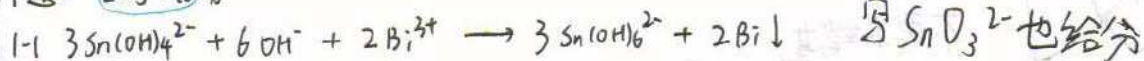
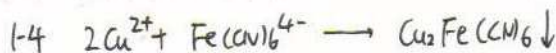
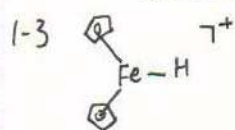
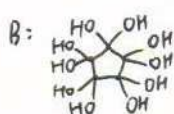
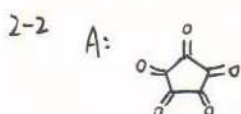
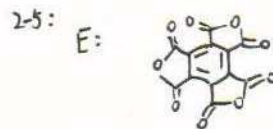
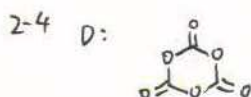
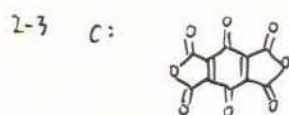


第1题: $2 \times 5 = 10$ 分→ 写 BiO_3^- 扣1分

第2题: 共9分 关于本题的更多信息可参见 Wikipedia "碳氧化物" 条目

A-E 共5个结构。
 $5 \times 1 = 5$ 分

2-6

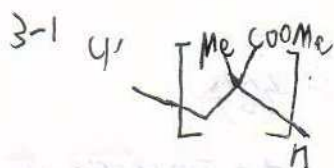
D, E

1分, 是否写 D 不影响得分

本问 D 答案仅用于吐槽国决中 α -吡喃酮的芳香性, 实际上该分子虽然具有芳香性分子的高 HOMO-LUMO 分裂、低软度的特征, 但是其因碳氧电负性差异大, 轨道重组不充分, 实际上并没有芳香化合物的许多化学性质。按本题要求可仅用 $4n+2$ 规则娱乐式处理, 不必当真。

基本的结构
推理能力克面同酸—2019年初
赛提及, 为考纲内容(国初也仅给此字
式与五元环信息, 要
求与11年的类比, 所以国初题很
重要, 以前的试题内
容可能变形出现)

三. (8分) 考查高分子基本常识



不要求端基

2'

2' A D F

漏选每个扣0.5, 错选每个扣1分, 下同 1.5'

3' BC

1'

4' 答到增大链间范德华力即可得分 1'

3-2 耐酸: C, D 1' 耐碱: A, B, C, D 1.5'

第4题：共11分

4-1 沉淀为 KBPh_4 1分

(3分) $n(\text{KBPh}_4) = 0.01954$ 0.5分

$n(\text{D}) = 0.009768 \text{ mol}$ 0.5分

$M(\text{D}) = 863.9 \text{ g/mol}$ 1分，在 863~865 内给分

4-2 C数为16, O数为15 1分

(5分) $M_{\text{总}} = 353.6 \text{ g/mol}$ 0.5分

由于不含C, 仅剩X元素

$M(\text{X}) = \frac{353.6}{N(\text{X})}$ 当 $N(\text{X})=6$ 时, $M(\text{X}) = 58.93 \text{ g/mol}$, 为Co 0.5分

的化学式为 $\text{K}_2[\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]$ / $\text{K}_2\text{Co}_6\text{C}_{16}\text{O}_{15}$ 1分

模仿33题国初中第5题

对分析结果处理的考查, 需

要有一定的对数据的敏感性

及综合分析问题的能力,

有一定层次的区分度

或 $M_{\text{总}} = 354.8 \text{ g/mol}$, 算出来 $M(\text{X}) = 59.15 \text{ g/mol}$, 为Co

亦可满分

与Ni不符

4-3 配位数 个数

(3分) ① 2 6 1分

② 3 9

③ 6 1

1分

需配位数与个数均正确

4-2 统计计算误差在 $-0.2\% \sim +0.6\%$ 之间

(58.82~59.28)

