

第 36 届中国化学奥林匹克(初赛)试题参考答案

第 1 题 (10 分) 根据要求和所给条件, 书写反应方程式。

1-1 为获得性能良好的纳米材料, 利用团簇化合物 $K_{12}Si_{17}$ 和 NH_4Br 反应制备纳米硅。



1-2 硒代硫酸根在酸性条件下被一定浓度的 H_2O_2 氧化, 主产物与硫代硫酸根被 I_2 氧化的产物相似。



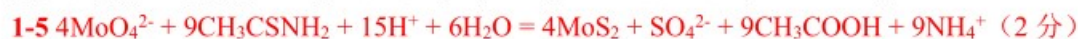
1-3 单质碲(Te)和 AsF_5 在溶剂 SO_2 中按计量比 6 : 3 反应, 主产物为灰色抗磁性固体, 其阴离子为八面体结构。



1-4 利用 XeF_2 和溴酸根溶液反应制备高溴酸根。



1-5 钼酸钠(Na_2MoO_4)和硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)混合溶液在水热条件下强酸性介质中发生反应, 制备二维材料 MoS_2 。(提示: 分离 MoS_2 后的酸性溶液中加入 $BaCl_2$, 出现白色沉淀。)



第 2 题 (7 分) 高压碳酸盐化学

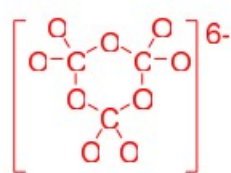
常温常压下, 碳酸根通常以分离的 CO_3^{2-} 基团形式存在, 但在高压下可发生聚合, 甚至改变配位方式形成类似于硅酸根及其多聚阴离子的结构。

2-1 在 20 GPa 高压下, 用激光加热 $SrCO_3$ 和 SrO 的混合物, 得到组成为 Sr_3CO_5 的物质, 其结构类似于钙钛矿 ABX_3 , 其中 BX_6 八面体共顶点连接, 写出 Sr_3CO_5 中分别对应于 **A**、**B**、**X** 的离子(须注明电荷)。



2-2 在 82 ~ 138 GPa 的高压下, $MgCO_3$ 中碳酸根形成环状三聚体(**C**), 画出 **C** 的结构示意图。在 30 ~ 40 GPa 的高压下, 用激光加热 MCO_3 ($M = Ca$ 或 Sr) 和干冰的混合物, 得到组成为 MC_2O_5 的物质。 CaC_2O_5 中, 碳酸根以四聚形式(**D**)存在; SrC_2O_5 中, 碳酸根以二聚形式(**E**)存在, 画出 **D** 和 **E** 的结构。

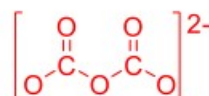
2-2



C (1 分)



D (2 分)



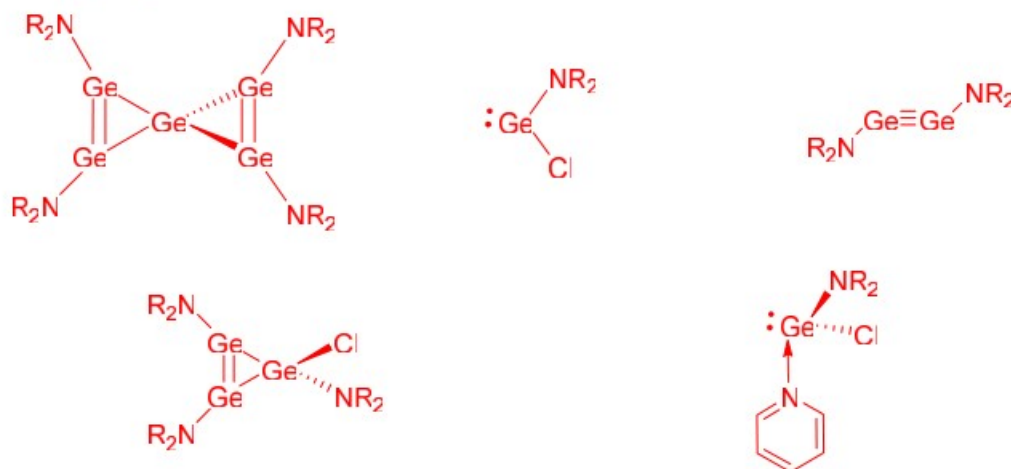
E (1 分)

