

ZQKCHO 2

命题介绍及评讲提纲

Copyright © 2021 星外之神 wszqkzqk@qq.com
网站: <https://wszqkzqk.github.io>

周乾康
2021年7月

1

命题介绍

命制题目的指导思想

- 马克思主义、列宁主义、毛泽东思想
- 以国初真题为导向，在整体风格上有所模仿：如增加对与生产生活接轨的内容的考察，模仿分数分配趋势等
- 部分回避机构题常见考法：一般机构题多且易得，没有重复出题的必要
- 由基础内容延伸，从一轮基础内容甚至高中内容中所设计的问题进行深入探讨：起点基础，但题目未必低难度
- 常规化：相比 ZQKCHO 1，知识点考察总体上更加常规化，但是难度明显增大（主要是出于任务要求：多讲知识内容。故需要较大的难度充分暴露问题，以便明确评讲重心）
- 含有大量创新考法问法，基础问题打破常规，避免思维僵化与机构题刷题习惯化

命题分工

- 由Bywj完成第3、4、5题的命题
侧重基础、常规、低难度（尽量送分）
 - 由本人完成第1、2、6、7、8、9、10题的命题
注重试题创新，由基础出发综合考察，注重区分度与具体能力检测
 - 由本人负责互联网资源化传播
- 将在7月13日前将试题、答案、答题卡传至 <https://wszqkzqk.github.io> 上，
供免费下载，PPT文件视情况上传（可能仍选择上传PDF版讲义文件）

得分情况

题目	主要考察内容	满分	高2022 级平均分	高2023 级平均分
1	无机结构、实际问题	14		
2	高分子化学	9		
3	晶体结构	10		
4	元素推断	9		
5	分析化学	7		
6	平衡化学	8		
7	配合物结构	11		
8	有机化学	10		
9	有机化学	8		
10	有机化学	14		
全卷	--	100		

2

试题评讲

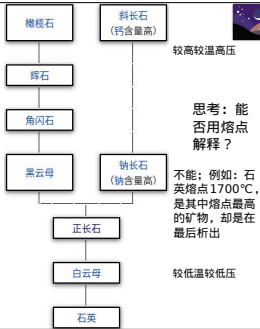
第1题

- 命题受启发于高中化学选修三教材的一处错误：对岩浆晶出顺序的讨论
- 注意：1-1是对后续问题的铺垫，正确解答至关重要
- 要点：
 - 共价化合物在液态时，维系结构的共价键与固态相比受到了一定程度的破坏，因此岩浆形成时即具有 $[\text{SiO}_4]$ 交联形成的片段，随着冷却过程，片段不断延伸，粘度增加
 - 然而，岩浆易过冷，这些 $[\text{SiO}_4]$ 片段不易自行结晶

第1题

- 拓展（可以了解，但不必要要求，本题通过前一问暗示考察基本原理，并非考察积累）：

鲍氏反应系列：鲍氏反应系列由岩石学家诺曼·鲍文提出，以解释为何火成岩中某些种类的矿物常一起出现，其他的则不会。在1920、30年代的一系列实验中，他将各种火成岩粉末加热熔化，再逐步冷却来观察矿物的生成，最后归纳出此结果。



第1题

- 在岩浆中的无序 $[\text{SiO}_4]$ 片段不断延伸，但是无法结晶（动力学速率、热力学溶液体系双重因素所致）
- 岩浆中除了硅氧化物外，还存在不少金属氧化物组分
- 金属离子对硅酸根骨架的吸引（结构本质上）可促进晶格有序形成
- 较高价金属离子与硅酸根的离子作用在较高温度时就可已体现
- 较低价金属离子与硅酸根离子作用较弱，须在较低温度下才明显
- 比较离子作用强度即可得到排序

第1题

- 关于1-5：无机化学常识或生活常识均可用于解决这一问题
无机化学常识：据常见有色离子、元素在地壳中的丰度进行元素推断
生活常识（较投机）：最常见的沙子即为黄色，与之对应的最常见的玻璃为淡绿色，再由此元素推断
- 关于1-6的硬度变化：注意防止思维定势（应该没有交换阴离子、钙离子的同学吧。。。）
- 通常将小半径离子替换为等电量大半径离子（如 NaCl 变为 KCl ）会使物质的硬度减小，但其主要原因是增大了离子核间距而减小离子键合作用
- 在玻璃与熔融硝酸钾交换的过程中，玻璃仍为固体，钾离子替换钠离子后，离子核间距基本不变，但填充更为紧密，增强了硬度

