

2019 年中学生化学金秋营试题 II 答案

2019 年 10 月 19 日下午 14:00-17:00 北京

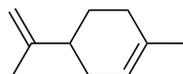
第 1 题 (18 分) 2-甲基丙烷与氯自由基的反应是放热的，与溴自由基的反应是吸热的。

1-1 分别画出 2-甲基丙烷与氯气和溴反应的势能图，并给出中间体与过渡态的结构简式。

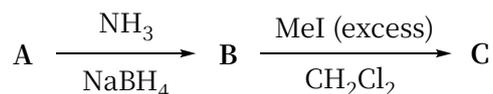
1-2 请根据势能图解释为什么溴与 2-甲基丙烷反应的选择性较高。



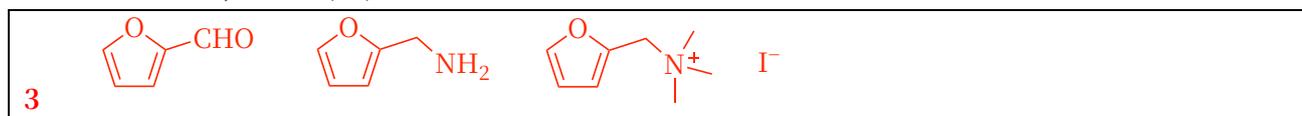
第 2 题 (13 分) 柠檬烯的结构简式如下图所示，请分别画出(R)-柠檬烯与(S)-柠檬烯的结构简式，并画出其在催化氢化条件下的反应产物，并判断你所画的产物有没有光活性？



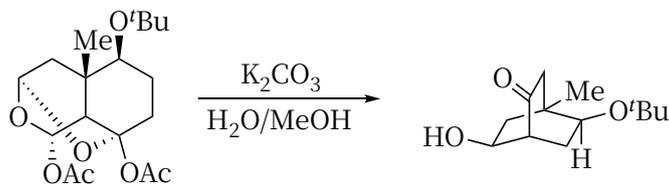
第 3 题 (9 分) 五碳糖在酸性条件下脱水可以定量得到化合物 A，其在 IR 中 1760 cm^{-1} 处有一强烈吸收峰，其 $^1\text{H NMR}$ 谱如下： δ (ppm): 9.63 (1H, s); 7.49 (1H, d); 7.03 (1H, d); 6.42 (1H, t)。

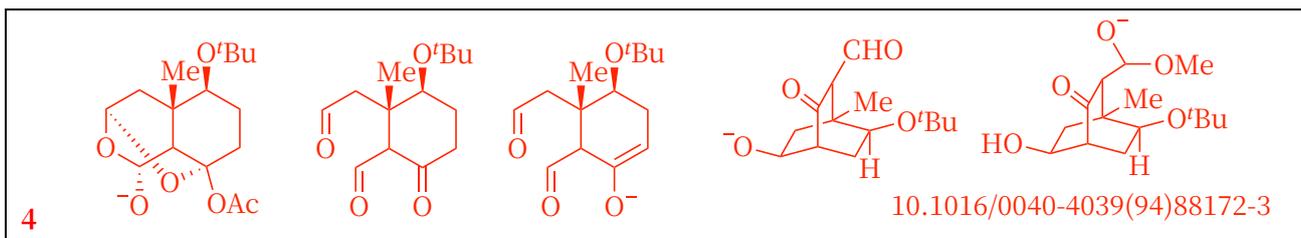


根据如上提示信息，写出 A, B, C 的结构简式。

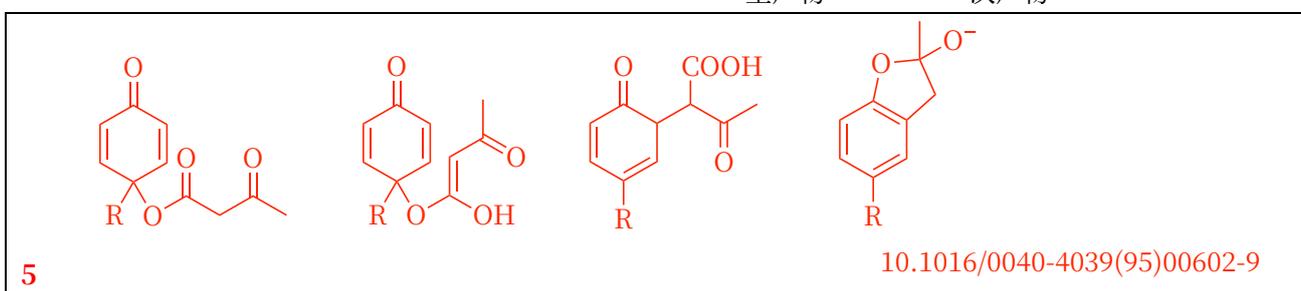
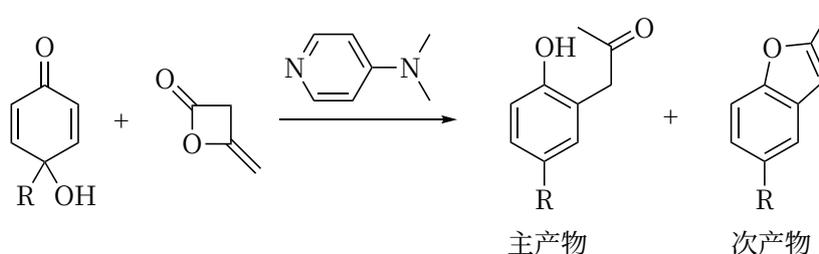