第 3 题 (7 分) 锗的团簇化合物

含锗化合物 **A** 的分子式可以表示为 $Ge_5(NR_2)_4$, R 为三异丙基硅基。该化合物中存在两种锗键, 键长分别为 250 pm 和 234 pm。 **A** 的合成方法如下: 控制 $GeCl_2$ 与 KNR_2 按 1 : 1 计量反应生成 **B**, **B** 被金属钾还原得到 **A**。在 **B** 转化为 **A** 的过程中, 可能经过中间产物 **C**, **C** 中含两个锗原子; **C** 与 **B** 按 1 : 1 计量反应得到环状化合物 **D**, **D** 与 **C** 在金属钾还原下反应得到 **A**。若 **B** 与吡啶按 1 : 1 计量反应则得到 **E**, **E** 难以与金属钾进一步反应生成 **A**。化合物 **A** ~ **E** 中锗原子均满足 8 电子。

3-1 画出 A~E 的结构图。要求：如有锗锗键，须示出化学键是单键、双键还是三键；须示出 A 中团簇的立体结构。用 R 表示三异丙基硅基。

3-1 (每个 1 分)



3-2 简述 E 难以进一步反应转化为 A 的原因。

因为在 E 中，吡啶与 Ge 中心形成配位键，使得 Ge 中心的缺电子程度降低，故 E 难以被还原 (2 分)

但是实际原因可能是：生成 C 的过程需要经过电环化卡宾插入，吡啶配位导致 Ge 的空轨道被占据，轨道对称性不匹配无法生成 C，得到 A 必须经由 B 和 C 反应产生 D，再次经过类似反应得到 A。

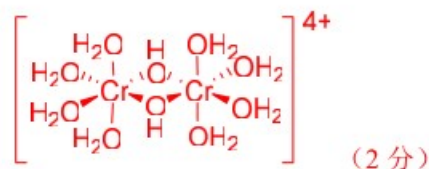
第 4 题 (8 分) 二价铬氧化机理的探究

Cr^{2+} 在酸性水溶液中以 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 形式存在，与 O_2 反应可生成羟基桥连的双核配合物 A (反应 1)，其中 Cr/O 比为 1:5，中心离子为六配位。机理研究表明 Cr^{2+} 的氧化反应涉及高价 Cr 的中间体。将较稀的 Cr^{2+} 溶液缓慢加入被 O_2 饱和的酸性溶液中， Cr^{2+} 与 O_2 配位得到较稳定的中间体 B (反应 2)。B 进一步与 Cr^{2+} 按 1:1 反应得到寿命较短的中间体 C (反应 3)，C 与 Cr^{2+} 进一步反应是生成 A 最有可能的途径；C 也可以与 Ph_3P (Ph 为苯基) 反应，重新转变为 Cr^{2+} 。B 在酸性溶液中与 Fe^{2+} 按 1:1 反应得到 D (反应 4)，D 可以看成 H_2O_2 的衍生物，与 Ce^{4+} 反应重新得到 B。A~D 中金属离子均为铬离子。

4-1 写出生成 A 的离子方程式 (反应 1)，画出双核配合物 A 的结构 (示出配位几何)

4-1 反应 1: $4\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow 2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4^{4+} + 6\text{H}_2\text{O}$ (1 分)

结构:



4-2 写出 B~D 的化学式 (可忽略水分子)；写出生成 B~D 的离子方程式 (反应 2~4)

4-2 B CrO_2^{2+} C CrO^{2+} D CrOOH^{2+} (各 0.5 分，共 1.5 分)

反应 2: $\text{Cr}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_2^{2+}$ (1 分)

反应 3: $\text{CrO}_2^{2+} + \text{Cr}^{2+} \rightarrow 2\text{CrO}^{2+}$ (1 分)

反应 4: $\text{CrO}_2^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{CrOOH}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (1.5 分)

第5题(14分)铁的化合物

在 N_2 保护和搅拌下, 向 100 mL $0.40\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浅绿色 $FeSO_4$ 溶液中加入 40 mL $0.80\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $NaOH$ 溶液, 得到 $Fe(OH)_2$ 沉淀, 保持通 N_2 升温至 40°C , 将气体切换为空气。随着空气通入, 悬浊体系由浅绿色变深, 形成蓝绿色沉淀 **A** (反应 1), 继续通入空气, 沉淀颜色变化, 最后转化为黄色固体 **B** (反应 2)。此时若停止通空气, 向体系中补充适量 $NaOH$ 并调控温度, **B** 可以进一步与体系中的物种反应再变为 **A** (反应 3), 也可转化为黑色磁性物质 **C** (反应 4)。**B** 在 150°C 彻底脱水形成砖红色氧化物 **D**, 失重 10.0%。