第2题

- 《基础有机化学》第四版 下册 P994，教材上即有列举；如果未掌握亦无妨，本题可以用基本常识判断
- 思考：可否由试剂引起氧化还是还原作用排除答案？
- 不可， $-\text{S}-\text{S}-$ 中的S处于中间氧化态，理论上既可以氧化为磺酸切断，又可以还原为 $-\text{SH}$ 切断
- LAH、DIBAL-H：可还原酰胺，导致后续无法将各个氨基酸拆下来分析，排除
- mCPBA：联系经典人名反应、分析反应特性或由基本常识可知，mCPBA可以氧化杂原子孤对电子，可将 $-\text{S}-\text{S}-$ 氧化切断为磺酸，且不会破坏肽键，可用此试剂
- 1,4-二硫苏糖醇：应该没几个人直接见过，也不需要准确知道结构。。。考察基本命名、信息抓取及面对陌生物质的心理，1,4-二硫意味着分子内的两个巯基可以被氧化形成六元环，相比于两分子 \rightarrow 一分子成二硫键的方式，稍更有利，故1,4-二硫苏糖醇还原性较一般的巯基略强，可还原巯基而保留其他结构，可用此试剂


第2题

- 2-3：这里所谓的“凝固”都是聚合为固体，二者的聚合方式分别为？
- 植物油：可看作含一般烷基取代的双键，易发生自由基聚合，应寻找空气中的自由基引发剂
空气中的 O_2 经一定的激发可以夺（富电子双键所连烷基碳上的）氢，引发此自由基聚合反应
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOMe}$ ：强亲电性双键，易发生阴离子聚合，应寻找空气中可能引发阴离子聚合的组分
阴离子聚合的引发主要有三大情况：
①亲核加成形成负离子 ②去质子形成负离子 ③单电子还原形成负离子（思考：分别有哪些例子？）
正常的空气中无碱（且此处无法靠去质子引发，不可能用碱）或单电子还原剂，故应为亲核剂，即 H_2O

第2题

➤ 这4种物质确实均可作防止塑料自动氧化的稳定剂，但原理不同

➤ 思考：原理分别是什么？

- ①：直接清除 $\text{ROO}\cdot$ 自由基
- 
- ②：清除 $\text{ROO}\cdot$ 自由基所产生的 ROOH （这是强干扰项：并非直接作用于自由基）
- ③：螯合配位剂，与聚合物中残留的金属离子配位，防止其催化引发自由基反应或水解反应
- ④：一般不参与化学保护，仅利用大共轭体系吸收紫外线，防止光化学反应发生

第2题

➤ 2-5：注意硫叶立德的反应特征

➤ 其实硫叶立德一步与后面过氧化氢后处理一步机理较为相似，均是亲核加成后1,2-迁移

第3、4、5题

➤ （不是我讲

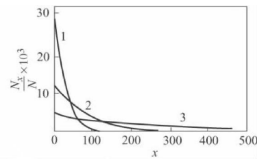
第6题

- 注意：利用守恒解决6-2-1
- 6-2-2可拓展学习：[Wikipedia \(en\) Step-growth polymerization 条目](#)
- 逐步增长聚合是一个随机过程，因此我们可以使用统计方法来计算找到出现具有x个结构单元("x-mer")的链作的概率

$$x\text{AA} + x\text{BB} \longrightarrow \text{AA}-(\text{BB}-\text{AA})_{x-1}-\text{BB}$$
- 或 $x\text{AB} \longrightarrow \text{A}-(\text{B}-\text{A})_{x-1}-\text{B}$
- 'A' 官能团发生了(x-1)次反应的概率： p^{x-1} (p为进行一步缩合的概率，(n+1)聚体浓度与n聚体和(n+1)聚体总浓度的比值，即1-c)
- 此后，'A' 官能团不聚合的概率： $(1-p)$
- 故形成x聚体的概率为： $(1-p)p^{x-1}$ ，带入计算并求比值即可

第6题

- 由表达式可知，无论 H_2O 浓度或反应程度如何，聚合物的物质的量浓度总是随着聚合度增加而减小（思考：重量分布是否如此？）
- 要保证反应程度极大才能获得聚合度足够高的高分子



不同反应程度下线形缩聚物
分子量的数量分布曲线

1— $p=0.9600$; 2— $p=0.9875$; 3— $p=0.9950$

第7题

- 解释题答案应该足够详细了
- 注意晶体场理论或配位场理论的应用
- 需要讲分子轨道吗。。。

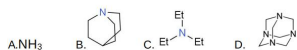
第8题

- 8-1: 创新问法, 分别涉及什么知识点?
- ①: 烯醇的稳定性
- ②: 共轭体系、芳香性
- ③: 异头碳效应、超共轭效应、立体电子效应
- ④: 空间位阻、同位素效应或近似、变通能力
- 8-4: 注意方法选择, 一个一个判断 R/S? 使用其他技巧?

