

主办：清华大学化学系

承办：清华大学化学系科协



2015年京津地区 新生化学大赛 初赛试题册



2015 年京津地区新生化学大赛简介

化学，化腐朽为神奇之学，是一门研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。化学，作为中心科学，对社会生产力的发展起着关键性的作用。化学相关专业的大一新生正是化学事业的一支生力军。刚刚脱离高中学习桎梏的大一新生们，对化学的学术领域与应用领域都充满着好奇和憧憬。因此，在京津地区各大高校，举办一项面向新生的科技赛事，激发新生们学习化学的兴趣，传播化学的前沿知识，帮助新生们认识化学与生活、化学与社会之间的关系，是有积极意义的。**京津地区新生化学大赛**正是面向京津地区大一新生的这样一项重要赛事。

2010 年，原本仅面向清华校内的新生化学大赛终于走上了更广阔的舞台，将比赛规模扩大到整个京津地区，来自清华大学，北京大学，北京师范大学，北京理工大学，中国农业大学，天津大学和南开大学的大一新生们汇聚一堂，同台竞技，一展化学小将的风采。参赛选手来自五湖四海，他们青春睿智，个性飞扬，怀着对化学的热情与憧憬，来到这个展示自我的舞台上，其中不乏各省市地区的高考状元，更有参加过国家乃至国际化学奥林匹克竞赛并摘取桂冠的优秀学子。

这项赛事是从已成功举办十一届的清华大学新生化学知识竞赛发展而来，多年实践经验的积累和传承为赛事的顺利举办奠定了基础。近几年来，各大高校化学相关院系的科协和学生会组织始终关心并支持这项赛事，主动担任大赛委托负责机构。在他们的鼎力协助下，本赛事得以在京津地区各大高校顺利进行。

今年，新的一批莘莘学子来到了大学校园，比赛的号角将再一次吹响。在清华大学化学系的鼎力支持下，清华大学化学系科协再次牵头，秉承传播化学、服务新生的宗旨，联手京津地区多所高校，举办 2015 年京津地区新生化学大赛。

欢迎所有兴趣化学、热爱化学、钟情化学的大一新生
参与到这次活动中来！

在这里，你们能学习化学、享受化学，与化学结缘。

祝化学的理想常在！



清华大学化学系科协

清华大学化学系学生科学与技术协会

2015 年 9 月

2015 年新生化学大赛初赛试题

命题：清华大学化学系科协

总分：100 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

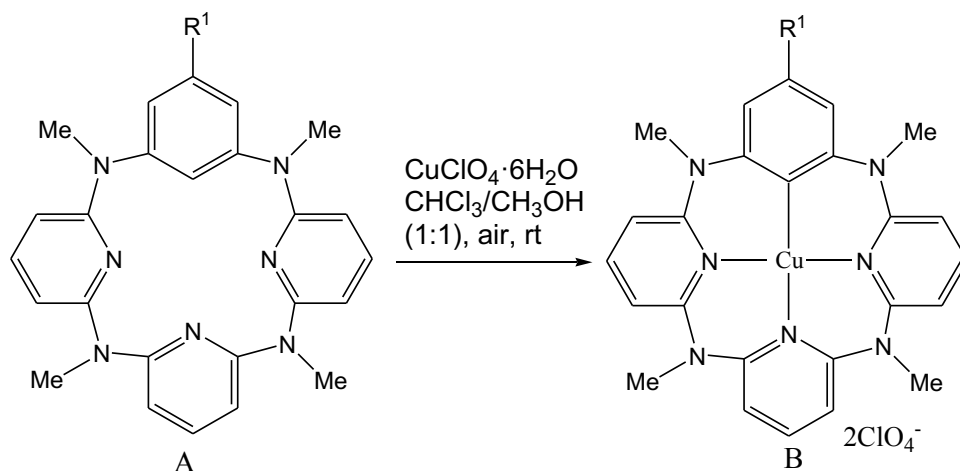
一、选择题（共十题）

1. 纳米催化剂是当今催化化学领域的重要研究课题，它具有高比表面积、高表面活性的特点，请问限制纳米催化剂应用于化工领域的最主要原因是（ ）

- A、纳米颗粒可以通过血脑屏障，对人员健康造成严重损伤
- B、纳米材料有小尺寸效应，其熔点较低，受热易变性失活
- C、纳米材料的表面活性过高，不易控制反应有序进行
- D、纳米催化剂的合成较为困难，成本过高，性价比低