A 是一种名为 GR-II (Green Rust, 绿锈, 简称 GR) 的物质, 其结构可从 $Fe(OH)_2$ 结构演变得到。 $Fe(OH)_2$ 为层状结构, 层板由两层采取密堆积排布的 OH^- 构成, Fe^{2+} 占据层板中密堆积形成的所有八面体空隙, 层间通过氢键连接。若层板中部分 $Fe(II)$ 被氧化为 $Fe(III)$, 会导致其带正电荷, 因而需在层间引入阴离子平衡电荷, 同时也带入水分子, 形成绿锈。晶体衍射和谱学表征显示, GR-II 中 $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 的原子比为 2:1。

5-1 写出 **A**~**D** 的化学式。(对 **A** 要求: 价态不同的铁分开写并注明氧化数; 此处可忽略层间水分子)。

5-1 **A** $[Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}][SO_4]$ **B** $FeO(OH)$ **C** Fe_3O_4 **D** Fe_2O_3 (每个 1 分)

注: 理论上不应标注 **B** 为何种氢氧化氧铁, 根据研究 α 和 γ 型都是可能的产物。见 Abdelmoula, M.; Trolard, F.; Bourrié, G. and Génin, J. M. R. *Hyperfine Interactions*, 1998, 112, 235

5-2 写出反应 1~ 反应 4 的离子方程式 (提示: 注意起始加入反应物的计量关系, 确定反应体系的组成。)

5-2 反应 1: $10Fe(OH)_2 + 2Fe^{2+} + O_2 + 2SO_4^{2-} + 2H_2O = 2[Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}][SO_4]$

反应 2: $[Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}][SO_4] + O_2 = 6FeO(OH) + SO_4^{2-} + 2H_2O + 2H^+$

反应 3: $2FeO(OH) + 4Fe(OH)_2 + SO_4^{2-} + 2H_2O = [Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}][SO_4] + 2OH^-$

反应 4: $2FeO(OH) + Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 2H_2O$

5-3 有研究者通过差热分析确定 GR-II 结构中层间水分子的数目。结果显示, 在 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 之间出现一个热效应为 $420\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 的吸热峰, 对应于 水分子的脱去。在此范围水的蒸发焓为 $40.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可近似当作此条件下上述脱水反应的摩尔焓变。通过计算确定 **A** 的化学式中所含水分子数 n 。

5-3 假设绿锈的化学式为 $[Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}][SO_4]\cdot nH_2O$, 那么 1 mol 绿锈的质量为

$m_{\text{绿锈}} = 6.35 \times 10^2 + 18.0n\text{ (g)}$ (1 分)

假设此过程的焓变完全来源于层间水的脱去, 那么 1 mol 绿锈会脱去 $n\text{ mol}$ 水分子

$40.1 \times 10^3 n = 420 \times (6.35 \times 10^2 + 18.0n)$ (1 分)

解得 $n = 8.20$ (1 分)

原则上, 有效位数错本题扣除已有成绩中的 0.5 分

5-4 若将起始反应物 $FeSO_4$ 换成 $FeCl_2$, 可形成类似层状结构的蓝绿色物质 GR-I。鉴于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的大小、形状和电荷不同, 当其进入层间时, 3 个 Cl^- 取代 2 个 SO_4^{2-} 并导致层内阳离子电荷和层间堆积方式的调整。推出 GR-I 的化学式 (价态不同的铁分开写并注明氧化数; 忽略层间水分子)。

5-4 GR-I $[Fe^{II}_3Fe^{III}(OH)_8][Cl]$ (1 分)

在 GR-II 中, 6 个 Fe 对应 1 个硫酸根, 因此 GR-I 中应为 $6 \times 2 \times 3^{-1} = 4$ 个 Fe 对应 1 个氯离子。堆积形式没有改变, 故氢氧根仍为 Fe 的二倍, 故为 $[Fe_4(OH)_8][Cl]$ 。根据氧化数, 推断为 $[Fe^{II}_3Fe^{III}(OH)_8][Cl]$ (2 分)

第6题(9分) 非水溶剂中的电极电势与热力学

随着金属有机化学的发展和锂离子电池的应用,非水体系的电化学研究越来越深入。水溶液中,以标准氢电极电势(SHE)为零点。在非水体系中,通常选用二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (简称为Fc)与其氧化态(表示为 Fc^+)组成的电对(表示为 $\text{Fc}^{+/0}$)作为内标, $E^\circ(\text{Fc}^{+/0})=0.400\text{ V}$ (对 SHE)。 $\text{Fc}^{+/0}$ 电对的利用,有效解决了有机溶剂中物质的电极电势、酸碱解离常数等参数测定的问题。25°C,在水溶液(aq)和乙腈中(MeCN)中得到如下数据:

