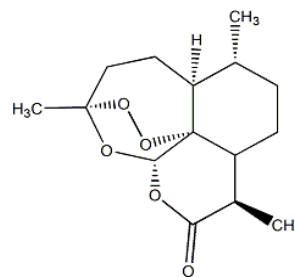


个人赛初赛部分

1、2011年9月，我国化学家屠呦呦由于从中药青蒿中发现青蒿素对疟疾的显著疗效而获得了拉斯克医学奖，这是中国生物医学界迄今获得的最高级别的国际大奖。右图是青蒿素的结构，请问青蒿素结构中，哪一部分是发挥药效的官能团：



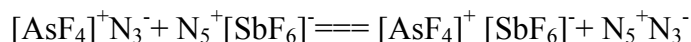
()

A、缩醛 B、过氧基团 C、内酯 D、缩酮

2、因同时摄入两种元素而中毒时，会出现三种情况。混合毒性等于单独毒性之和时，称为相加作用。大于和小于的情况分别称之为协同作用和拮抗作用。在以下几对元素组合中，同时摄入会出现拮抗作用的是：()

A、Cd 与 Cu B、Se 与 Hg C、Cr 与 Zn D、Se 与 As

3. 科学家们正致力于以下反应的完成：



下列说法不正确的是 ()

A、 N_5^+N_3^- 可以看作氮元素的一种同素异形体

B、此反应可以同 $\text{NaH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2$ 归入一类

C、 $[\text{AsF}_4]^+$ 中各原子均满足 8 电子稳定结构

D、此反应一旦实现，将打破“单质中只含共价键”的定论

4、二氧化钛，化学式为 TiO_2 ，俗称钛白，多为白色固体或粉末状，无毒，多用于颜料、化妆品、光触媒等。 TiO_2 在光照下，会发生跃迁，产生光电子，光电子可以参与多种反应，因而 TiO_2 作为光触媒得以被广泛地应用。

下列哪一项不是运用了上述光触媒原理：()

A、以 TiO_2 为催化剂进行光解水制氢气

B、 TiO_2 可以用来深度净化自来水，减少水中的细菌数

C、防晒霜中使用 TiO_2 来防护紫外线

D、 TiO_2 染料敏化太阳能电池

5. 某同学在冲牛奶时将已配好的果汁饮料倒入牛奶中，发现牛奶凝结成许多小颗粒不再澄清。下列有关这一现象的说法不正确的是 ()

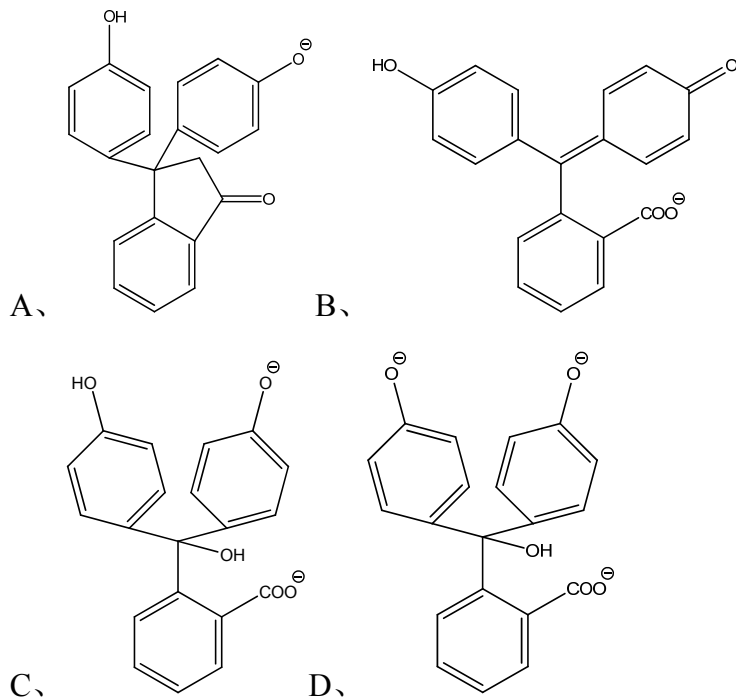
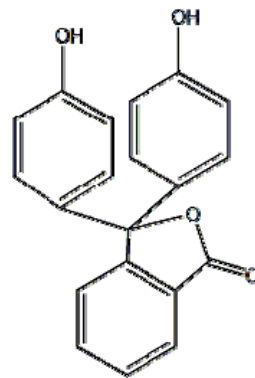
A、牛奶溶液是一种胶体

