新生化学大赛初赛试题答案与解析

一、选择题

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()

【答案】B

【解析】增稠剂是一种用以改善和增加食品黏稠度的食品添加剂,羧甲基纤维素钠(CMC-Na)是最常见的增稠剂之一。CMC-Na 是一种纤维素衍生物,由于溶解后可形成高粘度的胶体,故常用来作增稠剂。酸度调节剂,顾名思义,是用来调pH值的,它可以是具有缓冲作用的酸、碱、盐,枸橼酸钠、苹果酸就属于这类物质。山梨酸钾可以抑制一些霉菌的活性,因此可以减缓食品的腐败,可用作防腐剂。

2. 下列分子中, 具有手性的有()

$$(A) \qquad (B) \qquad Me \qquad Me \qquad Me \qquad Me \qquad Me \qquad (B) \qquad Me \qquad (C) \qquad (D) \qquad (D) \qquad Me \qquad (D)$$

【答案】AD

【解析】A 无对称中心、对称面、四阶反轴,因此具有手性; B 有四阶反轴,因此无手性; C 氮的构型可以快速翻转,因此无手性; D 亚砜的硫的构型在通常条件下难以翻转,因此具有手性。

- 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

【答案】B

【解析】由于要求相对误差为 0.2%,而矿石中含约 40%的铁,故要求的绝对误差为 0.2%×40%=0.8‰,比色分析法的误差通常在百分之几,不可能达到千分之一,故不可取。 滴定分析的方法可以将控制误差在千分之一,重铬酸钾滴定法是典型的氧化还原滴定法,可以达到要求。若用氨水来测定,由于氨水有强烈的挥发性,不可能用于滴定,只能作沉淀分析,但在这种情况下由于共沉淀等因素带来的误差较大,不宜采用。

- 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

【答案】B

【解析】原子的外层电子可以有不同的跃迁方式,但所发射出的谱线波长一定取决于跃迁前后两个能级之差,也就是遵循光谱旋律的。第一共振线是由最低激发态跃迁到基态所发射的谱线,由于第一共振线的激发能最低,原子最容易激发到这一能级。因此第一共振线辐射通常是最强的,也是大多数元素的最灵敏线。但是这些谱线也能被基态原子所吸收,这种现象

即是自吸收现象,它会造成谱线强度减弱,灵敏度降低。

5. 有一金属螯合物在 pH=3 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 25.0mL 甲基异丁基酮于 pH=3 萃取,若萃取率达 99.9%,则一共要萃取()

【答案】C

【解析】每经过一次萃取,水中该金属离子的浓度减小到原来的 $\frac{50.0}{50.0+5.96\times25.0}$ =0.251, 萃取率达 99.9%,即水中金属离子浓度减小到不到原来的 1‰,由于 0.251 4 =0.397%, 0.251 5 =0.996‰ < 1‰,故萃取 5 次能达到要求。

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 $E_a=85 kJ \cdot mol^{-1}$ 。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? 假设气体从海平面到山顶的温度都保持为 293 K,已知水的正常汽化热为 $2.278 kJ \cdot g^{-1}$ 。(

【答案】C

【解析】求出空气的平均摩尔质量:

 $M=M(N_2)$ $x(N_2)+M(O_2)$ $x(O_2)=(28\times0.8+32\times0.2)$ g·mol⁻¹=28.8g·mol⁻¹=0.0288kg·mol⁻¹
水的摩尔汽化热 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=2.278$ kJ·g⁻¹×18g·mol⁻¹=41.004 kJ·mol⁻¹

首先应求出山顶上空气的压力以及山顶上沸水的"温度",由气压分布公式变形得

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT} \tag{1}$$

由克-克方程可求出山顶上水的"沸点" To:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta_{\text{vap H}_m}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{373} \right)$$
 (2)

