

# 2017 年京津地区新生化学大赛

## 初赛试题



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

# 2017 年京津地区新生化学大赛章程

## 一、大赛总则

2017 年京津地区新生化学大赛是一项面向京津地区 2017 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主办。大赛目的在于调动本科新生学习化学的积极性，鼓励新生参加课外科技活动，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。大赛以知识性的内容为主，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主要目的。

## 三、本届特色

从上届（2016 年）新生化学大赛开始，我们在试题中加入计算化学内容，让选手通过计算对化学反应产生更加理性的认识。我们将在比赛前开展相关内容的培训，选手可以以此作为学习的参考。

清华大学的选手可以用校内网登录科协主页 Resources 页面下载所需的软件，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 2017 届大一新生具备参加大赛的资格，参赛者所属院系不限。我们希望化学相关专业的同学参赛，并欢迎非化学专业但热爱化学的同学参与比赛。

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，赛事承办方将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 2017 年 10 月 15 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) 质询主办方。

大赛主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。参赛者若对题目或其他事项提出质询时，主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。



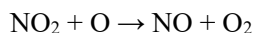
清华大学化学系学生科学与技术协会  
2017年9月

## 2017 年新生化学大赛 初赛

### 一、单项选择题 (4×8=32 分)

1. 根据国家标准, 以下哪种化学物质不被允许在食品中添加?  
(A) 盐酸  
(B) 磷酸三甲酯  
(C) 偶氮二甲酰胺  
(D) 乙二胺四乙酸二钠
2. 1962 年, George A. Olah 将叔丁基氟溶于五氟化锑中,  $^1\text{H-NMR}$  显示: 叔丁基氟中甲基的双峰消失, 取而代之的是一个化学位移值约 4.5ppm 的单峰;  $^{13}\text{C-NMR}$  显示: 叔碳的化学位移值显著增加, 约为 335ppm。这些迹象表明:  
(A) 生成了稳定的叔丁基碳正离子  
(B) 生成了稳定的叔丁基碳自由基  
(C) 生成了稳定的叔丁基碳负离子  
(D) 生成了稳定的叔丁基氟-五氟化锑的加合物

3. 测定气相氧原子含量较为便捷的方法是用  $\text{NO}_2$  “滴定”,  $\text{NO}_2$  与氧原子将发生以下反应:



第一步反应是迅速的, 而第二步反应较为缓慢; 激发态的  $\text{NO}_2$  回到基态将放出黄绿色光。由此推断滴定终点和  $n(\text{NO}_2) : n(\text{O})$  分别是:

- (A) 产生黄绿色光; 1:1
  - (B) 产生黄绿色光; 1:2
  - (C) 黄绿色光消失; 1:1
  - (D) 黄绿色光消失; 1:2
4. 有机磷酸酯类化合物及衍生物常具有强烈的神经毒性而被用作农药, 也曾在战争中使用造成巨大伤亡, 其中比较著名的一员是 VX, 结构如图 1 所示。它的毒性源于:

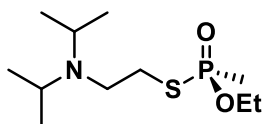


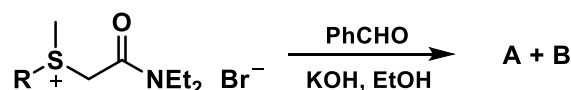
图 1: VX 的结构式

- (A) 可逆地占据乙酰胆碱酯酶结合乙酰胆碱的位点
  - (B) 不可逆地占据乙酰胆碱酯酶结合乙酰胆碱的位点
  - (C) 可逆地与突触后膜的乙酰胆碱受体结合
  - (D) 不可逆地与突触后膜的乙酰胆碱受体结合
5. 人类对地外文明的寻找未曾停滞, 太阳系第二大卫星 Titan 长时间以来被认为存在地外生命。近日, NASA 宣布在 Titan 大气中发现了某物质, 它能在液态  $\text{CH}_4$  中组成类似于细胞膜的结构, 这种物质是:  
(A) 丙烯醛  
(B) 丙烯腈  
(C) 丙醇  
(D) 丙胺
  6. 在月球上即使在白天天空也是黑色的, 但在地球上天空却可以呈现漂亮的蓝色, 这主要是由于:

- (A) 尘埃颗粒对太阳光的散射  
 (B) 来自宇宙的带电粒子与大气分子的碰撞  
 (C) 大气中 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等小分子对太阳光的散射  
 (D) 大气中的某些分子吸收光能发生跃迁后回到基态将能量以荧光或磷光的形式释放
7. 动力学同位素效应的来源是：  
 (A) 原子核质量不同导致零点能不同  
 (B) 原子核质量不同导致电子动能不同  
 (C) 原子核质量不同导致电子势能不同  
 (D) 原子核自旋不同导致与电子的自旋耦合效应
8. 以下哪个是经典过渡态理论的假设？  
 (A) 涉及的粒子服从量子力学规律  
 (B) 粒子在反应路径中只经过一次过渡态  
 (C) 各个分子处在其振动基态  
 (D) 不同电子能级势能面不存在交叉

## 二、简答题 (1+6+9+4+6=26 分)

- 清华大学化学系 2017 年学生节的主题是：
- 写出以下理论 (或技术、概念) 的最初提出者：
  - 色谱的速率理论
  - 表面增强拉曼光谱
  - 分子机器
- 试查阅相关资料，对以下名词做出简要的解释：
  - Forster Resonance Energy Transfer
  - Curtin-Hammett 原理
  - 动力学拆分
- 用 <sup>3</sup>He 轰击 <sup>16</sup>O 可以得到 O 的半衰期最长的不稳定同位素，其将发生正电子衰变得到的稳定的核素。试写出两个核反应方程式。
- 考虑以下反应：



A 和 B 均为有机化合物，其中 A 为环氧化合物；R 是一个复杂基团，不参与反应。写出 A 和 B 的结构式 (不考虑立体化学)，并写出可能机理。

## 三、论述题 (5+15+17+5=42 分)

- 蛋白质的人工合成在有关蛋白质的研究中有着重要作用。通常，将氨基酸一个个拼接起来的方法只能合成比较短的肽链，故而肽链间的连接非常重要。但是在连接过程中会出现肽链自身连接的情况。解决这一问题的一个方法是在合成含有半胱氨酸的多肽时，让半胱氨酸出现在短肽链的末端，同时将另一肽链的游离羧基的羟基用 -SR' 基团取代 (如图 2)，就可以高效地将两肽链片段连接起来。试解释这一过程的原理。

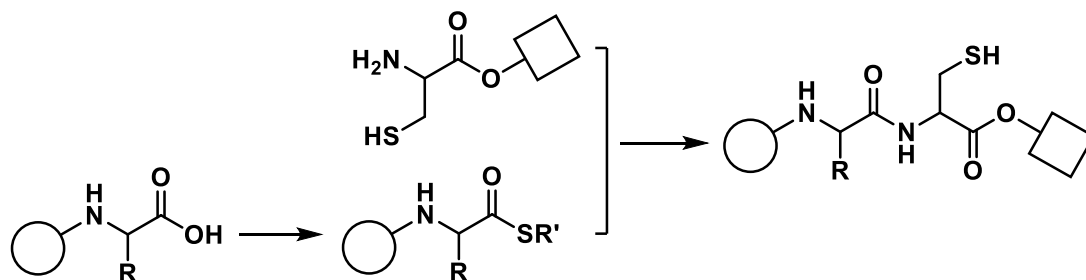
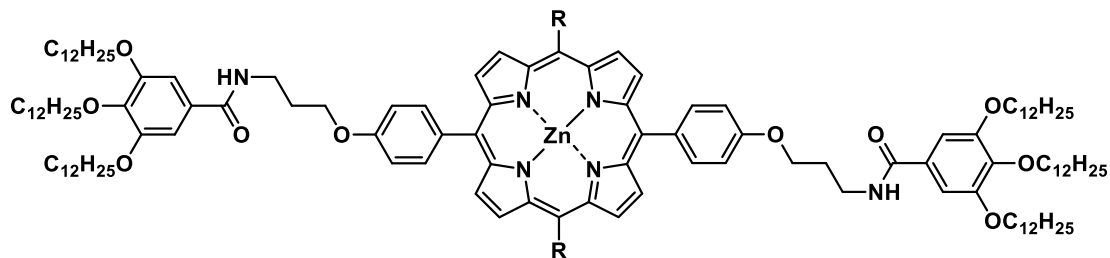