B、果汁饮料中可能含大量电解质

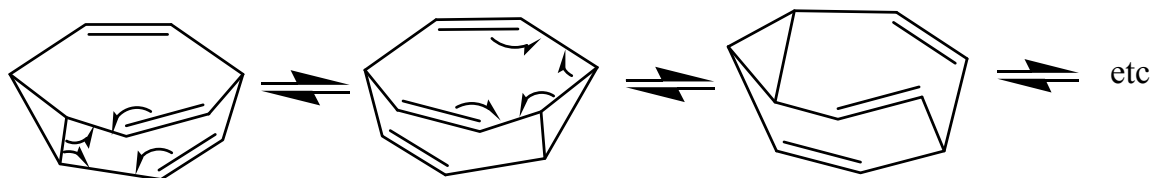
C、向浊液中加入热水并搅拌，可使其变澄清

D、向其中再加入适量果汁饮料可能会使沉淀溶解

6、在有机化学中，将单键与双键（叁键）交替出现的结构称之为共轭体系。一般来说，分子中共轭体系越长，分子通过共轭体系中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收光的波长越长。在酸碱滴定中常使用的指示剂酚酞，中性时结构如图，吸收光波长在紫外区，故不显色。请选出酚酞在碱性条件下显色时的分子结构式。（ ）



7、瞬烯是一类很特别的分子，理论上它有 $10! / 3 = 1209600$ 种结构（假设碳原子互不相同）。在较高温度下，这些结构会快速互变，在核磁共振碳谱中只有一个峰（即只有一种碳）。如果将温度降到足够低（如 0.01K），使得在这些结构之间难以发生互变，请问，此时核磁共振碳谱有几个峰（峰数与化学环境不同的碳的数目相对应）（ ）



A、 1 B、 4 C、 10 D、 1209600

8、在离子晶体中，某一离子可以被电荷相同而半径相近的离子所取代，而晶格基本不发生变化。如钾离子与铵根离子电荷相同半径接近，在产生磷酸铵镁沉淀时，若溶液中有钾离子，则会产生含有钾离子的混晶沉淀。同样的原理可以用来解释矿物的伴生现象，请根据上述原理推断钼矿常与_____矿伴生。

9、A 与 B 都是由两种元素构成的化合物，且在水中的溶解度极大。分别将 69.53 g 的 A 和 63.44 g 的 B 溶解到 50 mL 水中，都能得到无色透明溶液。两溶液混合后，体系中会产生大量带有黄色的沉淀，并且，反应后溶液电导率极低。

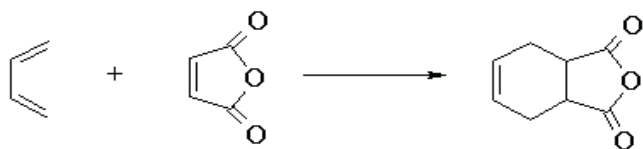
请问：A 与 B 可能分别是_____与_____。

10、核磁共振（NMR）是目前用来测定有机物结构的一项重要技术。在核磁共振氢谱的表征过程中，不同化学环境的氢原子在相同的磁场强度下会发生不同程度的能级裂分，在谱图上会显示出不同的吸收峰。

