

# 2016 年新生化学大赛初赛试题

命题：清华大学化学系学生科协

总分：100 + 20 分

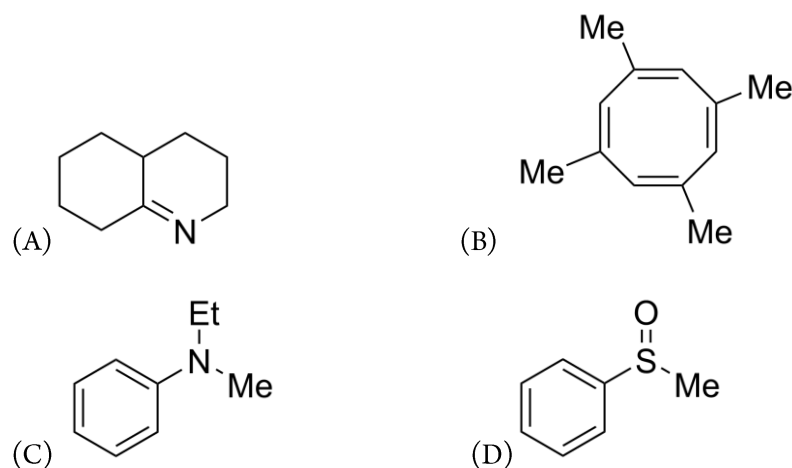
注意：请务必将试题答案填写于答题纸指定区域内，否则答题无效

## 一、选择题(3 分× 6 = 18 分)

1. 根据我国食品卫生法(1995 年)的规定，食品添加剂是为改善食品色、香、味等品质，以及为防腐和加工工艺的需要而加入食品中的人工合成或者天然物质，其种类非常丰富。下列有关食品添加剂的说法正确的有 ( )

- (A) 枸橼酸钠可用作增稠剂，羧甲基纤维素钠可用作防腐剂
- (B) 苹果酸可用作酸度调节剂，枸橼酸钠也可用作酸度调节剂
- (C) 苹果酸可用作防腐剂，山梨酸钾可用作酸度调节剂
- (D) 羧甲基纤维素钠可用作增稠剂，山梨酸钾也可用作增稠剂

2. 下列分子中,具有手性的有 ( )



3. 某铁矿石中含有 40%左右的铁，要求测定的相对误差为 0.2%，可选用的测定方法是 ( )

- (A) 邻菲罗啉比色法
- (B) 重铬酸钾滴定法
- (C) 氨水滴定法
- (D) 磺基水杨酸比色法

4. 原子发射光谱进行定性分析时,有时元素第一共振线不是最灵敏线,其原因是 ( )

- (A) 第一共振线不符合光谱选律
- (B) 自吸收效应
- (C) 激发光源激发能力弱
- (D) 激发电位不足

5. 有一金属螯合物在 pH3 时从水相萃入甲基异丁基酮中, 其分配比为 5.96, 现取 50.0mL 含该金属离子的试液, 每次用 25.0 mL 甲基异丁基酮于 pH 3 萃取, 若萃取率达 99.9%, 则一共要萃取 ( )

- (A) 3 次
- (B) 4 次
- (C) 5 次
- (D) 6 次

6. 已知组成蛋白质的卵白阮的热变作用为一级反应, 其活化能约为  $E_a = 85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在与海平面同高度处的沸水中, “煮熟”一个鸡蛋需要 10 min, 试做出合理的假设, 求在海拔 2213 m 高的山顶上的沸水中, “煮熟”一个鸡蛋需要多长时间? ( )

- (A) 13 min
- (B) 15 min
- (C) 17 min
- (D) 19 min

## 二、填空题 (4 分×8 = 32 分)

1. 在 273 K 时, 将同一初压的  $4.0 \text{ dm}^3 \text{ N}_2$  和  $1.0 \text{ dm}^3 \text{ O}_2$  压缩到一个容积为  $2 \text{ dm}^3$  的真空容器中, 混合气体的总压为  $3.26 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 试求:

- (1) 两种气体的初压 \_\_\_\_\_;
- (2) 混合气体中各组分气体的分压 \_\_\_\_\_;
- (3) 各气体的物质的量 \_\_\_\_\_。

2. 根据热力学第三定律, 完美晶体在绝对零度下熵值等于 0, 而不完美晶体在绝对零度下熵值不等于 0, 即存在残余熵。请列式计算:

- (1)  $\text{H}_2\text{O}$  的残余熵(只考虑晶格排列) \_\_\_\_\_;
- (2)  $\text{H}_2$  的残余熵(考虑正氢和仲氢) \_\_\_\_\_。

3. 移取体积为  $V$  的  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  试液, 用浓度为  $c_1$  的 TTHA 滴定, 计耗去  $V_1$ ; 另取等量该试液, 用浓度为  $c_2$  的 EDTA 滴定, 计耗去  $V_2$ 。请写出该溶液中  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  浓度的表达式。

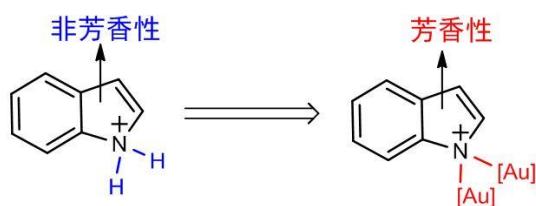
$c(\text{Ga}^{3+}) =$  \_\_\_\_\_;  
 $c(\text{In}^{3+}) =$  \_\_\_\_\_。

4. 文献记载, 上世纪 20 年代 Stern 和 Gerlach 利用银原子做实验以证明原子角动量量子化时, 底片上沉积的银原子由于量很少而难以观测, 但 Stern 在抽雪茄时意外发现底片上出现了黑色斑痕, 使得底片上留下的银的痕迹变得清晰。试猜测底片上黑色斑痕出现的原因是: \_\_\_\_\_。

5. 根据 Wade 规则, 判断下列分子的结构。

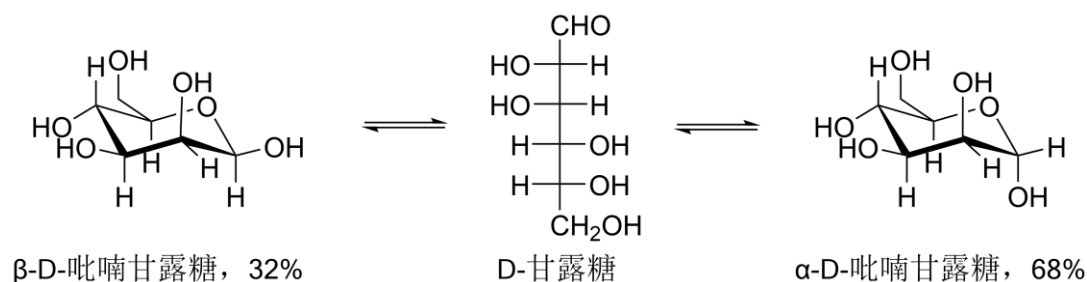
$\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$ : \_\_\_\_\_;  
 $\text{B}_{10}\text{CPH}_{11}$ : \_\_\_\_\_;  
 $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$ : \_\_\_\_\_。

6. 吡咯正离子的五元环不具有芳香性，但当用四个 $[\text{AuPPh}_3]$ 取代五元环上的氢后，该五元环显示出明显的键长平均化、显著的负的核独立化学位移以及顺时针的环电流等芳香性特征。试解释之。



