

关注“清化科协”  
回复“新生化学大赛”  
了解具体信息

# 2016年 新生化学大赛

具体说明见试题册  
初赛截止日期：10月9日



清华大学化学系科协

清华大学化学系科协主办



## 2016 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 2016 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！



清华大学化学系学生科学与技术协会

2016 年 9 月

# 2016 年京津地区新生化学大赛章程

## 一、大赛总则

2016 年京津地区新生化学大赛是一项面向京津地区 2016 级本科新生的科技活动。本次比赛得到了清华大学化学系的资金支持，由清华大学化学系学生科学与技术协会承办。大赛目的在于调动新生们学习化学的积极性，鼓励新生们参加课外科技活动，开拓知识面，培养创新精神和合作意识。传播化学、服务新生是大赛的宗旨。为保证大赛顺利进行，特给出此章程。

## 二、大赛内容

大赛内容十分丰富，涵盖高中化学的所有内容，包括无机化学、有机化学、分析化学、化学史和化学实验等，并结合了现代化学学科特色，加入了部分生物化学和化学生物学的内容。大赛内容尽量避免烦琐的计算、推理，以各种知识性的内容为主，为了更好地激发新生对化学的兴趣，赛题将化学前沿与实际生活相结合，需要参赛者通过自主学习获取新知。

大赛以传播化学为根本出发点，力求在题干、题设和答案中与参赛者分享化学的知识和思想，不以考查参赛者知识水平为目的。

## 三、本届特色

从本届（2016 年）新生化学大赛开始，我们将着重考察选手的学习能力和化学思维能力，并结合以当代流行的计算化学工具，让选手对化学反应产生理性的认识。我们将比赛前和比赛期间，在公众号（清化科协，THUchemST）中和主页（<https://thuchemst.github.io>）上发布这些软件的使用教程，选手可以以此作为学习的参考。目前暂将这部分内容定在附加题中，不作为非清华大学学生的考查内容。

清华大学的选手可以用校内网登录科协主页 Resources 页面免流量下载所需的软件，校外的选手可以将自己的姓名、学校、学号和联系方式发送至 [thuchemst@163.com](mailto:thuchemst@163.com)，与承办方联系。

## 四、参赛条件

为保证大赛的公平，只有京津地区各高校 2016 届大一新生具备参加大赛的资格，参赛者所属院系不限，鼓励化学相关专业的新生们参赛。

本届比赛采取团体赛的形式，需要组队参加，每队三人，鼓励跨院系组队，如有特别需要也可以跨校组队（外援至多 1 人）。

## 五、比赛流程

### 1、初赛

初赛的形式是**开卷笔试**，参赛者将试题册带回作答，答题规则详见**答题细则**。答卷需按时交给各高校委托负责机构，委托方根据大赛承办方提供的评分细则进行评卷。

初赛将酌情录取，赛事承办方需考虑各高校之间录取队伍数目的平衡问题，确保比赛的公平性。

### 2、总决赛

总决赛时间定于**2016年10月23日**，地点设在**清华大学**。决赛形式为现场问答，题型生动、活泼，同时具有一定科普性，模式类似知识竞赛。

## 六、奖项设置

大赛注重培养新生的团队精神，举办方将为比赛获奖者准备丰厚的奖品。

团体决赛奖项设立方式如下：**一等奖（1支队伍）、二等奖（1支队伍）、三等奖（1支队伍）**。其余参赛队伍将获得本次比赛的**优胜奖**。

## 七、权利与义务

参赛者有义务遵守大赛章程，按要求完成比赛。在参赛过程中，参赛者可以使用各种图书资料、计算机和软件。参赛者有义务独立完成比赛试题，保证答案的思想独立性，切勿抄袭。参赛者有权对大赛试题中出现的任何问题提出异议，通过邮箱 [thuchemst@163.com](mailto:thuchemst@163.com) 质询承办方。

大赛承办方清华大学化学系学生科学与技术协会有义务保证大赛的公平性和公正性，及时发放试卷、提供试题的评分细则，保证答案的正确性。参赛者若有任何问题，有权提出质疑，通过邮箱 [thuchemst@163.com](mailto:thuchemst@163.com) 质询承办方，承办方有义务回应参赛者，并尽可能保证解决方案的公平性和科学性。