2. 杯芳烃被誉为是第三代主体化合物。已知化合物 A 是一种含杂原子的杯芳烃。A 与 $\text{CuClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 中在室温下通过不断鼓入空气下可以生成化合物 B，且 B 在一定条件下是可以稳定存在的。请结合图中所给 A、B 的结构以及反应式，判断下列叙述正确的是：（ ）

- A. B 中铜 (Cu) 呈正二价
- B. 不能通过 $^1\text{H NMR}$ 信号来区分 A 与 B
- C. B 为反磁性物质且可视作金属有机化合物
- D. B 的稳定性与三个吡啶环上氮原子的配位作用有关



3. 据南方日报报道，近日广州市抽检中来自湖南各大粮仓的大米镉元素严重超标。镉是人体非必需元素，镉中毒者会出现骨质疏松、萎缩、变形等一系列症状。下列各种方法中，哪一种方法检测大米中 Cd 含量较为合适（ ）

- A. 原子吸收光谱
- B. 核磁共振氢谱
- C. 气相色谱
- D. 紫外光谱

4. 立体异构指的是分子中原子或者原子团互连接次序相同，但空间排列不同而引起的异构现象，历史上由于立体异构曾近发生过著名的“反应停”事件，给很多人造成了极大地伤害，请问下列高效液相色谱法中哪种对立体异构有很好的分离：（ ）

- A 反相色谱
C 正相色谱
- B 反相离子对色谱
D 离子交换色谱

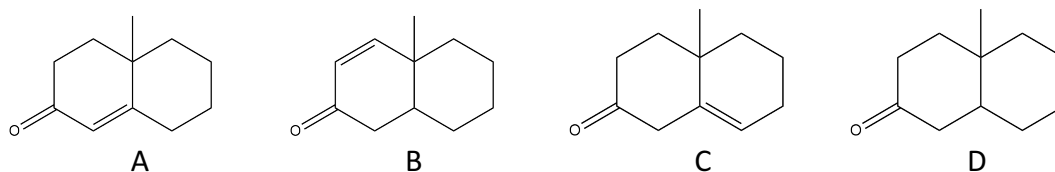
5.植物体内细胞用淀粉储存糖类，需要能量时再水解转化为葡萄糖。不直接以单糖的形式储存糖类的原因是：（ ）

- A. 单糖溶解度不高
B. 单糖容易在细胞内结晶，导致细胞受损
C. 单糖浓度高会导致渗透压过高
D. 单糖在生物体内不稳定，容易被氧化

6.地壳岩石中含有很多种复杂的硅酸盐，像花岗石里的正长石（ KAlSi_3O_8 ）在长期风化，可产生一系列其他物质。请推测这些物质可能是：（ ）

- A. 石灰石、沸石和硅酸钾
B. 高岭土、硅酸和碳酸氢钾
C. 滑石粉、刚玉和硝酸钾
D. 石英砂、明矾和碳酸氢钾

7.UV 谱 λ_{\max} 最长的是（ ）



8.使用 60MHz 核磁共振仪，化合物中某质子和四甲基硅烷之间的频率差为 120Hz，其化学位移值 δ 为（ ）

- A 120
B 1.20
C 0.20
D 2.0

9.发生 Diels-Alder 反应的立体选择性为（ ）。

- A 加热时，同面/同面允许；
B 光照，为同面/同面允许；
C 加热时，同面/异面允许；
D 加热和光照时都没有立体选择性。

10.根据 Hammett 方程，对于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的反应常数 ρ （ ）