电极反应(solv 指溶剂)	$E^\circ(\text{aq})/\text{V}$ 对 SHE	$E^\circ(\text{MeCN})/\text{V}$ 对 $\text{Fc}^{+/0}$
(1) $2\text{H}^+(\text{solv}) + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0	-0.028
(2) $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{solv}) + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{solv})$	+1.23	+1.21
(3) $\text{I}_2(\text{solv}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-(\text{solv})$	0.54	-0.14
(4) $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2^+(\text{solv}) + \text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{Cp}^*)_2(\text{solv})$ $\text{Cp}^*=\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	-	-0.48

6-1 分别计算水溶液和乙腈溶液中 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{solv})$ 的标准电池电动势。

6-1 水溶液中: $E^\circ(\text{aq}) = E^\circ(\text{aq}, \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{aq}, \text{H}^+/\text{H}_2) = 1.23\text{ V} - 0 = 1.23\text{ V}$ (1分)

乙腈溶液中: $E^\circ(\text{MeCN}) = E^\circ(\text{MeCN}, \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{MeCN}, \text{H}^+/\text{H}_2)$

$= 1.21\text{ V} - (-0.028\text{ V}) = 1.238\text{ V} \approx 1.24\text{ V}$ (1分)

6-2 计算水溶于乙腈过程 $\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{MeCN})$ 的标准摩尔 Gibbs 自由能变。

6-2 将上下两方程式相减,即可得到: $E^\circ = E^\circ(\text{MeCN}) - E^\circ(\text{aq}) = 0.008\text{ V}$ (1分)

$\Delta G^\circ_{\text{m}} = -zE^\circ F = -1.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1分)

6-3 乙腈溶液中保持 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 H_2O 均为标态,反应(2)的电极电势随 H^+ 浓度发生变化: $E/\text{V} = 1.21 - 0.0592\text{ pH}$ 。在 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 的乙腈溶液中,测得上述反应的电极电势为 0.92 V 。计算 HCl 在乙腈中的解离常数 K_a 。

6-3 根据题意: $1.21\text{ V} - 0.0592\text{ pH}(\text{V}) = 0.92\text{ V}$,由此得到: $\text{pH} = 4.90$

即 $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1.26 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1分)

反应方程式为: $\text{HCl}(\text{MeCN}) \rightarrow \text{H}^+(\text{MeCN}) + \text{Cl}^-(\text{MeCN})$ (1分)

$K_a = [\text{H}^+][\text{Cl}^-] / [\text{HCl}]c^\circ = [\text{H}^+]^2 / (c_{\text{HCl}} - [\text{H}^+])c^\circ$

$= (1.26 \times 10^{-5})^2 / (0.10 - 1.26 \times 10^{-5}) \times c^\circ = 1.59 \times 10^{-9}$ (1分)

6-4 计算在 25°C 的乙腈溶液中, I_2 与 $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$ 反应的平衡常数。

6-4 反应方程式为: $\text{I}_2(\text{MeCN}) + 2\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2(\text{MeCN}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{MeCN}) + \text{Fe}(\text{Cp}^*)_2^+(\text{MeCN})$

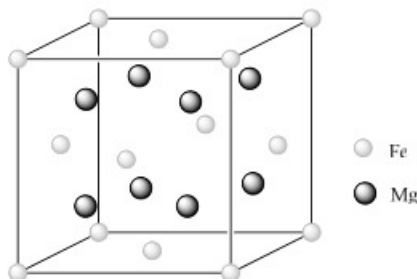
$E^\circ = E^\circ(\text{MeCN}, \text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{MeCN}, \text{Fe}(\text{Cp}^*)_2^+/\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2) = -0.14\text{ V} - (-0.48\text{ V}) = 0.34\text{ V}$ (1分)

又由: $\Delta G^\circ_{\text{m}} = -zE^\circ F = -RT\ln K^\circ$ 得:

$K^\circ = \exp(zE^\circ F/RT) = 3.1 \times 10^{11}$ (1分)

第7题(11分)“Mg₂Fe”的氢化物

尽管“Mg₂Fe”不稳定，但在储氢材料的探索中得到了其稳定的具有客观储氢量的氢化物。这种氢化物结构属立方晶系，面心立方点阵，晶胞参数 $a = 644.58 \text{ pm}$ ，晶胞如下图所示(氢未示出)。可以认为，结构中，Fe 原子采取立方密堆积，Mg 占据其堆积形成的所有四面体空隙且处于中心位置，H 原子以正八面体的配位模式有序分布在 Fe 的周围，H 原子与 Fe 原子之间的最短距离等于晶胞参数的 $1/4$ 。(要求：以下凡涉及计算的，结果均保留三位有效数字)



“Mg₂Fe”氢化物的晶胞(氢未示出)