本题有效数字合理即可得分

五. (9分) 考查化学热力学基础与近似计算能力, 不对物化中有效数字作变态要求, 不靠谱即可左式为反应1, 右式为反应2

5-1 $\Delta_r H_m^\ominus = -68.60 - (-81.90) = 13.30 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$\Delta_r S_m^\ominus = 53.29 + 74.44 - 87.11 = 40.67 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 13.30 - 500 \times 40.67 \times 10^{-3} = -7.035 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 修约亦可

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, $-7.035 \times 10^3 = -8.314 \times 500 \times \ln K^\ominus$, 解得, $K^\ominus = 5.432$ (三位有效数字亦可, 为减少修约误差, 可多留一位)

$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times 4.25 - 14.923 = -6.423 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 59.10 - 62.88 - 53.29 = 2.03 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -6.423 - 500 \times 2.03 \times 10^{-3} = -7.438 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, $-7.438 \times 10^3 = -8.314 \times 500 \times \ln K^\ominus$, 解得, $K^\ominus = 5.985 = 5.99$

5-2 方法一

近似计算: 初始台时 $p(\text{I}_2) \gg p(\text{PI}_5)$, 可假设 PI_5 几乎完全转化

则有: $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{ICl}$

p/bar 1 20

p/bar $1-x$ $20-x$ $2x$

$K^\ominus = \frac{p(\text{ICl})^2}{p(\text{I}_2)p(\text{Cl}_2)} = \frac{(2x)^2}{(20-x)(1-x)} = 5.985$

解得, $x = 0.9672 = 0.967$, 故 $p(\text{ICl}) = 2 \times 0.9672 = 1.934 \text{ (bar)}$

$p(\text{Cl}_2) = 1 - 0.9672 = 0.0328 = 0.033 \text{ (bar)}$

故对反应1: $\text{PI}_5 \rightleftharpoons \text{PI}_3 + \text{I}_2$

p/bar y $1-y$ 0.0328

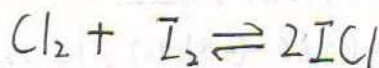
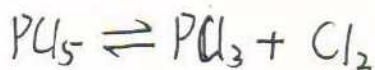
$K^\ominus = \frac{p(\text{Cl}_2)p(\text{PI}_3)}{p(\text{PI}_5)p^\ominus} = \frac{0.0328(1-y)}{y} = 5.432$

解得, $y = 6.00 \times 10^{-3} \text{ (bar)}$

$\therefore p(\text{PI}_5) = 6.00 \times 10^{-3} \text{ (bar)}$

$\therefore p(\text{PI}_5)$ 极小, 故可认为原假设合理 ← 若无, 扣0.5分

方法二、迭代法直接计算:



P_0/bar

1

20

P_e/bar

$1-x$

x

$x-y$

$x-y$

$20-y$

$2y$

$$K_1 = \frac{P(\text{Cl}_2)P(\text{PCl}_3)}{P(\text{PCl}_5)P^\ominus} = \frac{(x-y)x}{1-x} = 5.432$$

$$K_2 = \frac{P(\text{ICl})^2}{P(\text{I}_2)P(\text{Cl}_2)} = 5.985 = \frac{4y^2}{(x-y)(20-y)}$$

可得两个方程: ① $(x-y)x - 5.432(1-x) = 0$

$$\textcircled{2} 4y^2 - 5.985(x-y)(20-y) = 0$$

可先令 $y=0$, 代入①中解出 x 值, 再将此值代入②中解出一个新的 y 值, 再将此新 y 值代入①中, 重复以上过程, 直到 x, y 的值收敛而趋于不变时为止

本题仅需重复几次即可得到精度足够的答案

$$x = 0.994 \quad y = 0.961$$

$$\text{则 } P(\text{I}_2) = 1.92 \text{ (bar)} \quad P(\text{Cl}_2) = 0.0325 \text{ (bar)}$$

$$P(\text{PCl}_5) = 5.94 \times 10^{-3} \text{ (bar)}$$

与近似计算基本一致, 也说明近似合理

方法三:

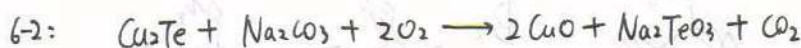
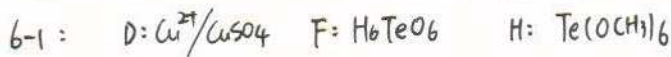
$$\left[\begin{array}{l} \text{精确 } x = 0.9938 \\ y = 0.9601 \end{array} \right]$$

由于本题情况过于简单, y 与 x 的关系并非难以表达, 可由反应①求出 y 与 x 的关系, 再代入反应②中解一元方程, 具体操作不再赘述, 但结果正确, 过程清晰仍得满分, 这一方法的可行源于题目所给反应过于简单的失误, 但本题本身即设定为低难度题, 故无妨

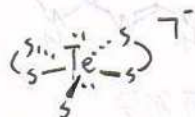
若将 $P(\text{Cl}_2)$ 近似为 0 或将两个反应合并为一个计算而忽略 $P(\text{Cl}_2)$, 扣 2 分以上

全卷最送分题目, 数据参见兰代手册中文译本 13 页

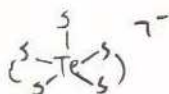
第6题: 共7分



6-3:



2分, 表现出平面5配位即得全, 画得丑不影响, 可不画楔形键
不画孤对电子扣1分, 不标电荷扣0.5分, 允许配体简写



画成此结构得1分, 用文字指出孤对电子的取向再得1分
同时

偏简单的元素推断,

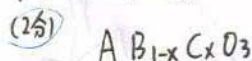
重在利用“蓝色”和“质量分数之比为1.00”两个信息即可推出X为铜, Y为碲

ZXK加的赞美中华文化的信息也是一个入口, 有时这种信息不全是废话

第7题: 共14分

参见 Wikipedia “钒钼钽蓝” 条目

7-1 立方晶系 1 分



7-2

(4分)

A: 八面体

1 分

B, C: 三角双锥

1 分

共顶点

1 分

共棱

1 分

7-3

(3分)

2种

1 分

3, 4

$0.5 \times 2 = 1$ 分

ABACBCABACBC..... 1分

7-4

(2分)

简单立方

1 分

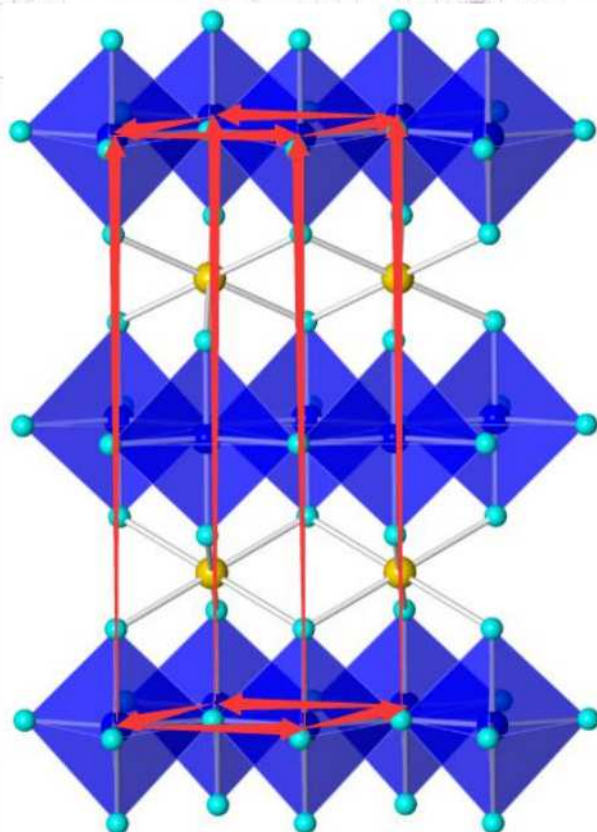
7-5 (3分)

A: Y

B: Zn

C: Mn

$3 \times 1 = 3$ 分



1 分

或相同大小但位于其他位置且能体现晶体对称性的晶胞

11. (10分)

8-1.

