—O σ 键的形成, 与Cr—Cr键的相互作用无关, 因此在本分析中不予考虑。而 d_{z^2} 轨道则位于Cr—Cr键轴上, 参与金属-金属 σ 键的形成。 d_{xy} 轨道与键轴垂直, 负责形成金属-金属 δ 键, 而其余2个轨道则参与形成金属-金属 π 键。

假设直接使用晶体场中的这些微扰过后的轨道作为基组, 直接组合Cr—Cr相互作用的轨道, 可以得到如图3所示的结果呈现。

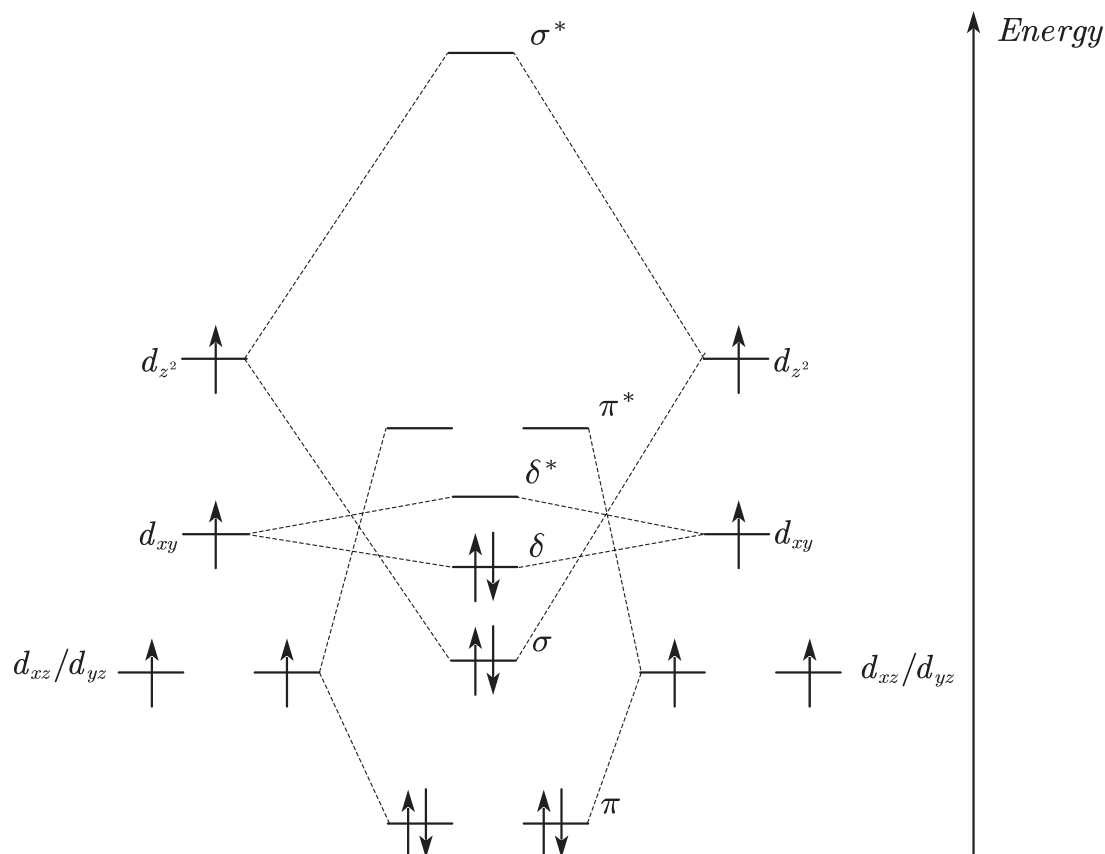


图3 直接组合Cr—Cr相互作用的轨道后Cr—Cr四重键的分子轨道示意图

然而, 在这一过程中, 我们不应忽视4s和4p轨道的贡献。特别是 $4p_z$ 轨道, 由于其位置正好在Cr—Cr键轴上, 故其也应被纳入Cr—Cr成键的分子轨道模型中。接下来有两种方法可以考虑使用: 一种是先进行 $d-p$ 杂化, 再组合分子轨道; 另一种是直接在已有的分子轨道上进行微扰。为了简化模型, 我们选择后者。首先进行 $d-p$ 杂化, 生成两个形状相似的轨道, 其中一个指向Cr—Cr键, 另一个则背离Cr—Cr键。