7. 在格氏试剂对羰基的亲核加成反应中，除了生成正常的加成产物外，往往还可以得到还原产物，如能分离得到频哪醇。试解释之。

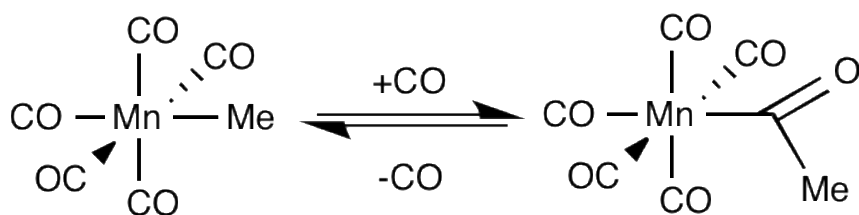
8. D-甘露糖在形成六元含氧杂环时能形成  $\alpha$ -D-吡喃甘露糖和  $\beta$ -D-吡喃甘露糖两种异构体，在其达到平衡时，两者所占比例分别为 68% 和 32%。试解释为什么  $\alpha$ -D-吡喃甘露糖比  $\beta$ -D-吡喃甘露糖所占比例高。



### 三、简答题 (50 分)

1. 形成高配位化合物一般需要什么条件？哪些金属离子和配体可以满足这些条件？试举出配位数为八，九，十的配合物各一例，并说明其几何构型和所属点群。

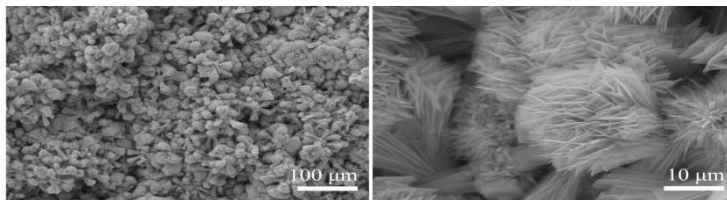
2. Carbon monoxide (CO) shows a strong tendency to insert into metal-alkyl bonds to give metal acyls. The reaction has been carefully studied for a number of systems. Although the details may differ, most follow the pattern set by the best-known case:



Please design an experiment to find out whether CO or methyl group of the acetyl group migrates in the reverse reaction. Please list the possible results and draw your conclusions.

3. 新型功能材料的开发是当今比较热门的研究方向之一。这些材料具有某些特殊的性质,可以满足人类生产生活的特殊需求。一种锌钴氧化物膜可以实现油与水的分离,尤其是含表面活性剂的混合物体系。具体而言,在分散系中,若水作为分散剂,油作为分散质,则水可透过膜从而实现油和水的分离;若油作分散剂,水作分散质,则油可透过膜从而实现油和水的实现分离。

(1) 结构决定性质,这种膜的特殊性质一定与其特殊结构有关联。在扫描电子显微镜下观察到它的如下所示的表面微观结构,据此分析为何它能如此有效地实现油水分离。



- (2) 若分散系中含表面活性剂,利用该氧化物膜“过滤”后,表面活性剂将留在哪里?
- (3) 你觉得这种材料还可作何改进以改善其性能?

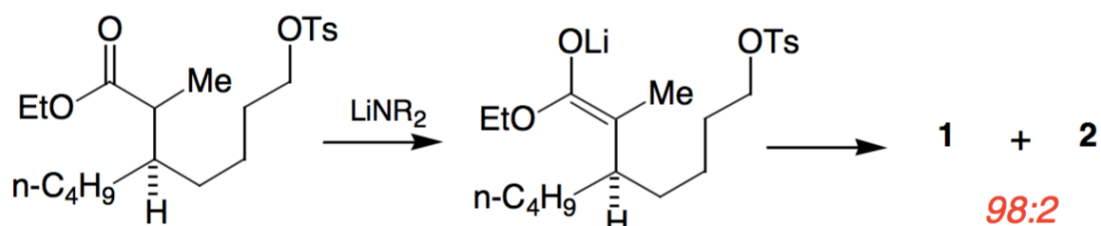
4. 人们对物质磁性的研究经历了漫长的过程。远古时代人们就注意到磁石具有磁性,而到现在为止,虽然人们对于磁石这类近乎绝缘体的矿物的磁性起源已有了相对完整的理解,但对于 Fe, Co, Ni 这些导体的磁性机理尚未彻底弄清。

(1) 我们知道,在研究配合物磁性的时候,主要考虑电子的自旋磁矩和轨道磁矩。需要注意的是,固体中具有自旋自由度的除了电子之外,还有带正电的离子实,它们都对磁矩有贡献。我们通常主要考虑电子磁矩的原因是什么?