2.1 (1) 势能图: 参见《基有》第四版上册 P81, 从左到右的极值处依次为:

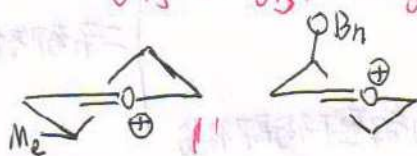


对于在势能图中出现了两次的构象, 仅正确标注一次即可得分; 若在同一势能高度处出现两个不同答案, 则两个答案均不得分

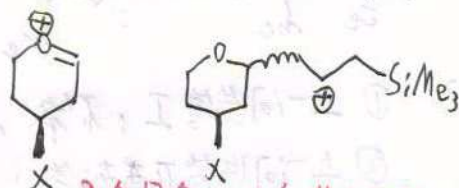
2.5' (2) ① D_{3d} ; ② C_{2v} ; ③ C_2 ; ④ D_2 ; ⑤ D_{6h}

8-2.

5.5'



机理不要求立体化子; 出现关键中间体即可得分, 不要求电子转移箭头



2个写全得1', 若未写第二个中间



受 β -硅基效应稳定的碳正离子是个十分稳定的中间体, 最好应该指出

甲基的位阻比H大, 为避免空间斥力, 应置于平伏键上

-OBn基团的氧上带有 δ^- 在直立键上时与碳氧键更近, 偶极作用更强

(围绕位阻解释即可)

(围绕偶极或电荷库仑力即可)

详见 <https://wszqkzqk.github.io/> 中“碳氧键离子”一文 或 Wikipedia 相关条目

大题目本意: 并不要求应试者有对各种特殊构象的变态积累,

仅要求对环己烷的各构象势能及转化路径有一定认识。但题目本身仍有一定推理难度, 例如: 用产物结构按构象改变最小原则推出中间体结构、用中间体结构特征推出采取该构象的原因, 要求一定逆向思考能力。题目在对书写机理的要求上有所放宽, 降低了一定难度。

对于积累丰富或对构象理解十分深刻的同学, 可以直接写出答案, 思维难度较低。

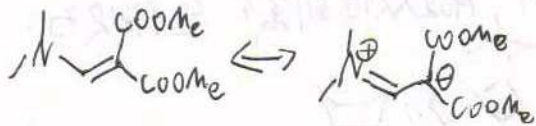
此外, 本题还考查了分子对称性的相关知识, 情景简单, 但由于这些基本结构几乎不会在一般的结构化学教材或习题中遇到, 不可“默写”作答, 要求从对称元素判断, 是一道易错的基础题

本题涉及较多基础知识, 可作为重视基础的一个提醒

九、(11分) 关于电子效应的问题, 要求仔细分析题干信息

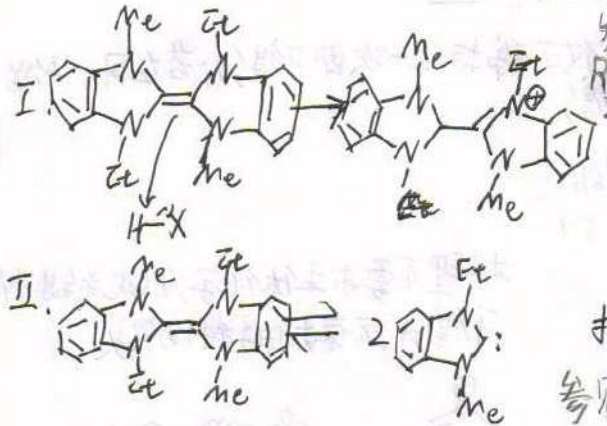
9-1

①
0.5'



或文字描述指出推拉效应下倾向电荷分离, 存有 π 键被削弱也可得分; 其他合理解释也可
参见 Molecular Orbital and Organic Chemical Reactions (Student Edition), Ian Fleming, WILEY, 2009

②
1.5'



指出溶剂将其质子化, 即得分

二者都答也得分

指出拉查卡宾的解聚平衡即得分

参见 Wikipedia "Wanzlick平衡" 及 "Corbene" 条目

9-2

① 上一问选答 I: 不符, 指出解聚平衡即得分 仅判断无理由不得分

② 上一问选答 II 或都答: 符合, 卡宾解聚不受溶剂是否为质子溶剂明显影响 (都答的要指明符合哪一种)

9-3
1'