在杂化后, 指向Cr—Cr键的杂化轨道用于构建分子轨道^[5], 而远离Cr—Cr键的杂化轨道则用于容纳孤对电子, 轨道组合完毕的结果如图4所示。

通过这种轨道组合, 我们得到了与双原子分子的 $s-p$ 混杂模型相似的分子轨道结构, 原模型中包括1个强 σ 成键轨道、1个弱 σ 成键轨道、1个弱 σ 反键轨道和1个强 σ 反键轨道。在本系统中, 我们用 p 轨道替代了 s 轨道。结合进一步分析, 水分子的孤对电子可以填充远离Cr—Cr键的反键/弱成键轨道, 故轨道组合修正后的结果如图5所示。考虑到反键效应, 由于成键轨道和反键轨道都已被填满, 这种配位对Cr—Cr成键产生了净排斥作用。因此, 与无水醋酸亚铬二聚体相比, 水合醋酸亚铬的Cr—Cr键更弱, 其键长也相应更长, 故选b。

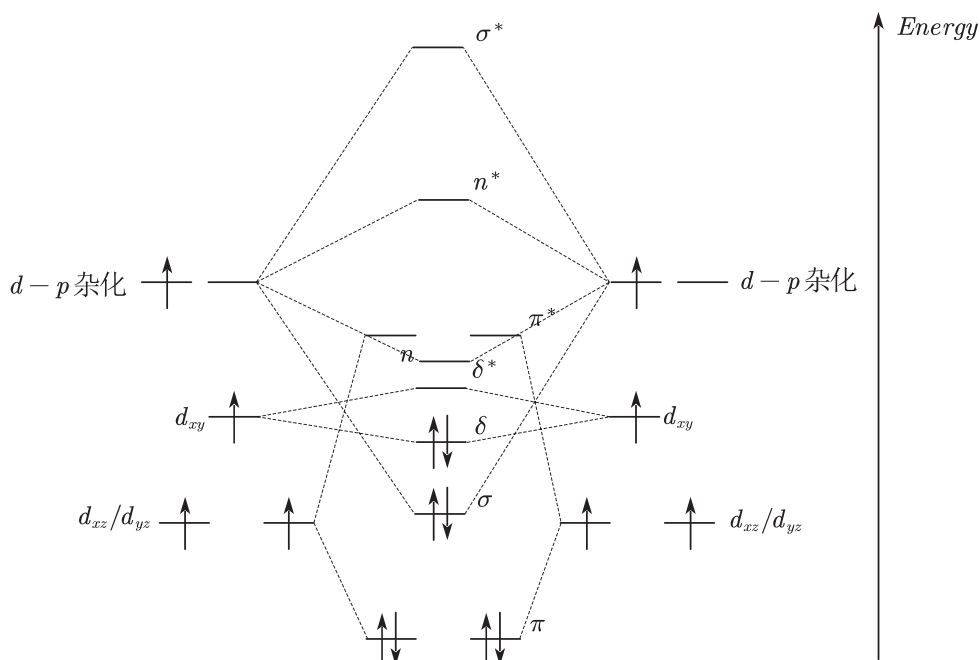


图4 杂化后新的Cr-Cr键分子轨道示意图

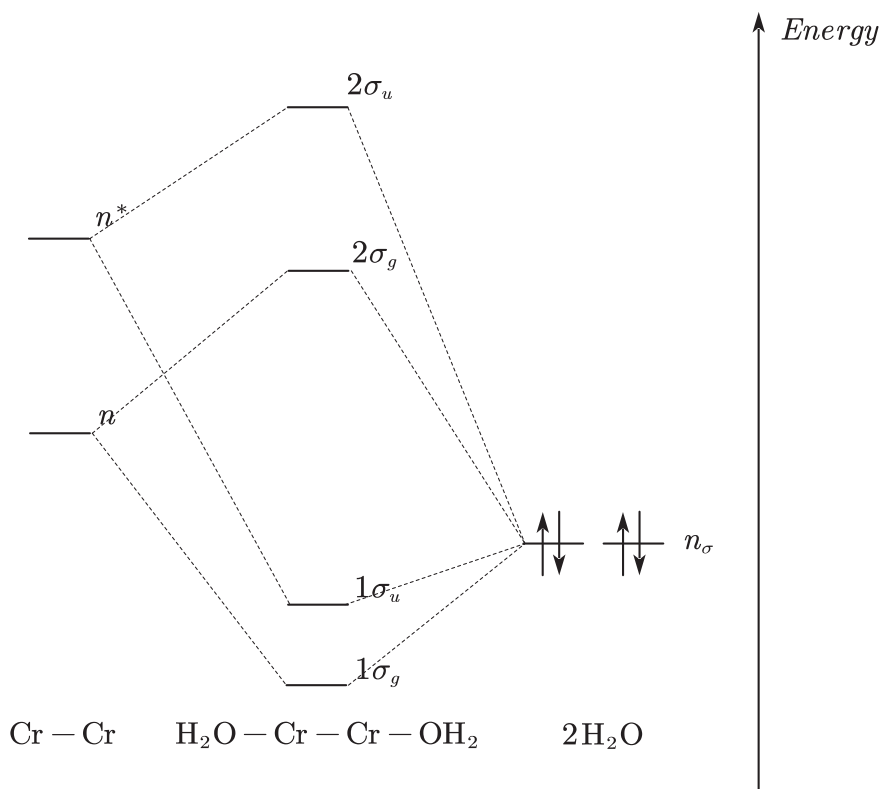


图5 水分子的孤对电子对2个铬配位的分子轨道示意图

4 总体评价

总的来说,本次第38届中国化学奥林匹克初赛的第6题总体符合配位化学原理及其特点,准确地落脚在醋酸亚铬水合物中以Cr-Cr四重键为中心而展开的各种桥联情况,题干表述简洁浅显,在考

查高阶的配位化学思维的同时不忽视对化学实验基本常识和装置设计原理的探究。对题目的设计也不仅仅局限于单个实验的由浅入深，引入多种实验可能，用可能发生的外在条件下实验的多种发展情况去考查参赛者的全面的化学思维，有其极强的现实意义。