(2) 电子的运动受 Pauli 不相容原理支配,而 Hund 规则说明,原子的基态波函数总是取自旋之和可能的最大值。这似乎可以解释铁磁性的起源,然而却是有缺陷的。请指出缺陷所在。

(3) 曾有人提出讨论磁性问题还得考虑电子之间的库仑相互作用的影响,为此英国学者 Hubbard 提出了 Hubbard 模型,其想法是,由于存在很强的在位库伦排斥势,电子之间会有关联效应,即离子实最外层电子被一自旋确定的电子占据后,另一个自旋相反的电子跃迁进入同一能级的概率将大大降低,故电子倾向于定域在各个离子实电子能级上。若小概率地发生了这样的跃迁,则在位库伦排斥势会迫使二者自旋构成三重态,使之满足 Hund 规则。设其中一个电子保持其自旋转移到邻近离子实的最外层能级上,与该能级上早已存在的电子发生 Hund 耦合,而另一电子留在原位不动。若其自旋翻转弛豫时间远大于电子从一个离子能级转移到另一个离子能级所需的时间,则整个固体中的定域电子的自旋最终会因电子的转移效应及 Hund 耦合而被迫指向同一方向,从而表现铁磁性。请你对上述分析作简要评价。

5. 预测并解释下列反应产物的立体化学。请通过构象分析来得出你的结论。有条件的同学可以使用 Chem3D 绘制过渡态结构，简要分析立体选择性的原因。



6. 2015 年 10 月，Ekaterina V. Vinogradova 等人在 *Nature* 上报道了一例钯配合物  $(\text{RuPhos})\text{Pd}(\text{Ar})\text{X}$  (图 6-1)。该配合物可用于含有半胱氨酸残基的多肽的翻译后修饰 (图 6-2)。经实验证实，该催化剂具有优良的性质：可在  $4^\circ\text{C}$  的密闭容器中储存四个月时间；使底物在 15 秒内定量转化；使得反应只对半胱氨酸有选择性。回答下列问题