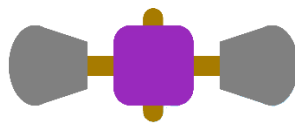
图 2：一种多肽合成的策略

注：圆圈和方块表示两条肽链的其它部分

2.  $\alpha$ -菱形硼中含有的  $B_{12}$  单元——也就是正二十面体是大家熟悉的结构。在准晶体中正二十面体也是常见的，如首次发现的 Al-Mn 准晶体的外形即为正二十面体。
  - (1) 指出正二十面体的对称轴种类和数量，并阐明它们在正二十面体中的位置。
  - (2) 我们称正二十面体与正十二面体对偶，正四面体与它自身对偶，也就是自对偶；根据以上说明，阐述对偶的含义，并指出立方体的对偶多面体。
  - (3) 为了更好地表示某些物质中正二十面体的堆叠情况，我们将正二十面体放入立方体中讨论。某种合适的放置方式中，正二十面体的十二个顶点均在立方体的六个面上，阐述这种放置方式。若正二十面体的边长为  $a$ ，则立方体的边长为多少？
  - (4) 考虑将一个 A 原子填入由十二个 E 原子组成的正二十面体中，相邻的 E 原子相切，且 A 原子与十二个 E 原子均相切。计算  $R_A : R_E$  ( $R$  指原子半径)；若将此填充正二十面体按上一问的方式放入立方体，立方体在空间中无缝填充，得到的物质化学式应为什么？
3. 分子自组装是制备纳米材料的一种重要方法。近日，研究人员合成了一种化合物，并利用该种化合物进行了一系列的分子自组装的实验。



分子结构式



分子模型图

当 R 为甲氧基时，研究发现，它有如下两种聚合方式：

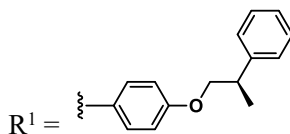


J-aggregate

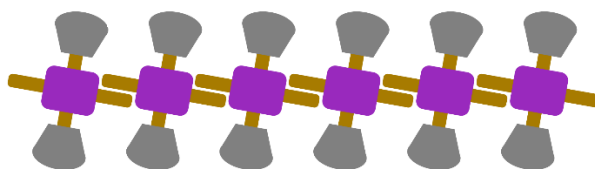
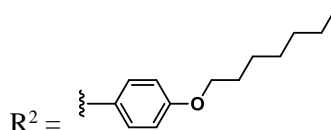
H-aggregate

J 型聚合最终将得到纳米颗粒（简称 NP），H 型聚合最终将得到纳米纤维（简称 NF）。在超分子聚合中，单体的结构的微妙变化，自组装的结果可能会大相径庭。根据思考并查阅资料，回答以下问题：

- (1) 分析 J 型和 H 型两种聚合方式的分子间作用力的种类。
- (2) 如果把 R 替换为氢，则只出现上述两种聚合方式的一种；若替换为 R<sup>1</sup>，则只出现另一种聚合方式。指出各为何种聚合方式，并解释不出现另一种聚合方式的原因。



- (3) 冷却该化合物的热的甲基环己烷溶液，当 R 为甲氧基时，首先生成了 NP，然后逐渐全部转化为了 NF。在势能图中绘出单体、NP、NF 的位置。
- (4) 当 R 被替换为 R<sup>2</sup>时，又出现了一种新的聚合方式：先生成 NP，后又转化为纳米薄片（简称 NS）。有意思的是，在该过程中，如果降低起始物的浓度，会增加从 NP 到 NS 的转化时间；而在第三小问的聚合过程中，如果降低起始物的浓度，会减少从 NP 到 NF 的转化时间。解释反应速率对浓度的依赖关系。
- (5) 解释为什么 NS 的生成的动力学曲线呈 S 型。