7-1 写出该氢化物的化学式和晶胞中 H 原子的总数 m 。

7-1 该氢化物的化学式为 Mg_2FeH_6 ，氢原子的总数 $m = 24$ (2分)

7-2 计算 Fe-H 键长、Mg-H 键长和 H-H 最短距离；写出与 Mg 配位的 H 原子数 n 。

7-2 Fe-H 键键长 $d(\text{Fe-H}) = 1/4 \times 644.58 = 161 \text{ pm}$ (1分)

Mg-H 键键长 $d(\text{Mg-H}) = 644.58 \times (2)^{0.5} / 4 = 228 \text{ pm}$ (1分)

H-H 键最短距离 $d(\text{H-H}) = 644.58 \times (2)^{0.5} / 4 = 228 \text{ pm}$ (1分)

和 Mg 配位的 H 原子数 $n = 12$ (1分)

7-3 计算该氢化物中氢的密度 ρ (单位: $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 及标况(1 atm, 273 K)下氢气密度 ρ_0 ，给出二者的比值 R 。

7-3 氢的密度 $\rho = ZM/VN_A = 24 \times 1.008 / [(644.58 \times 10^{-10})^3 \times 6.022 \times 10^{23}] = 0.150 \text{ g/cm}^3$ (1分)

标况下氢气密度 $\rho_0 = pM/RT = 101.325 \times 1.008 \times 2 / (8.314 \times 273) = 9.00 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ (1分)

两者的比值 R 为 $0.150 / 9.00 \times 10^{-5} = 1.67 \times 10^3$ (1分)

7-4 判断下列说法是否合理，给出正确的选项。

7-4-1 在描述结构时，可以认为镁原子和氢原子共同形成立方密堆积：(a)正确；(b)错误。

7-4-1 (a) (1分)

7-4-2 结构中，铁原子占据全部由氢原子形成的八面体空隙的一半且交替分布：(a)正确；(b)错误。

7-4-2 (a) (1分)

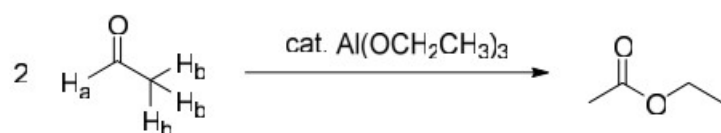
第 8 题 (12 分) 有机合成中的“负氢”转移

在有机合成中,“负氢”转移的反应历史悠久,如 1853 年的 *Cannizarro* 反应和 1906 年的 *Tishchenko* 反应[在催化量(cat.) $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 作用下,含有 $\alpha\text{-H}$ 的醛发生二聚成酯]。随着研究的深入,底物范围不断扩大,反应选择性也不断提高。1990 年, *Evans* 用 SmI_2 成功将 $\beta\text{-羟基酮}$ 进行了非对映选择性的还原。

依据此信息,解答以下问题:

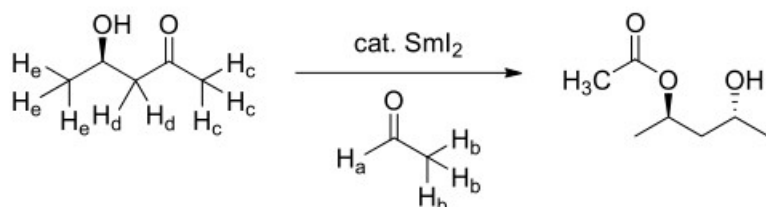
8-1 以下反应均涉及“负氢”转移,写出各反应中发生转移的“负氢”。

8-1-1



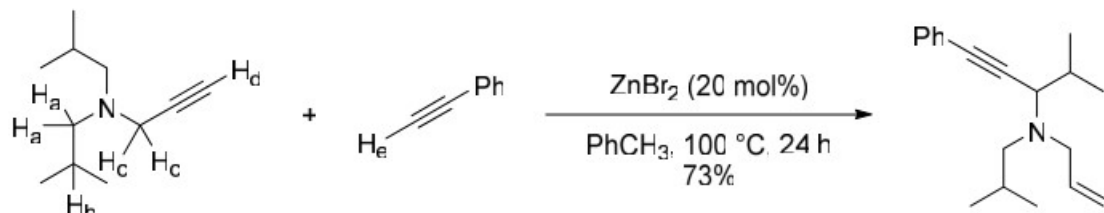
8-1-1 H_a (1 分)