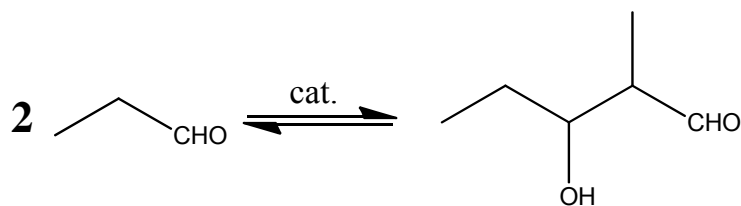
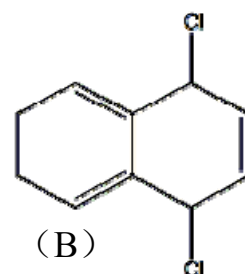
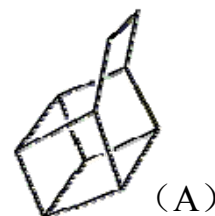
1、若对如图所示的有机物 A 做核磁共振氢谱，会呈现几个吸收峰？

2、其二氯取代物有多少种同分异构体？（不考虑旋光异构）

3、提示：我们知道，共轭双烯与亲双烯体之间能发生如下反应：



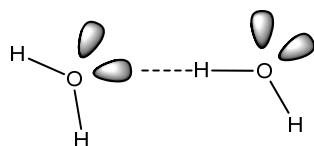
请尝试提出一种从 B 合成 A 的合成路线。



11、已知反应：

是一个重要的羟醛缩合反应。在普通回流反应器中，由于生成物的积累，反应向右进行的程度会受到限制，产率往往不高。但通过右图的反应装置，却能在圆底烧瓶中得到高产率的产物。请尝试解释原理。

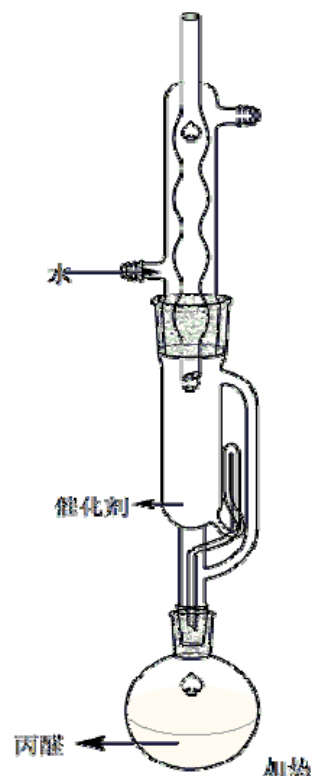
12、氢键是一种自然界中非常普遍的分子间相互作用，从水的高沸点 to 浆糊的粘性，从核酸的碱基互补配对到蛋白质千变万化的空间结构，这些现象背后的原因都是由于氢键的作用。



氢键的作用形式如图（以水为例）：

氢键的实质是与强电负性原子（N、O 或 F）键连的氢原子，被另一强电负性原子上的孤对电子所吸引时，形成的一种静电作用。氢键具有方向性和饱和性。现在，有一位化学家发现 HF 的沸点远低于 H₂O，请运用氢键的知识来解释这一“矛盾”现象。

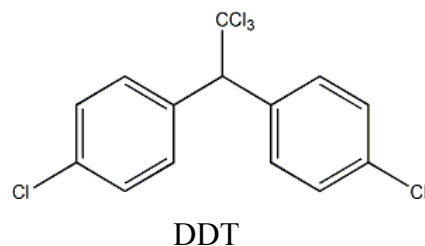
（提示：化学家 L.Pauling 认为“电负性是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度”）



13、在现代文明史上，农业的发展得益于治理病虫害方法的不断涌现，从早期的天然农药，到无机合成农药和有机合成农药，再到如今大力发展的绿色农药，无不闪烁着人类智慧的光芒。