形成 NS 的聚合方式示意图

4. 2016 年诺贝尔化学奖授予 Jean-Pierre、Sir J. Fraser Stoddart 和 Bernard L. Feringa，表彰他们在分子机器领域的成就。图 3 是一个分子机器的工作示意图：在此分子机器的运转体系中还含有 NEt<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、(R)-5 等化合物。

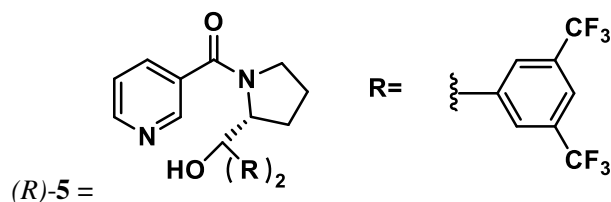
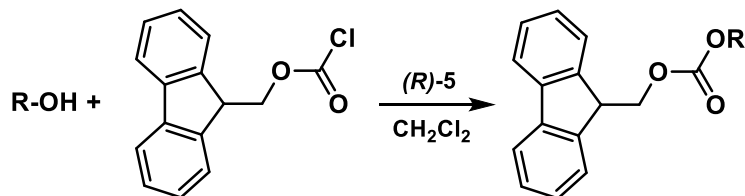


图 3 中 far 和 close 表示的是发生反应的与环连接的氧与蓝色环状分子的远近。

图 3 中红色球与大环的连接反应：



该反应的速率与 R 的位阻有关。

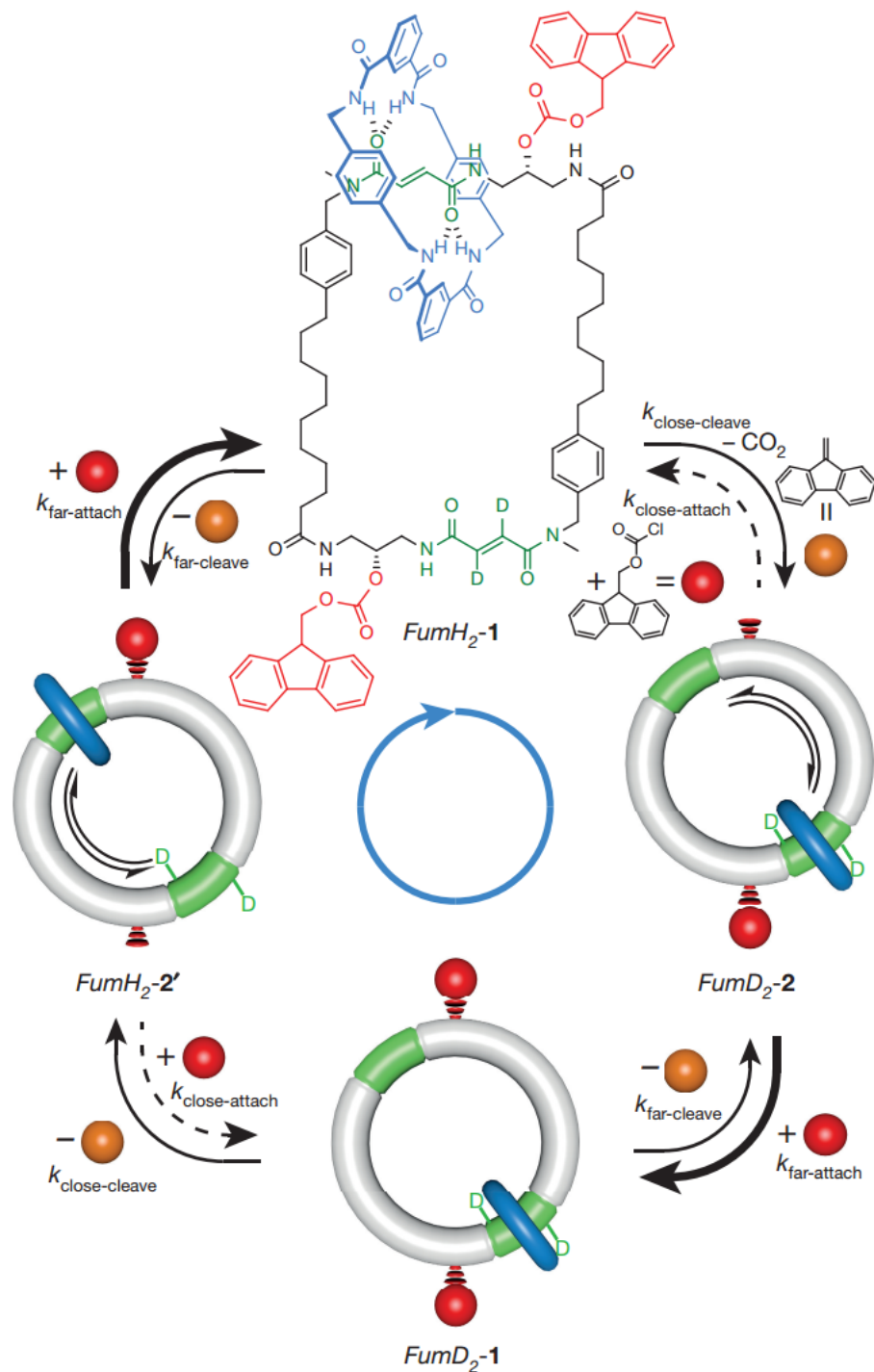
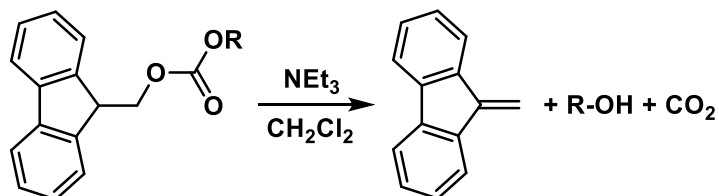