8-1-2



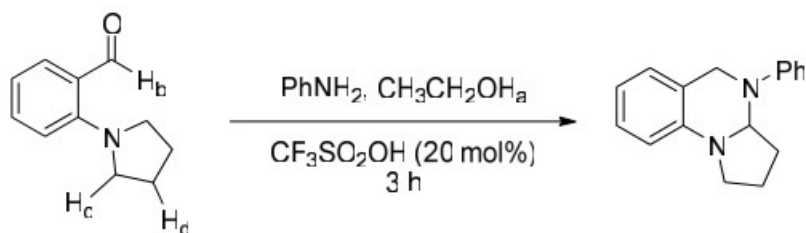
8-1-2 H_a (1 分)

8-1-3



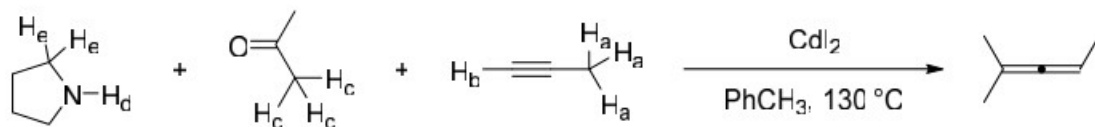
8-1-3 H_a (1 分)

8-1-4



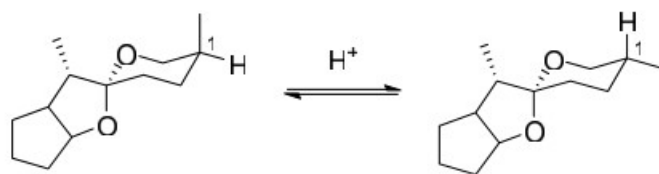
8-1-4 H_c (1 分)

8-1-5

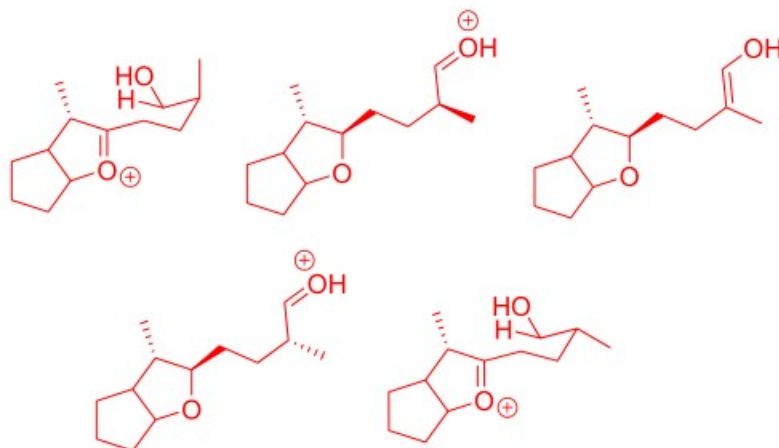


8-1-5 H_c (1 分)

8-2 在酸的作用下，下列化合物中 C1 位发生异构化，画出此过程中的关键中间体。

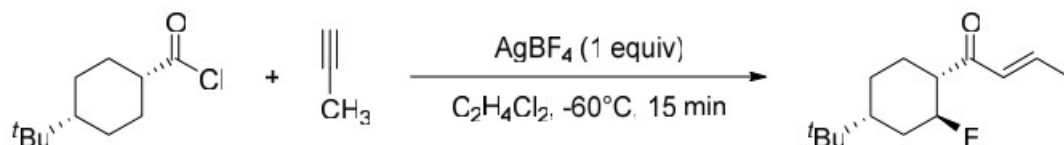


8-2

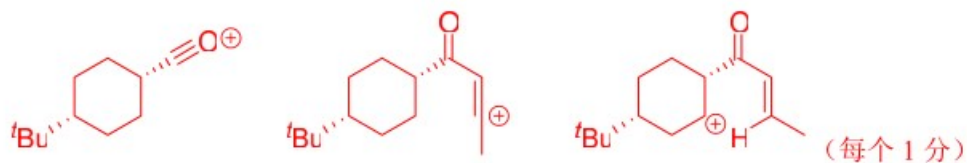


(共 4 分，第一个和最后一个各 0.5 分)