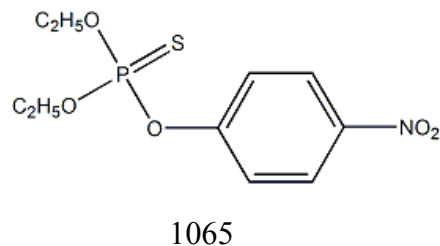
(1) 1882年，法国人米亚尔代发明了一种无机杀菌剂用来防止葡萄霜霉病，这种方法后来得到广泛地应用。由于该农药是在法国波尔多地区发明的，后人就称这种农药为“波尔多液”。请问波尔多液是怎么得到的？为什么可以用来杀菌？

(2) 1948年，瑞典皇家科学院将当年的诺贝尔医学与生理学奖授予瑞士化学家米勒 (P.H.Muller)，以表彰其合成出高效的有机杀虫剂DDT，在农业、卫生保健等方面做出了突出的贡献。DDT是通过化合物A与氯苯在浓硫酸催化下，一步合成出来的。请问：(i) A是什么化合物；(ii) DDT的合成途径与高中所学的哪种物质的制备过程相似。



(3) 谁也没有想到，DDT这一划时代的发明在二十多年后就因为对人类健康和环境造成的严重的危害而被世人谴责并抛弃，我国在1983年已经停止生产和使用DDT。

右上图是一种对人畜高毒性的有机杀虫剂“1065”，请问为什么DDT被禁止生产使用，而“1065”却仍可用于农业中？



14、有机化学的部分取代反应在有机相中难以进行，如 $\text{KCN} + \text{RBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{RCN}$ 。其中的原因在于：虽然从理论上分析， CN^- 亲核能力比 Br^- 强，可以取代 Br^- ，生成 RCN 。但是，由于 KCN 是无机物，能溶于水相，而在有机相中溶解程度不大，因此，与易溶于有机相的 RBr 发生碰撞的几率较小，从而导致反应速度较慢，甚至不反应。Starks C. M.于 1966 年首次提出相转移催化这一概念。冠醚，作为一种相转移催化剂，可以催化这类取代反应的进行。(对于上述反应，可以用 18-冠-6 来催化)

已知：①18-冠-6 的分子结构，如下图 1

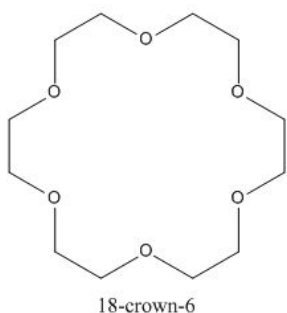


图 1

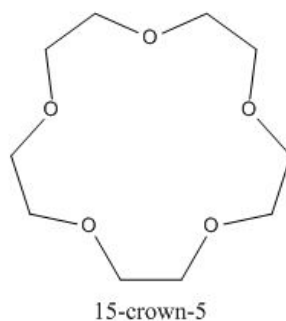


图 2

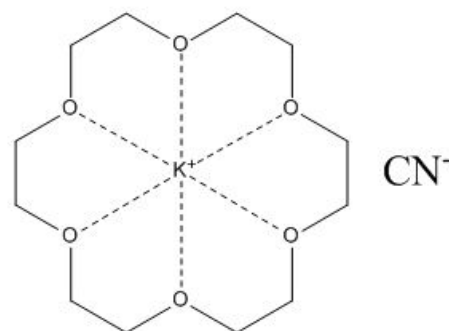
②18-冠-6 可以与 K^+ 形成配合物，钾离子可以嵌入到这种冠醚内，如右图所示。

③右图所示的配合物可以催化上述取代反应的进行。

问：

1、试说明 18-冠-6 催化上述取代反应的机理。

2、如果在是反应中将 KCN 换成 NaCN，则需要用到另一种冠醚，15-冠-5（如图 2），试猜想其中原因。



15、由于洗衣用水中含有钙、镁离子，这些离子能与洗衣粉中的活性成分（表面活性剂）结合生成沉淀从而影响洗衣粉的洗涤效果。而助洗剂就是人们为了解决这一问题而加入的，它能结合水中的钙镁离子，从而保护表面活性剂发挥其最大的作用。以前人们常用的助洗剂是三聚磷酸钠 STPP。