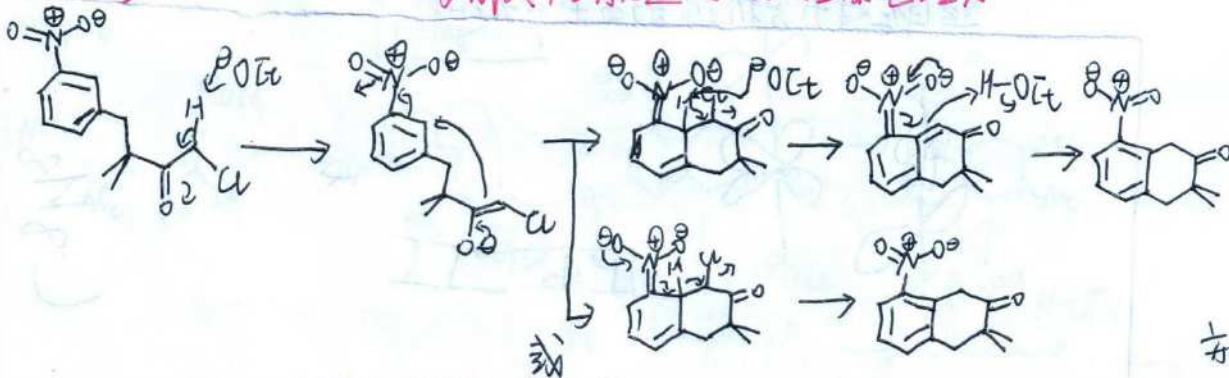
1'

:CCl₂: 答出卡宾加成成为立体专一的同面加成即得分, 或从分子轨道等其他合理角度解释也得分

②' 写出分步机理即得分

2', 只判断无理由不得分, 机理不要求电子转移箭头, 有可体现立体专一性消失的中间体即可

9-4 3' 不要或电子转移箭头, 若有完整的文字描述也得分



亦可

参见《基础有机化学》第四版

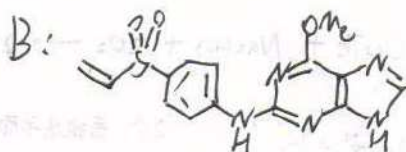
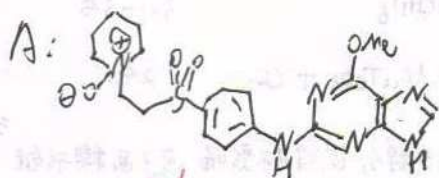
写卡宾机理 不得分

写分子内 S_N2 成三元环最多得 1 分

本题的实际机理为消除而非氢迁移

十. (11分) 较常规、基础的有机题, 但要注意利用题目条件, 某些结构特征难以发觉, 考验耐心与细心, 也要求一定的逆向思维

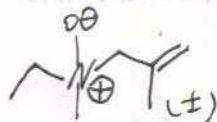
10-1



其他的共振式亦可, 但其他结构不得分

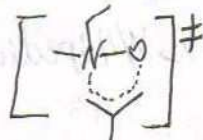
10-2

C:



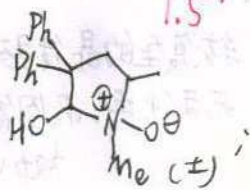
答出后续的重排不断使平衡正向移动即得分

过渡态:

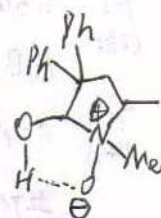


10-3

D:



解释: 答出分子内氢键即可得分



不要求立体化学

答超共轭等其他合理因素可酌情给 0.5 分(虽然题于“在 3000cm^{-1} 以上有一个宽峰”明显指向了氢键); 若将氢连在了氮氧化物上, 可得 0.5 分

参见 Bourgeois, J.; Dion, I.; Cebrowski, P.H.; Loiseau, F.; Bedard, A.-L.; Beauchemin, A. M. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 874-875

以及 Henry, N.; O'Meil, I.A. Tetrahedron Lett. 2007, 48, 1691-1694

和 J.J. Li, Name Reactions, 4th ed., DOI 10.1007/978-3-642-01053-8_60