

2019 年中学生化学金秋营试题 II

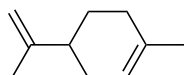
2019 年 10 月 19 日 14:00-17:00 北京

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。

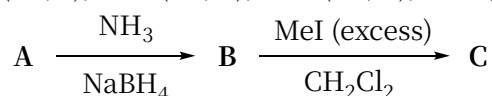
1-1 分别画出 2-甲基丙烷与氯气和溴反应的势能图，并给出中间体与过渡态的结构简式。

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？

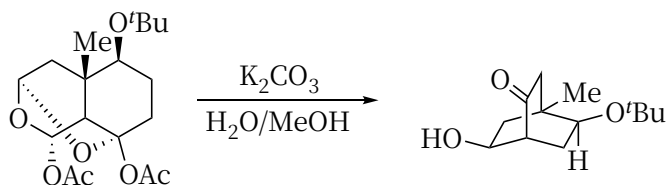


第 3 题 (9 分) 五碳糖在酸性条件下脱水可以定量得到化合物 A，其在 IR 中 1760 cm^{-1} 处有一强烈吸收峰，其 $^1\text{H NMR}$ 谱如下： δ (ppm): 9.63 (1H, s); 7.49 (1H, d); 7.03 (1H, d); 6.42 (1H, t)。

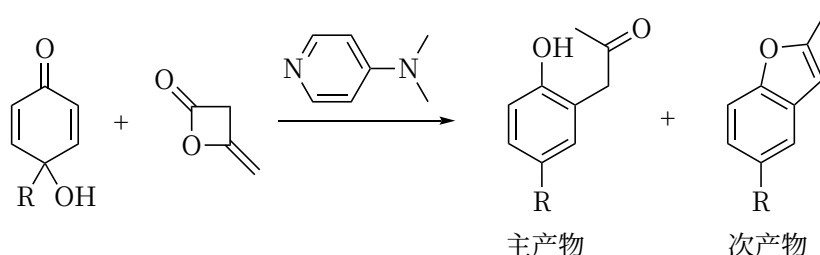


根据如上提示信息，写出 A, B, C 的结构简式。

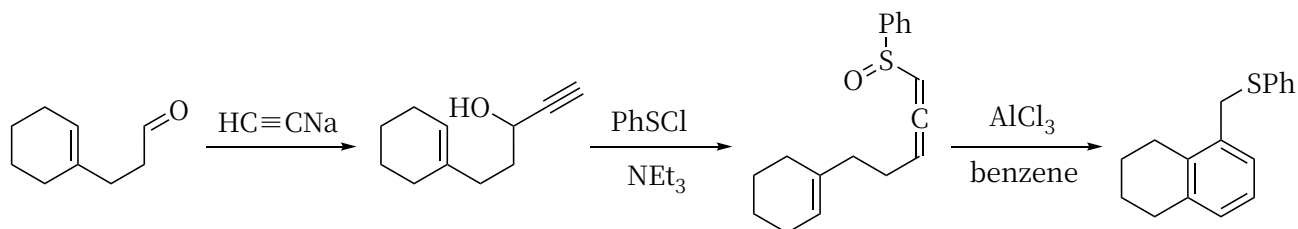
第 4 题 (10 分) 推测以下反应合适的反应中间体。



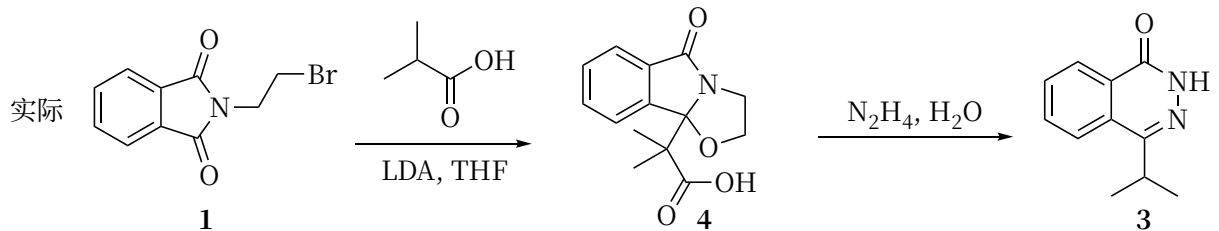
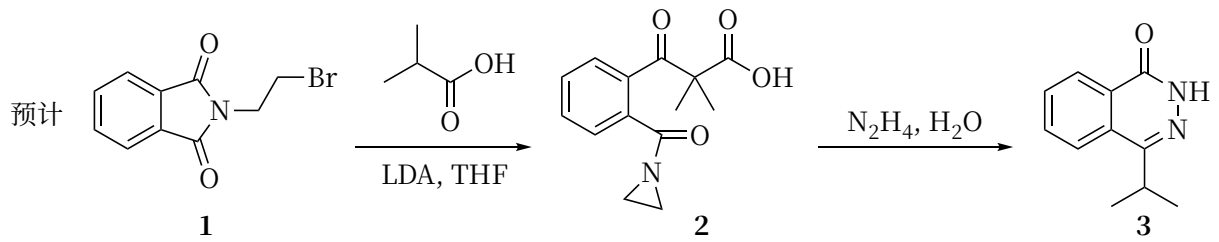
第 5 题 (12 分) 推测以下反应合适的反应中间体。



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。

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?

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 $K_{a1} = 1.02 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.10 \times 10^{-15}$ 。

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 $\log \beta_1 \sim \beta_6 = 6.1, 11.7, 15.0, 17.7, 19.4, 19.7$, $\text{p}K_a(\text{HF}) = 3.1$, $\log \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 5.7$, $\text{p}K(\text{ZnY}) = 16.5$, $\text{p}K(\text{AlY}) = 16.1$, $\text{p}Zn_{ep} = 5.7$, 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。