问：

1、请写出三聚磷酸钠 STPP 的分子式并画出其阴离子的结构。

2、人们发现加了磷的洗衣粉，洗了衣服之后的水如果流进池塘，湖泊，河流等地方，会造成里面的水草之类的水生藻类的快速生长。造成严重的生态污染，因此人们找到了一些 STPP 的替代物，如 A4 沸石（ 4\AA 分子筛），但是该替代物的综合性能要比 STPP 差。请猜想为什么 A4 沸石的性能比 STPP 差。

3、人们通过不断的研究，发现了一种能够全面代替 STPP 的助洗剂，该助洗剂在广义上为 STPP 的等电子体。请写出该替代物（不考虑其聚合度）。

（4）STPP 有无水和带结晶水（六水合物）两种类型，其中无水的又分为 STPP-I 和 STPP-II 两种类型。请写出一种能够区分出 STPP-I 和 STPP-II 的仪器。

（5）这两种晶型的区别在于 STPP-II 中所有的钠离子均被 6 个氧进行八面体配位，而在 STPP-I 中，有一些钠离子仅被 4 个氧配位。实验证明，STPP 的水合速率为 $\text{STPP-I} > \text{STPP-II} > \text{水合物}$ 。请说明其原因。

团体赛初赛部分

一、“鱼浮灵”是一种速效增氧剂，含氧量高，释放效率高，无残留。“鱼浮灵”能迅速增加水体溶氧量，并在长时间内维持这一浓度，这能有效防治水生动物因缺氧而造成的浮头、泛塘等现象，提高鱼苗及活鱼运输的成活率。“鱼浮灵”的主要成分是过氧碳酸钠 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 和过氧化钙 CaO_2 。

问题：

- 1、请写出“鱼浮灵”增氧过程的化学反应方程式。
- 2、有新闻报道，“鱼浮灵”会使水体中的砷和铅严重超标，对消费者的健康带来非常不利的影响，请解释这一现象产生的原因。
- 3、过氧碳酸钠 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 稳定性较差，在制备、贮存、运输和使用过程中易发生分解，致使活性氧含量降低，请问有哪些有效的途径可以延长它的贮存时间？

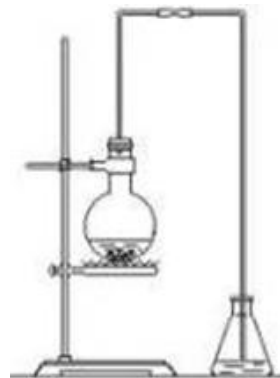
二、按照美国《绿色化学》杂志的定义，绿色化学是指：在制造和使用化学产品时，应有效利用原料（最好可再生）、消除废物并避免使用有毒的和危险的试剂和溶剂。

今天，绿色化学多指能够保护环境的化学生产工艺，它可通过高效利用从自然界中易获取的原料，避免多次生产给环境造成负担，减少有害物质的排放。一般可以认为，绿色化学包括原子经济 and 环境保护两个主要方面。

问题：

1、在制备溴苯时，有人设计的实验装置仅仅为一个敞口烧杯，在瓶中加入苯和溴以及铁作为催化剂进行合成，试从绿色化学的角度，谈谈这个装置的两个不足之处。

2、试说明右图装置用于制取溴苯的弊端。同时，请遵循绿色化学的要求，设计出一种符合绿色化学标准的装置来制备溴苯。



3、石油污染事故近年来时有发生，处理石油污染时，除了常用的拦油、吸油等物理手段和微生物降解的生物方法外，还往往会配合使用化学试剂作为分散剂，它可以把大面积的浮油分散成小油滴，这样可以加快细菌的工作效率。