第8题 (备选题)

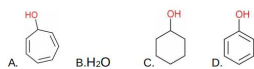
➤ ZQKCHO 预备课 (模拟国初有机化学第一题)

X-1 比较下列物质在质子溶剂中的碱性强弱



$B > C > A > D$
D 虽然有刚性环突出孤对, 但此时吸电子诱导 (或超共轭) 效应已十分明显, 大大削弱碱性

X-2 比较下列物质在质子溶剂中的碱性强弱

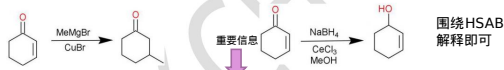


$A > B > C > D$
A 特殊, 质子化后可脱水形成芳香性正离子, 稳定性高 (pKa 与醋酸相近)

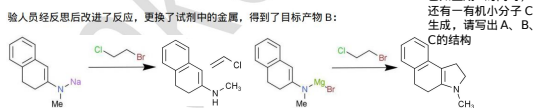
第8题 (备选题)

X-3 由不同金属制成的有机金属试剂的反应性常常存在一定差异

X-3-1 分别解释下列反应的选择性

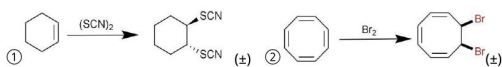


X-3-2 实验人员欲用如下反应制备产物 B, 然而惊人的是, 反应却生成了产物 A。后来, 实验人员经反思后改进了反应, 更换了试剂中的金属, 得到了目标产物 B:



第8题 (备选题)

X-4 请分别画出下列反应所经历的中间体,并解释各反应的立体化学产生的原因



正常分析,画出
鎧鎧中间体
即可解释异面

并没有形成鎧鎧离子中
间休,而形成了同芳
香性中休,画出最
稳定构象,选择立体
电子效应上最有利的
一面加成

第9题

- 本题应该较简单。。。
- 请为每个过程写出具体机理

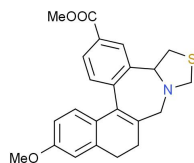
第10题

- 10-2 如何解谱?
- 质谱中蕴含了什么信息?
- ①分子量 ②分子离子峰 $n:(n+2) = 1:1$, 说明含有一个溴原子
- 红外光谱中蕴含了什么信息?
- 在 1700cm^{-1} 左右有一个吸收峰, 说明含有羰基, 但是因题目言 “左右”, 故无法判断是否共轭
- 核磁中有哪些有用的信息?
- 一般核磁中蕴含的信息较杂, 对于对核磁不太熟悉的同学, 建议采用正常推结构, 再验证的方法 (可结合其他谱图信息, 如何操作?)

第10题

- 先找出芳氢（一般位移在 6-8.5，氮杂后可适度放宽）：8.06 (s, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 6.76 (d, 1H), 6.70 (dd, 1H)
- 其中，结合此前的信息知：连有 -OMe 的富电子芳环上有 3 个氢，分别为 6.84 (d, 1H), 6.76 (d, 1H), 6.70 (dd, 1H)
- 故推知：含有一个相对缺电子的芳环，含 3 个芳氢，位移分别为 8.06 (s, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.36 (d, 1H)
- 再由裂分、氢数、位移找典型（-OMe 氢一般为单峰，位移 3-4）3.88 (s, 3H), 3.75 (s, 3H)
- 其余的为较普通的烷基氢，信息价值不大

分析是否正确

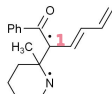


第10题

- 10-3：其实有一定难度。。。
 - N-O 键为弱键（思考：为什么？导致 N-O 键弱的原理还可以造成什么效应？），易在加热时断裂，引发后续自由基反应
 - 后续机理推理方法：
 - ① 逆推，利用原子标号，结合形成亚胺叶立德中间体的信息，先推断出中间体，再验证机理是否合理（本题建议结合逆推，如何具体操作？）
 - ② 正推，根据反应性直接对反应过程进行推理：注意对选择性的判断

第10题

- 形成双自由基之后如何反应？
- 如何关环？三元环？五元环？
- 一般的成环速率：5>6>3>7>4，然而，这里也是如此吗？
- 注意：以上速率排序是综合环张力与构象分布、空间距离考虑的结果，未考虑特殊结构因素影响，不要总是生搬硬套
- 构象分析，N-O 键断裂所形成的双自由基较活泼，寿命极短，标“1”的键的构型与反应物保持一致
- 显然，产物中该键处于 s-trans 构型，故得到以上构型的中间体
- 本题中，如果要 γ 位反应，将涉及键的旋转，此处键有双键特征，旋转较困难，降低了关环速率；而三元环无需克服这些能垒，成环较为迅速，故有利于形成三元环



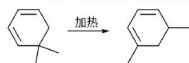
第10题 (备选题)

> 备选题

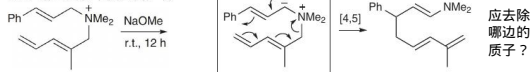
这道题的备选有点多，以后可能要用
的备选题就先不展示了。。。

原子或基团的迁移反应可以使有机分子结构发生重大改变

10-1 已知在下列反应中实际上并未发生甲基迁移，请写出反应的关键中间体

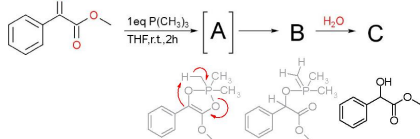


10-2 请画出以下反应的产物



第10题 (备选题)

10-4 已知在下列转化过程中发生了氢迁移；C 中不含磷元素，且红外光谱显示 C 在 3000cm^{-1} 以上有一个宽峰，在 1730cm^{-1} 左右也有一个吸收峰，请画出 A、B、C 的结构



谢谢
大家
!