## 八、经费

本赛事所有经费均由**清华大学化学系**提供，参赛者不需要支付任何参赛费用。



清华大学化学系学生科学与技术协会

2016年9月

# 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

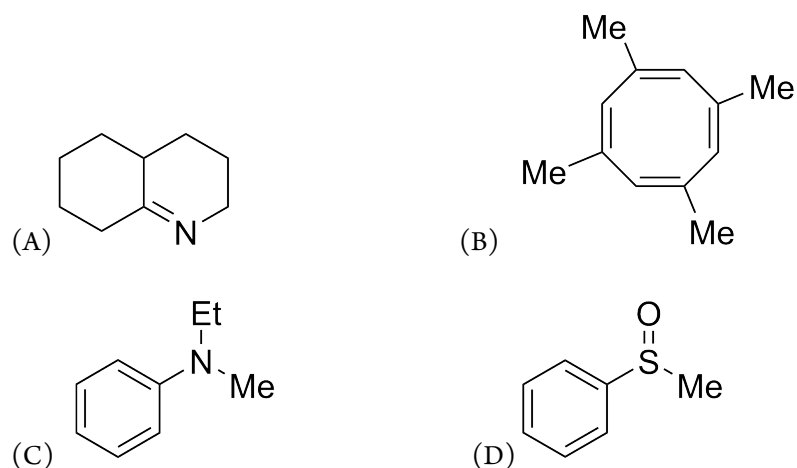
注意：请务必将试题答案填写于答题纸指定区域内，否则答题无效

## 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。

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

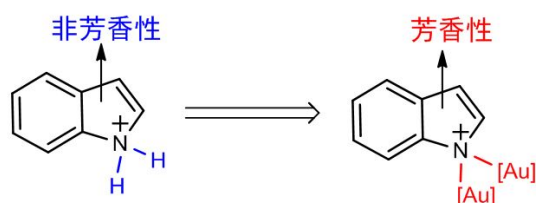
4. 文献记载, 上世纪 20 年代 Stern 和 Gerlach 利用银原子做实验以证明原子角动量量子化时, 底片上沉积的银原子由于量很少而难以观测, 但 Stern 在抽雪茄时意外发现底片上出现了黑色斑痕, 使得底片上留下的银的痕迹变得清晰。试猜测底片上黑色斑痕出现的原因是: \_\_\_\_\_。

5. 根据 Wade 规则, 判断下列分子的结构。

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

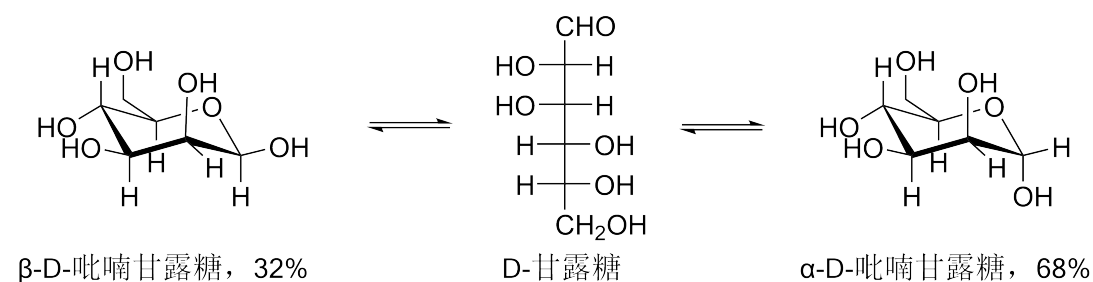


6. 吡啶正离子的五元环不具有芳香性，但当用四个[AuPPh<sub>3</sub>]取代五元环上的氢后，该五元环显示出明显的键长平均化、显著的负的核独立化学位移以及顺时针的环电流等芳香性特征。试解释之。



7. 在格式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。

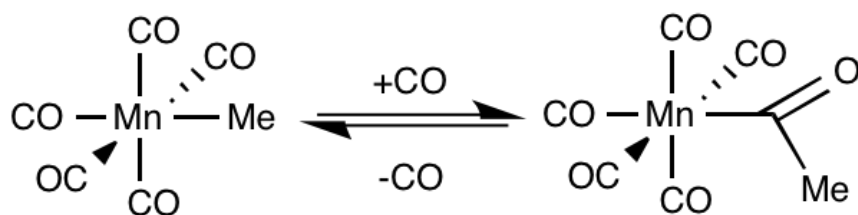
8. D-甘露糖在形成六元含氧杂环时能形成  $\alpha$ -D-吡喃甘露糖和  $\beta$ -D-吡喃甘露糖两种异构体，在其达到平衡时，两者所占比例分别为 68%和 32%。试解释为什么  $\alpha$ -D-吡喃甘露糖比  $\beta$ -D-吡喃甘露糖所占比例高。



### 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:

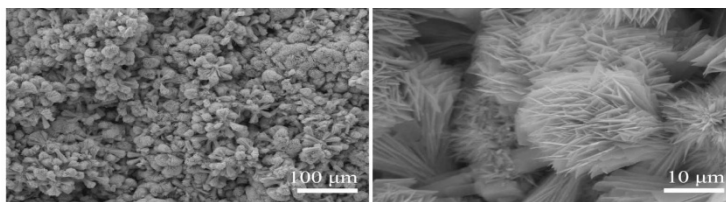


Please design an experiment to find out whether CO or methyl group of the acetyl group migrates in the reverse reaction. Please list the possible results and draw your conclusions.



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?