另外，配位化学本身作为一门二级学科，跟生命科学、材料科学、环境科学等一级学科也有着千丝万缕的联系。再者，配位化学与理论化学结合，便有了理论配位化学；与物理化学的具体研究方法结合，便有了“物理配位化学”^[6]。配位化学的多方面应用前景也对我们改进化学教学有着重要的意义。配位化学教育是与多学科综合的教育，如此背景下，教育者在教学过程中可结合多学科的知识进行串讲，着重培养学生的综合学科思维。在讲授基本概念和方法的同时，穿插前沿研究的探讨及可能延伸出的考查形式，对指导学生备考和提高教学多样性和现实性有着重要的作用。

参 考 文 献

- [1] 第38届中国化学奥林匹克(初赛)试题公布. [2024-09-01]. <https://www.chemsoc.org.cn/notice/a6093.html>
- [2] 项斯芬. 无机化学新兴领域导论. 北京: 北京大学出版社, 1988: 395.
- [3] Zhuk, Y. Y.; Strizhakova, N. G.; Maletin, Y. A. *Theor. Exp. Chem.* **2000**, *36*, 215.
- [4] Brown, T. L.; LeMay, H. E., Jr. *Chemistry the Central Science*, 13th ed.; Pearson Education: Upper Saddle River, NJ, USA, 2015; pp. 1021–1029.
- [5] Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2013; pp. 78–96.
- [6] 翟全国, 张鹏, 袁文玉, 王颖, 李淑妮, 胡满成, 高胜利. 大学化学, **2024**, *39* (11), 117.