- (a)等于 0 (b)大于 0 (c)小于 0 (d)不确定

二、填空题（共五题）

1.根据理想气体的麦克斯韦分布求在温度 T 下，摩尔分子质量为 M 的理想气体运动的最概然速率是_____。

2.汽车尾气的可吸入颗粒物组分中，常含有铅元素，这对吸入者的生命健康会造成威胁。其实，原油中基本不含铅元素，请通过查找资料解释为何会引入铅元素？已知含铅添加剂在高温的气缸内可以反应为固体氧化铅，粘附在汽缸壁和活塞上，从而会影响发动机性能，并且会缩短其使用寿命。通过添加适量的氯萘可以很好解决这一问题，请解释缘由：_____。

3.在电位分析方法之中，膜电极的引入大大地拓宽了该检测方法的应用范围。膜电极的离子选择性膜有多种类型， $\text{Ag}_2\text{S-Pbs}$ 多晶膜电极也包括在内。 Ag^+ 在膜中

承担着电荷传递的作用，膜内侧 Ag^+ 浓度一定时，膜电位随着 $\ln c_{\text{Ag}^+}$ (膜外) 线性增加。这种膜电极可用于哪些离子的检测？

若存在样品溶液中存在 Cu^{2+} ，哪种离子的检测基本不受干扰？_____。

4.磺胺类药物为人工合成的抗菌药，用于临床已近 50 年，它具有抗菌谱较广、性质稳定、使用简便等优点。磺胺类药物的抗菌原理和细菌的一种特殊性质有关。细菌不能直接利用其生长环境中的二氢叶酸，而是利用环境中的对氨基甲酸(PABA)和二氢喋啶、谷氨酸在二氢叶酸合成酶催化下来合成。那么请问磺胺类药物的抗菌原理是什么？

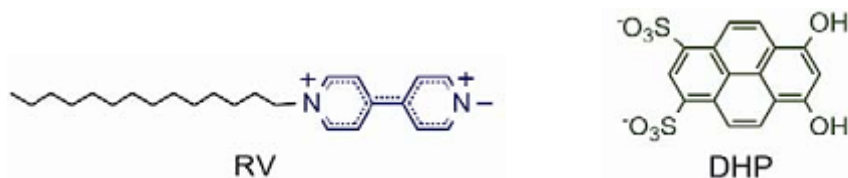
5.亚硝酸盐是一种很普遍的食品添加剂，可作为防腐剂、增色剂等，在腌制食品中含量尤其高。然而过量的亚硝酸盐会对人的健康产生极大的危害。过量摄入亚硝酸盐甚至可导致人体内基因的畸变，严重危害人体健康。右边是组成人体核酸的五种含氮碱基的结构，请据此推测亚硝酸盐可能导致 DNA 中含氮碱基怎样的突变（最好能写出反应方程式）_____；并简述组成 DNA 采用核苷酸 T 而不采用 U 的可能原因_____。

6.瞬烯是一种很特别的分子，理论上它有_____种结构。

7.在红外光谱中可以理想化处理氯化氢分子的伸缩振动频率，若氯原子的质量是 M_1 ，氢原子的质量是 M_2 ，它们之间共价键的倔强系数是 K 则氯化氢分子伸缩振动固有振动频率是_____

8. A compound is known to have a free amino group with a pK_a of 8.8, and one other ionizable group with a pK_a between 5 and 7. To 100 mL of a 0.2 M solution of this compound at pH 8.2 was added 40 mL of a solution of 0.2M hydrochloric acid. The pH changed to 6.2. The pK_a of the second ionizable group is: _____

9.将 6,8-二羟基芘-1,3-二磺酸二钠盐 (DHP) 和烷基紫精 (RV) 在水溶液中按照 1: 1 摩尔比混合，可制备一种 pH 响应的超两亲分子，即形成的自组装纳米纤维在 pH 改变时，其结构可发生可逆的变化，RV 和 DHP 的分子式如图示：