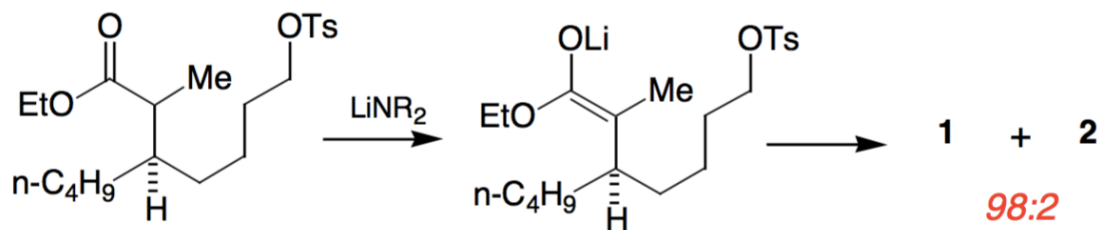
4. 人们对物质磁性的研究经历了漫长的过程。远古时代人们就注意到磁石具有磁性,而到现在为止,虽然人们对于磁石这类近乎绝缘体的矿物的磁性起源已有了相对完整的理解,但对于 Fe, Co, Ni 这些导体的磁性机理尚未彻底弄清。

(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仑排斥势,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,则在位库仑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 (**(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°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

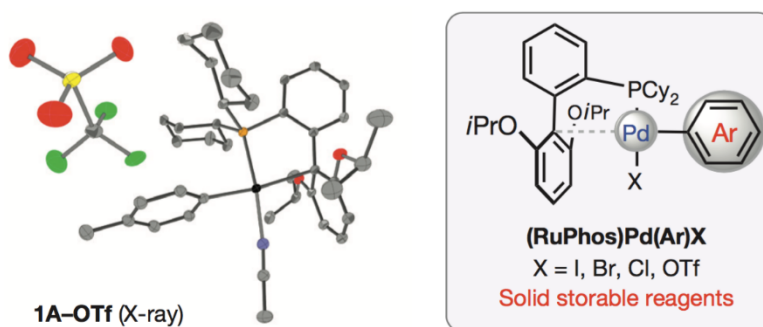


图 6-1

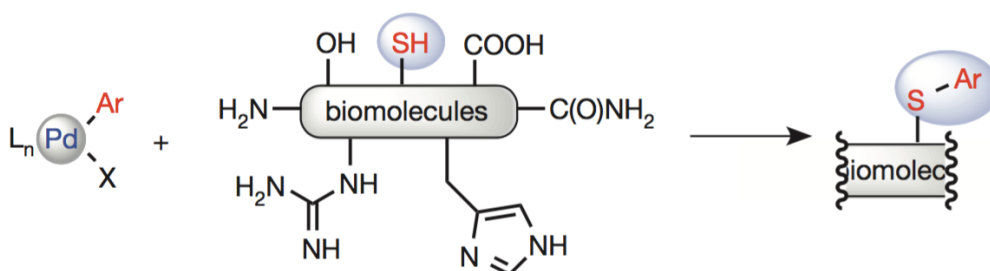


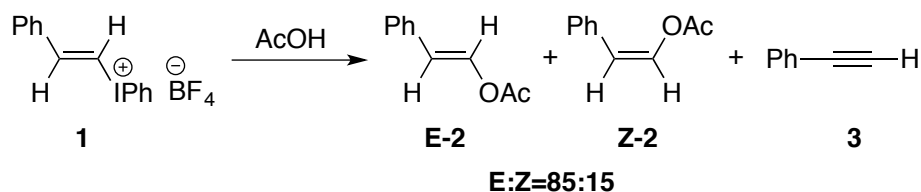
图 6-2

- (1) 试提出一个合理的催化循环，来描述反应中 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？

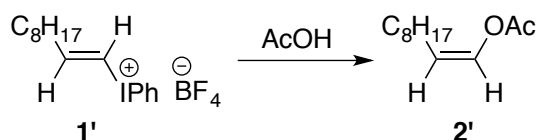
#### 四、探究题——乙烯基碘鎓盐的溶剂解 (10分)

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。

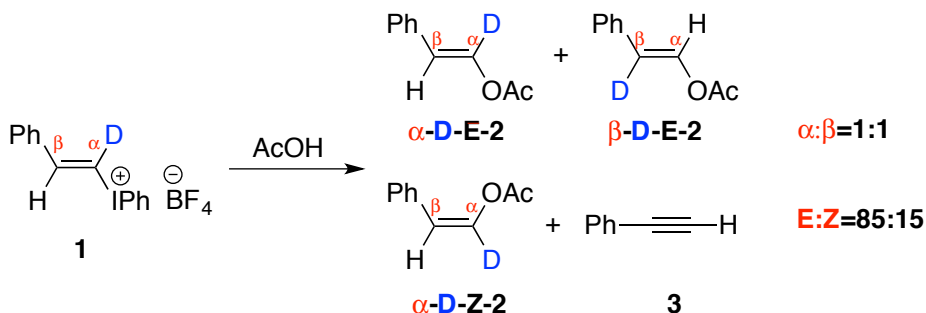
实验发现，E式的苯乙烯基苯基碘鎓盐 **1** (阴离子为四氟硼酸根) 在乙酸中反应，得到的是Z式和E式的混合乙酸酯产物 **2**，并且有苯乙炔 **3** 生成：



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。