8-3 画出如下反应的关键中间体(不要求立体化学)。

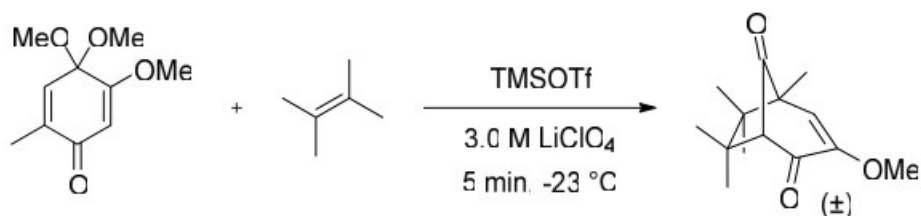


8-3



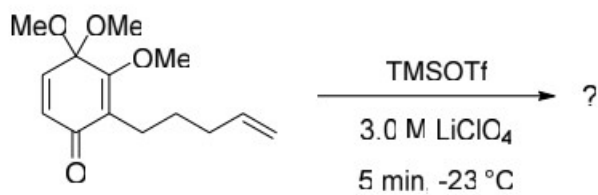
第 9 题 (11 分) 环加成反应

(H₃C)₃SiOSO₂CF₃ (TMSOTf) 可以有效促进正离子的[5+2]环加成反应，形成含有双环[3.2.1]骨架的产物，如下所示：

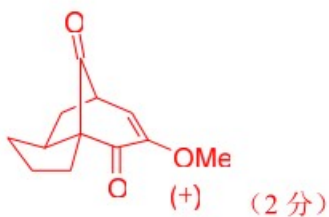


依据所给信息，解答以下问题 (要求立体化学)：

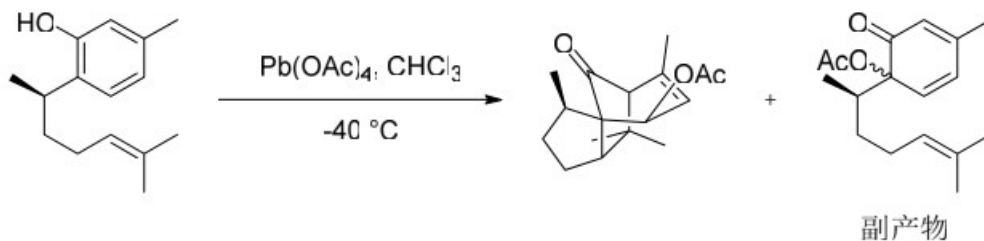
9-1 利用上述方法, 可以进行分子内[5+2]环加成反应构建三环体系, 画出以下反应产物的结构简式:



9-1



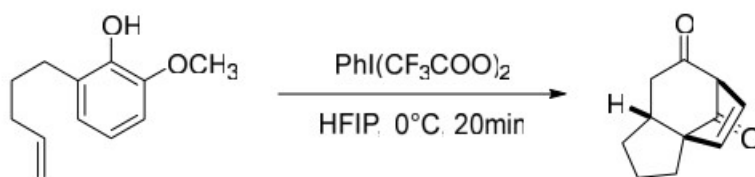
9-2 苯酚衍生物在四醋酸铅作用下氧化去芳构化, 继而发生正离子[5+2]环加成反应, 画出形成环加成产物的关键中间体。



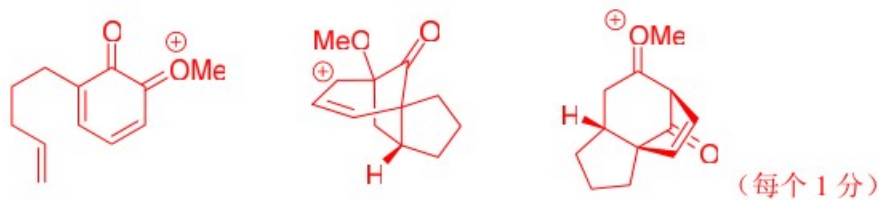
9-2



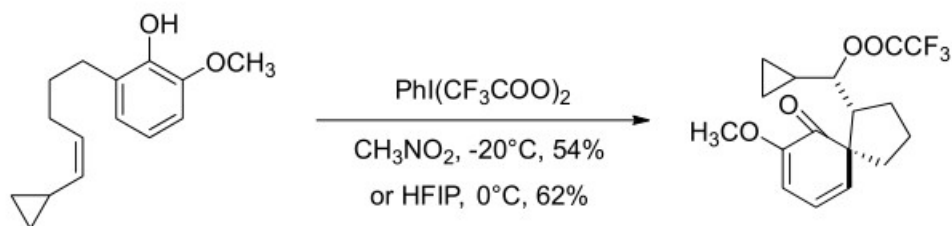
9-3 将 9-2 中的环加成和重排反应相结合, 应用于四环二萜天然产物的合成, 其模型反应如下所示, 画出此转换的关键中间体。