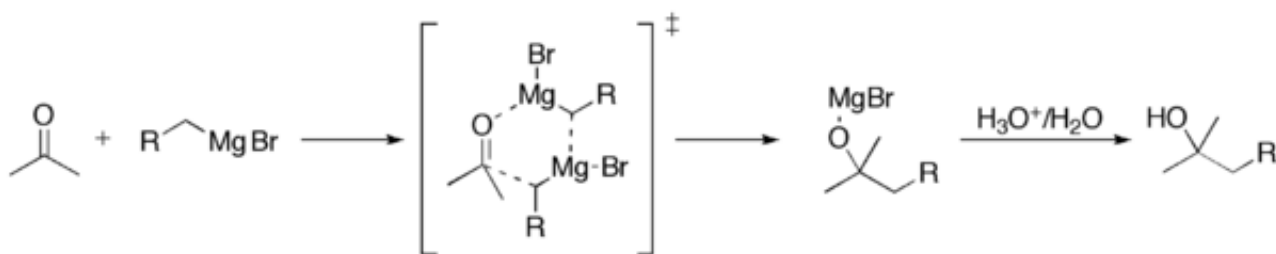
过去，人们曾经用芳香烃作为这种分散剂处理漏油事故，但后来放弃了这种方法，请问，这是为什么。同时，请你提出一种新试剂来代替芳香烃，并作简要说明。

三、金属有机化合物是指烷基（包括甲基、乙基、丙基、丁基等）和芳香基（苯基等）的烃基与金属原子结合形成的化合物，自从 1827 年第一个金属有机化合物蔡斯盐问世以来，该领域发展迅猛，并逐渐形成了新的一门交叉学科金属有机化学，无论是在有机合成中，还是在日常应用中，都常常可以见到它们的身影。

1912 年，有机化学家 Victor Grignard 因有机金属镁试剂的伟大发现而荣获 1912 年的诺贝尔化学奖。后来，人们称这种有机金属试剂为“Grignard 试剂”。

Grignard 试剂可与具有极性的双键发生加成。例如，它与羰基发生加成常用于接长碳链或合成醇类化合物。这是有机合成的重要方法，它是通过与羰基化合物（醛、酮、酯）进行亲核加成反应来实现的，这种反应又称作 Grignard 反应。

以丙酮的 Grignard 反应为例，机理如下：



问题：1、以此类推 $\text{SO}_2 + \text{R-MgBr} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}}$ ，请写出相应产物。

2、猜想格氏试剂的保存需要注意什么？（用反应方程式说明原因）

3、请问，为何不能以卤代烃为原料直接参与亲核加成反应？

（以丙酮的 Grignard 反应为例说明）

四、衣物的干洗

一百多年前，法国巴黎的一间油脂小工厂里，一名身穿污染油垢衣服的工人不慎把一桶煤油翻倒，泼了一身煤油。他一时无暇更换，待到收工时，他俯首一看，衣服上的油污竟不见了。这使他悟出了一个道理，衣服上的油污是被煤油洗干净了。煤油是一种化学溶剂，能溶解油污，把织物洗干净。经过人们长时间的实践，现在，四氯乙烯已成为世界各国洗衣店公认的标准干洗剂。

1、目前生产四氯乙烯的方法主要有乙炔法、氧氯化法等。其中乙炔法是以乙炔为原料通过两步氯化两步皂化完成。请写出这四步反应

（注：两步皂化分别使用氢氧化钙和氢氧化钠）。

2、含有污垢的干洗剂（四氯乙烯）经过吸附剂处理后就可以重复使用。请写出至少两种可用于再生处理的吸附剂。

五、van't Hoff 是历史上第一个诺贝尔化学奖得主。他在青年时代不仅接触了大量的文学作品和哲学思想，热爱诗人拜伦，还树立了自己钻研化学的信念和理想。

van't Hoff 的贡献主要体现在两方面，一方面开创了以有机化合物为研究对象的立体化学，另一方面是对崭新的物理化学领域做出的奠基性工作。

问题：

1、van't Hoff 跨进物理化学领域后，第一个重大贡献是解释了平衡移动和化学能的关系。他首先提出了等容条件下，温度上升，化学平衡将向着吸热的方向移动。请尝试讨论氯仿溶于丙酮时的焓效应与熵效应，并说明理由。