该超两亲分子实现 pH 响应的原因是：_____

10. CO_2 分子中有极性不饱和键，因此具有亲电特性，分别写出水溶液中丙酮、 CO_2 和氰离子反应的方程式。

三、简答题（共六题）

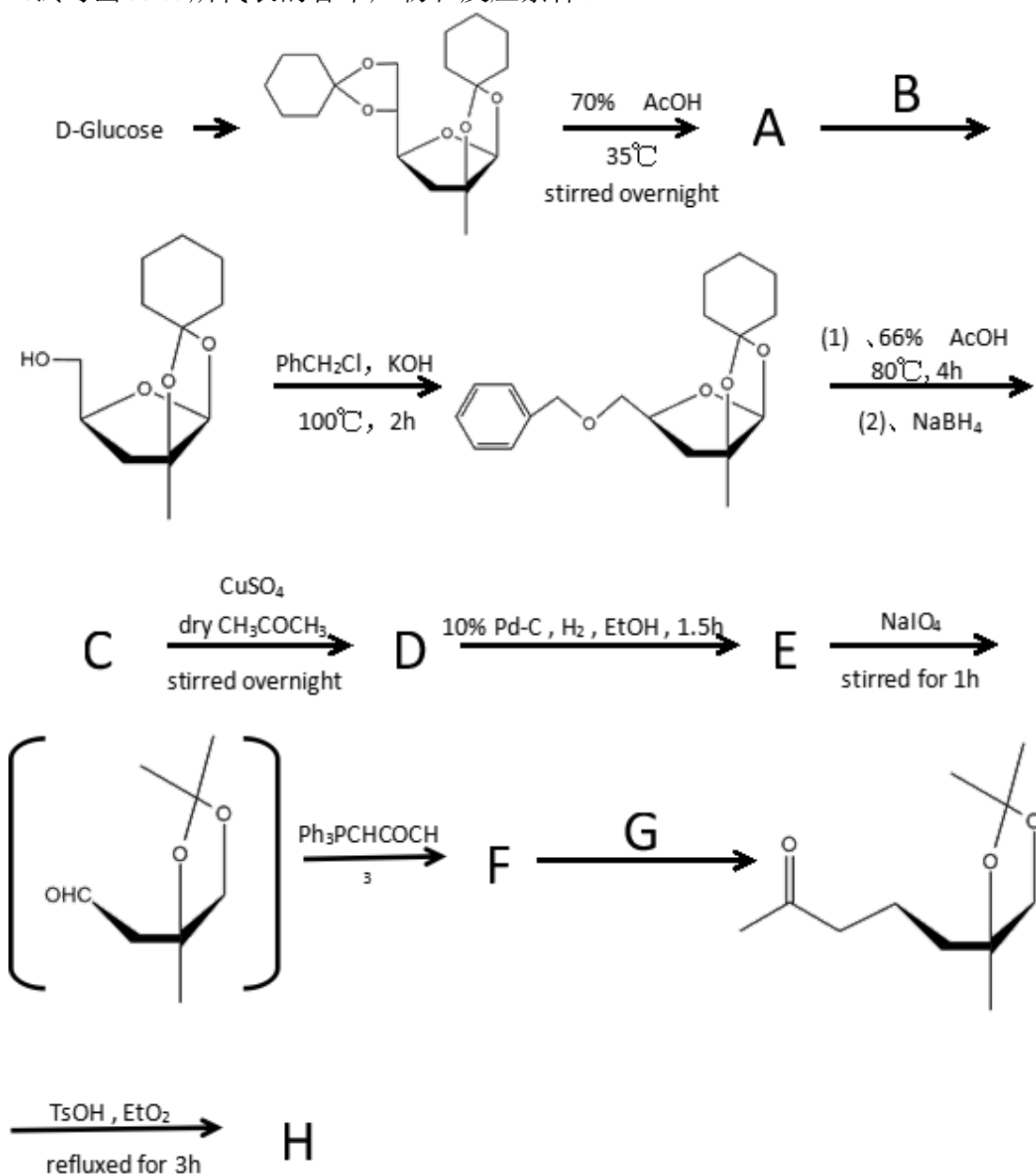
1. 铅的一种有机化合物 P 被称作铅糖，其晶体通常为其三水合物，用于制备各种铅盐、抗污涂料、水质防护剂、颜料填充剂、涂料干燥剂、纤维染色剂以及重金属氰化过程的溶剂，也是高中无机化学中常见的一种盐类弱电解质。以 P 为原料，在水热条件下与对羟基苯甲酸和 2,2-联吡啶反应得到一种有光致发光效应的铅的有机配合物 Q，配合物中铅的质量分数为 32.5%，N 的质量分数为 4.39%。