①②两式联立解得 Tb=365.9K,

由阿累尼乌斯方程可求出 365.9K 和 373K 时分别煮蛋的速率常数之比

$$\ln \frac{k(365.9K)}{k(373K)} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{365.9} - \frac{1}{373} \right)$$
将 $Ea=85000J \cdot mol-1$ 代入,得 $\frac{k(365.9K)}{k(373K)} = 0.59$,其它条件相同时 $k(365.9K) \cdot t(365.9K) = k(373K) \cdot t(373K)$

 $t(365.9K) = t(373K) \cdot k(373K) / k(365.9K) = 10min/0.59 = 17min$

二、填空题

- 1. 在 273 K 时,将同一初压的 $4.0~dm^3~N_2$ 和 $1.0dm^3~O_2$ 压缩到一个容积为 $2~dm^3$ 的真空容器中,混合气体的总压为 $3.26\times10^5~Pa$,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

【解答】

- (1) 由于 N₂和 H₂始终在同一压力下气体体积比为 4:1,故气体的物质的量比为 4:1. 所以混合气体中 $p(N_2)=3.26\times10^5\times0.8=2.608\times10^5$ (Pa) 又 $p_1 V_1=p(N_2) V(N_2)$,所以 $p_1=(2.608\times10^5)\times(2\times10^{-3})/(4\times10^{-3})=1.304\times10^5$ (Pa) 即 N₂和 O₂的初压为 1.304×10⁵ Pa.
- (2) 由(1)知 $p(N_2)=2.608\times10^5 \text{ Pa}$ $p(O_2)=3.26\times10^5\times0.2=6.52\times10^4 \text{(Pa)}$
- (3) $p(N_2)V(N_2)=n(N_2)RT$ 所以 $n(N_2)=p(N_2)V(N_2)/(RT)=(2.608\times10^5)\times(2\times10^{-3})/(8.314\times273)=0.23$ mol 同理, $n(O_2)=0.057$ mol
- 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) H ₂ O 的残余熵(只考虑晶格排列);
(2) H ₂ 的残余熵(考虑正氢和仲氢)。
【解答】
(1) 1mol 冰中有 $2N_A$ 个 H 原子,每个 H 在两个 0 之间有 2 个位置可供选择,共有 2^{2N_A} 个构
型;但是每个 0 原子只和 2 个 H 原子靠近,只占全部 16 种可能构型中的 6 种,即 $\frac{6}{16}$ 。
故 $W=2^{2N_{A}}(\frac{6}{16})^{N_{A}}=(\frac{3}{2})^{N_{A}}$, $S=k\ln W=k\ln(\frac{3}{2})^{N_{A}}=R\ln(\frac{3}{2})=3.372 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
(2) H_2 可看作 o - H_2 和 p - H_2 的混合物,其中 o - H_2 占 $\frac{3}{4}$, p - H_2 占 $\frac{1}{4}$ 。 在极低温时, p - H_2 的转动量子
数 $J=0$,停止转动,而 $o-H_2$ 的 $J=1$,仍有转动,其简并度为 3。
故 H_2 的残余熵为 $S=\frac{3}{4}R \ln 3=6.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
3. 移取体积为 V 的 Ga^{3+} 、 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 Ga^{3+} 、 In^{3+} 浓度的表达式。
$c(Ga^{3+}) =;$
$c(\ln^{3+})=$
【解答】镓和铟分别与 TTHA 形成 2:1型(Ga ₂ L)和 1:1型(InL)络合物,而它们与 EDTA
的络合物则均为 1:1 型。从而易得:
$c(Ga^{3+})=2(c_2V_2-c_1V_1)/V$, $c(In^{3+})=(2c_1V_1-c_2V_2)/V_{\circ}$
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:
0
【破效】田为 Ctom 协的電荷内令磁元素。底片 L的组体/V为图名的 Ac C
【解答】因为 Stern 抽的雪茄中含硫元素,底片上的银转化为黑色的 Ag ₂ S。

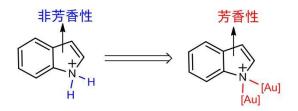
5. 根据 Wade 规则, 判断下列分子的结构。

$C_2B_7H_{13}$		
L.2B7H12		۰
020/1113	•	_,

 $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$:

【解答】

- (1) 将分子式 $C_2B_7H_{13}$ 改写成 $(CH)_2(BH)_7H_4$,每个 CH 基团为骨架提供 3 个电子,每个 BH 基团为骨架提供 2 个电子,故多面体骨架上成键电子数为 $M=3\times2+2\times7+4=24$,骨架原子数 n=9,为分子中 C、 B 原子数总和,因而成键电子对数 b=M/2=12=n+3,根据 Wade 规则,为网式结构。
- (2) 将分子式改写为(CH)(BH) $_{10}$ P,磷原子为骨架提供 3 个电子,故 $M=3+2\times10+3=26$, b=13,而此时骨架原子数 n=12,故 b=n+1,为闭式结构。
- (3) 将分子式改写为[(CH)₂(BH)₉]²⁻ ,则 n=11 , M=3×2+2×9+2=26 , b=13=n+2 , 故为巢式结构。
- 6. 吲哚正离子的五元环不具有芳香性,但当用四个[AuPPh3]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。



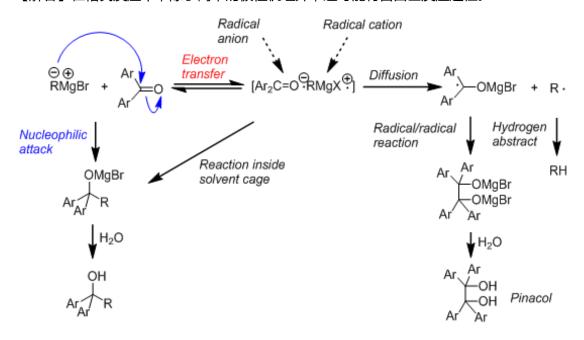
【解答】答出 Au 的 d 轨道参与 dπ-pπ 共轭 , 并言之有理即可。

【注】原题图中用[Au]来代表配体,并省略了另两个碳上的配体。

【参考文献】Yuan, J.; Sun, T.; He, X.; An, K.; Zhu, J.*; Zhao, L.* Nature Commun. 2016, 7, DOI: 10.1038/ncomms11489

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。

【解答】在格氏反应中,除了简单的极性机理外,还可能有自由基反应途径。



8. D-甘露糖在形成六元含氧杂环时能形成 α-D-吡喃甘露糖和 β-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 α-D-吡喃甘露糖比 β-D-吡喃甘露糖所占比例高。

【解答】答出端基异构效应(anomeric effect),并解释端基异构效应产生的原因,言之有理即可。示例如下: 当 C-2 位的氧的孤对电子轨道与半缩醛的 C—OH 处于反式共平面时,C-2

位氧的孤对电子 n 轨道与半缩醛的 C=0 键的反键 σ^* 轨道相互作用, n 轨道电子进入了 σ^* 反 键轨道, 使体系能量下降。

三、简答题

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。

【解答】

四个条件:中心金属离子体积较大,配体体积较小,以减小空间位阻;

中心离子的 d 电子数较少,一方面可获得较多的配位场稳定化能,另一方面也能减小中心离子 d 电子与配体电子之间的相互排斥作用;

中心离子的氧化态较高;

配体的电负性大,变形性小。

中心离子一般是具有 d⁰-d² 电子组态的第二,三过渡系(包括镧系和锕系)的金属离子,并且它们的氧化态一般都大于+3;常见的配体主要是 F⁻,O²,CN⁻,NO₃,NCS⁻,H₂O 和一些螯合间距较小的双齿配体,如草酸根等。

八配位: Mo(CN)84-, 十二面体构型, C2v点群;

九配位: [Pr(NCS)3(H2O)6], 单帽四方反棱柱构型, C4v点群;

十配位: [Th(C₂O₄)₅]⁴⁻, 双帽四方反棱柱构型, D_{4d}点群。

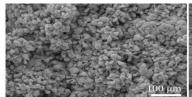
2. Carbon monoxide(CO) shows a strong tendency to insert into metal-alkyl bonds to give metal acyls. The reaction has been carefully studied for a number of systems. Although the details may differ, most follow the pattern set by the best-known case:

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.