第 4 题 (10 分) 推测以下反应合适的反应中间体。

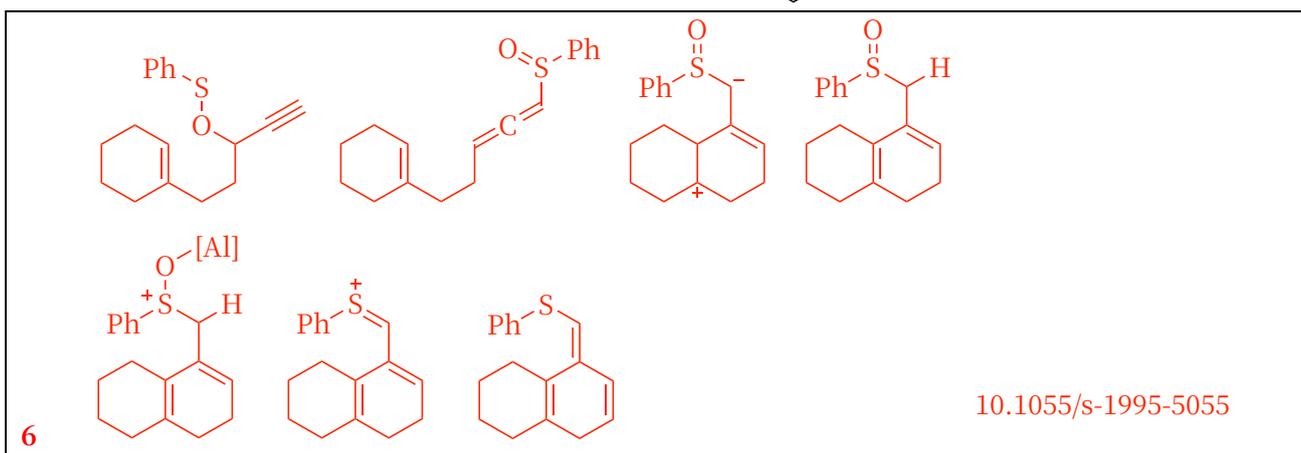
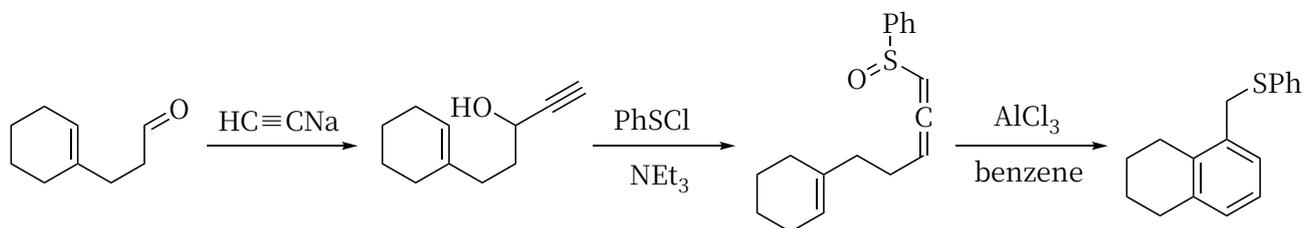