1.1 请写出 P 的化学式。

1.2 已知在配合物 Q 中 Pb 的 6s² 电子显示了立体化学活性，且在配合物中有一个 C₂ 轴，分子中氮的化学环境都相同。请画出配合物 Q 的结构。

1.3 配合物 Q 可以四聚为由次级键连接的分子，也可以进一步聚合形成多聚体。请推测这种聚合物中 Q 之间是通过怎样的次级键相连接的，并给出解释。

2. 试写出 A~H 所代表的各个产物和反应条件。



3.用 0.1000mol/LHCl 滴定 20.00mL 0.1000mol/LNH₃·H₂O

3.1 计算下列情况时溶液的 pH;

滴定前; 加入 10.00mL 0.1000mol/L HCl; 加入 19.98mL 0.1000mol/LHCl; 加入 20.00mL 0.1000mol/LHCl; 加入 20.02mL 0.1000mol/LHCl

3.2 在此滴定中, 化学计量点, 中性点, 滴定突跃的 pH

3.3 滴定时选用哪种指示剂, 滴定终点 pH

4.糜蛋白酶 (Chymotrypsin) 是胰腺分泌的一种蛋白水解酶, 能迅速分解变性蛋白质, 其作用、用途与胰蛋白酶相似。它一般作用于酪氨酸 (Tyr), 色氨酸 (Trp), 苯丙氨酸 (Phe) 三种氨基酸残基的 C 端 (羧基端)。其原因可以从对该蛋白质的三维结构的分析而得到 (如图 3.1 所示):

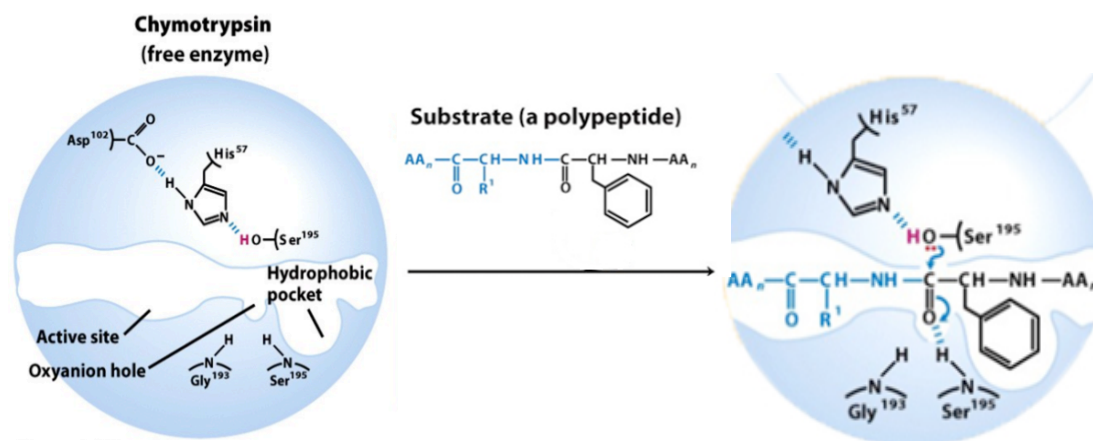


图 3.1 糜蛋白酶与蛋白质的作用原理

然而如果糜蛋白酶 189 位的丝氨酸 (Ser) 突变为天冬氨酸 (Asp) 的话 (189 氨基酸残基恰处于糜蛋白酶的那个“口袋”的底部), 突变后的糜蛋白酶就具有了另外一种蛋白酶——胰蛋白酶的催化特异性。