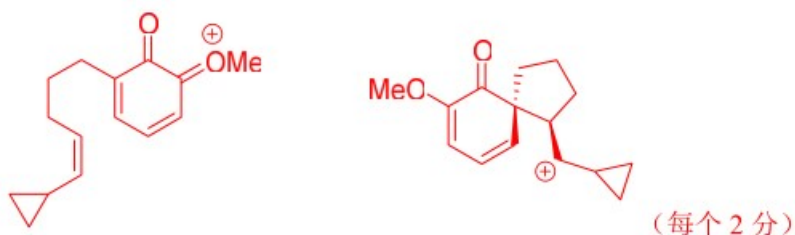
9-3



9-4 当底物含环丙基乙烯基时，不论是在硝基甲烷还是在六氟异丙醇(HFIP)溶剂中反应均得到螺环产物，画出此转换的关键中间体。

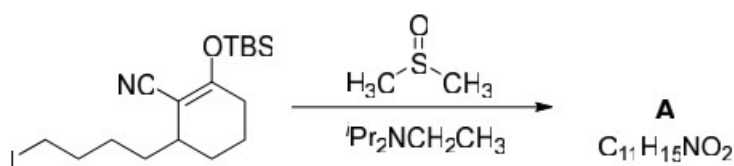


9-4



第 10 题 (11 分) 十氢合萘化学

在萜类天然产物中，氧化态升高与抗癌、抗病毒和免疫抑制的生物活性提高密切相关。以下反应发展了并环构建萜类化合物的方法(TBS 为叔丁基二甲基硅基，ⁱPr 为异丙基)：



10-1 在环己烷椅式构象中，CH₃-H 之间 1,3-直立键的相互作用力和丁烷邻交叉作用力相当，在 298 K 下，假定丁烷的对交叉构象能量为 0 kJ/mol，邻交叉构象能量约为 3.8 kJ/mol，重叠构象能量约为 21.4 kJ/mol。

10-1-1 计算顺式十氢合萘与反式十氢合萘的能量差。

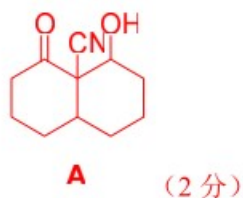
10-1-1 能量差 $\Delta E_1 = 3 \times 3.8 \text{ kJ/mol} = 11.4 \text{ kJ/mol}$ (1 分)

10-1-2 计算顺式 9-甲基十氢合萘与反式 9-甲基十氢合萘的能量差。

10-1-2 能量差 $\Delta E_2 = 4 \times 3.8 \text{ kJ/mol} - 2 \times 3.8 \text{ kJ/mol} - \Delta E_1 = -3.8 \text{ kJ/mol}$ (2 分)

10-2 画出产物 A 的结构简式(不要求立体化学)。写出 A 可能的立体异构体的数目。

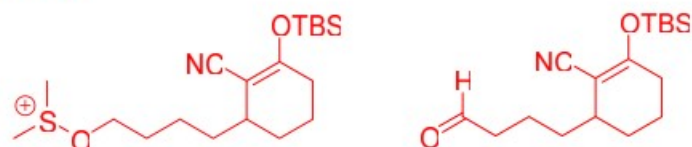
10-2



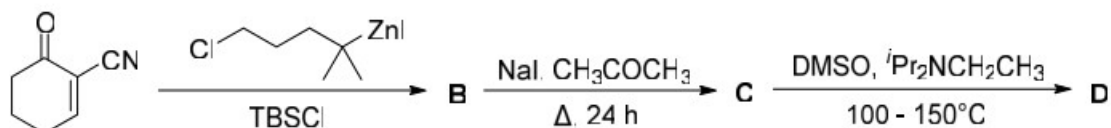
可能异构体的数目：6 个 (1 分)

10-3 画出上述转换的关键中间体(不要求立体化学)。

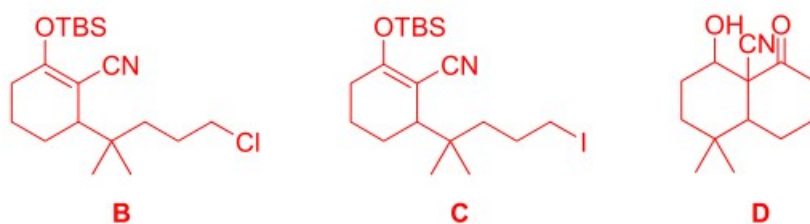
10-3 (共 2 分, 各 1 分)



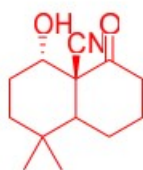
10-4 画出以下转换中中间产物 **B**、**C** 和产物 **D** 的结构简式。



10-4 (共 3 分, 各 1 分)



D 如果要求立体化学, 则为:



参考文献: *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 6097–6104.

此份参考答案由 *Chemistry* 化学奥林匹克团队制作, 仅供参考, 相关标准以中国化学会出具答案为准, 在此感谢参与制作本份答案的成员。