图 3: 分子机器的工作示意图

上图中橙色球与大环脱离的反应:



该反应的速率与 R 的位阻无关。

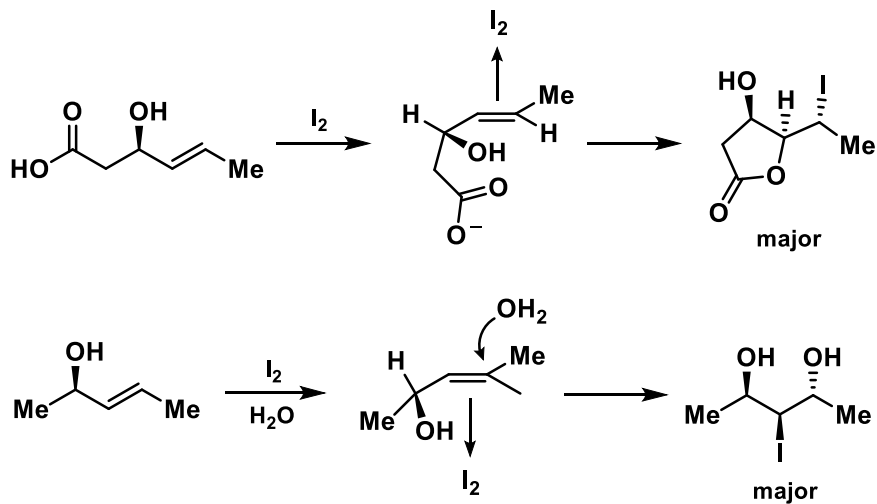
实验中, Fmoc-Cl 在体系中大量存在, 所以不会出现两个橙色球同时从大环脱离的情况。



这个分子机器最终实现了蓝色的环状分子在大环上的定向顺时针转动。  
根据以上信息，叙述该分子机器的工作原理。

#### 四、探究题 (20 分)

考虑以下反应：



试通过查阅资料、推理思考解释两个反应的立体选择性不同的原因，并利用计算化学的方法证明自己的想法，计算软件、计算方法自选，在初赛截止之前将输入文件和输出文件发到 [thuchemst@163.com](mailto:thuchemst@163.com)。如果使用 Gaussian 作为计算软件，请只发送 gif 和 log 文件。

#### 五、附加题

请讲述你对化学的看法，字数不限。