请根据上述材料, 回答下列问题:

4.1 请解释糜蛋白酶能够特异性催化这三种氨基酸水解的主要原因(即什么作用稳定了酶-底物复合物)

4.2 请结合各种氨基酸侧链的特点, 推测糜蛋白酶突变成胰蛋白酶后会特异性催化哪几种氨基酸残基的 C 端肽键断裂。(提示: 可查询相关资料获取各种氨基酸的结构, 需要注意的是不同 pH 下氨基酸残基的形体并不相同)

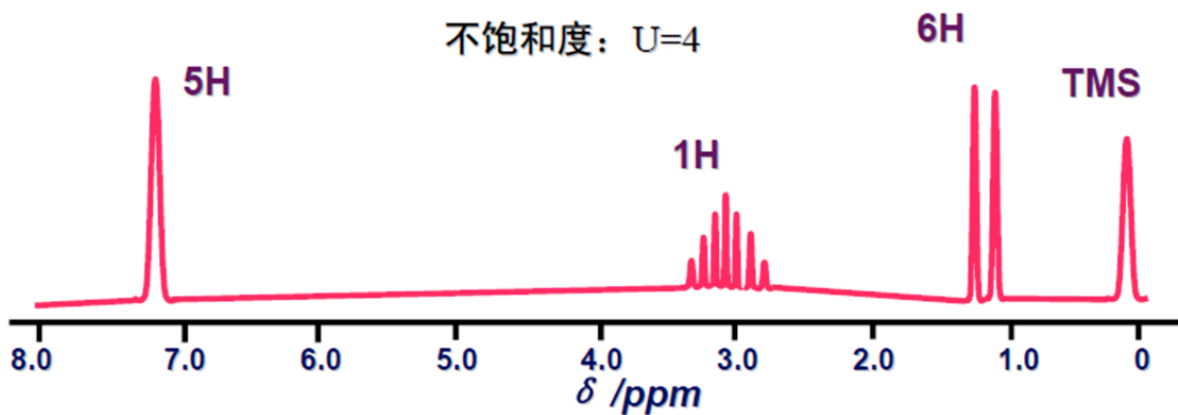
5. 核磁共振波谱法 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) NMR 是研究原子核对射频辐射 (Radio-frequency Radiation) 的吸收, 它是对各种有机和无机物的成分、结构进行定性分析的最强有力的工具之一, 有时亦可进行定量分析。

5.1 乙醇和乙二醇浓四氯化碳溶液的 IR 谱在 3350cm⁻¹ 处都有一个宽的 O-H 吸收带。当用四氯化碳稀释这两种溶液时, 乙二醇光谱的这个吸收带不变, 而乙醇

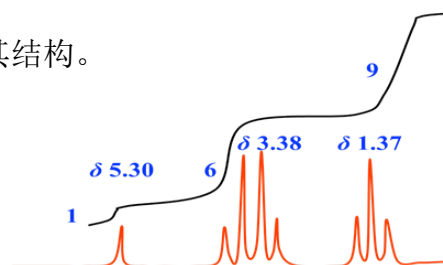
光谱的这个带被 3600cm^{-1} 的一个尖峰替代。

5.2 在化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的核磁共振谱图中显示共有四种不同的质子信号，而化合物 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$ 的核磁共振谱图却有五种不同的质子信号，试着给出合理的解释。

5.3 请根据下面的核磁共振谱图推出化合物的结构。



5.4 化合物 $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{O}_3$ 的 H-NMR 谱图如下图，试推断其结构。



6. 请结合你的化学知识和生活经历，写一首与化学相关的七行情诗。（每组成员只需写一首）