2、van't Hoff 另一个重大贡献是把植物生理学上的渗透概念和物质在溶液中的状态联系起来，提出了溶液渗透压定律。即在稀溶液中， $\pi = ckT$ 或 $\pi V = nkT$ (π 为稀溶液的渗透压)。类比以前学过的关于气体的知识，猜想出 k 的值（带单位），并解释原因。



六、发散思维题

1、2000 年的诺贝尔化学奖授予了三位在导电高分子领域作出重大贡献的科学家，白川英树、艾格·黑格和艾伦·马克迪尔米德，以表彰他们导电聚合物领域的开创性研究。说起第一种导电高分子——聚乙炔的发现，有一段有趣的故事。

1966 年，白川英树是池田研究室的助理，正在钻研聚乙炔的合成机制。1967 年 9 月，一位已在池田研究室工作多年的韩籍研究生边衡直，希望尝试乙炔聚合反应，但是，他却将毫摩尔数量级的催化剂用量误认为摩尔数量级，而后将催化剂多加了 1000 倍，凑巧搅拌器在反应时突然停止。白川英树在观看这次实验时发现，在溶液表面，似乎有一层银色薄膜状物，经过仔细的分析，他确定这就是聚乙炔薄膜。

后来，白川英树想再现聚乙炔薄膜的合成，而检查上次实验的配方时，才发现催化剂用量是正常配方的一千倍。这个偶然的错误，再加上搅拌器又凑巧停止，才使聚乙炔薄膜因催化剂浓度过高而生成，又因无搅拌剪切而未被粉碎成粉末。这是一个无意的、偶然的、很幸运地发现故事。而后对这种材料的进一步研究表明，聚乙炔具有很高的电导率，这可能是源于聚乙炔的碳原子都采取 sp^2 杂化，每个碳的 p 轨道电子可以在一个大分子的共轭体系中离域，从而使电子能够在分子内快速迁移。

请你利用所学的化学知识，设计两种或两种以上具有高电导性质的聚合物。

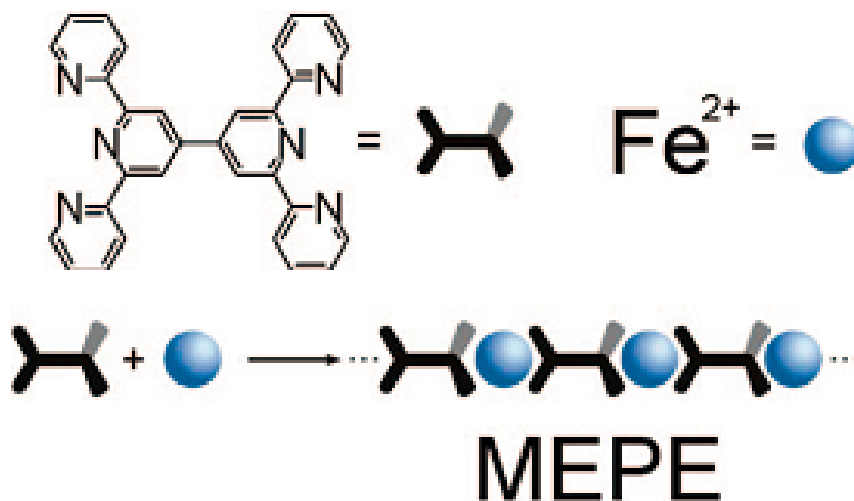
（设计出多种或创意独特者将酌情加分）

2、化学是一门极具创造性与想象力的学科，如果说画家是用颜料涂抹出绚丽的色彩，音乐家是用琴弦弹奏出动人旋律，那么化学家，就是运用手中的分子与心中的想象力进行物质的创造，超分子化学就是一门极具想象力的新兴学科。