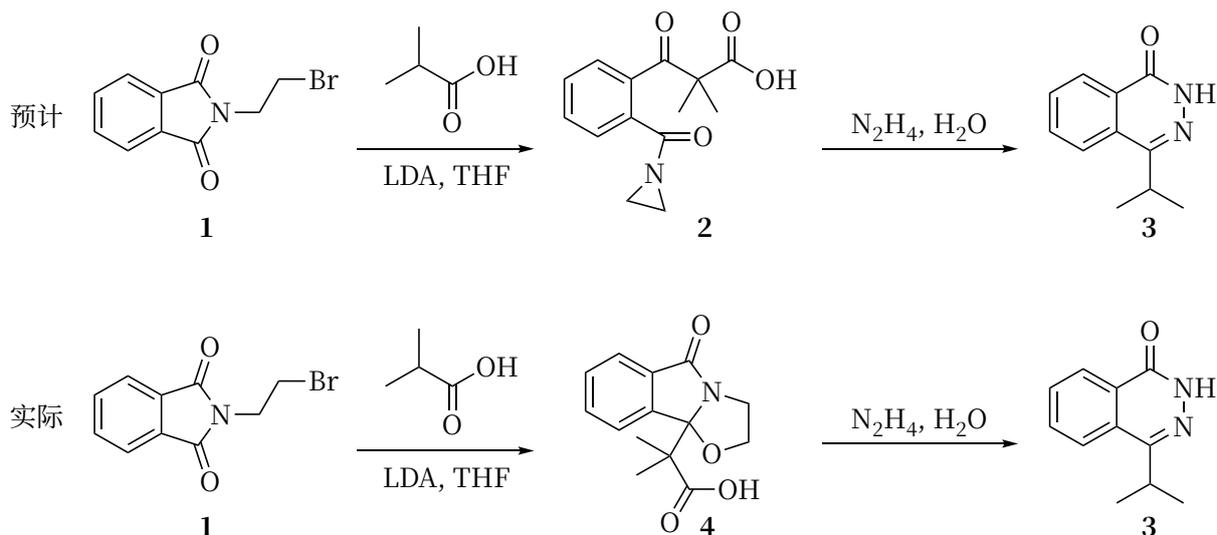
第5题 (12分) 推测以下反应合适的反应中间体。



第6题 (12分) 20世纪90年代英国人发现了如下反应，试为第二和第三步的反应写一个合理的反应历程，不必画出电子流向。

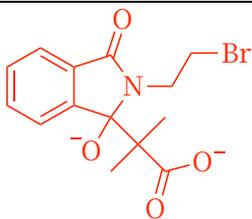


第7题 (16分) 科学家在1993年发现N-(2-溴乙基)-邻苯酰亚胺与异丁酸的双负离子可以发生反应获得2。随后在水合肼的条件下得到3。但是后来被证实实际上第一步得到的是化合物4，巧合的是4在相同的条件下也可以转化为3。



7-1 写出实际上发生反应的反应历程。

7-2 尝试分析为何科学家最初弄错了中间产物。



7-1

10.1002/chin.199406219

10.1002/chin.199542059

7-2 因为酰基氮丙环 2 相比酰胺 4 容易被进攻形成化合物 3。

第 8 题 (10 分) 在生物合成中常用一种缓冲剂(Tris-HCl), 现欲配置 100 ml 20 mM pH = 8.00 的缓冲溶液, 请问需要多少克 Tris 碱 ($M_r = 121 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{p}K_b = 5.92$), 多少 mL 0.10 M HCl 溶液?

8 根据 Henderson-Hasselbalch 方程: $8.00 = 5.92 - \lg[\text{HA}]/[\text{A}]$, 因此 $[\text{HA}]/[\text{A}] = 0.00832$ 。

$[\text{A}] = 19.8 \text{ mM}$, $[\text{HA}] = 0.165 \text{ mM}$

需要 0.242 g Tris 以及 0.165 mL 0.10 M HCl

第 9 题 (8 分) 难溶硫化物盐 MS 的饱和水溶液, 由于硫离子水解为 H_2S 与 HS^- , 对溶液中 OH 的影响不可忽略。如果溶液 pH = 8.0, 试计算 MS 的 K_{sp} 。已知 H_2S 的 $K_{a1} = 1.02 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.10 \times 10^{-15}$ 。

9 $\delta(\text{HS}^-) = 10^{-7}$, $\delta(\text{S}^{2-}) = 0.91$, $\delta(\text{H}_2\text{S}) = 0.0893$ 。由 S^{2-} 水解产生的 $[\text{OH}^-]' = 9.9 \times 10^{-7} \text{ M}$, 因此 $[\text{HS}^-] = 9.09 \times 10^{-7} \text{ M}$, 所有含 S 物种浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{S}^{2-}] = 10^{-13} \text{ M}$

$K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-19}$

第 10 题 (12 分) 在 pH = 5.50 时用络合滴定法测定 Zn^{2+} 与 Al^{3+} 混合溶液中 Zn^{2+} 的浓度, 先向溶液中加入适量氟离子来掩蔽 Al^{3+} , 滴定终点时 $[\text{F}^-] = 0.010 \text{ M}$, 已知 $\log \beta_1 \sim \beta_6 = 6.1, 11.7, 15.0, 17.7, 19.4, 19.7$, $\text{p}K_a(\text{HF}) = 3.1$, $\log \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 5.7$, $\text{p}K(\text{ZnY}) = 16.5$, $\text{p}K(\text{AlY}) = 16.1$, $\text{pZn}_{\text{ep}} = 5.7$, 在滴定开始的时 $[\text{Y}] = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Al}^{3+}] = 0.020 \text{ M}$, 计算终点时 Al^{3+} 以及 AlY 的实际浓度, Y 的分析浓度, Y 的实际浓度。

10 终点时 $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-5.7} \text{ M}$, $\log \beta_{\text{ZnY}'} = 10.8$, $[\text{ZnY}] = 0.010 \text{ M}$, 因此 $[\text{Y}(\text{H})] = 7.94 \times 10^{-8} \text{ M}$, $[\text{Y}^{4-}] = 1.58 \times 10^{-13} \text{ M}$

$\log \alpha_{\text{Al}(\text{F})} = 9.94$, $\log \alpha_{\text{Al}(\text{Y})} = 3.70$, Al 基本与 F 络合, $[\text{AlF}_6^{3-}] = 0.010 \text{ M}$, $[\text{Al}^{3+}] = 1.15 \times 10^{-12} \text{ M}$, $[\text{AlY}] = 5.76 \times 10^{-9} \text{ M}$ 。