【解答】

To do this we look at CO elimination in cis-(MeCO)Mn(CO)₄(13 CO), in which the label is cis to the acetyl group. If the acetyl CO migrates during the elimination, then the methyl in the product will stay where it is and so remain cis to the label. If the methyl migrates, then it will end up both cis and trans to the label, as is in fact observed:

- 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?

【解答】

- (1)由图可知该膜在 100µm 和 10µm 的尺度上展现出不同的结构,这种有层次的多级结构赋予了材料很大的表面积,因此它有很大的表面能。一旦与水(或油)接触,水(或油)就立刻在氧化物膜的空隙中弥散开来以降低其表面能,于是水(或油)就形成了接近0度的浸润角,从而让材料表现出亲水性(亲油性),故可实现水与油的有效分离。譬如水作分散剂时,由于分散系中含大量水,材料先与水接触的几率远大于先与油接触的几率,接触到水后氧化物膜就表现亲水性,从而水能通过氧化物膜,而油却不能。
- (2)表面活性剂分子是两亲性分子,故它将穿过氧化物膜而留在滤液中。
- (3)示例: 若利用 TiO_2 作材料构筑这样的复合膜,由于 TiO_2 有光催化活性,在光照尤其是紫外辐射下,可催化水中的可溶性杂质的分解,实现水的净化。
- 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。

【解答】

- (1)据量子理论, 粒子的磁矩除了与它们所带电荷和自旋有关外, 与其质量成反比。离子实和电子相比, 所带的电荷与自旋是同数量级的, 但质量大很多, 故略去了离子实对磁矩的贡献。
- (2)宏观数量的原子构成固体材料后,其中的准独立电子是以 Bloch 波的形式传播,能谱也将具有带状结构——能带。但根据 Pauli 不相容原理,每个 Bloch 能级上能填充两个自旋相反的电子,因此电子的磁矩将相互抵消,于是不能产生宏观磁矩。因此 Pauli 不相容原理不仅无助于铁磁状态的产生,而且还起着阻碍作用。
- (3)除了需要考虑 Pauli 不相容原理和库仑相互作用以外,还需考虑能量-时间不确定关系所带来的影响。以仅含两个离子实的假想晶格为例,电子进行所谓的"虚跃迁"将引起定域在两个离子实能级上的电子的自旋之间的超交换相互作用,使两个自旋成反铁磁排列。因此至少在半满(每个离子实平均贡献一个巡游电子)的情况下 Hubbard 模型基态应具有反铁磁性

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。

OTS OLI OTS
$$EtO \longrightarrow H$$

$$-C_4H_9 \longrightarrow H$$

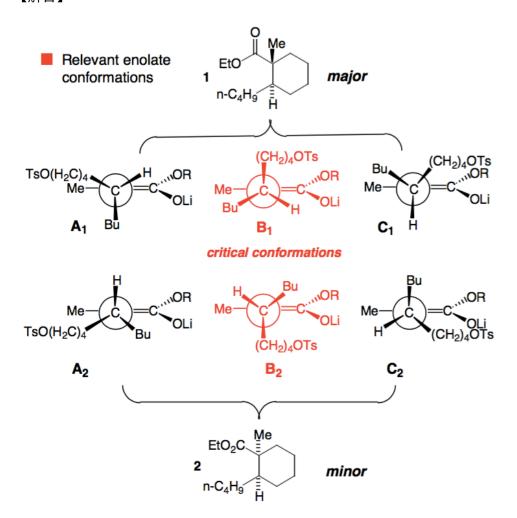
$$H$$

$$OTS \longrightarrow OLi OTS$$

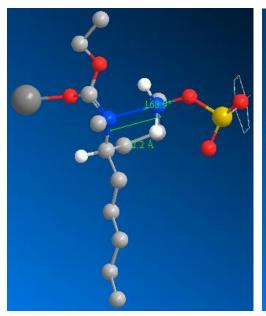
$$-C_4H_9 \longrightarrow H$$

$$98:2$$

【解答】



用 Chem 3D 绘制出的 S_N2 过渡态结构以及计算出的相应能量:





TS1 TS2

TS1

131

Stretch: 13.2101

Bend: 177.8947

Stretch-Bend: -0.8924

Torsion: 83.1477

Non-1,4 VDW: -2.2419

1,4 VDW: 25.3818

Dipole/Dipole: 21.2918

Total Energy: 317.7918 kcal/mol

TS2

Stretch: 15.0493 Bend: 178.3093

Stretch-Bend: -1.1894

Torsion: 86.7299

Non-1,4 VDW: 0.3358

1,4 VDW: 25.0469

Dipole/Dipole: 20.6590

Total Energy: 324.9408 kcal/mol

计算结果与构像分析的结果一致。过渡态 TS1 的能量比 TS2 要低,因此更具有优势。通过过渡态 TS1 生成主产物 1.

6. 2015 年 10 月,Ekaterina V. Vinogradova 等人在 *Nature* 上报道了一例钯配合物 (RuPhos)Pd(Ar)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 $4^{\circ}C$ 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:

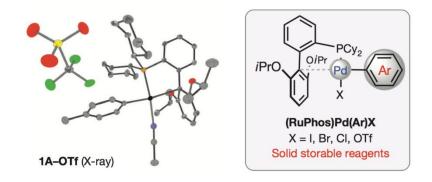
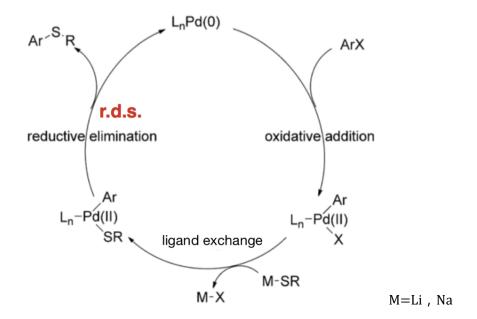


图 6-1

- (1)试提出一个合理的催化循环,来描述反应中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 C-S 键形成的反应。
- (4) 试提出其他可能用于催化 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?

【解答】

(1)



(2)稳定性:(RuPhos)作为大体积的膦配体,能够稳定配合物;

高效性:(RuPhos)作为单原子螯合配体,能够促进决速步中的 C-S 键还原消除,使得反应速率有极大的提高;

化学选择性:多肽中可能含有诸如酪氨酸和赖氨酸的残基,它们分别带有羟基和氨基。通过合理的设计和选择配体,可以降低钯中心的亲电性,从而使钯中心只与电荷密度较低的巯基反应,实现高效的选择性。

(3)三价铁离子作为典型的硬酸, d 电子数目少, 因此需要一些较硬的螯合配体或是 π 酸性较弱的配体, 如含氮螯合配体, 三芳基膦配体等。这里只举出三例供参考。

(4)铜:CuI, CuO, Cu₂O, Cu(OAc)₂; 镍:NiCl₂,NiBr₂; 锰:MnCl₂;

钴:CoI2(dppe), CoCl2; 铟:In(OTf)3, In2O3;

铑: $RhH(PPh_3)_4$, $[RhCl(cod)]_2$; 银: Ag(OTf) ; 铋: Bi_2O_3 .

金属	优点	缺点
钯	高效、底物选择范围大,兼容性好	价格高
铁	无毒,价格低	底物兼容性较差
	元母,1月161以 。	(如不能兼容烷基卤化物)
铜	低毒,价格低,多数情况下不需要	效率不如钯高
	复杂配体辅助	双牵小知也同
镍	价格低	二价镍毒性较大,底物兼容性较差
锰	易得且价格低	适用的反应较少,效率也较低
钴	效率较高,价格低	需要加入 Zn 来还原二价钴至一价;毒
	双举权向,仍恰似	性较大;对烷基硫醇的反应性较低
铟		毒性大;只对碘代烃有较好的反应性
铑	产率高,官能团耐受性好	价格高
银	官能团耐受性好	价格高,效率较低
铋	反应在水溶液中进行	毒性较大