超分子化学是研究两种以上的化学物种通过分子间力相互作用缔结而成的具有特定结构和功能的超分子体系的科学。超分子聚合物是其中一种有趣的超分子体系。

与利用共价键连接结构基元的传统聚合物不同，超分子聚合物利用的是非共价的分子间相互作用来形成大分子链段。超分子聚合物被定义为重复单元经可逆的和方向性的非共价键相互作用连接成的阵列。超分子聚合物可以基于多种分子间相互作用以及它们的协同作用或多重作用形成。

例如，下图：双三联吡啶与亚铁离子以静电相互作用结合形成超分子聚合物。



由此可见，分子间相互作用是超分子体系的核心驱动力，也是超分子化学的基础。人类已知的分子间相互作用主要分为以下四种：

- (1) 氢键和类氢键
- (2) 静电相互作用
- (3) π - π 堆积作用
- (4) 范德华力

请你采取可能的、不同的键连方式，分别设计出四种或四种以上的超分子聚合物。，结合文字和结构式进行表述。（创意独特的设计将会酌情加分）

试题结束

感谢您的参与！

关于清华大学化学系学生科学与技术协会



清华大学化学系学生科学与技术协会（以下简称清华化学系科协）是清华大学化学系的学生组织，也是清华大学学生科协（即校科协）的基层组织。化学系科协的英文名称为 Student Science and Technology Association of Department of Chemistry Science, 缩写为 SSTA·DCS。

清华大学化学科协的主要任务有三，一是，组织本系同学参与各种课外科技活动，提供与化学相关的科研信息，提高本系学生的科研素养；二是，通过参与系科协的工作，使得系科协成员的知识水平、实践水平及参加社会工作等能力得以提高；三是，作为化学系的科研交流平台，促进同学与老师的交流，加强同学们（特别是本科生）与本系科研部门的联系，为同学们选择课题组提供帮助。

清华化学系科协每年会举办科技赛事，京津地区新生化学大赛是化学系科协主办的大型赛事之一，这项比赛从已举办九届的清华大学新生化学知识竞赛发展而来，秉承传播化学、服务新生的宗旨，鼓励新生们学习化学、享受化学。每年春季或秋季，科协与清华化工系、材料系、生物系三个兄弟院系科协，共同举办才华文化节活动。其中，化学产品设计大赛是文化节活动的亮点，来自多个院系的学生从不同专业的角度设计化学产品，灵感的闪光在这里涌现。

清华化学系科协注重系内学术建设，科协曾创办学术报刊——《化学情报站》，传播化学知识。这份报刊涵盖化学相关新闻、前沿化学知识、生活中的化学、化学史知识、化学类文献选读等主题，以丰富多彩的形式与系内同学分享化学知识。不久前，科协与清华大学化学系 TMS 协会合作，以《化学情报站》为基础，合办系报——《清风化语》。系报在传播化学知识的同时，讨论时政要闻、校园新闻等，丰富系内同学的信息来源，在思想的碰撞中，锻炼理性思维。

作为系内唯一的学生学术组织，清华化学系科协承担每年清华大学“挑战杯”学生课外学术科技作品大赛的系内作品选拔工作，化学系同学高水平的科技作品在挑战杯的舞台上得到了广泛的好评。

清华化学系科协由化学系系内热爱化学、兴趣社工的学生组成，下设学术部、宣传部、外联部、常务部四个部门，麻雀虽小，五脏俱全，在这个温暖的小家庭里，每一位科协人怀抱着理想和信念，将为传播化学、服务同学而不懈努力！

祝化学的理想常在！