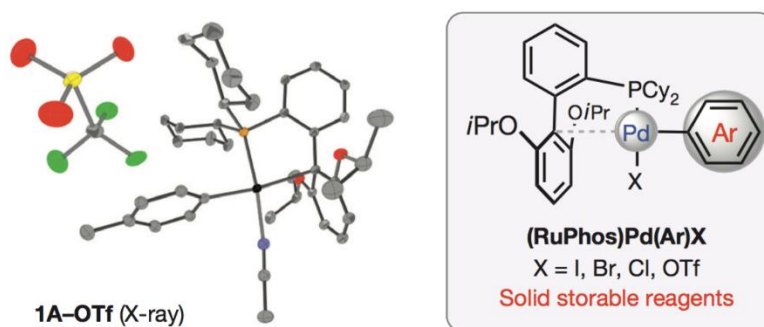


图 6-1

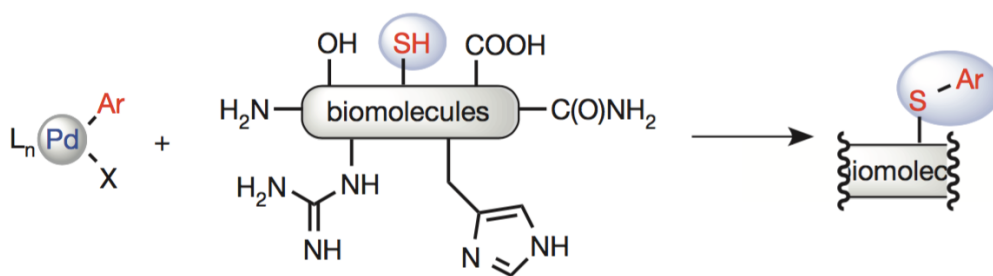


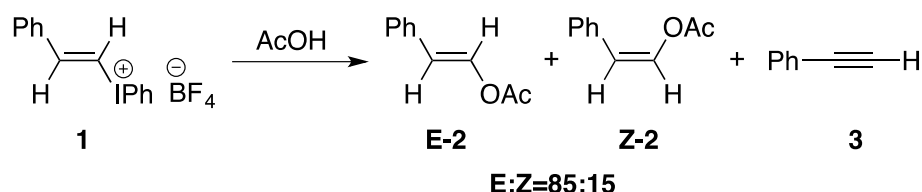
图 6-2

- (1) 试提出一个合理的催化循环，来描述反应中  $\text{C-S}$  键的形成；并指出循环中的决速步骤。
- (2) 分析催化剂的结构，由此说明为什么该催化剂具有上述三个性质。
- (3) 若将金属离子换成三价铁，试设计配体使其可用于催化  $\text{C-S}$  键形成的反应。
- (4) 试提出其他可能用于催化  $\text{C-S}$  键形成的金属，并各举出一例对应的物种；试着分析这些金属（包括钯和铁）作为该反应的催化剂各有什么优缺点？

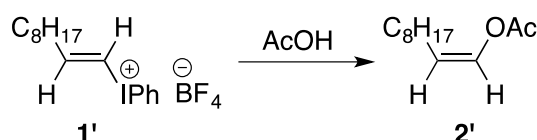
#### 四、探究题——乙烯基碘鎓盐的溶剂解（10分）

碘鎓盐是一类含有三价碘阳离子的物种，化学反应性较强，可以在多种溶剂中发生溶剂解反应。

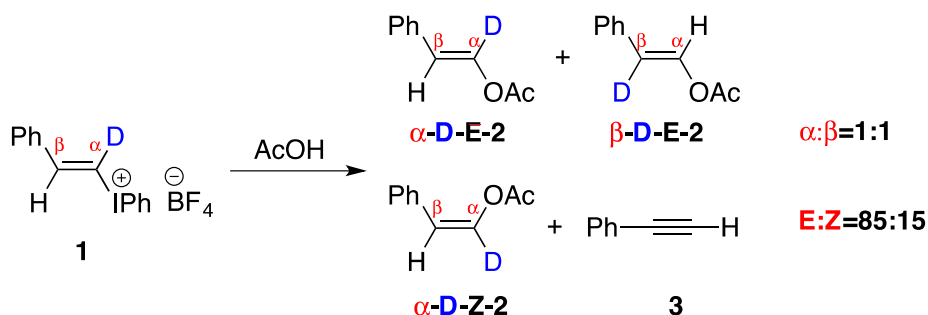
实验发现，E式的苯乙烯基苯基碘鎓盐 **1**（阴离子为四氟硼酸根）在乙酸中反应，得到的是Z式和E式的混合乙酸酯产物 **2**，并且有苯乙炔 **3** 生成：



但若是将苯乙烯换成脂肪烃，即反应物 **1'**，则只得到Z式产物 **2'**：



当研究人员将对底物中的 $\alpha$ 位用氘标记后，得到的苯乙烯基乙酸酯中E和Z构型的比例为85:15。对Z式结果的分析中表明， $\alpha$ 和 $\beta$ 位的被氘代产物的比例相同。同样的，产物中也找到了苯乙炔：



根据上述的实验事实，可以借助文献，推断反应的机理。

有条件的同学可以尝试安装 Gaussian 等计算化学软件，建立合理的模型，对自己猜测的中间体、过渡态的结构与能量做定量研究。

#### 五、趣味题（10分）

尝试安装 ChemDraw，并关注“清化科协”公众号学习一个，用各种工具绘制一幅 Exciting 的作品。